

УДК 661.728.892:537.635

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-54-67

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

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Саранск, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C СПЕКТРОСКОПИИ

Методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии определены степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). Установлено распределение заместителей по положениям C-2, C-3 и C-6 глюкопиранозного звена. Параметры замещения получены с использованием значений интегральных интенсивностей различных спектральных диапазонов в твердотельных спектрах ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы и микрокристаллической целлюлозы, учитывая вклад в интенсивность различных типов атомов углерода. Достоверность метода подтверждена путем сравнения результатов, полученных двумя различными методами.

Ключевые слова: гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ); микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ); степень замещения (DS); молекулярное замещение (MS); твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия; интегральная интенсивность

S.V. Araslankin, S.G. Kostryukov, P.S. Petrov

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

DETERMINATION OF SUBSTITUTION PARAMETERS OF HYDROXYPROPYL METHYLCELLULOSE BY ^{13}C NMR SPECTROSCOPY

The degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) were determined by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. Arrangement of substituents on the C-2, C-3 and C-6 positions of glucopyranose unit was established. The substitution parameters were obtained using the values of the integrated intensity of different spectral regions in solid-state ^{13}C NMR spectra of hydroxypropyl methylcellulose and microcrystalline cellulose, taking into account the contribution to the intensity of different types of carbon atoms. The reliability of the method is confirmed by comparing the results obtained by two different methods.

Keywords: hydroxypropyl methylcellulose (HPMC); microcrystalline cellulose (MCC); degree of substitution (DS); molar substitution (MS); solid-state ^{13}C NMR spectroscopy; integrated intensity

Введение

Эфиры целлюлозы являются одними из наиболее распространенных химических добавок, используемых в различных отраслях промышленности [1]. Наиболее важным и широко используемым представителем данной группы химических веществ является гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ). Использование ГПМЦ в системах с водной дисперсной средой позволяет существенно повысить вязкость дисперсной системы. В свою очередь повышение вязкости определяет стабильность и одно-

родность получаемой консистенции. Данная способность обеспечивает эффективное использование ГПМЦ в качестве компонента строительных растворов, продуктов питания и косметических препаратов [2].

Способность ГПМЦ регулировать вязкость дисперсных систем обусловлена наличием в определенных положениях глюкопиранозного цикла метильных и гидроксипропильных радикалов [3]. Структурные фрагменты молекул ГПМЦ и целлюлозы показаны на рисунке 1.

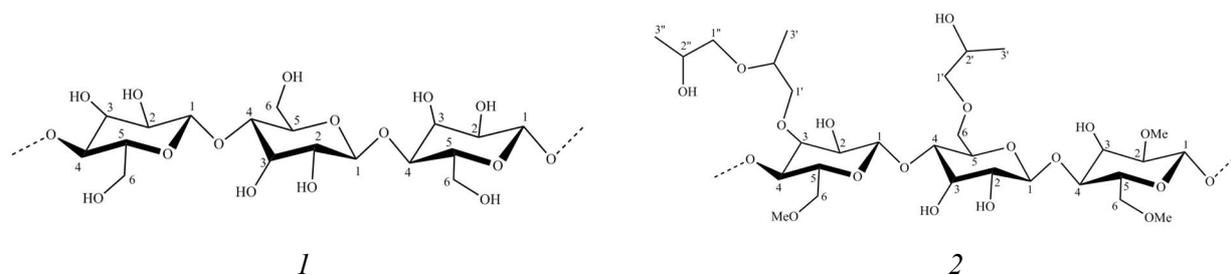


Рис. 1. Фрагменты молекул целлюлозы (1) и гидроксипропилметилцеллюлозы (2)

Этерификация целлюлозы оксидом пропилена и метилхлоридом в щелочной среде может привести к получению ГПМЦ с различными параметрами замещения. Учитывая, что степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS) являются определяющими параметрами, характеризующими эффективность использования ГПМЦ, их определение является одной из приоритетных задач в химии эфиров целлюлозы [4]. Следует сказать, что термин «DS» представляет собой количество метокси-групп, имеющих в одном глюкопиранозном звене, а термин «MS» представляет количество молей гидроксипропокси-группы на моль глюкопиранозы. Термин «общая DS» означает общее количество замещенных гид-

роксильных групп на одну гликозидную единицу.

