

Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы

В.И.Коваленко

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул.Карла Маркса, 68, факс (843–2)76–5403

Обобщены результаты исследований молекулярной структуры нитратов целлюлозы и родственных нитратов сахаридов. Неоднородность структуры нитратов целлюлозы можно проанализировать на трех иерархических уровнях: по составу элементарных звеньев, по распределению элементарных звеньев по цепи и по распределению их в массе. Обсуждены возможности ЯМР и ИК-фурье-спектроскопии для изучения этих структурных уровней. Разработан простой способ оценки молекулярно-структурной неоднородности нитратов целлюлозы. Показано, что неоднородность нитратов целлюлозы определяется неомогенностью процесса нитрования. Предложен способ учета диффузии нитрующего агента в кинетике неомогенных реакций. Библиография — 121 ссылка.

Оглавление

I. Введение	803
II. Молекулярная структура нитратов целлюлозы	803
III. Исследования структуры молекул нитратов целлюлозы методом ЯМР высокого разрешения	805
IV. Исследование структуры нитратов целлюлозы с помощью инфракрасной спектроскопии	808
V. Изучение молекулярно-структурной неоднородности нитратов целлюлозы методами молекулярной спектроскопии	810
VI. Неомогенность нитрования и неоднородность нитратов целлюлозы	813
VII. Заключение	814

I. Введение

Нитраты целлюлозы (НЦ) относятся к полимерам, производство которых по времени всегда намного опережало исследования особенностей их структуры. По этой причине технология получения нитратов целлюлозы больше опиралась на эмпирически найденные правила и развивалась по методу проб и ошибок. Несмотря на высокие объемы производства нитратов целлюлозы для порохов, ракетных топлив, лаков, красок, биологических мембран, детекторов ионизирующих излучений и т.п., особенности молекулярной структуры, проявляющиеся в свойствах этого полимера, до сих пор не изучены: корреляции структура–свойство не найдены. Обобщающих работ по изучению структуры нитратов целлюлозы сравнительно немного.^{1–14} Однако в последнее время исследования тонкой молекулярной структуры нитратов целлюлозы получили новый импульс в связи с развитием высокоинформативных методов молекулярной спектроскопии — ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹³C, ¹⁵N и ИК-фурье-спектроскопии.

Настоящий обзор посвящен главным образом изучению строения молекул нитратов целлюлозы и их структурной неоднородности.

В.И.Коваленко. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии Казанского государственного технологического университета.

Область научных интересов: молекулярная структура и свойства полимеров, молекулярная структура и фазовое состояние органических кристаллов.

Дата поступления 16 марта 1995 г.

II. Молекулярная структура нитратов целлюлозы

Нитраты целлюлозы представляют собой семейство неполностью замещенных эфиров целлюлозы, имеющих общую формулу $[-C_6H_7O_2(ONO_2)_x(OH)_{3-x}]_n-$, где $0 < x \leq 3$. Нитраты целлюлозы с разными x различаются по свойствам. Наиболее важными свойствами являются растворимость и пластифицируемость. При этом главной особенностью НЦ является их разнородность. В общем случае цепи НЦ

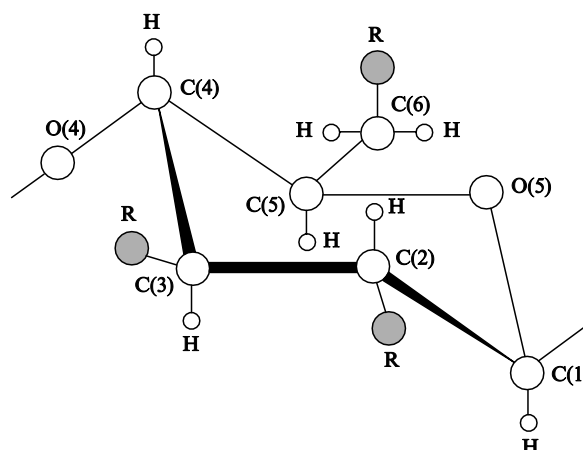


Рис. 1. Нумерация атомов в элементарном звене нитрата целлюлозы.
R = —OH или —ONO₂

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки нитрата целлюлозы

Степень замещения	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> (ПИ), нм (см. ^а)	Ссылки
2.8	0.90	1.39	2.56	1
2.8			2.57	15
2.8	0.855	1.230	2.540	16
2.9	0.90	1.224	2.54	17
2.9	0.90	1.46	2.54	17

^а Параметр *c* отвечает периоду идентичности.

включают в себя восемь типов элементарных единиц: один незамещенный глюкопиранозный цикл; три монозамещенных (2-, 3- и 6-монозамещенные); три дизамещенных (2,3-, 2,6- и 3,6-дизамещенные) и один 2,3,6-тризамещенный пиранозный цикл (рис. 1).

1. Конформация макромолекулы нитрата целлюлозы

Подобно большинству кристаллических полимеров НЦ имеет «бедную» рефлексами рентгеновскую дифрактограмму, из которой трудно получить полную информацию о конформации цепей НЦ. В работах ^{1,15–17} найдены параметры элементарной ячейки НЦ (степень замещения близка к предельной). Параметры ромбической элементарной ячейки, полученные разными авторами, достаточно близки, что позволяет считать их достоверными (табл. 1).

Значение периода идентичности (ПИ) — 2.54 нм и соответствующие меридиональные рефлексы на дифрактограмме тринитратов целлюлозы (ТНЦ) прямо указывают на наличие упаковки цепей НЦ в виде спирали S_2 (пять элементарных звеньев на два витка спирали). Как известно, целлюлоза имеет ПИ = 10.3 Å, что соответствует спирали 2_1 (конформация плоского зигзага с двумя звеньями на период идентичности).¹⁸

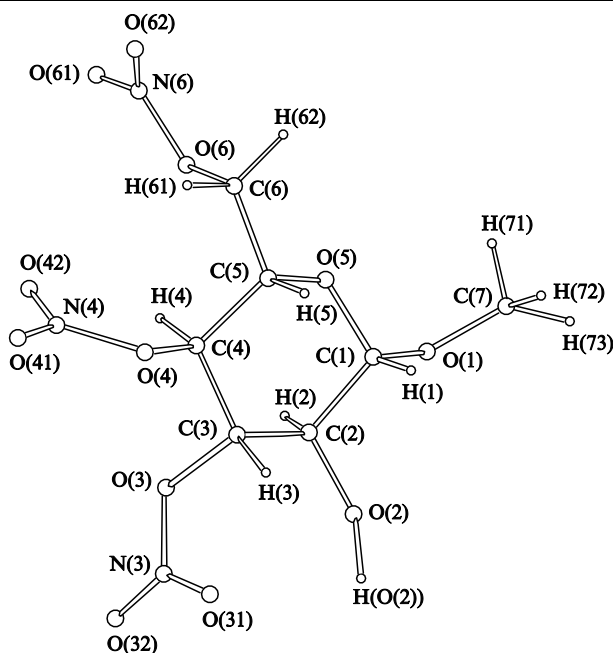


Рис. 2. Геометрия молекулы 3,4,6-тринитрата метил-β-D-глюкопиранозиды²⁶

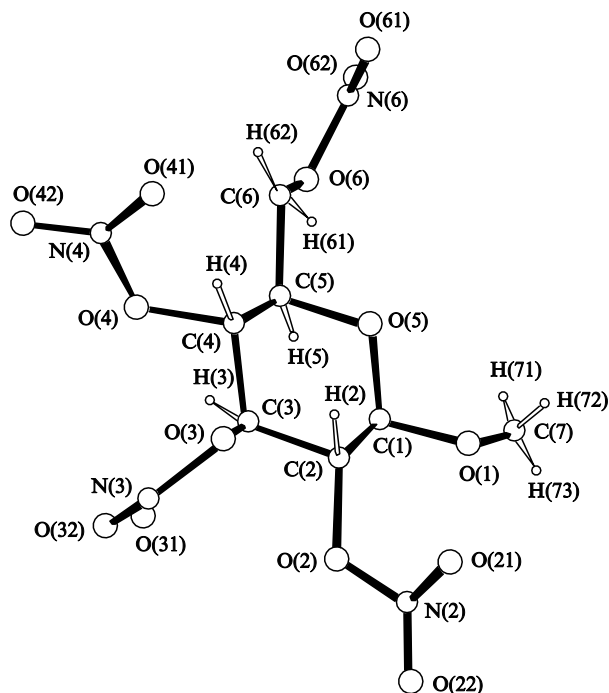


Рис. 3. Геометрия молекулы 2,3,4,6-тетранитрата метил-β-D-глюкопиранозиды²⁷

Следовательно, появление объемных нитратных заместителей при переходе от целлюлозы к ТНЦ сопровождается раскручиванием спирали макромолекулы (угол закрутки спирали меняется от 180° для целлюлозы до 144° для нитрата целлюлозы). Вопрос о параллельной или антипараллельной укладке цепей в кристаллических НЦ до настоящего времени остается открытым.¹⁷ Нам известна лишь одна работа¹⁹, в которой методом молекулярной механики рассчитаны наиболее выгодные конформации изолированных цепей ТНЦ, ди- и мононитратов целлюлозы. Построены структурные модели, согласующиеся с экспериментальными данными, отвечающие самым глубоким минимумам на поверхности потенциальной энергии макромолекул, причем для мононитратов целлюлозы реализуется конформация цепи, близкая к 2_1 , что, вероятно, отражает меньшую

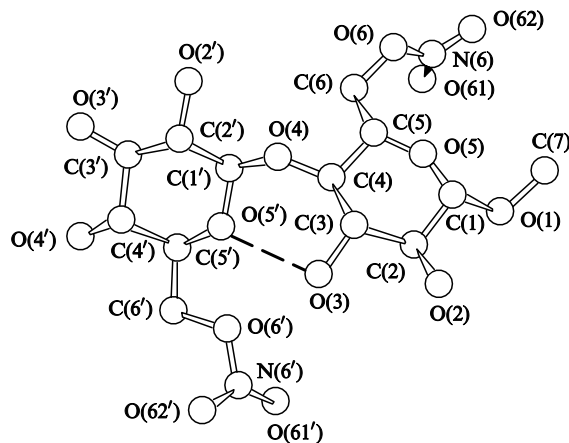


Рис. 4. Геометрия молекулы 6,6'-динитрата метил-β-D-целлобиозиды²⁸

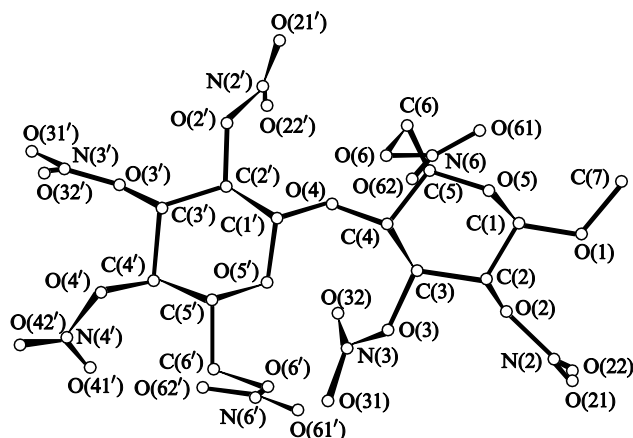


Рис. 5. Геометрия молекулы 2,3,6,2',3',4',6'-гептанитрата метил-β-D-целлобиозида²⁹

«нагруженность» полимерного остова нитратными группами по сравнению с ТНЦ. Вероятно, что в НЦ со степенями замещения меньше трех возможны конформационные состояния цепей от спирали 2₁ до спирали 5₂ в зависимости от степени замещения НЦ.

