

АРАСЛАНКИН С. В., ПЕТРОВ П. С., КОСТРЮКОВ С. Г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ
В ГИДРОКСИЭТИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ**

МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯМР ^{13}C СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация. Методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии была определена степень замещения для метильных и гидроксиэтильных заместителей в гидроксиэтилметилцеллюлозе (ГЭМЦ). Были исследованы шесть коммерческих образцов ГЭМЦ, отличающихся между собой вязкостью водных растворов. Данные по степени замещения получены путем интегрирования различных спектральных диапазонов в спектре ЯМР ^{13}C с учетом интенсивностей сигналов различных типов углеродных атомов. Предложенная нами методика оценки степени замещения является удобной и экспрессной. Результаты экспериментов хорошо согласуются с данными по степени замещения, заявленными производителями исследованных образцов ГЭМЦ.

Ключевые слова: гидроксиэтилметилцеллюлоза, твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия, степень замещения, интегральная интенсивность.

ARASLANKIN S. V., PETROV P. S., KOSTRYUKOV S. G.

**DETERMINING OF DEGREE OF SUBSTITUTION IN HYDROXYETHYL METHYL
CELLULOSE BY SOLID-STATE ^{13}C NMR SPECTROSCOPY**

Abstract. The degree of substitution for methyl and hydroxyethyl substituents in hydroxyethyl methyl cellulose (GEMTS) was determined by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. GEMTS six commercial samples of differing viscosity aqueous solutions were studied. The data on the degree of substitution were obtained by integrating various spectral ranges in ^{13}C NMR spectrum considering the intensities of signals of different types of carbon atoms. The proposed method of measuring the degree of substitution is convenient and rapid. The experimental results agree well with the data on the degree of substitution stated by the manufacturer of the GEMTS samples studied.

Keywords: hydroxyethyl methyl cellulose, solid-state ^{13}C NMR spectroscopy, degree of substitution, integrated intensity.

В настоящее время эфиры целлюлозы широко применяются в различных отраслях промышленности в качестве пластических масс, пленок, эмульгаторов, загустителей, водоудерживающих агентов и т.д. Наиболее значимой сферой применения эфиров целлюлозы является производство строительных материалов, в частности, сухих

строительных смесей. Данное применение обусловлено способностью эфиров целлюлозы увеличивать водоудерживающую способность строительных растворов, уменьшая при этом их расслаиваемость и увеличивая трещиностойкость. Способность эфиров целлюлозы обеспечивать заданный уровень водоудерживающей способности оценивается их вязкостью в водном растворе.

В качестве коммерческих эфиров целлюлозы используют водорастворимые эфиры целлюлозы со степенью этерификации $\gamma = 140\text{--}200$. Данные вещества являются производными целлюлозы, имеющими общую формулу $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OR})_x]_n$, где n – степень полимеризации; x – количество протонов в составе гидроксильных групп, замещенных в одном пиранозном цикле (степень замещения).

Наиболее распространенным коммерческим эфиром целлюлозы является гидроксиэтилметилцеллюлоза (ГЭМЦ), которую получают по следующей схеме, отраженной на рисунке 1 [1]:

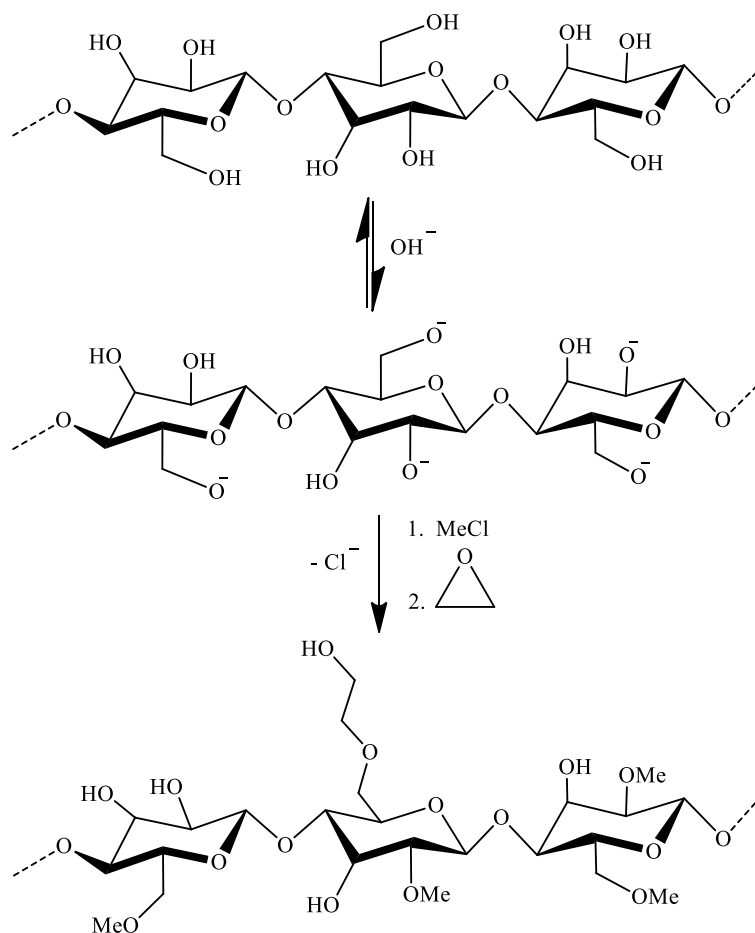


Рис.1. Схема получения гидроксиэтилметилцеллюлозы.

Следует учитывать, что при получении коммерческой ГЭМЦ замещение на алкильные и гидроксисалкильные группы может осуществляться в разных положениях и с разной степенью, образуя при этом эфиры, отличающиеся между собой вязкостью водных растворов.

Таким образом, расположение алкильных и гидроксисалкильных заместителей, а также степень замещения эфира целлюлозы будет оказывать значительный вклад в формирование вязкости водного раствора и, как следствие, водоудерживающей способности. В связи с этим одной из основных задач в химии эфиров целлюлозы является разработка методов, позволяющих определить степень замещения и положения заместителей в пиранозном цикле молекулы ГЭМЦ. Степень замещения в эфирах целлюлозы определяют, как правило, химическим методом с помощью метода ГЖХ по количеству продуктов расщепления эфира целлюлозы, например, с помощью иодистоводородной кислоты [2].

В данной работе мы сообщаем о методе определения степени замещения с помощью твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии. С целью верификации и апробации, предлагаемого нами метода, было проанализировано шесть коммерческих образцов ГЭМЦ. Результаты данного исследования рассматриваются и обсуждаются в данной статье.

ЯМР спектроскопия является мощным и информативным методом анализа органических, в частности, высокомолекулярных соединений. Наиболее удобным для анализа производных целлюлозы, с точки зрения постановки эксперимента, является твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия. Попытки получить спектры в дейтерированной воде сопряжены со значительными трудностями, так как водные растворы ГЭМЦ являются высоковязкими гелями, представляющими собой клеевую массу, которую невозможно поместить в стандартную ампулу для ЯМР спектроскопии. С данной точки зрения твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия значительно проще в исполнении.

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в роторах из диоксида циркония. Для оптимизации процесса регистрации спектра были подобраны времена релаксации ядер углерода. Длительность 90 импульса составляла 2,93 мкс, задержка релаксации 10 с, общее количество сканов 256.

Спектры обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01.

Как показывает анализ литературных данных, данный метод позволяет получить информацию о положении заместителей в элементарном звене целлюлозы на примере метилцеллюлозы [3]. На рисунке 2 схематично представлен спектр молекулы целлюлозы.