В настоящее время существуют различные методы определения параметров замещения. Однако они имеют ряд недостатков, главным из которых является необходимость проведения химического расщепления эфира целлюлозы. Например, для определения молекулярного замещения используется метод, согласно которому образец эфира целлюлозы расщепляют с помощью йодоводородной кислоты и анализируют образовавшиеся алкилиодиды методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [5]. Кроме того, в литературе предложен способ определения алкоксильных групп в метил – и гидроксипропилцеллюлозе с помощью высокоэффективной жидкостной хрома-

тографии [6]. Однако хроматографические методы требуют использования веществ-стандартов, которые в некоторых случаях оказываются труднодоступными. В последние годы для исследования строения эфиров целлюлозы стали широко применять методы ЯМР – спектроскопии [7, 8]. В работе [9] методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии были получены данные о степени замещения и распределении заместителей в метилцеллюлозе. В ряде работ для определения параметров замещения использовали ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопию продуктов гидролиза по гликозидным связям эфиров целлюлозы: в работе [10] использовался ферментативный гидролиз ГПМЦ, а в работе [6] – кислотный гидролиз. В работе [11] нами была предложена методика определения параметров замещения эфиров целлюлозы на основе результатов твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии. Однако в данной работе оценка точности определения параметров проводилась на основании данных, указанных производителем. В настоящей работе мы приводим уточненные данные, основанные на сравнении твердотельного спектра ГПМЦ со спектром микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), что позволяет минимизировать погрешность, обусловленную различием в коэффициентах интенсивности различных типов атомов углерода. Достоверность полученных результатов подтверждается альтернативным методом, основанным на анализе продуктов кислотного гидролиза ГПМЦ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использована гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) торговой марки Headcel 75HD400

(Shandong Head Co., Ltd) [12] и микрокристаллическая целлюлоза фармацевтического качества МКЦ-101 (MingTai Chemical Co., Ltd) [13].

Кислотный гидролиз

гидроксипропилметилцеллюлозы

Гидролиз ГПМЦ проводили в микроволновом реакторе Monowave 300 (AntonPaar) при действии 3 М серной кислоты по следующей схеме: 0,500 г эфира целлюлозы и 15 мл 3 М серной кислоты нагревали в микроволновом реакторе при температуре 70°C в течение 3 ч. Далее реакционную смесь нейтрализовали карбонатом бария. Полученный раствор отфильтровывали, фильтрат упаривали и анализировали.

ЯМР ^{13}C спектроскопия

Регистрация твердотельных спектров ЯМР ^{13}C выполнена на спектрометре JEOL JNM-ESX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TPPM). При регистрации спектров ^{13}C MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для уг-

ла 90° составила 6 мс, а для 180° – 12 мс, общее количество сканов – 256.

Спектры ЯМР ¹³C гидролизата ГПМЦ регистрировали для раствора в D₂O/H₂O (20 мг вещества в 0,7 мл D₂O/H₂O = 90/10) на частоте 100,5 МГц с использованием стандартной импульсной последовательности с увеличением времени релаксации (T₁) до 5 с без использования эффекта NOE. В качестве реперных сигналов использовали сигналы натриевой соли 4,4-диметил-4-силапентан-1-сульфоновой кислоты.

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

Результаты ЯМР-спектроскопии

Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) проводилось на основании анализа интегральных интенсивностей соответствующих диапазонов твердотельных спектров ЯМР ¹³C, а также путем сравнения полученных спектров с твердотельным спектром микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Отнесение сигналов в твердотельных спектрах проводилось на основании литературных данных. В таблице 1 приведены литературные данные по химическим сдвигам в спектрах ЯМР ¹³C МКЦ и ГПМЦ.

Таблица 1

Химические сдвиги ¹³C МКЦ и ГПМЦ

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

* данные приведены для твердотельного спектра

** данные приведены для спектра в D₂O

Следует отметить, что получение образцов в жидком виде сопряжено с рядом трудностей,

обусловленных высокой вязкостью раствора ГПМЦ в D₂O. В данном случае регистрация

спектров приводит к значительному увеличению времени спин-решеточной релаксации и уменьшению резонансного сигнала. Учитывая вышеизложенное, был использован анализ

твердотельного спектра ЯМР ^{13}C . На рис. 2 и 3 представлены твердотельные спектры МКЦ и ГПМЦ соответственно.