2. Конформация глюкопиранозного цикла

К сожалению, не существует прямых экспериментальных данных о конформации пиранозного цикла в НЦ. В обзоре¹⁸ доказано, что глюкопиранозный цикл в целлюлозе и модельных сахарах,²⁰ имеет конформацию ⁴C₁ (кресло) с экваториальным расположением заместителей. Методом молекулярной механики рассчитаны конформации циклов в цепи НЦ и показано, что наиболее выгодной оказалась конформация кресла ⁴C₁ (см.^{11,21,22}). В последние годы появилась серия работ по рентгеноструктурному анализу модельных нитратов глюкозидов и целлобиозидов.^{23–29} В этих работах изучены 2,3-динитраты метил-4,6-О-этилиден-β-D-глюкопиранозиды (2,3-ДНЭМГ), α- и β-аномеры; 3,6-динитрат метил-4-О-метил-β-D-глюкопиранозиды (3,6-ДНММГ); 2,4,6- и 3,4,6-тринитраты (2,4,6- и 3,4,6-ТНМГ) (рис. 2); 2,3,4,6-тетранитрат метил-β-D-глюкопиранозиды (2,3,4,6-ТНМГ) (рис. 3); 6,6'-динитрат и 2,3,6,2',3',4',6'-гептанитрат (6,6'-ДНМЦ и ГНМЦ) (рис. 4, 5).

Все они без исключения имеют конформацию глюкопиранозного цикла ⁴C₁ независимо от числа замещающих нитратных групп или присутствия второго цикла у 2,3-ДНЭМГ.

Таким образом, очевидно, что конформация глюкопиранозного цикла достаточно стабильна. Следует упомянуть, что Ватанабе с сотр.^{15,30} при попытке описать конформацию цепи ТНЦ использовал конформацию «полуванны», ошибочно полагая, что конформация нитратных групп вдоль цепи НЦ является более «жесткой», чем конформация пиранозных циклов. Для описания модели складчатой цепи целлюлозы II также была использована конформация «полуванны».³¹ Однако более поздние исследования показали, что эта модель противоречит концепции биосинтеза целлюлозы.⁹

3. Конформации нитратных групп

Расчеты нитратов целлюлозы и целлобиозы,³² а также фрагментов цепей ТНЦ,^{11,21,22} проведенные методами молекулярной механики, показывают, что для нитратной группы в положении C(6) возможно значительное количество ста-

бильных конформеров.[†] Это, очевидно, определяется наличием двух конформационных степеней свободы, внутреннего вращения относительно ординарных связей C(5)–C(6) и C(6)–O(6). Рентгеноструктурные исследования модельных нитратов сахаридов подтверждают результаты расчетов: в кристалле наблюдаются различные значения торсионных углов C(4)C(5)C(6)O(6) и C(5)C(6)O(6)N(6), относящихся к данному фрагменту (табл. 2).

Нитратные группы во всех изученных соединениях плоские. Внутреннее вращение нитратных групп в НЦ в положениях 2 и 3 реализуется относительно связей C(2)–O(2) и C(3)–O(3) (торсионные углы C(1)C(2)O(2)N(2) и C(2)C(3)O(3)N(3)). Одинаково близкое расположение ограничивает их взаимную ориентацию. Эти группы по-разному располагаются относительно пиранозного цикла. Как показали результаты расчетов, обе группы «стремятся» к взаимно перпендикулярному расположению.³² По данным рентгеноструктурного анализа, углы между плоскостями нитратных групп, например в 2,3-ДНМЭГ,²³ составляют 82° для α-аномера и 76° для β-аномера, а в 2,3,4,6-ТНМГ — 75° (см.²⁷). Существенно неплоскими являются группы –ONO₂. Максимальный выход атома углерода из плоскости нитратной группы достигает 23° для 2,3-ДНМЭГ и 21° для 2,3,6,2',3',4',6'-ГНМЦ.

В заключение данного раздела подчеркнем, что основной его задачей являлось не столько обсуждение дискуссионных вопросов конформационного состояния НЦ, сколько описание наиболее значимых и достоверных параметров, необходимых для рассмотрения молекулярно-структурной неоднородности НЦ. Необходимые подробности заинтересованные читатели могут извлечь из приведенных литературных источников.

III. Исследования структуры молекул нитратов целлюлозы методом ЯМР высокого разрешения

Развитие экспериментальной техники ЯМР существенно расширило возможности изучения тонкой молекулярной структуры НЦ. Интересные результаты получены с использованием ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в растворе на ядрах ¹³C.^{33–44} В начале 1980-х годов независимо друг от друга появились две публикации по анализу ЯМР-спектров НЦ и их аналогов,^{33,34} в которых впервые были интерпретированы спектры ЯМР ¹³C нитратов целлюлозы. Ву³³ показал, что методом ЯМР можно различать не только сигналы атомов углерода, чувствительные к месту замещения нитратных групп, но и определять соотношения типов звеньев с различным числом нитратных групп. К настоящему времени на основании многочисленных исследований ЯМР-спектров модельных нитратов,^{34,39,43} специально синтезированных НЦ,^{33,35,36,41} расчета химических сдвигов ядер по их инкрементам^{41,44} дана строгая интерпретация спектров ЯМР нитратов целлюлозы (табл. 3).

Октанитрат целлобиозы (ОНЦ) является наиболее близкой по строению моделью для ТНЦ. В ОНЦ можно выделить фрагмент молекулы (рис. 6), который имеет сигналы ЯМР, наименее возмущенные концевыми, несходными с ТНЦ, участками молекулы. Анализ химических сдвигов ядер (см. табл. 3) показывает, что положение в спектрах именно этих сигналов наиболее близко к положению сигналов ТНЦ. Высказывались предположения о существенном влиянии соседних элементарных звеньев на химические сдвиги ядер глюкозидного цикла.^{34,36} Наряду с этим необходимо также

[†] Под термином «конформер» понимают такое взаимное расположение атомов в молекуле или ее фрагменте, которое соответствует глобальному или локальным минимумам энергии, а под термином «конформация» подразумевают любое взаимное их расположение.⁸¹

Таблица 2. Торсионные углы (град) в молекулах монокристаллов нитратов моно- и дисахаридов

Угол	2,3- ДНМЭГ ^а	3,6- ДНММГ	2,4,6- ТНМГ	3,4,6- ТНМГ	2,3,4,6- ТНМГ	6,6'- ДНМЦ ^б	2,3,6,2',3',4',6'- ГНМЦ ^б
C(1)C(2)O(2)N(2)	$\frac{-80.5}{88.4}$	—	122.3	—	97	—	$\frac{95.3}{95.4}$
C(2)O(2)N(2)O(21)	$\frac{19.5}{-156.4}$	—	—177.3	—	—163.5	—	$\frac{1.8}{-158.5}$
C(2)C(3)O(3)N(3)	$\frac{104.7}{99.0}$	—117.4	—	—97.5	—120	—	$\frac{-130.9}{-146.8}$
C(3)O(3)N(3)O(31)	$\frac{174.4}{172.8}$	—0.5	—	—17.2	—6.1	—	$\frac{177.5}{178.5}$
C(3)C(4)O(4)N(4)	—	—	134.9	127.9	Не приведены	—	$\frac{—}{136.8}$
C(4)O(4)N(4)O(41)	—	—	—170.1	—175.8	—5.5	—	$\frac{—}{5.8}$
C(4)C(5)C(6)O(6)	$\frac{-57.6}{-56.8}$	53.3	59.2	60.4	Не приведены	$\frac{-176.7}{-178.4}$	$\frac{42.5}{-179.1}$
C(5)C(6)O(6)N(6)	—	—178.0	—162.7	—169.1	Не приведены	$\frac{-95.7}{-23.0}$	$\frac{101.4}{93.7}$
C(6)O(6)N(6)O(61)	—	—2.0	179.8	177.1	—169.5	$\frac{-171.5}{-174.5}$	$\frac{-2.7}{-178.6}$

^а Числитель — α -аномер, знаменатель — β -аномер.^б Числитель — первый, знаменатель — второй пиранозный цикл.

учитывать конформационное состояние цепей и заместителей НЦ. Используемые в ЯМР-экспериментах 10%-ные растворы НЦ далеки от равновесных, в которых практически отсутствует межцепное взаимодействие и реализуются однородные конформации макромолекул.⁹ В таком случае различия между химическими сдвигами ОНЦ и ТНЦ при равных экспериментальных условиях могут быть объяснены следующими факторами: 1) неадекватностью модели (см. рис. 6), 2) более богатым конформационным набором цепей ТНЦ, 3) влиянием соседних звеньев друг на друга, 4) разнотипностью в случае НЦ со степенью замещения менее трех. Наблюдаемые в спектрах различия в положениях сигналов тетранитрата метилглюкозида, октанитрата целлюлозы и ТНЦ практически не превышают 1 м.д. (см. табл. 3). Это свидетельствует в пользу того, что взаимное влияние звеньев

в НЦ незначительно (замена растворителя, например, приводит к такому же различию в химических сдвигах, причем можно ожидать, что различные растворители будут воздействовать в конечном счете именно на конформации цепей НЦ). Следовательно, параметрами, существенно влияющими на положения химических сдвигов НЦ, являются разнотипность полимера и различия в конформационных состояниях цепей НЦ. Важным выводом, который следует из анализа данных табл. 3, является то, что спектральная картина ЯМР фактически соответствует одному элементарному звену ТНЦ; влияние соседних звеньев (по крайней мере для современной аппаратуры, до 100 МГц) пренебрежимо мало.

На спектре ЯМР ¹³C образца нитрата целлюлозы со степенью замещения 1, 2 в растворе ДМСО хорошо видно (рис. 7), что основная группа линий сосредоточена в области

Таблица 3. Химические сдвиги (δ , м.д.) 2,3,4,6-тетранитрата метил- β -D-глюкозида, октанитрата β -целлюлозы и тринитратов целлюлозы

Атом	$\delta(2,3,4,6\text{-ТНМГ})$ по данным работ		$\delta(\text{ОНЦ-А})$ по данным работ		$\delta(\text{ОНЦ-В})$ по данным работ		$\delta(\text{ТНЦ})$ по данным работ		
	39	43	34	43	34	43	34	43	41
C(1)	101.4	101.35	<u>100.1</u>	<u>100.26</u>	96.1	96.64	100.1	100.14	100.0
C(2)	79.1	79.06	<u>78.5</u>	<u>78.58</u>	74.8	74.73	78.3	79.28	80.6
C(3)	78.8	79.06	78.6	78.58	<u>79.0</u>	<u>78.96</u>	79.4	78.06	79.5
C(4)	76.9	76.88	76.0	75.94	<u>76.75</u>	<u>77.02</u>	76.8	77.02	77.2
C(5)	70.35	70.30	69.8	69.66	<u>72.6</u>	<u>72.50</u>	71.7	71.37	71.9
C(6)	71.1	71.12	70.5	70.65	<u>70.1</u>	<u>70.23</u>	70.6	70.72	71.9

Примечания. Здесь и далее подчеркнуты химические сдвиги, соответствующие химическим сдвигам ТНЦ (рис. 6). В последней колонке приведены данные для раствора ТНЦ в диметилсульфоксиде, для остальных — в ацетоне-d₆.

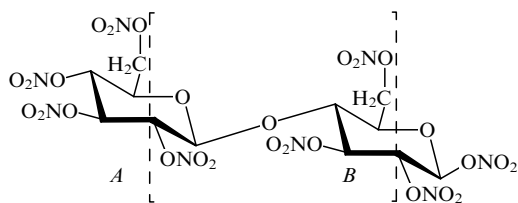


Рис. 6. Структурная формула октанитрата целлобиозы. В скобках — фрагмент молекулы, моделирующий ТНЦ

70–90 м.д., в которой перекрываются сигналы от разных ядер. Наиболее удаленная и неперекрывающаяся область 95–105 м.д. принадлежит сигналам от атомов C(1). Тщательно анализируя химические сдвиги от селективно замещенных нитратов метилглюкозидов и нитратов целлюлозы с различными степенями замещения (табл. 4), можно надежно разделить сигналы, полученные от разных элементарных звеньев НЦ.