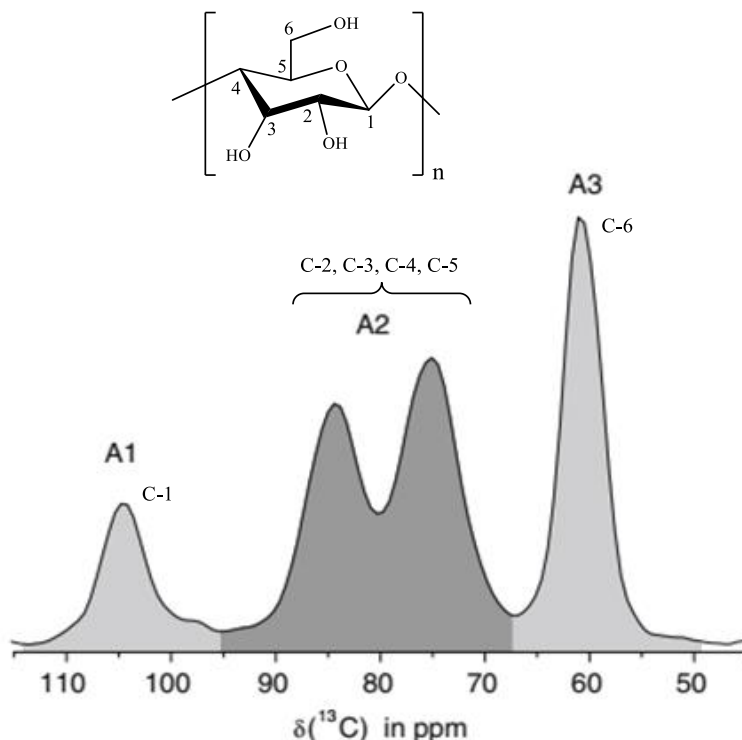


Рис. 2. ЯМР ^{13}C спектр целлюлозы (в твердом теле) [3].

Спектральная область в спектре целлюлозы A1 содержит резонансные сигналы от атомов ацетального углерода C-1 и, как правило, наименее информативна. Область A2 включает сигналы атомов углерода C-2, C-3, C-4, C-5 пиранозного цикла, а область A3 содержит сигнал атома C-6. Таким образом, при одинаковом отклике соотношение интенсивностей спектральных диапазонов A1 : A2 : A3 будет равно 1 : 4 : 1.

Исследуемые образцы коммерческих эфиров целлюлозы представлены в таблице 1. Все образцы представляли собой порошкообразные вещества белого и слегка кремового цвета.

Таблица 1

Характеристика коммерческих образцов гидроксиэтилметилцеллюлозы

№	Вязкость по Брукфильду (2% водный раствор, 20 °C), мПа·с	Степень модификации
1	42000–60000	средняя
2	56000–65000	низкая
3	42000–47000	низкая
4	35000–45000	низкая
5	56000–71000	средняя
6	38000–47000	высокая

Ниже мы приводим подробное описание процедуры определения общего числа заместителей, числа гидроксипропановых и метильных радикалов по отдельности, которое можно получить интегрированием сигналов различных спектральных диапазонов с учетом коэффициентов интенсивности для каждого типа углеродных атомов. За единицу нами была принята интегральная интенсивность сигнала ацетального углерода C-1. Из твердотельного спектра ЯМР ^{13}C микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) были определены коэффициенты интенсивности сигналов углеродных атомов C-2, C-3, C-4 и C-6. Коэффициент интенсивности метиленовой группы в гидроксипропановом фрагменте был принят равным коэффициенту атома C-6. Коэффициент интенсивности атома углерода для метильного радикала был вычислен из твердотельного спектра ЯМР ^{13}C метилглюкопиранозиды. В таблице 2 приведены значения коэффициентов интенсивностей (α).