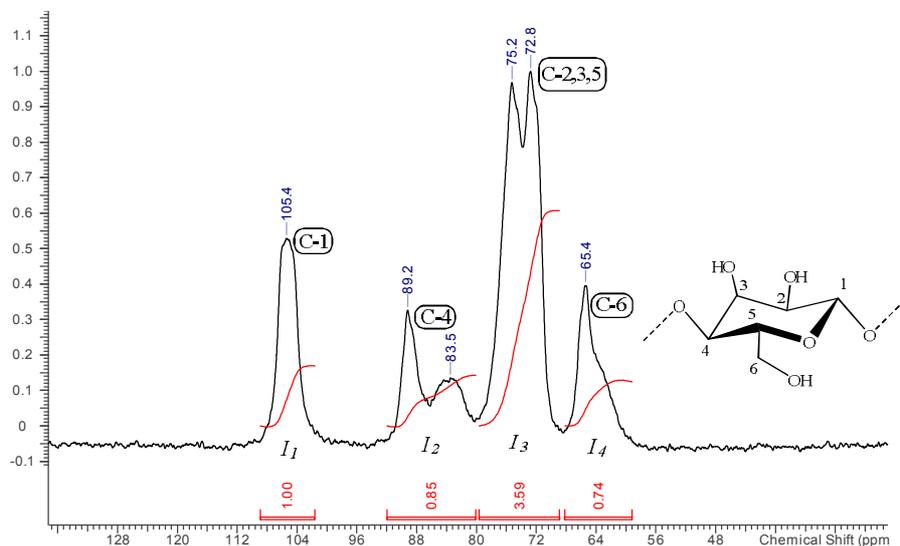


Рис. 2. Твердотельный спектр ЯМР ^{13}C микрокристаллической целлюлозы

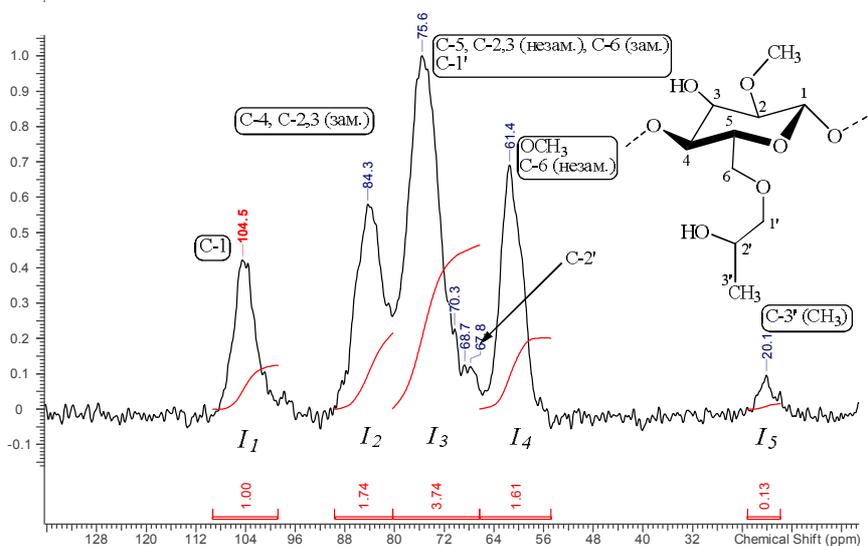


Рис. 3. Твердотельный спектр ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы

В спектре МКЦ прослеживаются четыре спектральные области, в спектре ГПМЦ – пять спектральных областей. Анализ полученных спектров и последующая обработка результатов измерений являются достаточными условиями для вычисления параметров замещения эфира целлюлозы.

В спектрах, приведенных на рис. 2 и 3, спектральная область I_1 содержит сигналы только ацетальных атомов углерода C-1, интенсивность которых была принята равной 1. При интегрировании сигналов различных типов атомов углерода были определены соответствующие им коэффициенты интенсивно-

сти относительно сигнала атома С-1. В таблице 2 приведены рассчитанные значения коэффициентов интенсивности всех атомов угле-

рода в глюкопиранозном звене молекулы МКЦ.

Таблица 2

Коэффициенты интенсивности атомов углерода в микрокристаллической целлюлозе

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

* принятое авторами значение интенсивности

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, различные типы атомов углерода дают отличное друг от друга значение интенсивности. Использование коэффициента интенсивности для исследования структуры ГПМЦ имеет ограниченное применение, поскольку фактическое значение интенсивности замещенных атомов углерода в пиранозном звене может быть иным. Наши вычисления степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) в большинстве случаев основаны на математической разнице между интенсивностью определенной области спектра ГПМЦ и интенсивностью соответствующей области спектра МКЦ. Данный подход позволяет минимизировать погрешность, обусловленную отличием между интенсивностью сигналов различных типов атомов углерода.