Присутствие нитратной группы в положении 2 характеризуется наличием сигналов C(1) в области 100 м.д. для любых типов замещения в остальных положениях (см. табл. 4), а ее отсутствие приводит к смещению сигналов атома C(1) в область 104 м.д. Очевидно, это является удобным аналитическим признаком для определения типов замещения. Анализ химических сдвигов атома C(1) для модельных нитратов метил-β-D-глюкозидов подтверждает сделанные выше заключения о существенном влиянии конформационного состояния цепей НЦ на положение сигналов в спектре ЯМР. Очевидно, что в модельных нитратах реализуется наиболее стабильный для данного растворителя конформер, о чем свидетельствуют малые разности максимальных и минимальных значений химических сдвигов (см. табл. 4). Они также указывают на то, что ядро C(1) менее «чувствительно» к типу замещения в малой молекуле, чем в цепной, и это также свидетельствует о большой конформационной свободе макромолекул НЦ. Чтобы уловить более тонкие эффекты (такие как влияние соседей) необходимо существенно повысить разрешение спектрометра. Напри-

Таблица 4. Химические сдвиги (м.д.) резонансов атома углерода C(1) в нитратах метил-β-D-глюкозидов (НМГ) и нитратах целлюлозы

Положение нитратных групп	НМГ (см. ³⁹)	НЦ (см. ⁴¹)	НЦ (см. ⁴⁴)
2	101.6	99.7	(99.0)
2,3	101.6	(100.9)	(98.6)
2,4	101.4	—	—
2,6	101.4	98.8	(97.3)
2,3,6	101.6	100.0	(98.3)
2,4,6	101.35	—	—
2,3,4,6	101.4	—	—
Незамещенное звено	104.8	104.4	(103.1)
6	104.85	103.5	(102.8)
3	104.3	(106.1)	(102.4)
3,6	104.95	105.2	(103.0)
3,4,6	104.45	—	—

Примечание. В скобках приведены химические сдвиги, рассчитанные по инкрементам.

мер, сравнение спектральных картин одного и того же образца НЦ, полученных на приборах с различными рабочими частотами, показывает, что сильное усложнение спектра, несомненно, отражает влияние вторичных эффектов. Однако интерпретация таких картин пока остается непостоянной задачей.

Анализ спектров ЯМР показал сходство эффектов Оверхаузера и времен спин-решеточной релаксации для всех ядер углерода глюкопиранозного цикла НЦ, на что ранее указывали Ву³³ и Кларк³⁵. Это хорошо согласуется с тем, что значения зарядов на разных атомах кислорода в глюкозе и ее нитратах, полученные из квантовохимических расчетов, близки.⁴⁶ С учетом сказанного можно проводить количественные измерения парциальных степеней замещения в положениях 2, 3, 6, а также находить долю звеньев разных типов

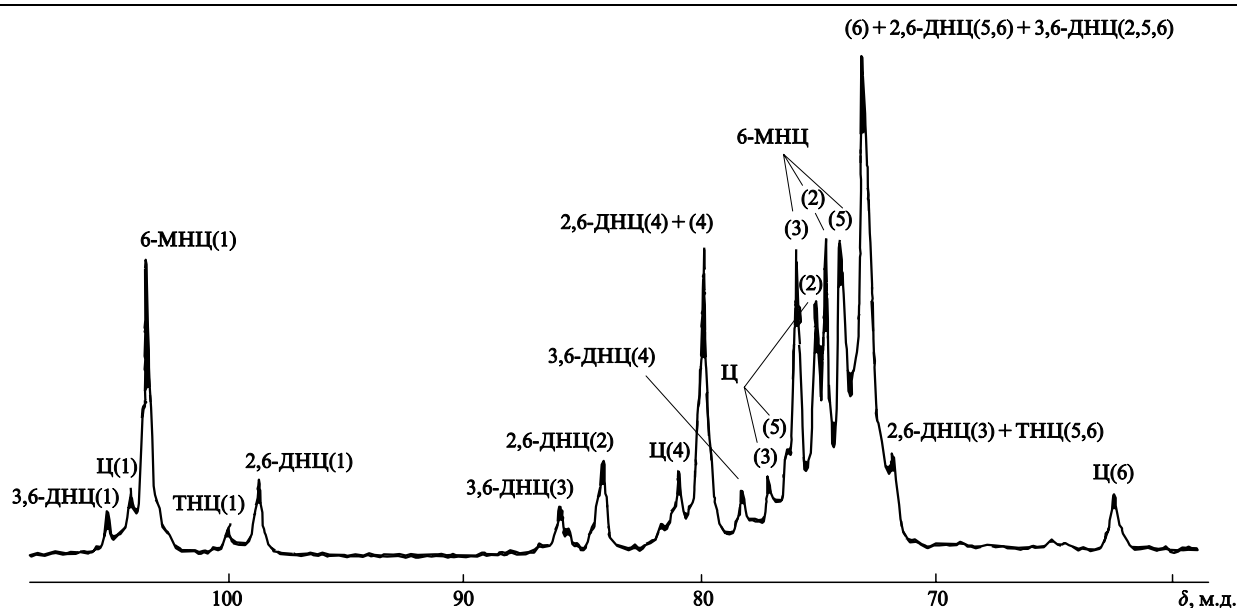


Рис. 7. Спектр ЯМР ¹³C образца нитрата целлюлозы со степенью замещения 1.2 в растворе ДМСО с отнесением сигналов соответствующих звеньев (в скобках — номер атома углерода в цикле)⁴¹

замещения в НЦ. Появилась серия публикаций,^{33, 35–37, 40, 44, 47–54} авторы которых измерили содержание основных типов звеньев в НЦ. Следует отметить, что в НЦ содержание 2-моно-, 3-моно- и 2,3-динитратных звеньев очень мало и по этой причине они чаще всего не измеряются. (Исключением является работа⁴⁴, в которой показано, что доли перечисленных выше звеньев составляют 0.039, 0.021 и 0.047 соответственно.)

Прогресс в изучении тонкой структуры НЦ был развит после того как были получены спектры высокого разрешения ЯМР ^{13}C в твердом теле.^{7, 8, 55–59} С помощью этого метода были получены новые результаты, на основании которых удалось проследить особенности формирования матрицы НЦ в процессе нитрования целлюлозы и при этом оценить конформационную перестройку макромолекул. Характерно, что переход от растворов к твердой фазе НЦ приводит к заметным низкопольным сдвигам и существенным уширениям линий в спектрах ЯМР ^{13}C .⁵⁸ Так, для ТНЦ получены следующие значения δ :

C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
101.8	72.1	72.1	72.1	72.0	72.0

Основной причиной изменений δ (ср. с табл. 3) могут быть, во-первых, потеря подвижности цепей; во-вторых, различия в конформационном состоянии макромолекул НЦ в растворе и в массе. Последнее характеризуется гораздо более разнообразным набором конформаций цепей и заместителей. Для ядра C(1) в растворах нитратов целлюлозы (см. табл. 4) можно выделить две группы сигналов, для незамещенного и замещенного в положение 2 НЦ: 1) незамещенное звено, 6-моно-, 3-моно-, 3,6-ди-замещенное звено; 2) 2-моно-, 2,3-ди-, 2,6-ди- и 2,3,6-тризамещенное звено. Это разделение хорошо фиксируется также в спектрах ЯМР в твердом теле^{58, 59} в виде широких максимумов в области 105 и 100 м.д. соответственно. Очевидно, по мере увеличения степени замещения НЦ рост максимума при 100 м.д. и убывь максимума при 105 м.д. связаны с увеличением содержания тринитратных звеньев и уменьшением доли моно-, ди- и незамещенных звеньев. Поэтому ошибочно связывать изменения интенсивности этих сигналов только с конформационной перестройкой НЦ при увеличении степени замещения в ходе нитрования.⁵⁹

Известны только две статьи, посвященные изучению спектров ЯМР высокого разрешения в растворе на ядрах ^{15}N (см.^{42, 43}). В обеих работах дано отнесение основных сигналов ядер азота нитратных групп, занимающих положения 2, 3 и 6 (табл. 5). Как видно из приведенных данных, имеются существенные расхождения в интерпретации сигналов от атомов N(2) и N(3). Причины таких расхождений пока не ясны, однако в подтверждение правильности своей интер-

Таблица 5. Положение сигналов (м.д.) в спектрах ^{15}N ЯМР высокого разрешения в растворах НЦ и модельных нитратов

Положение нитратной группы	2,3,4,6-ТНМГ (см. ⁴³)	ОНЦ (см. ⁴³)		НЦ (см. ⁴³)	НЦ (см. ⁴²)
		A	B		
2	335.2	332.8	333.7 ^a	335.5 ^b	–1.0 ^c
3	335.3	335.2	334.5	336.9	–2.4
6	340.6	339.6	340.1	341.1	3.2

^a См. рис. 9.

^b Степень замещения 2.72, раствор в ацетоне- d_6 , внешний стандарт $^{15}\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$.

^c Степень замещения 2.35, раствор в диметилсульфоксиде, внешний стандарт H^{15}NO_3 .

претации авторы работы⁴² показали, что относительные интенсивности сигналов хорошо согласуются со значениями парциальных степеней замещения, определенными из спектров на ядрах ^{13}C . Тем не менее детального анализа спектров ЯМР на ядрах ^{15}N пока нет.

Протонный магнитный резонанс НЦ заметно менее информативен, чем ЯМР на ядрах ^{13}C (см.^{33, 43}). Вероятно, систематический анализ спектров ЯМР на ядрах (^1H , ^{13}C , ^{15}N) в совокупности с анализом спектров ЯМР селективно замещенных модельных нитратов сахаридов будет способствовать прогрессу в области исследований тонкой молекулярной структуры НЦ.

IV. Исследование структуры нитратов целлюлозы с помощью инфракрасной спектроскопии

Колебательная спектроскопия нитратов целлюлозы практически полностью представлена исследованиями ИК-спектров. Получение спектров комбинационного рассеяния света НЦ до сих пор представляет трудную экспериментальную задачу.

Первый ИК-спектр НЦ был снят около 25 лет тому назад.^{5, 15} С тех пор появилось значительное число публикаций, посвященных экспериментальным исследованиям молекулярной структуры НЦ и их аналогов методом ИК-спектроскопии,^{6, 7, 11, 14, 44, 60–77} а также теоретическим расчетам колебательных спектров последних.^{66, 78, 79} Особенно интенсивно в настоящее время (несомненно, благодаря появлению серийных ИК-фурье-спектрометров) изучаются низкочастотные ИК-спектры НЦ (см.^{64, 68, 70}) и нитратов низкомолекулярных углеводов.⁷³ Подробный анализ этих спектров, а также низкочастотных спектральных характеристик структурных модификаций целлюлозы приведен в обзоре¹⁴ и поэтому здесь не рассматривается.[†]

ИК-Спектральные данные, полученные Ватанабе,¹⁵ Пановым и Жбанковым,⁵ позже были уточнены и дополнены авторами работы⁷⁶ на основании анализа ИК-спектров НЦ, обогащенного ^{15}N , а также поляризационных ИК-измерений ориентированных волокон НЦ.

При рассмотрении области поглощения валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_2)$ НЦ, обогащенного ^{15}N , при $2800–2950\text{ см}^{-1}$ было впервые обнаружено, что имеет место резонанс Ферми валентного колебания $\nu_a(\text{CH}_2)$ и составной частоты $\nu_a(\text{NO}_2) + \nu_s(\text{NO}_2)$. При этом наблюдаемые перераспределение интенсивностей и сдвиги частот, обусловленные резонансом Ферми, хорошо объясняют зафиксированную ранее^{11, 60, 71} зависимость интенсивности полос поглощения CH- и CH_2 -групп в этом спектральном диапазоне от степени замещения НЦ.