Таблица 2

Коэффициенты интенсивностей для атомов углерода ГЭМЦ

Тип атома C	C-1	C-2, C-3, C-4, C-5	C-6 и CH ₂	CH ₃
α	1	1,05	1,1	1,12

Как и в случае целлюлозы, спектры эфиров целлюлозы также имеют вид близкий к приведенному на рисунке 2. На рисунке 4 представлены твердотельные спектры ЯМР ^{13}C образцов ГЭМЦ наложенные друг на друга.

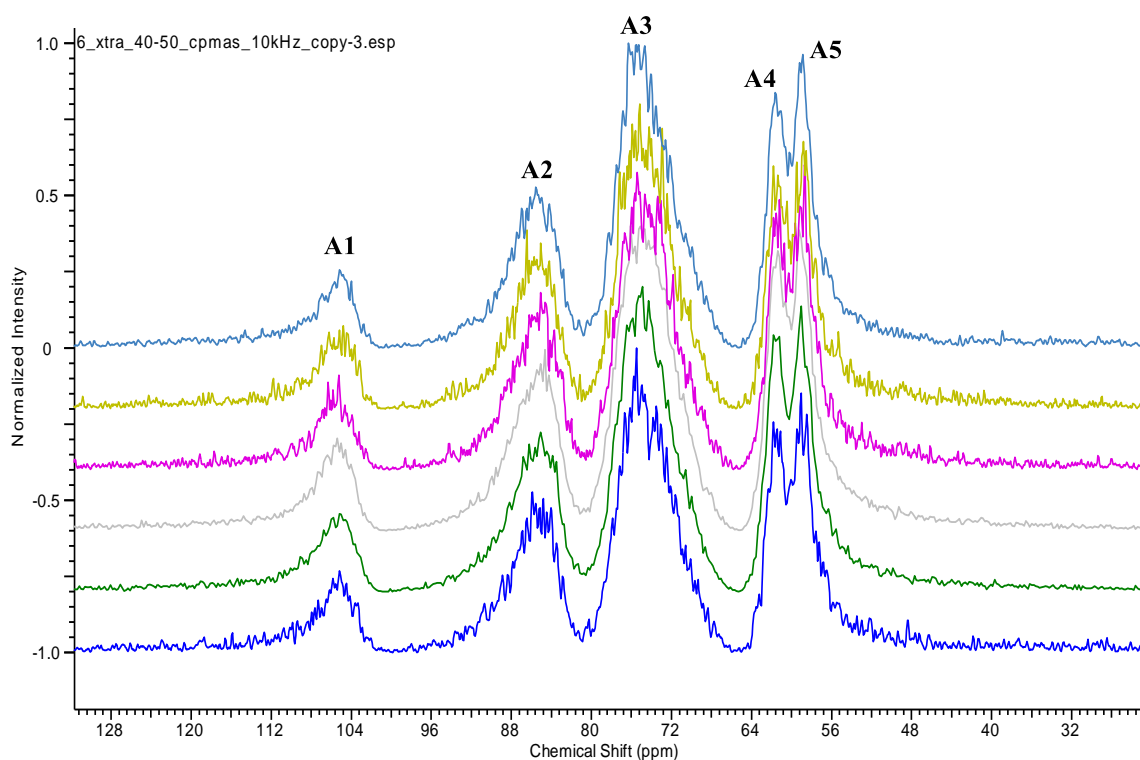


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектры образцов ГЭМЦ.

В отличие от работы [3] мы разделяем спектр на пять спектральных областей: A1, A2, A3, A4 и A5.