Определение DS и MS по результатам твердотельной ЯМР-спектроскопии ГПМЦ

На твердотельном спектре ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ), представленном на рис. 3, прослеживаются 5 спектральных областей, соответствующих сигналам атомов углерода различного типа. Спек-

тральная область I_3 в спектре ГПМЦ помимо атомов углерода глюкопиранозного цикла (С-2,3,5) содержит атомы углерода гидроксипропильных групп. В данном случае молекулярное замещение гидроксипропильными группами, $MS_{ГПМЦ}^{ГП}$, вычисляется согласно выражению (1):

$$MS_{ГПМЦ}^{ГП} = I_3^{ГПМЦ} + I_5^{ГПМЦ} - I_3^{МКЦ}, \quad (1)$$

где $I_3^{ГПМЦ}$ – относительная интенсивность 3-й области в спектре ГПМЦ; $I_5^{ГПМЦ}$ – относительная интенсивность 5-й области в спектре ГПМЦ; $I_3^{МКЦ}$ – относительная интенсивность 3-й области в спектре МКЦ.

Так как 5-я область в спектре ГПМЦ соответствует сигналам метильных радикалов гидроксипропильных групп, общая степень замещения гидроксипропильными фрагментами, $DS_{ГПМЦ}^{ГП}$, численно равна относительной интенсивности 5-й спектральной области:

$$DS_{ГПМЦ}^{ГП} = I_5^{ГПМЦ}. \quad (2)$$

Общая степень замещения метильными группами, $DS_{ГПМЦ}^M$, вычислялась как совокупная разность между интегральными интенсивностями областей в спектре ГПМЦ и МКЦ, без

учета 1-й спектральной области, за вычетом молекулярного замещения гидроксипропильными группами:

$$DS_{ГПМЦ}^M = \sum_{i=2}^{n=5} [I_i^{ГПМЦ} - I_i^{МКЦ}] - MS_{ГПМЦ}^{ГП}, \quad (3)$$

где i – порядковый номер спектральной области; n – общее количество областей в спектре ГПМЦ; $I_i^{ГПМЦ}$ – относительная интенсивность i -й области в спектре ГПМЦ; $I_i^{МКЦ}$ – относительная интенсивность i -й области в спектре МКЦ.

Оценка распределения заместителей по атомам С-2, С-3 и С-6 была основана на соответствии 2-й спектральной области замещенным атомам С-2, С-3 и С-4. Таким образом, степень замещения по атомам С-2 и С-3, $DS_{ГПМЦ}^{C-2,3}$, равна

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

где $I_2^{ГПМЦ}$ – относительная интенсивность 2-й области в спектре ГПМЦ; $I_2^{МКЦ}$ – относительная интенсивность 2-й области в спектре МКЦ.

Учитывая, что общая степень замещения равна сумме степеней замещения по атомам углерода, положения которых приняли участие в этерификации, степень замещения по атому С-6, $DS_{ГПМЦ}^{C-6}$, вычисляется согласно выражению (5):

$$DS_{ГПМЦ}^{C-6} = DS_{ГПМЦ}^{ГП} + DS_{ГПМЦ}^M - DS_{ГПМЦ}^{C-2,3}. \quad (5)$$

Распределение метильных и гидроксипропильных фрагментов по различным положениям глюкопиранозного звена в рамках рассматриваемого метода не определялось.

Определение DS и MS по результатам ЯМР ^{13}C спектроскопии продуктов гидролиза ГПМЦ

Спектр ЯМР ^{13}C продуктов кислотного гидролиза ГПМЦ представлен на рис. 4. В спектре гидролизата имеются три синглетных сигнала, соответствующих аномерным атомам углерода С-1: ~96 м.д. (двойной сигнал) – сигнал полуацетального С-1 β -D-глюкопиранозы; 92,23 м.д. – сигнал полуацетального С-1 α -D-глюкопиранозы при отсутствии замещения гидроксильной группы, связанной с атомом С-2; 89,5 м.д. – сигнал полуацетального С-1 при наличии замещенной гидроксильной группы, связанной с атомом С-2. Сигналы при ~71-71,5 м.д. и ~60-61 м.д. соответствуют замещенным и незамещенным атомам, связанным с атомом углерода С-6. Многочисленные сигналы в диапазоне 79–86 м.д. отвечают кольцевым атомам углерода (С-2 и С-3 α - и β -глюкопиранозы). Сигналы в области 68–78 м.д. отвечают метиновым и метиленовым атомам углерода гидроксипропильных групп.