Анализ ИК-спектров сильно разбавленных растворов НЦ в тетрагидрофуране (ТГФ) в области $1600–1700\text{ см}^{-1}$, где наблюдается поглощение валентных колебаний нитратных групп $\nu_a(\text{NO}_2)$, показывает дублетную структуру полосы^{44, 63, 76} с компонентами 1662 и 1646 см^{-1} (рис. 8); первая отнесена к поглощению нитратных групп, занимающих положения 2 и/или 3, вторая — к поглощению нитратных групп в положении 6 пиранозных циклов НЦ.^{44, 76} В работе⁴⁴ получены вторые производные спектра в этом диапазоне и обнаружена третья высокочастотная компонента этой полосы, связанная, по мнению авторов, со стерическими затруднениями пары соседних нитратных групп в положениях 2 и 3 пиранозного цикла НЦ. Однако, как следует из рентгеноструктурных и расчетных данных,^{21–23, 27, 29, 32} таких

[†] Отметим, что полосы 516 и 490 см^{-1} , имеющие высокое дихроичное отношение,⁷⁶ обусловлены колебаниями пиранозного остова цепи НЦ и не связаны с колебаниями тринитратных звеньев, как это было предположено нами ранее.⁶⁴

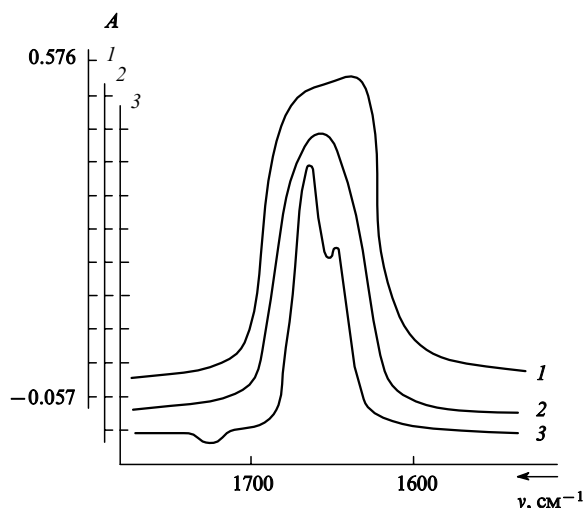


Рис. 8. ИК-Спектры нитрата целлюлозы со степенью замещения 2.8.

Образец: 1 — волокно, 2 — пленка, отлитая из ацетонового раствора, 3 — разбавленный раствор в ТГФ

затруднений нет даже в кристаллах модельных нитратов и, следовательно, трудно ожидать их возникновения в разбавленных растворах НЦ. В своей следующей работе те же авторы⁸⁰ приводят спектр того же образца НЦ, но уже без третьей компоненты. Подчеркнем, что дублетная структура легко проявляется на ИК-фурье-спектрометре с разрешением 1 см^{-1} , тогда как на обычных дисперсионных приборах ее обнаружить прежде не удавалось.^{11,61}

В ИК-спектрах волокнистых и порошкообразных НЦ наблюдается более сложный, размытый контур полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ (см. рис. 8), ширина которой достигает 90 см^{-1} (см.^{76,77}). Такая ширина обусловлена богатым набором конформационных состояний цепей и заместителей. Предполагается,¹¹ что широкий набор конформаций объясняется неомогенностью нитрования целлюлозы, когда цепи не успевают отрелаксировать после удаления жидкой фазы и происходит «замораживание» конформаций цепей и «при-

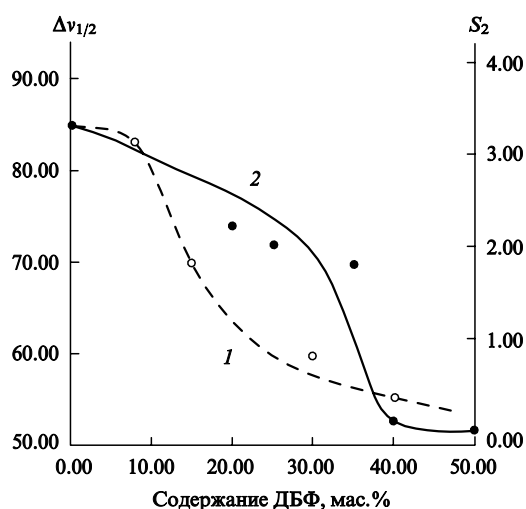


Рис. 9. Зависимость ширины полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ (1) в ИК-спектрах и кристалличности нитрата целлюлозы S_2 (2) от содержания дибутилфталата в композиции с НЦ

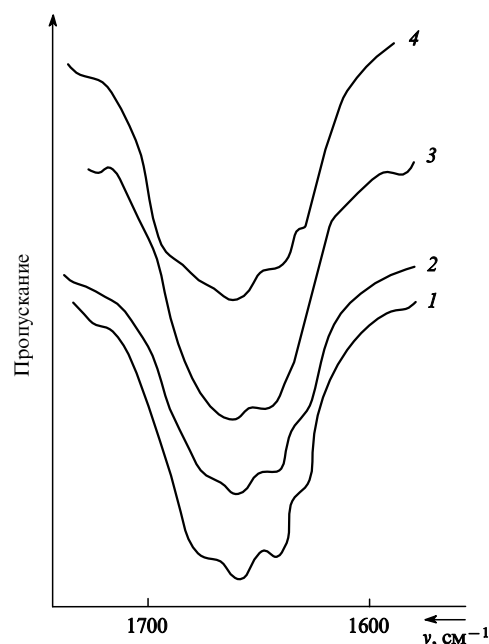


Рис. 10. ИК-Спектры аморфных 2,3-ДНМГ (1), 2,3-ДНММГ (2), 2,3,6-ТНММГ (3), 2,3,4,6-ТНМГ (4)

весков» НЦ. Сопоставление данных ИК-спектрального⁷⁷ и рентгенофазового⁸² анализов процесса пластификации НЦ показывает, что кристалличность НЦ не дает вклада в уширение полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$; сужение полосы происходит раньше, чем пластификатор достигает кристаллических областей НЦ (рис. 9). Следовательно, конформационная перестройка цепей, сопровождающая их релаксацию при введении пластификатора, ведет к уменьшению разнообразия конформаций нитратных групп и соответственно к сужению полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$, так же как и полосы $\nu_s(\text{NO}_2)$ (см.⁷⁷).

Для анализа сложного контура полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ в спектрах НЦ привлекали исследования ИК-спектров кристаллических низкомолекулярных нитратов углеводов.^{65–67,74} К сожалению, в данном случае перенос полученной спектральной информации, самой по себе весьма ценной, на НЦ не всегда оправдан. Известно,^{83,84} что в ИК-спектрах органических кристаллов существенное влияние на положение полосы поглощения оказывают как статическое поле кристалла, так и давидовское (резонансное) расщепление. Во всех изученных кристаллических нитратах глюкопиранозидов^{23–27} примитивная ячейка (здесь идентичная кристаллографической) содержит четыре молекулы и, следовательно, нужно ожидать в ИК-спектре четыре расщепленных компонента полосы. При этом, например, в кристалле 2,3,4,6-ТНМГ каждая молекула содержит четыре неэквивалентные нитратные группы: примитивная ячейка, а именно она отражается ИК-спектром, включает 16 спектрально неэквивалентных нитратных групп. Контур полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ оказывается сложным.^{66,74} В нитратах целлюлозы эффекты, характерные для молекулярных кристаллов, практически отсутствуют вследствие малой кристалличности и дефектности (из-за разноразмерности) кристаллической упаковки НЦ.⁸⁵ Кстати, в спектрах аморфных низкомолекулярных нитратов глюкозидов (рис. 10) картина существенно иная: наблюдавшиеся для полосы $\nu_a(\text{NO}_2)$ в спектрах кристаллов 2,3,4,6-ТНМГ, 2,3-ДНММГ и 2,3-ДНМГ соответственно триплетная, дублетная и одиночная полосы⁷⁴ переходят в полосы, определяемые уже только положением нитратных групп в цикле и конформационным равновесием молекул. По той же причине

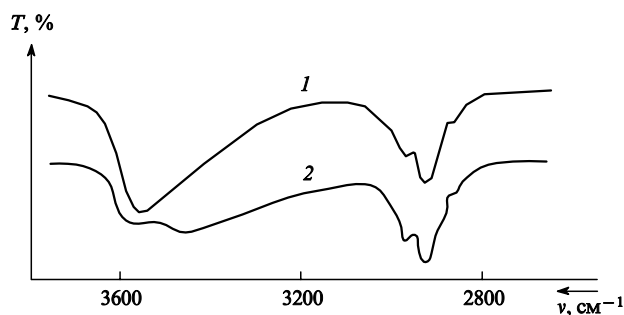


Рис. 11. ИК-Спектры нитратов целлюлозы со степенью замещения 2.0, полученных нитрованием в $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1) и $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (2)

необходимо осторожно относиться к переносу на НЦ данных, полученных для полосы $\nu_s(\text{NO}_2)$ в спектрах кристаллов низкомолекулярных нитратов углеводов. В спектре НЦ эта полоса, так же как и полоса $\nu_a(\text{NO}_2)$, «чувствительна» к конформационным перестройкам.⁷⁷

Полоса антисимметричных валентных колебаний нитратных групп в спектрах НЦ оказалась полезной для установления состава элементарных звеньев⁷² (в дополнение к данным ЯМР ^{13}C): измеряя отношение оптических плотностей компонент A_{1662}/A_{1648} в ИК-спектрах разбавленных растворов НЦ в ТГФ можно оценить соотношение различного рода замещенных звеньев НЦ по формуле

$$\frac{A_{1662}}{A_{1648}} = \frac{[C_2] + [C_3] + 2[C_{23}] + [C_{26}] + [C_{36}] + 2[C_{236}]}{[C_6] + [C_{26}] + [C_{36}] + [C_{236}]}, \quad (1)$$

где $[C_{ijk}]$ — доля звеньев с данным типом замещения.

В области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах НЦ, со степенью замещения меньше трех, наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в виде широкой полосы сложного контура (рис. 11). Они принадлежат гидроксильным группам НЦ, участвующим в образовании водородных связей. Наиболее вероятными акцепторами протонов являются нитратные группы, сами ОН-группы и атомы кислорода О(5) пиранозных циклов. В работах^{5–7, 11, 60–62} показано, что максимум $\sim 3570\text{ см}^{-1}$ принадлежит гидроксильным группам, включенным в слабую водородную связь с нитратными группами. Наряду с этим в спектрах НЦ можно отметить область поглощения с максимумом при 3430 см^{-1} (см. рис. 11), характеризующего межмолекулярную водородную связь типа $\text{OH}\cdots\text{OH}$ и внутримолекулярную водородную связь $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$ соседних глюкопиранозных циклов.^{86, 87} Расчеты методом молекулярной механики показали,¹⁹ что последний тип водородной связи реализуется в моно- и динитратах целлюлозы, при этом энергии водородных связей обоих типов близки.[†] Соотношение интенсивностей полос $\nu(\text{OH})$ при 3570 и 3430 см^{-1} , как будет показано ниже, может быть использовано для оценки неоднородности распределения элементарных звеньев НЦ в массе.

V. Изучение молекулярно-структурной неоднородности нитратов целлюлозы методами молекулярной спектроскопии

Молекулярно-структурная неоднородность НЦ со степенями замещения меньше трех связана с их разнотипностью и определяется неомогенностью процесса нитрования, когда конечный состав продуктов существенно зависит от диффузионных характеристик реакционной системы. В большин-

стве случаев исходная целлюлоза и конечный продукт — НЦ — нерастворимы в реакционной жидкой массе, при этом после нитрования сохраняется морфологическая и волокнистая структура исходной целлюлозы. С помощью оценки неоднородности НЦ с заданной степенью замещения можно найти множество сочетаний разнотипных звеньев, несомненно, влияющих на свойства НЦ. Однако до сих пор дать количественную оценку неоднородности НЦ не удавалось. Методы химического или ферментативного гидролиза, которые удачно использовали для определения состава элементарных звеньев простых эфиров целлюлозы, например, в работах^{88, 89}, оказались непригодными для НЦ, так как в НЦ отщепление нитратных групп проходит существенно легче, чем разрыв гликозидных связей.^{90, 91} По этой причине возможность определения состава элементарных звеньев и молекулярно-структурной неоднородности НЦ появилась только в последние годы, благодаря успехам, достигнутым в изучении тонкой молекулярной структуры НЦ методами ЯМР ^{13}C высокого разрешения и ИК-фурье-спектроскопии.