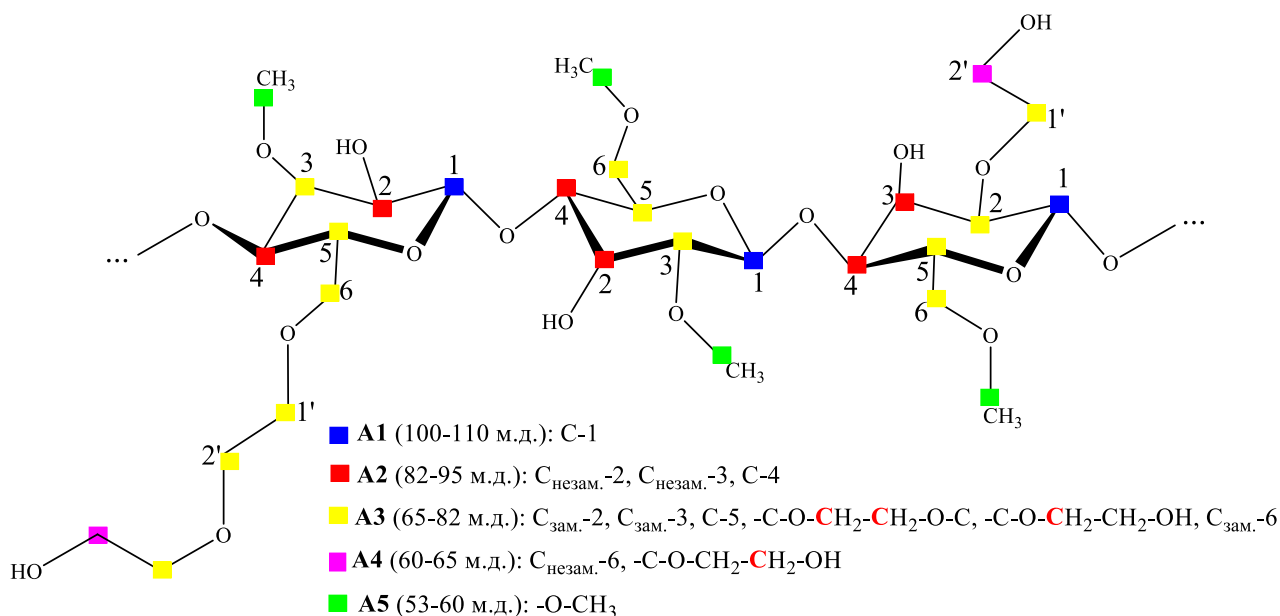


Рис. 4. Спектральные области.

Отнесение сигналов атомов углерода произведено с учетом данных работы [4]. Таким образом, область A1 содержит резонансные сигналы от ацетальных атомов углерода C-1, область A2 включает сигналы от атома C-4 и незамещенных атомов C-2 и C-3, область A3 – сигналы замещенных атомов C-2, C-3, C-6 и атом C-5, а также метиленовые углероды без гидроксогрупп, область A4 – сигналы углерода фрагмента CH₂OH, область A5 – сигналы метоксильных групп. Таким образом, если сравнивать интенсивности данных спектральных областей, то можно сделать выводы о степени замещения x и распределения заместителей.

Если принять интенсивность области A1 равной единице, то интенсивность области A5 с учетом коэффициента интенсивности будет равна общему количеству метоксильных фрагментов:

$x(\text{CH}_3) = A5/\alpha(\text{CH}_3)$, где $x(\text{CH}_3)$ – степень замещения метильными радикалами пиранозного кольца, $\alpha(\text{CH}_3)$ – коэффициент интенсивности метильного радикала.

Общая степень замещения равна разности четырех атомов C-2, C-3, C-4, C-6 за вычетом незамещенных атомов C-2, C-3, C-4:

$$x(\text{общая}) = 4 - A2$$

Тогда степень замещения гидроксипропиловыми фрагментами должна быть равна:

$x(\text{НОСН}_2\text{СН}_2) = x(\text{общая}) - x(\text{СН}_3)$, но этот подход не учитывает возможности присутствия фрагмента НОСН₂СН₂ОСН₂СН₂О.