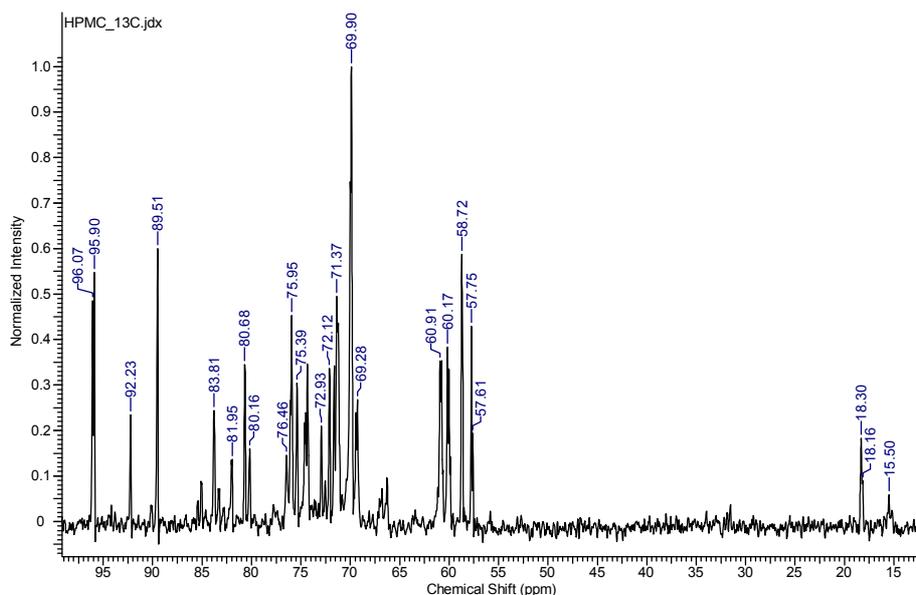


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C гидролизата ГПМЦ в $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

Степень замещения гидроксила в положении C-2, $DS_{\text{ГПМЦ}}^{C-2}$, равна отношению интегральной интенсивности сигнала при 89–90 м.д. к сумме интегральных интенсивностей сигналов при 89–90 м.д. и 92,23 м.д. соответственно:

$$DS_{\text{ГПМЦ}}^{C-2} = \frac{I_{89-90}}{I_{89-90} + I_{92.23}}, \quad (6)$$

где I_{89-90} – интегральная интенсивность сигнала при 89–90 м.д.; $I_{92.23}$ – интегральная интенсивность сигнала при 92,23 м.д.

На рис. 5 показан фрагмент спектра ЯМР ^{13}C гидролизата в диапазоне химического сдвига от 84 до 100 м.д.

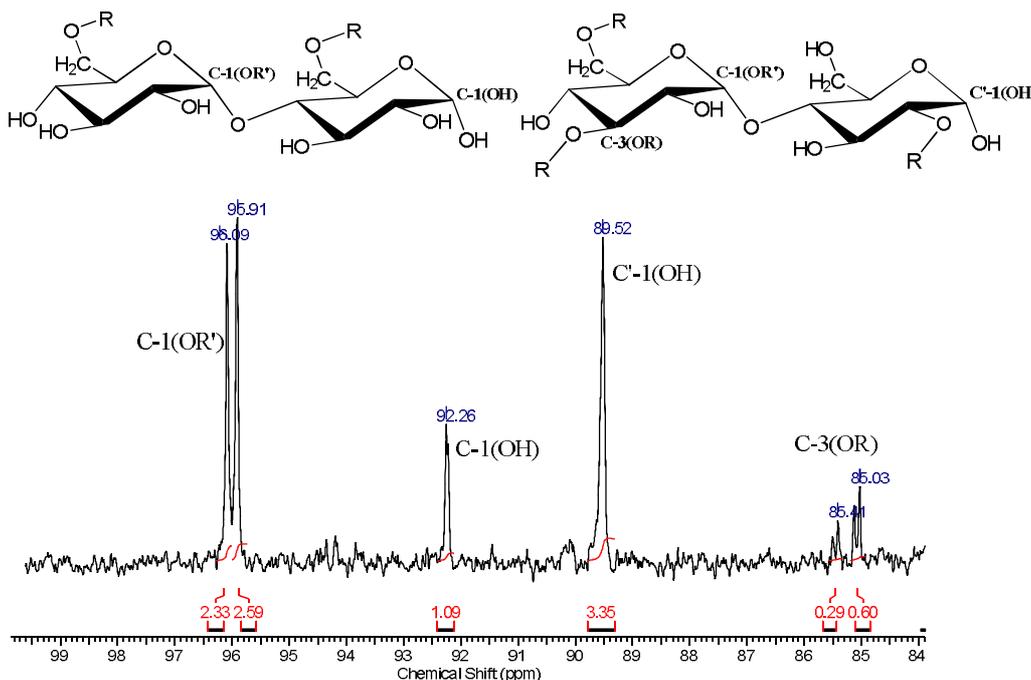


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C гидролизата в диапазоне химического сдвига от 84 до 100 м.д.