1. Терминология

Поскольку в литературе по молекулярной структуре эфиров целлюлозы существует некоторая путаница в терминах, а число работ, связанных с неоднородностью эфиров целлюлозы постоянно растет, появилась необходимость уточнить термины, применяемые при анализе молекулярной структуры эфиров целлюлозы, в данном случае НЦ.

Степень замещения (γ) — среднее число замещающих групп, приходящееся на один глюкопиранозный цикл макромолекулы НЦ. Парциальная степень замещения по данному атому углерода (γ_i) — среднее число замещающих групп, занимающих данное положение C_i . Очевидно, что для НЦ

$$\gamma = \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_6.$$

Например, в полностью замещенном ТНЦ со степенью замещения $\gamma = 3$

$$\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_6 = 1.$$

Состав элементарных звеньев выражается в долях единицы и определяется соотношениями⁸⁸

$$s_0 + s_2 + s_3 + s_6 + s_{23} + s_{26} + s_{36} + s_{236} = 1,$$

где s_{ijk} — доля звеньев с данным типом замещения, и

$$c_0 + c_1 + c_2 + c_3 = 1,$$

где c_i — доля незамещенных, моно-, ди- и тризамещенных звеньев НЦ. Очевидно, что $c_0 = s_0$,

$$c_1 = s_2 + s_3 + s_6,$$

$$c_2 = s_{23} + s_{26} + s_{36},$$

$$c_3 = s_{236}.$$

При этом можно говорить о шести гипотетических гомополимерах НЦ (2-, 3- и 6-мононитратах, 2,3-, 2,6- и 3,6-динитратах целлюлозы), седьмой гомополимер — ТНЦ — существует реально.

В общем случае макромолекула НЦ представляет собой совокупность элементарных звеньев восьми типов, здесь уместна аналогия с сополимерами: статистический, блочный и т.п.

2. Распределение звеньев по цепи

Распределение разнотипных звеньев по цепи также называют микроструктурой или конфигурацией цепи.⁹²

По аналогии с биополимерами можно считать, что каждое разнотипное звено НЦ представляет собой букву алфавита, тогда цепь НЦ составит «слово» из восьми букв.

[†] О.К.Нугманов. Частное сообщение.

Современный уровень экспериментальной техники, к сожалению, не позволяет расшифровать эти «слова» НЦ. Однако принципиально можно решить задачу о частоте появления определенных сочетаний «букв» при различных путях синтеза НЦ. Эта задача пока не решена, хотя первые попытки уже сделаны.^{36, 53}

3. Распределение звеньев в массе (матрице)

При статистическом распределении элементарных звеньев по цепи НЦ можно ожидать, что их распределение в матрице также будет статистическим или однородным. Крайним случаем является блочный характер распределения звеньев по цепи. При этом возможна агрегация блоков однотипных звеньев в домены — пространственные области НЦ-матрицы, содержащие в основном фрагменты цепей, которые состоят из однотипных звеньев. Вследствие неомогенного характера нитрования целлюлозы в получаемом НЦ реализуется состояние, промежуточное между приведенными выше случаями.

Возможность измерения или оценки состава элементарных звеньев, распределения их по цепи и в массе НЦ открывает пути к анализу неоднородности НЦ, необходимому как для изучения механизма и кинетики нитрования целлюлозы, так и для получения и переработки промышленных нитратов целлюлозы.

4. Уровни неоднородности нитратов целлюлозы

Молекулярно-структурная неоднородность НЦ определяется сложной гаммой параметров: составом нитрующей смеси, морфологической структурой исходной целлюлозы, определяемой ее происхождением (хлопковая, древесная, льняная и т.п.), условиями подготовки целлюлозы для нитрования (активация различного вида), режимами нитрования. Естественно, что без логически обоснованного разделения по уровням неоднородности НЦ анализ свойств становится практически невозможным. По этой причине было предложено⁷² разделить молекулярно-структурную неоднородность НЦ на несколько иерархических уровней: по составу элементарных звеньев (композиционная неоднородность); по распределению разнотипных элементарных звеньев по цепи (конфигурационная неоднородность); по распределению разнотипных элементарных звеньев в матрице НЦ (матричная неоднородность).

5. Неоднородность НЦ по составу элементарных звеньев

В настоящее время методом ЯМР ¹³C высокого разрешения в растворе достаточно надежно определяется состав элементарных звеньев НЦ (см.^{33, 35, 36, 44, 48–54}) и ряда других производных полисахаридов.^{93–96} Систематический анализ неоднородности этого уровня возможен лишь при использовании единого методологического подхода, позволяющего сопоставлять данные, полученные для различных нитрующих смесей, исходных целлюлоз и т.п. Попытки такого подхода предпринимались,^{36, 97} но они, на наш взгляд, не были удачными, так как использовались нечеткие критерии, отсутствовали «точки отсчета» неоднородности НЦ. В работе⁸⁶ предложена простая схема определения неоднородности НЦ по составу элементарных звеньев, пригодная, кстати, для любых производных целлюлозы и полисахаридов вообще. В этой же работе даны понятия предельно однородного и предельно неоднородного НЦ. Предельно однородным считаются НЦ с целочисленными степенями замещения: 1 — моонитрат целлюлозы, 2 — динитрат целлюлозы и 3 — тринитрат целлюлозы. При этом не учитывается конкретное положение нитратных групп в элементарном звене. При степенях замещения, равных 1.2 и 2.5, предельно однородными считаются НЦ, содержащие соот-

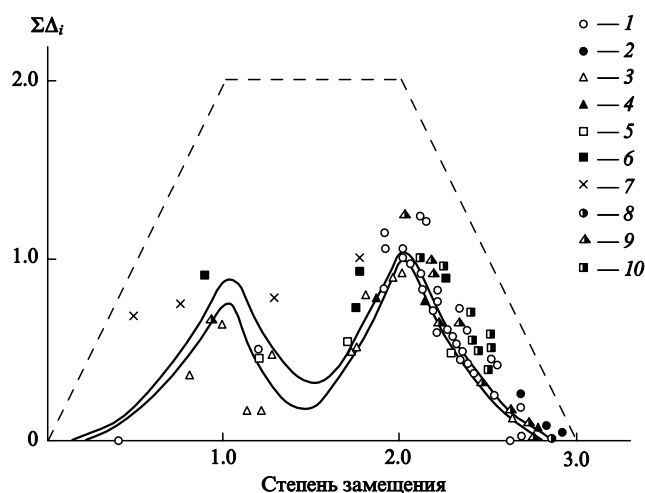


Рис. 12. Суммы отклонений $\Sigma\Delta_i$, измеренных методом ЯМР ¹³C, составов элементарных звеньев НЦ, полученных нитрованием в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (см.^{33, 36, 40, 44, 48–50, 53}) (1), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (см.⁴⁹) (2), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (см.^{50, 53, 54}) (3), $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (см.⁴⁰) (4), в парах HNO_3 (см.^{50, 53, 54}) (5), в смесях $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$ (см.⁵⁰) (6), $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_4$ (Ю.М.Каргин. Частное сообщение) (7), $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ (см.³⁵) (8), денитрованием в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (см.^{35, 50, 53}) (9), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (см.⁴⁸) (10). Расчетные суммы отклонений $\Sigma\Delta_i$: сплошные кривые, согласно⁸⁸: верхняя — при отношении констант равновесия $K_6:K_2:K_3 = 10:1:1$, нижняя — при отношении констант скоростей $k_6:k_2:k_3 = 10:1:1$; пунктир — расчетные суммы отклонений $\Sigma\Delta_i$ для предельно неоднородных НЦ

ветственно 20% ди- и 80% монозамещенных звеньев и 50% ди- и тринитратных звеньев. Предельно неоднородными считаются НЦ, состоящие только из три- и незамещенных звеньев.

Чтобы измерить неоднородность НЦ по составу звеньев, определяется сумма отклонений $\Sigma\Delta_i$ данного типа звеньев (три-, ди-, моно- и незамещенных) от предельно однородных НЦ с той же степенью замещения

$$\Delta_i = |a_i - a_i^0|,$$

где a_i и a_i^0 — измеренная и рассчитанная доли i -го типа звеньев соответственно. Аналогично рассчитываются гипотетические предельно неоднородные НЦ, при этом зависимость $\Sigma\Delta_i$ от степени замещения НЦ представляет собой в графическом виде «трапецию неоднородности» (рис. 12), основанием которой является предельно однородный по составу элементарных звеньев НЦ ($\Sigma\Delta_i = 0$), три других стороны ограничивают область существования НЦ любой неоднородности (по составу звеньев).

В работе⁸⁸ проанализированы модели этерификации целлюлозы в квазигомогенном приближении при термодинамическом и кинетическом контроле продуктов реакции и рассчитаны доли не-, моно-, ди- и тризамещенных звеньев в соответствии с константами замещения гидроксильных групп в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозных циклов, уточненные позже для НЦ.^{33, 40, 97} На основе этих данных рассчитаны $\Sigma\Delta_i$ и также нанесены на график (см. рис. 12). Здесь же приведены все известные экспериментальные данные, найденные для НЦ. Неоднородность по составу элементарных звеньев определяется удаленностью от оси абсцисс значений $\Sigma\Delta_i$, рассчитанных на основе экспериментальных измерений. Наиболее неоднородными оказались НЦ, полученные нитрованием в смесях азотной и серной кислот, растворах оксидов азота в азотной кислоте, а также денитрованные НЦ. Подробнее эти результаты будут рассмотрены в следующем разделе. Здесь же отметим наглядность предло-

женного способа и возможность сравнивать производные полисахаридов любых составов элементарных звеньев. Например, в селективно замещенном 2,3-диацетате целлюлозы (степень замещения 1.69), композиционная неоднородность очень мала и $\Sigma\Delta_i = 0.18$ (см.⁹³). Низкозамещенная карбоксиметилцеллюлоза (степень замещения 0.7) имеет $\Sigma\Delta = 0$ (см.⁹⁴), а простой эфир целлюлозы (степень замещения 1.27) также имеет высокую однородность по составу элементарных звеньев с $\Sigma\Delta_i = 0.36$ (см.⁹⁵). Интересно, что полученные негомогенным нитрованием нитраты амилозы со степенями замещения 1.69 и 2.17 характеризуются значением $\Sigma\Delta_i = 0.68$ (см.⁹⁶), близким к рассчитанному по Сперлину (см. рис 12), тогда как гомогенно денитрованный нитрат амилозы со степенью замещения 1.89 имеет $\Sigma\Delta_i = 0.08$.

Следует отметить ограничение применения метода ЯМР высокого разрешения для растворов полимеров. В интенсивности сигналов дает вклад только растворенная часть полимера, однако при малых степенях замещения растворимость НЦ в органических растворителях невелика. Именно по этой причине предельная однородность образца НЦ со степенью замещения 0.4, найденная в работе³³, является «следствием» пренебрежения указанным ограничением.

Результаты метода ИК-спектроскопии могут быть использованы для оценки неоднородности по соотношению оптических плотностей полос 1662 и 1648 см⁻¹ по уравнению (1). К сожалению, и этот способ, более простой, чем ЯМР, также имеет недостаток — не учитываются незамещенные звенья, т.е. применимость метода ограничена областью, где степень замещения выше двух, в которой доля этих звеньев становится пренебрежимо малой.

6. Распределение элементарных звеньев по цепи НЦ

На современном этапе распределение элементарных звеньев по цепи НЦ прямому измерению не поддается, хотя принципиально это возможно. Косвенно о таком распределении

можно судить по совокупным данным о композиционной и матричной неоднородностях НЦ. Отметим, что как композиционная, так и конфигурационная неоднородности НЦ являются характеристиками макромолекул; при этом следует учитывать, что все приведенные здесь данные оценивают оба уровня неоднородности, усредненные по всему ансамблю макромолекул. Если необходимо изучать композиционную неоднородность собственно макромолекул, требуется привлекать методы, развитые для исследований молекулярно-массового распределения НЦ, например, фракционирование, гель-проникающую хроматографию с различными способами детектирования и т.п.