Степень замещения пиранозного кольца фрагментом $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ вычисляем следующим образом. Из интенсивности спектральной области A4 можно получить степень замещения гидроксиэтильного фрагмента. Так как гидроксил при C-6 обладает наибольшей реакционной способностью [4], считаем, что ГЭМЦ не содержит незамещенных атомов C-6. Тогда интенсивность области A4 равна количеству групп CH_2OH гидроксиэтильного фрагмента:

$$x(\text{CH}_2\text{OH}) = 0,5A4/\alpha(\text{CH}_2\text{OH})$$

Тогда мы можем рассчитать количество фрагментов $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ и $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Количество фрагментов $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ будет в 2 раза больше значения $x/(\text{CH}_2\text{OH})$, а количество атомов углерода в фрагменте $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ вычисляется как разность:

$$x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}) = (A3 - A4/\alpha(\text{CH}_2\text{OH}) - A2)$$

Величина $0,5x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ отвечает степени замещения пиранозного кольца группой $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

Степень замещения группой $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ вычисляется как разность:

$$x(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}) = 2x(\text{CH}_2\text{OH}) - 0,5x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}).$$

Полученные значения степеней замещения нормализовались к общей степени замещения умножая на соответствующий коэффициент равный $x(\text{общая})/3$.

В таблице 3 представлены интегральные интенсивности спектральных диапазонов A1-A5 для эфиров ГЭМЦ.

Таблица 3

Интегральные интенсивности спектральных диапазонов A1-A5

№	A1	A2	A3	A4	A5
1	1	2,62	5,29	1,61	2,36
2	1	2,46	4,8	1,55	2,07
3	1	2,5	4,76	1,61	2,12
4	1	2,36	4,82	1,69	2,03
5	1	2,44	4,93	1,59	2,25
6	1	2,41	4,76	1,32	2,01

В таблице 4 представлены результаты вычислений степени замещения пиранозного кольца с нормализацией к общей степени замещения и общая степень замещения (x^*), заявленная производителями ГЭМЦ.

Степень замещения в образцах ГЭМЦ

№	$x(\text{общая})$	x^*	$x(\text{CH}_3)$	$x(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})$	$x(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$
1	1,50	1,2–1,6	0,85	0,3	0,35
2	1,64	1,4–1,7	0,84	0,39	0,41
3	1,72	1,7–2,0	0,82	0,46	0,44
4	1,75	1,7–2,0	0,85	0,45	0,45
5	1,68	1,5–1,8	0,9	0,37	0,41
6	1,66	1,5–1,8	0,86	0,39	0,41

Из полученных результатов видно, что твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия может быть использована для определения значений степени замещения в гидроксиэтилметилцеллюлозе, что позволяет не проводить сложный химический анализ с использованием ГЖХ. Метод ЯМР требует небольших количеств образца (порядка несколько сотен миллиграммов) и не требует его специальной подготовки. Время одного анализа составляет примерно 1 ч. В то время как процедура химического расщепления и хроматографии требует 4–5 ч. Таким образом, твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия является хорошим альтернативным методом анализа гидроксиэтилметилцеллюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rinaudo M., Auzely R., Mazeau K. Polysaccharides / Encyclopedia of Polymer Science and Technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471440264/topics>.
2. Hodges K., Kester W., Wiederrich D., Grover J. Determination of alkoxy substitution in cellulose ethers by Zeisel gas chromatography // Anal. Chem. – 1979. – Vol. 51, № 13. – P. 2172–2176.
3. Karrasch A., Jäger C., Saake B., Potthast A., Rosenau T. Solid-state NMR studies of methyl celluloses. Part 2: Determination of degree of substitution and O-6 vs. O-2/O-3 substituent distribution in commercial methyl cellulose samples // Cellulose. – 2009. – № 16. – P. 1159–1166.
4. Hiortberg T., Zadorecki P. Characterization of cellulose ethers by ^{13}C NMR. Part 1. Studies of high molecular weight polymers in solution and in the solid state // Makromol. Chem. – 1986. – № 181. – P. 899–911.