Степень замещения гидроксильной группы, связанной с атомом С-3, $DS_{ГПМЦ}^{C-3}$, вычисляется как отношение интегральной интенсивности сигнала при ~85 м.д. к интегральной интенсивности сигнала при ~96 м.д.:

$$DS_{ГПМЦ}^{C-3} = \frac{I_{\square 85}}{I_{\square 96}}, \quad (7)$$

где $I_{\square 85}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~85 м.д.; $I_{\square 96}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~96 м.д.

На рис. 6 представлена спектральная область, включающая сигналы атомов углерода

С-6. Степень замещения гидроксильной группы, связанной с атомом С-6, $DS_{ГПМЦ}^{C-6}$, вычисляется согласно выражению (7):

$$DS_{ГПМЦ}^{C-6} = \frac{I_{\square 70-69}}{I_{\square 70-69} + I_{60-61}}, \quad (8)$$

где $I_{\square 70-69}$ – интенсивность сигнала С-6 (OR) при наличии замещенного гидроксила; I_{60-61} – интенсивность сигналов С-6 (OH) с незамещенным гидроксилом.

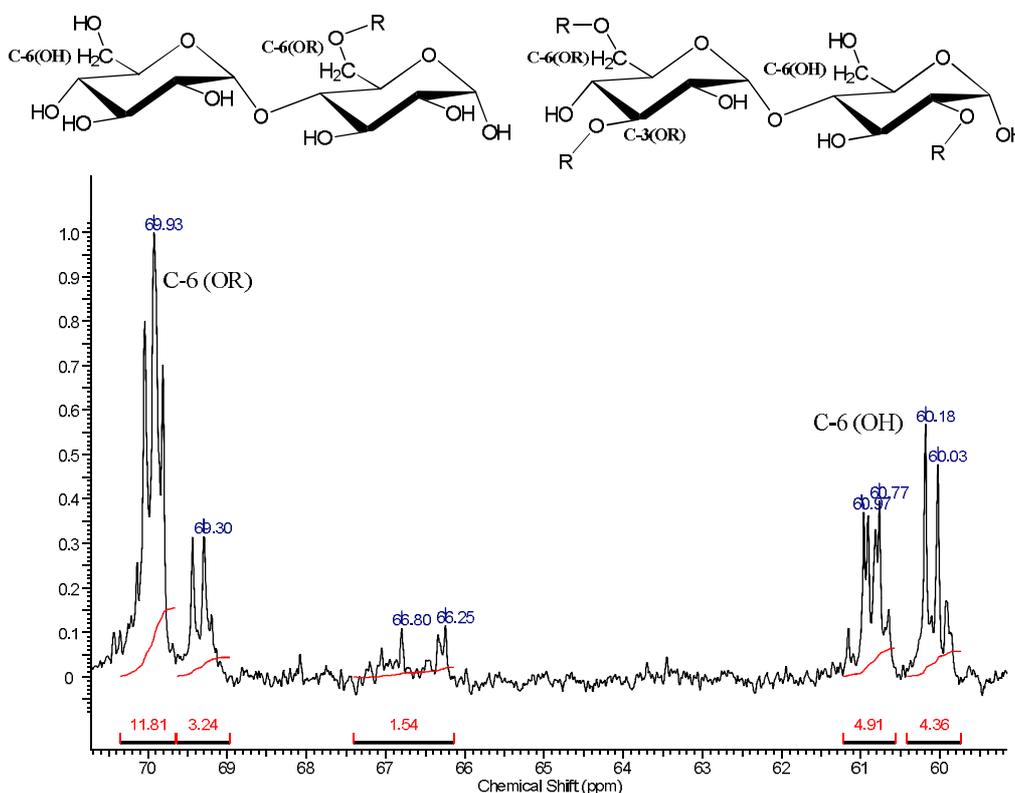


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{13}C в диапазоне химического сдвига от 60 до 71 м.д.