7. Распределение разнотипных звеньев в матрице НЦ

Распределение разнотипных звеньев в матрице НЦ изучено наиболее полно. Большая часть результатов получена с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Этот метод дает информацию об элементарном составе материала на поверхности глубиной порядка десятка нанометров.⁸ Сравнивая содержание нитратных групп на поверхности волокон НЦ, измеренное методом РФЭС, и в массе материала, можно судить о матричной неоднородности НЦ. В работе⁹⁸ показано, что нитрование целлюлозы смесями $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ идет равномерно на поверхности и в массе волокон, одновременно достигая одинаковых степеней замещения, тогда как при нитровании смесями $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ конечная степень замещения быстро достигается на поверхности волокон, но даже после двух часов нитрования внутри волокон степень замещения остается меньше, чем на поверхности. Нитрование целлюлозы раствором соли нитрония $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ вообще проходит только на поверхности волокон целлюлозы, не затрагивая внутренние области.⁹⁹

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что кристаллическая структура НЦ формируется уже в про-

Таблица 6. Парциальные степени замещения растворимых и нерастворимых в ацетоне фракций НЦ

γ	$\tau \cdot 10^{-2}, \text{с}$		$\rho, \text{мас.}\%$		γ_s		γ_u		Δ_s		Δ_u	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1.2	—	0.15	—	55	—	1.9	—	0.6	—	0.58	—	0.50
1.4	—	0.25	—	61	—	2.0	—	0.7	—	0.42	—	0.50
1.4	—	0.30	—	61	—	1.9	—	0.8	—	0.57	—	0.43
1.5	—	0.60	—	68	—	2.0	—	0.7	—	0.47	—	0.53
1.7	0.15	—	68	—	1.9	—	1.3	—	0.12	—	0.24	—
1.8	0.20	—	67	—	2.0	—	1.4	—	0.11	—	0.24	—
1.9	—	1.8	—	83	—	2.2	—	0.8	—	0.16	—	0.58
2.0	0.25	—	69	—	2.2	—	1.6	—	0.10	—	0.20	—
2.2	0.30	—	76	—	2.4	—	1.7	—	0.09	—	0.23	—
2.3	—	7.8	—	99	—	2.3	—	—	—	—	—	—
2.3	—	18	—	100	—	2.3	—	—	—	—	—	—
2.5	1.8	36	100	100	2.5	2.5	—	—	—	—	—	—
2.7	7.8	—	100	—	2.7	—	—	—	—	—	—	—
2.7	18	—	100	—	2.7	—	—	—	—	—	—	—
2.7	36	—	100	—	2.7	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Приняты следующие обозначения: τ — время нитрования; ρ — растворимость; нитрующая смесь: I — 98%-ная HNO_3 , II — 39% $\text{HNO}_3 + 56\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\% \text{H}_2\text{O}$.

цессе нитрования. При нитровании целлюлозы смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ наряду с рефlekсами кристаллических НЦ даже при степени замещения 2 все еще наблюдаются рефlekсы непронитрованных областей целлюлозы.^{100–103} Кроме того, при повышении содержания воды в этой смеси от 0 до 15% обнаружено,⁵² что неоднородность получаемых НЦ уменьшается: рефlekсы кристаллической целлюлозы исчезают при более низких, а формирование кристаллитов НЦ начинается при более высоких значениях степеней замещения. Нитрование целлюлозы смесью $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ характеризуется образованием более однородной структуры НЦ: рефlekсы целлюлозы исчезают уже при степени замещения 0.1, тогда как кристалличность НЦ начинает проявляться только при степени замещения > 1.2 (см.^{102,104}). Методом РФА также показано, что продукты нитрования целлюлозы различного происхождения (хлопковая, древесная) в одной и той же нитрующей смеси разные: наиболее однородные НЦ получаются при использовании хлопковой целлюлозы.¹⁰³ К аналогичным выводам приводят и данные, полученные методом ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле.^{10,105} Очевидно, что, используя метод РФА для анализа динамики процесса нитрования целлюлозы во времени, можно выявить закономерности формирования неоднородности НЦ: чем ниже степень замещения, при которой исчезают рефlekсы кристаллической целлюлозы, и выше степень замещения, при которой начинается формирование кристаллической упаковки НЦ, тем более однородным будет получаемый нитрат целлюлозы.

С помощью метода ИК-спектроскопии был проведен анализ формирования неоднородности НЦ для двух нитрующих сред — концентрированной HNO_3 и смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (см.¹⁰⁶). В пробах, взятых во время нитрования, определяли соотношение растворимой и нерастворимой в ацетоне фракций НЦ и для каждого образца находили степени замещения обеих фракций по формулам

$$\gamma_s = 3 - \frac{3 - \gamma}{a_s(1 + a_u b_u / a_s b_s)} \quad \text{и} \quad \gamma_u = 3 - \frac{3 - \gamma}{a_u(1 + a_s b_s / a_u b_u)},$$

где γ — степень замещения данного образца НЦ, γ_s и γ_u — парциальные степени замещения, a_s и a_u — молярные доли, b_s и b_u — относительные оптические плотности полосы $\nu(\text{OH})$ остаточных гидроксильных групп соответственно растворимой (s) и нерастворимой (u) фракций НЦ (табл. 6). Для оценки неоднородности НЦ рассчитывали отклонения парциальных степеней замещения от общей по соотношениям

$$\Delta_s = \frac{\gamma_s - \gamma}{\gamma} \quad \text{и} \quad \Delta_u = \frac{\gamma_u - \gamma}{\gamma}.$$

Очевидно, чем меньше Δ_s и Δ_u , т.е. чем ближе значения парциальных и общей степеней замещения НЦ, тем они однороднее. В ходе нитрования тройной смесью степени замещения растворимой и нерастворимой в ацетоне фракций существенно отличаются от степени замещения анализируемого образца, следовательно, неоднородность последнего заметно больше, чем неоднородность НЦ, получаемого нитрованием целлюлозы концентрированной азотной кислотой.

Остаточные гидроксильные группы, присутствующие в элементарных звеньях НЦ (за исключением полностью замещенных) являются своеобразными метками. Они могут образовывать Н-связи разного типа в матрице НЦ. С учетом этого по данным метода ИК-спектроскопии было количественно оценено распределение меток в массе НЦ.⁸⁶ Матрично-однородными являются НЦ, в которых имеет место статистическое распределение разнотипных звеньев в объеме, поэтому исходя только из степени замещения НЦ нами рассчитано^{86,87} соотношение вероятностей образования слабых Н-связей гидроксильных групп с нитратными и сильных водородных связей типа $\text{OH} \cdots \text{OH}$ и внутримолекулярных

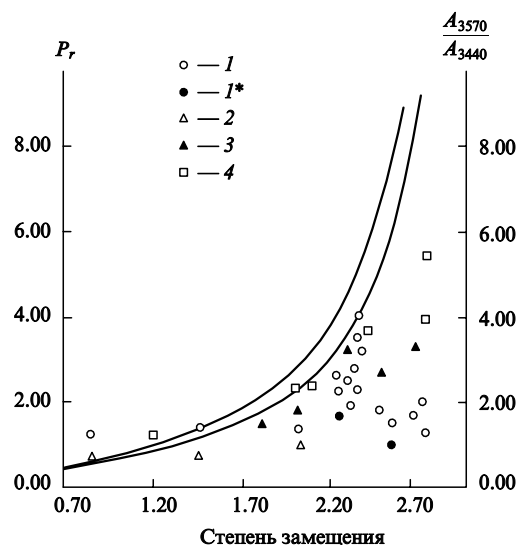


Рис. 13. Отношение оптических плотностей A_{3570}/A_{3440} нитратов целлюлозы, полученных нитрованием в смесях $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1, 1'), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4). 1' — пленки НЦ, отлитые из раствора в ацетоне; кривые P_r рассчитаны для двух значений k (см.⁸⁶)

водородных связей типа $\text{OH}(3) \cdots \text{O}(5)$ по формуле

$$P_r = k \frac{\gamma}{3 - \gamma},$$

где k — коэффициент, учитывающий долю внутримолекулярных Н-связей. На графическую зависимость $P_r = f(\gamma)$ были нанесены экспериментально измеренные в ИК-спектрах НЦ величины A_{3570}/A_{3440} , отражающие существующее соотношение типов водородных связей остаточных OH -групп в НЦ (рис. 13). В работе¹⁰⁷ показана связь между этим уровнем неоднородности, определенном несколько иным способом, и термостабильностью НЦ.

Отметим, что имеется полное согласие результатов измерений обоих уровней неоднородности — композиционной (см. рис. 12) и матричной (см. рис. 13). Это, очевидно, отражает их иерархическую связь, поскольку нитрование во всех рассмотренных выше нитрующих средах протекает негетогенно. Вполне вероятно, что применение нетрадиционных методов нитрования, например переэтерификации в гомогенных условиях, или применение новых селективно замещающих реагентов, будет приводить к несогласованности между собой данным по разным уровням неоднородности.

VI. Негетогенность нитрования и неоднородность нитратов целлюлозы

Наиболее неоднородными по составу элементарных звеньев и в матрице являются НЦ, полученные нитрованием смесями $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$, $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_4$, а также денитрованные НЦ. Более однородны НЦ, синтезированные в жидкой и газовой фазах азотной кислоты, ее водных растворах, смесях азотной кислоты с дихлорметаном. Такое подразделение по неоднородности, как выяснилось, хорошо коррелирует с наличием или отсутствием ионов нитрования NO_2^+ в исходных нитрующих смесях. Так, в смеси серной и азотной кислот последняя в значительной степени диссоциирована,^{108–111} при этом получают наиболее неоднородные НЦ (см. рис. 12). Добавление

к смеси кислот воды приводит к понижению концентрации NO_2^+ (см. ^{109, 111}), неоднородности НЦ как по составу элементарных звеньев, так и в матрице (см. рис. 13). Нитрование раствором соли борфторида нитрония⁹⁹ ведет к образованию поверхностного слоя НЦ на волокнах непронитрованной целлюлозы. Смесь азотной кислоты с N_2O_5 также характеризуется высокой концентрацией ионов нитрония.^{112, 113}

В водных растворах азотной кислоты с концентрацией HNO_3 выше 80% содержание ионов нитрония невелико;¹¹⁴ степень ионизации кислоты варьирует в пределах 0.03. При этом композиционная неоднородность не превышает расчетных значений по Сперлину, матричная неоднородность НЦ, полученных в 98%-ной азотной кислоте, существенно ниже неоднородности НЦ, синтезированных в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 6, рис. 13). В смесях $\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ионы нитрония не обнаруживаются,¹¹⁵ что подтверждается исследованиями спектров комбинационного рассеяния света этой смеси в интервале концентраций азотной кислоты от 30 до 80%. Нитраты целлюлозы, полученные нитрованием в данной смеси являются наиболее однородными (см. рис. 12, 13).

В настоящее время существует несколько точек зрения на механизм нитрования целлюлозы. Элементарный акт реакции сводится в основном к взаимодействиям $\text{Cell}-\text{OH} + \text{NO}_2^+$, $\text{Cell}-\text{OH}_2^+ + \text{HONO}_2$, $\text{Cell}-\text{OH}_2^+ + \text{N}_2\text{O}_5$ или их сочетаниям.

Для выявления связи между неоднородностью получаемых НЦ и наличием иона нитрония в исходной кислотной смеси рассмотрим следующую схему: для элементарного акта реакции необходима активная пара, состоящая из иона нитрония и гидроксильной группы целлюлозы, молекулярной формы азотной кислоты или N_2O_5 и протонированной формы гидроксильных групп целлюлозы. В таком случае нитрование целлюлозы необходимо рассматривать как сочетание трех параллельно протекающих процессов:

- 1) диффузия нитрующей смеси в полимерную матрицу;
- 2) образование активных пар;
- 3) взаимодействие активных пар (собственно нитрование).

За этими процессами следует встречная диффузия частиц (молекул, ионов) нитрующей смеси и низкомолекулярных продуктов реакции в микроразделах матрицы нитруемой целлюлозы. Поскольку скорость нитрования (процесс 3) существенно выше скорости первых двух процессов, то от соотношения скоростей процессов 1 и 2 будет зависеть однородность получаемого НЦ.

Если нитрующая смесь изначально имеет в своем составе ионы нитрония NO_2^+ , т.е. в реакционной массе уже присутствуют оба компонента активной пары, процесс 2 исключается и реакция идет топохимически (рис. 14, кривая 1). Скорость такой реакции лимитируется диффузией ионов нитрония в целлюлозную матрицу, что приводит к формированию неоднородного НЦ. Если же процесс 2 играет существенную роль, то взаимодействие активных пар проходит по мере роста их концентрации и, главное, при их более или менее равномерном распределении за счет диффузии нитрующей смеси (процесс 1) в целлюлозную матрицу (рис. 14, кривая 2). При этом реакция протекает квазигомогенно, а следовательно, формируется более однородный нитрат целлюлозы. Несомненно, реальная картина нитрования будет средней между приведенными на рис. 14. Скорость диффузии, очевидно, может варьировать в зависимости от способности нитрующей смеси «разрыхлять» целлюлозную матрицу, однако основную роль в формировании неоднородности, вероятно, будет играть процесс образования активных пар.

К наиболее неоднородным по составу элементарных звеньев относятся продукты денитрования НЦ, полученные обработкой НЦ растворами азотной кислоты^{35, 50, 53} или

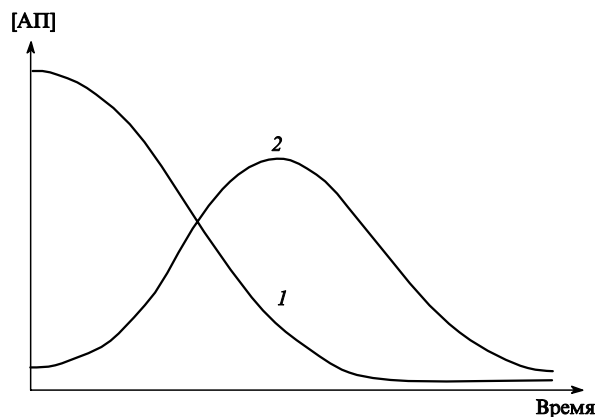


Рис. 14. Изменение концентрации активных пар [АП] в ходе диффузии нитрующей смеси в матрицу целлюлозы.

1 — при наличии обеих компонент пары к началу нитрования, 2 — при образовании активных пар в процессе нитрования

серно-азотной кислотной смесью.⁴⁸ Очевидно, денитрование НЦ имеет иные закономерности как по механизму,¹¹⁶ так и по диффузионным характеристикам. Как видно из экспериментальных данных (РФА),^{36, 48} денитрование мало затрагивает кристаллиты НЦ, диффузия молекул денитрующей смеси в них существенно ограничена. По этой причине денитрование в основном проходит в неупорядоченных участках НЦ матрицы, при этом значительная часть ди- и тринитратных звеньев, являющихся основой кристаллитов НЦ, сохраняется, а неоднородность денитрованных НЦ повышается. Это подтверждается тем, что последняя точка денитрования НЦ смесью кислот, соответствующая степени замещения 2.1 (в течение 7 сут) (см. рис. 12), ложится на расчетную кривую. Неоднородность этого НЦ существенно ниже, что объясняется разрушением морфологической структуры,⁴⁸ деструкцией образца и соответственно резким ростом доступности массы НЦ для денитрующего агента.

Таким образом, контроль за молекулярно-структурной неоднородностью НЦ, очевидно, позволит прямо оценивать роль диффузионной составляющей при анализе кинетики неомогенной реакции нитрования целлюлозы.

VII. Заключение

Неомогенность нитрования целлюлозы существенно влияет на свойства получаемых нитратов целлюлозы непосредственно через их молекулярно-структурную неоднородность. При получении новых нитратцеллюлозных материалов с повышенными требованиями к их однородности (например, биологические мембраны, детекторы ионизирующих излучений, эмали, лаки и пр.) появляется возможность осознанно изменять условия синтеза, учитывая результаты анализа неоднородности получаемых нитратов целлюлозы. Контроль молекулярно-структурной неоднородности необходим также при использовании для нитрования целлюлозы новых избирательно действующих реагентов, при проведении гомогенных реакций переэтерификации или нуклеофильного замещения, когда можно повысить селективность замещения по конкретным положениям глюкопиранозного цикла; последнее обстоятельство дает возможность получать новые производные целлюлозы, которые нельзя синтезировать исходя непосредственно из целлюлозы.

В основном теоретические представления кинетики макромолекулярных реакций развиты для гомогенных условий,^{92, 117–119} при этом все авторы единодушно сходятся в том, что разработка подходов описания кинетики гетероген-

ных, наиболее близких к реальным технологическим процессам реакций — дело весьма сложное. Активно проводимые в последние годы исследования в области кинетики неомогенных процессов,¹²⁰ затрагивают превращения полимеров.^{120, 121} Для создания такого рода моделей требуется детальный анализ изменений структуры продуктов реакций, аналогичный предложенному для реакций нитрования целлюлозы.

Еще раз следует отметить переносимость разработанных подходов к анализу молекулярно-структурной неоднородности нитратов целлюлозы на другие ее производные. В первую очередь это относится к ацетатам и простым эфирам, для которых в настоящее время имеется достаточно ЯМР- и ИК-спектральных данных.

Литература

1. M.Mathieu. *La Nitration de la Cellulose (Reaction topochimique)*. Hermann, Paris, 1936
2. А.П.Закощиков. *Нитроцеллюлоза*. ГИОП, Москва, 1950
3. Н.М.Spurlin. In *Cellulose and Cellulose Derivatives. Pt 2*. (Eds E.Ott, Н.М.Spurlin, М.В.Grafflin). Interscience, New York, 1954. P.673
4. F.D.Miles. *Cellulose Nitrate*. Oliver and Boyd, London, 1955
5. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков. *Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы*. Изд-во Ин-та физики АН БССР, Минск, 1970
6. Р.Г.Жбанков. *Инфракрасные спектры и структура углеводов*. Наука и техника, Минск, 1972
7. Р.Г.Жбанков, П.В.Козлов. *Физика целлюлозы и ее производных*. Наука и техника, Минск, 1983
8. D.T.Clark, A.H.K.Fowler, P.J. Stephenson. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C23**, 217 (1983)
9. И.А.Тарчевский, Г.Н.Марченко. *Биосинтез и структура целлюлозы*. Наука, Москва, 1985
10. Р.Э.Тэяэр, Р.Г.Жбанков, О.Т.Шипина, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **45**, 535 (1986)
11. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков. *Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах*. Наука и техника, Минск, 1988. С.186
12. J.Quinchon, J.Tranchant. *Nitrocelluloses*. Ellis Horwood, Chichester, 1989
13. Т.И.Усманов. *Высокомолекулярные соединения*, **33А**, 691 (1991)
14. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. *Успехи химии*, **62**, 351 (1993)
15. S.Watanabe, J.Hayashi, K.Imai. *J. Polym. Sci. C, Polym. Symp.*, **23**, 809 (1969)
16. S.Watanabe, K.Imai, J.Hayashi. *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sec.*, **74**, 1420 (1971)
17. D.Meador, E.D.T. Atkins, F.Harpey. *Polymer*, **19**, 1371 (1978)
18. О.К.Нугманов, А.И.Перцин, Л.В.Забелин, Г.Н.Марченко. *Успехи химии*, **56**, 1339 (1987)
19. О.К.Нугманов, О.Ф.Корчагина, Г.Н.Марченко. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных. (Тез.докл.)*. Изд-во ИХФ АН СССР, Москва, 1991. С.200
20. Дж.Стодарт. *Стереохимия углеводов*. Мир, Москва, 1975
21. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков, В.П.Евдаков. *Высокомолекулярные соединения*, **15А**, 1468 (1973)
22. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков, Р.А.Малахов. *Высокомолекулярные соединения*, **12А**, 2435 (1970)
23. А.А.Газикашева, Л.Ф.Чертанова, Ю.Т.Стручков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко, Р.Г.Жбанков, Н.В.Иванова, Т.Е.Колосова, Л.К.Приходченко. *Кристаллография*, **34**, 632 (1989)
24. А.В.Никитин, Т.А.Шибанова, Т.С.Черная, И.А.Верин, А.И.Усов, С.И.Фирганг, Р.М.Мясникова. *Кристаллография*, **35**, 1139 (1990)
25. А.В.Никитин, Т.А.Шибанова, И.А.Верин, С.И.Фирганг, А.И.Усов, В.Ф.Сопин, Р.М.Мясникова. *Кристаллография*, **34**, 1164 (1989)
26. А.В.Никитин, Т.С.Черная, Т.А.Шибанова, С.И.Фирганг, А.И.Усов, В.Ф.Сопин, Р.М.Мясникова. *Кристаллография*, **33**, 857 (1988)
27. А.В.Никитин, Р.М.Мясникова, В.И.Андрианов, В.Н.Молчанов, А.И.Усов, С.И.Фирганг, А.И.Перцин. *Кристаллография*, **29**, 489 (1984)
28. А.В.Никитин, Т.А.Шибанова, С.И.Фирганг, А.И.Усов, В.Ф.Сопин, Р.М.Мясникова. *Кристаллография*, **32**, 896 (1987)
29. А.В.Никитин, В.И.Андрианов, Р.М.Мясникова, С.И.Фирганг, А.И. Усов, В.Ф.Сопин, А.И.Перцин. *Кристаллография*, **31**, 676 (1986)
30. S.Watanabe, J.Hayashi, K.Imai. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **65**, 97 (1972); *РЖХим.*, 14С52 (1973)
31. S.Watanabe, J.Hayashi, T.Akahori. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1065 (1974)
32. D.A.Winkler. *Polymer*, **27**, 765 (1986)
33. Т.К.Wu. *Macromolecules*, **13**, 74 (1980)
34. В.П.Панов, В.Д.Спичак, В.П.Дубина. *Высокомолекулярные соединения*, **23А**, 412 (1981)
35. D.T.Clark, P.J.Stephenson, F.Heatley. *Polymer*, **22**, 1112 (1981)
36. D.T.Clark, P.J.Stephenson. *Polymer*, **23**, 1295 (1982)
37. D.T.Clark, A.H.K.Fowler, J.Peeling. *Polym. Commun.*, **24**, 117 (1983)
38. Г.Л.Рыжова, Н.В.Новикова. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 1555 (1985)
39. С.И.Фирганг, А.С.Шашков, А.И.Усов, Г.Н.Марченко, В.Ф.Сопин. *Биоорг. химия*, **13**, 400 (1987)
40. Н.М.Азанчеев, Е.Н.Сергеев, В.Ф.Сопин, В.И.Коваленко, Е.М.Белова, Г.Н.Марченко. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 1001, (1987)
41. В.В.Клочков, А.А.Чичиров, П.П.Чернов, А.В.Аганов, Ю.М.Каргин, А.В.Ильясов, Г.Г.Гарифзянов, Г.Н.Марченко. *Докл. АН СССР*, **295**, 1163 (1987)
42. Г.Н.Марченко, В.Ф.Сопин, В.И.Коваленко, Н.М.Азанчеев, Е.Н.Сергеев, Е.М.Белова. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 295 (1988)
43. T.Axenrod, B.Liang, S.Bulusu. *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 925 (1989)
44. C.W.Saunders, L.T.Taylor. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 604 (1991)
45. V.I.Kovalenko. In *Abstracts of the 10th Europ. Symp. on Polymer Spectroscopy*. Inst of Macromol. Comp., St. Petersburg, 1992. P.C25
46. А.А.Овчинников, А.Г.Шамов, В.А.Тихомиров, В.Ф.Сопин, Л.В.Беляева, Г.Н.Марченко. *Журн. орг. химии*, **17**, 298 (1981)
47. Н.М.Азанчеев, Е.Н.Сергеев, В.И.Коваленко, В.Ф.Сопин, Е.М.Белова. В кн. *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных (Тез. докл.)*. Ч.1. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1985. С.137
48. A.H.K.Fowler, H.S.Munro, D.T.Clark. In *Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications*. (Eds J.F.Kennedy, G.O.Phillips, D.J.Wedlock, P.A.Williams). Ellis Horwood, Chichester, 1985. P.345
49. Е.Н.Сергеев, Н.М.Азанчеев, В.Ф.Сопин, В.И.Коваленко, Е.М.Белова, Г.Н.Марченко. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 295 (1988)
50. А.А.Чичиров, А.В.Кузнецов, В.В.Клочков, Ю.М.Каргин, Г.Н.Марченко, Г.Г.Гарифзянов. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 286 (1989)
51. В.В.Клочков, А.А.Чичиров, П.П.Чернов, А.В.Аганов, Ю.М.Каргин, А.В.Ильясов, Г.Г.Гарифзянов, Г.Н.Марченко. *Журн. общ. химии*, **59**, 1442 (1989)
52. Г.Н.Марченко, В.Ф.Сопин, В.Н.Маршева, Е.М.Белова, Н.Г.Густова, Е.Н.Сергеев. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1066 (1989)
53. В.В.Клочков, А.А.Чичиров, А.В.Кузнецов, Ю.М.Каргин, А.В.Аганов, А.Л.Конькин, Г.Г.Гарифзянов, Г.Н.Марченко. *Журн. общ. химии*, **60**, 1382 (1990)
54. А.А.Чичиров, А.В.Кузнецов, Ю.М.Каргин, В.В.Клочков, Г.Н.Марченко, Г.Г.Гарифзянов. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 502 (1990)
55. Э.Т.Липмаа, Р.Э.Тэяэр, Р.Г.Жбанков, О.А.Пупко, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Докл. АН СССР*, **271**, 1159 (1983)
56. C.A.Fife, R.L.Dudley, P.J.Stephenson, Y.Deslandes, G.K.Hamer, R.H.Marchessault. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C23**, 187 (1983)
57. Р.Г.Жбанков, О.А.Пупко, Э.Т.Липмаа, Р.Э.Тэяэр, О.Т.Шипина, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Высокомолекулярные соединения*, **26Б**, 39 (1984)