Общая степень замещения, $DS_{ГПМЦ}^{\text{общ}}$, вычисляется как сумма степеней замещения гидроксильных групп, связанных с атомом С-2, С-3 и С-6 соответственно:

$$DS_{ГПМЦ}^{\text{общ}} = DS_{ГПМЦ}^{C-2} + DS_{ГПМЦ}^{C-3} + DS_{ГПМЦ}^{C-6}. \quad (9)$$

В данном случае общая степень замещения характеризует количество гидроксильных групп, замещенных на метоксильные и гидроксипропоксильные радикалы. Полученные значения $DS_{ГПМЦ}^{C-2}$, $DS_{ГПМЦ}^{C-3}$ и $DS_{ГПМЦ}^{C-6}$ указывают на то, что в положениях 2 и 6 гидроксиль-

ные группы значительно больше замещены по сравнению с гидроксильной группой в положении 3.

Для определения степени замещения метильными группами, $DS_{ГПМЦ}^M$, необходимо по-

лучить значение степени замещения гидроксипропильными группами.

На рис. 7 представлена спектральная область, отвечающая сигналам метильных радикалов гидроксипропильных групп.

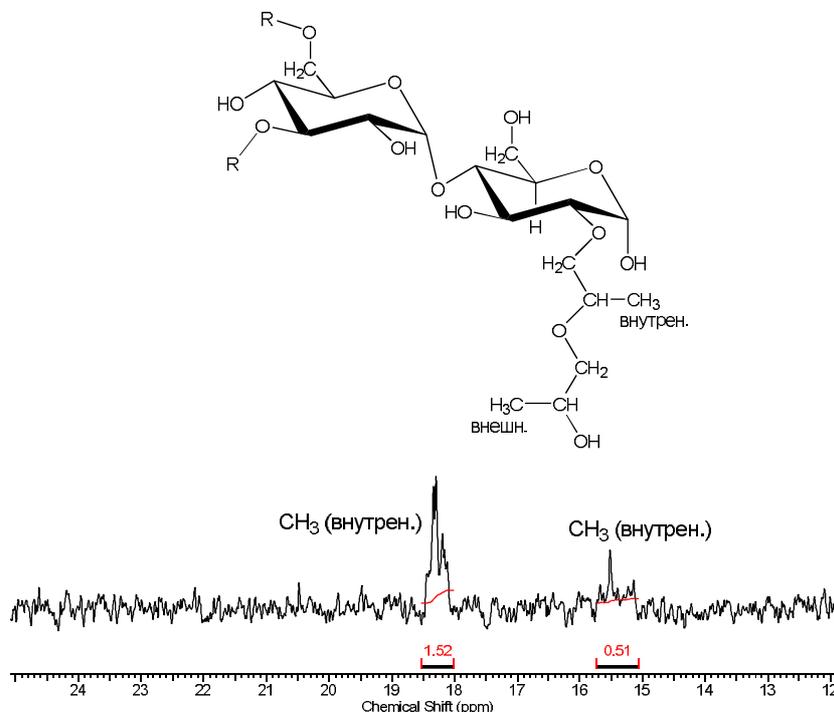


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{13}C в диапазоне химического сдвига от 12 до 24 м.д.

Общая степень замещения гидроксипропильными группами, $DS_{ГПМЦ}^{ГП}$, вычисляется как отношение суммы интегральных интенсивностей сигналов, обусловленных метильными радикалами гидроксипропильных групп, к сумме интегральных интенсивностей сигналов атома углерода глюкопиранозного звена:

$$DS_{ГПМЦ}^{ГП} = \frac{I_{\square 18} + I_{\square 15}}{I_{\square 70} + I_{60-61}}, \quad (10)$$

где $I_{\square 18}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~18 м.д.; $I_{\square 15}$ – интегральная интенсивность сигнала при ~15 м.д.; $I_{\square 70}$ – интегральная интенсивность сигнала C-6 (OR) при наличии замещенного гидроксила; I_{60-61} – инте-

гральная интенсивность сигналов C-6 (OH) с незамещенным гидроксилом.

Таким образом, степень замещения метильными радикалами, $DS_{ГПМЦ}^M$, равна:

$$DS_{ГПМЦ}^M = DS_{ГПМЦ}^{общ} - DS_{ГПМЦ}^{ГП}. \quad (11)$$

В свою очередь молекулярное замещение гидроксипропильными группами в ГПМЦ, $MS_{ГПМЦ}^{ГП}$, вычисляется из соотношения (12):

$$MS_{ГПМЦ}^{ГП} = \frac{I_{\square 15}}{I_{\square 15} + I_{\square 18}}, \quad (12)$$

где $I_{\square 15}$ – интегральная интенсивность сигнала от внутренних метильных групп при ~15 м.д.; $I_{\square 18}$ – интегральная сигнала от внешних метильных групп при ~18 м.д.