58. P.M.Patterson, D.J.Patterson, J.Blackwell, J.L.Koenig, A.M.Jamieson, Y.P.Carrignan, E.V.Turngren. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 483 (1985)
59. Л.Г.Бражник, Р.Г.Жбанков, Р.Э.Тэяэр. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 210 (1991)
60. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков, Р.А.Малахов. *Высокомол. соединения*, **11A**, 2254 (1969)
61. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков, Р.А.Малахов. *Высокомол. соединения*, **12A**, 1527 (1970)
62. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков, Р.А.Малахов. *Высокомол. соединения*, **12A**, 1768 (1970)
63. А.Н.Красовский, А.В.Филиппов, Г.Я.Гуменюк. *Химия древесины*, **3**, 87 (1987)
64. Р.М.Мухамадеева, В.И.Коваленко, А.Х.Плямоватый. В кн. *Физико-химические методы исследования в области химии, физики, биологии, медицины и народного хозяйства. (Тез. докл.)*. Казан. хим.-технол. ин-т, Казань, 1987. С.11
65. Н.В.Чуканов, Л.Н.Лексина, Ю.Н.Рогов, С.И.Фирганг, А.И.Усов. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1763 (1987)
66. М.В.Королевич, Р.Г.Жбанков, В.В.Сивчик, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Докл. АН СССР*, **294**, 629 (1987)
67. Н.В.Иванова, Т.Е.Колосова, Е.А.Короленко, Л.Г.Бражник, Р.Г.Жбанков, Л.К.Приходченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **46**, 852 (1987)
68. Р.М.Мухамадеева, В.И.Коваленко, Р.Г.Жбанков, А.Х.Плямоватый. В кн. *XX Всесоюзный съезд по спектроскопии. (Тез. докл.)*. Ч.1. Наукова думка, Киев, 1988. С.345
69. В.А.Шляпочников. *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*. Наука, Москва, 1989
70. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 851 (1990)
71. Н.В.Иванова, Е.А.Короленко, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 201 (1991)
72. В.И.Коваленко. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных (кинетика и механизм)*. (Тез. докл. Всесоюз. конф.). Ин-т хим. физики, Москва, 1991. С.198
73. Л.К.Приходченко, Т.Е.Колосова, Р.Г.Жбанков, Р.М.Мухамадеева, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **56**, 651 (1992)
74. Л.К.Приходченко, Т.Е.Колосова, Р.Г.Жбанков, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **56**, 294 (1992)
75. А.А.Кузьмин, В.А.Адаева, А.В.Косточко, В.И.Коваленко, Л.Н.Маклакова. *Высокомол. соединения*, **33B**, 66, (1992)
76. В.И.Коваленко, Р.М.Мухамадеева, Л.Н.Маклакова, Н.Г.Густова. *Журн. структ. химии*, **34**, 59 (1993)
77. В.И.Коваленко, Л.Н.Маклакова, Т.Л.Калмыкова, А.А.Кузьмин. В кн. *Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещ. Ч.2*. Марийский политехн. ин-т, Йошкар-Ола, 1994. С.115
78. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **45**, 245 (1986)
79. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков. *Журн. структ. химии*, **28**, 35 (1987)
80. C.W.Saunders, L.T.Taylor. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 900 (1991)
81. P.Murray-Rust. In *Molecular Structure and Biological Activity*. (Eds J.F.Griffin, W.L.Duax). Elsevier Biomedical, New York, 1982. P.117
82. В.А.Головин, Ю.М.Лотменцев. *Высокомол. соединения*, **23A**, 1310 (1981)
83. Г.Н.Жижин, Б.Н.Маврин, В.Ф.Шабанов. *Оптические колебательные спектры кристаллов*. Наука, Москва, 1984
84. Л.М.Бабков, Г.А.Пучковская, С.П.Макаренко, Т.А.Гаврилко. *ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями*. Наукова думка, Киев, 1989
85. D.M.French. *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 309 (1978)
86. В.И.Коваленко. В кн. *Физико-химические методы исследования структуры и динамики молекулярных систем. Материалы Всероссийского совещ. Ч.1*. Марийский политехн. ин-т, Йошкар-Ола, 1994. С.152
87. В.И.Коваленко, Н.Г.Густова. В кн. *Российско-польский симпозиум по водородной связи*. Москва, 1994. С.60
88. H.M.Spurlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2222, (1939)
89. J.Reuben. In *Industrial Polysaccharides: Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications*. (Ed. M.Yalpani) Elsevier, Amsterdam, 1987. P.305
90. V.W.Brodman, M.P.Devine. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 997 (1981)
91. О.Н.Ильинская, И.Б.Лещинская. *Микробиология*, **56**, 1033 (1987)
92. В.А.Мягченков, С.Я.Френкель. *Композиционная неоднородность сополимеров*. Химия, Ленинград, 1988
93. Х.У.Усманов, Т.И.Усманов, Р.Т.Сулейманова. *Химия древесины*, **3**, 7 (1982)
94. A.Talvitie, J.Paasivirta. *Finn. Chem. Lett.*, **1**, 18 (1984)
95. U.-T.Felcht. In *Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications*. (Eds J.F.Kennedy, G.O.Phyllips, D.J.Wedlock, P.A.Williams). Ellis Horwood, Chichester, 1985. P.273
96. Т.И.Усманов, У.Г.Каримова, Р.Т.Сулейманова, Ю.Т.Ташпулатов. *Высокомол. соединения*, **29A**, 1111 (1987)
97. А.А.Чичиров, А.В.Кузнецов, Ю.М.Каргин. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных (кинетика и механизм)*. (Тез. докл.). Ин-т хим. физики, Москва, 1991. С.171
98. D.T.Clark, P.J.Stephenson. *Polymer*, **23**, 1034 (1982)
99. R.D.Short, H.S.Munro. *Polym. Commun.*, **30**, 366 (1989)
100. Е.Т.Магдалев, Е.М.Белова, С.В.Ковальчук, В.Ф.Сопин. *Высокомол. соединения*, **31B**, 655 (1989)
101. А.с. 1670549 СССР; *Бюл. изобрет.*, **30**, 174 (1991)
102. Е.М.Белова, В.И.Коваленко, В.Н.Маршева, Е.Т.Магдалев, В.Ф.Сопин. В кн. *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1985. С.127
103. В.И.Коваленко, Е.Т.Магдалев, Н.Г.Густова, Е.М.Белова, В.Н.Маршева, В.Ф.Сопин. В кн. *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Черкассы, 1985. С.129
104. Е.М.Белова, Н.Г.Густова, Е.Т.Магдалев, В.Н.Маршева, В.И.Коваленко, В.Ф.Сопин. В кн. *Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1985. С.128
105. R.D.Short, H.S.Munro, R.Matthews, T.Pritchard. *Polym. Commun.*, **30**, 217 (1989)
106. В.И.Коваленко, А.Е.Сухарников, А.Ф.Махоткин. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных (Кинетика и механизм)*. (Тез. докл. Всесоюз. конф.). Ин-т хим. физики, Москва, 1991. С.165
107. В.А.Силаев, Ф.М.Гумеров, Н.Г.Густова, В.Ф.Сопин, О.К.Нугманов, И.Л.Журавлева, Н.К.Васильев. В кн. *Тез. докл. 6 Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы*. Ин-т физики АН БССР, Минск, 1990. С.221
108. C.K.Ingold, D.J.Millen, H.G.Poole. *J. Chem. Soc.*, **506**, 2576 (1950)
109. N.C.Deno, H.J.Peterson, E.Sacher. *J. Phys. Chem.*, **65**, 199 (1961)
110. N.C.Marziano, P.G.Traverso, A.De Santis, M.Sampoli. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873 (1978)
111. Н.Б.Либрович, Б.В.Рассадин, И.М.Медвецкая, Л.Р.Андреева. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1524 (1984)
112. C.K.Ingold, D.J.Millen. *J. Chem. Soc.*, **510**, 2612 (1950)
113. С.С.Одокиенко, Н.В.Латыпов, И.Н.Шохор, Ю.А.Федоров, Е.Н.Вишневский. *Журн. прикл. химии*, **51**, 683 (1978)
114. В.М.Аксененко, Н.С.Муравьев, Г.С.Тараненко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **44**, 87 (1986)
115. А.П.Генич, Л.Т.Еременко, Л.А.Никитина. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, **66**, (1966)
116. Б.А.Лурье, В.В.Наместников, А.Ф.Махоткин, Ю.И.Панарин, С.М.Шебеко. *Высокомол. соединения*, **33A**, 1683 (1991)
117. С.И.Кучанов. *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*. Химия, Москва, 1978
118. Н.А.Платэ, А.Д.Литманович, О.В.Ноа. *Макромолекулярные реакции*. Химия, Москва, 1977
119. А.Д.Литманович, Н.А.Платэ. *Высокомол. соединения*, **36**, 1838 (1994)
120. *Kinetics of nonhomogeneous processes*. (Ed. G.R.Freeman). Wiley, New York, 1987
121. С.С.Иванчев, В.Н.Павлюченко. *Успехи химии*, **63**, 700 (1994)

NON-UNIFORMITY OF MOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE NITRATES

V.I.Kovalenko*Kazan State Technological University**68, Ul. Karl Marx, Kazan' 420015, Russian Federation, Fax +7(843-2)76-5403*

The molecular structure of cellulose nitrates and nitrates of related saccharides is surveyed. The non-uniformity of cellulose nitrate structure may be treated as consisted of three hierarchy levels, i.e. a different elementary unit composition, a distribution of elementary units along the chain, and their bulk distribution. The possibilities of NMR and FT-IR spectroscopy in studying these structural levels are discussed. The simple technique of estimation of the molecular structure non-uniformity of cellulose nitrates is developed. The non-uniformity of cellulose nitrates is shown to depend essentially on nonhomogeneity of cellulose nitration process. The way to take into account a diffusion of nitrating agent in nonhomogeneous nitration kinetics is proposed. The non-uniformity analysis seems to be suitable, in general, for other polysaccharide derivatives.

Bibliography — 121 references.

Received 16th March 1995