Результаты вычислений параметров замещения

Для вычисления степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) использованы следующие данные:

- результаты твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии ГПМЦ: интегральные интенсивности соответствующих диапазонов твердотельного спектра;

- результаты ЯМР ^{13}C спектроскопии гидролизата ГПМЦ в $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$: интегральные интенсивности соответствующих сигналов;
- данные производителя ГПМЦ: массовые доли метильных и гидроксипропильных заместителей.

Результаты произведенных вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты вычислений параметров замещения гидроксипропилметилцеллюлозы

Источник исходных данных для вычислений	$MS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{ГП}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{M}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{C-2,3}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{C-6}}$	$DS_{\text{ГПМЦ}}^{\text{общ}}$
Твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия ГПМЦ	0,28	0,13	1,48	0,89	0,59	1,76
ЯМР ^{13}C спектроскопия гидролизата ГПМЦ	0,25	0,12	1,53	0,93	0,62	1,68
Данные производителя ГПМЦ [10]	–	0,1-4,0	1,5-1,9	–	–	–

Из полученных результатов следует, что применение описанного метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии позволяет получить относительно достоверные данные по степени замещения и молекулярному замещению ГПМЦ. Ключевыми особенностями предложенного метода являются небольшой расход исследуемого вещества, относительно малая продолжительность проведения измерений и отсутствие необходимости в химическом расщеплении молекулы ГПМЦ.

Выводы

В настоящей работе показано приложение метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для определения степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). Установлена

достоверность результатов, полученных с использованием указанного метода. В ходе работы выявлены преимущества описанного метода, среди которых отсутствие необходимости в дополнительной подготовке исследуемого материала, простота реализации эксперимента и информативность полученных результатов. Кроме того, указанный метод отличает относительно короткое время проведения измерений: для регистрации спектра при использовании ЯМР – спектрометра JEOL JNM-ECX400 требовалось около 3 ч. Известно, что стандартная процедура гидролиза и газохроматографического анализа более продолжительна. Оценка погрешности метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии проводилась путем сравнения полученных результатов с данными спектра продуктов кислотного гидролиза

ГПМЦ. В результате данного сравнения установлена эффективность метода твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для определения параметров замещения простых эфиров целлюлозы. Полученные результаты и сформулированные выводы не претендуют на исчерпывающее изложение данного вопроса.

Библиографический список

1. *Кряжев В.Н., Широков В.А.* Состояние производства эфиров целлюлозы // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 7–12.
2. *Russell J.C.N.* Food regulations: an EC perspective // Food Hydrocolloids. 1995. Vol. 9. Iss. 4. P. 257–264.
3. *Balan A., Moise A., Grigoriu A.* A comparative rheological study of several colloidal systems based on cellulose derivatives // Cellulose Chemistry and Technology Cellulose. 2010. Vol. 44 (7–8). P. 231–238.
4. *Mischnick P., Momcilovic D.* Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. 2010. Vol. 64. P. 118–210.
5. *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.
6. *Sachse K., Metzner K., Welsch T.* Substitution in cellulose ethers part II. Determination of the distribution of alkoxy substituents on the glucose units using high-performance liquid chromatography // The Analyst. 1983. Vol. 108. Iss. 1286. P. 597–602.
7. *Ibbett R.N., Philp K., Price D.M.* ^{13}C NMR studies of the thermal behavior of aqueous of cellulose ethers // Polymer. 1992. Vol. 33. № 19. P. 4087–4094.
8. *Hiertberg 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.
9. *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.
10. *Brogly M., Fahs A., Bistac S.* Determination of the chemical structure of cellulose based biopolymers // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. № 11. P. 7188–7192.
11. *Кострюков С.Г., Арасланкин С.В., Петров П.С.* Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) простых эфиров целлюлозы методом твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 31–40.
12. <http://shandonghead.en.hisupplier.com>
13. <http://www.mingtai.com>
14. *Mori T., Chikayama E., Tsuboi Yu., Nobuhiro I., Noriko Sh., Yoshiyuki N., Shigeharu M., Jun K.* Exploring the conformational space of amorphous cellulose using NMR chemical shifts // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 90. № 3. P. 1197–1203.

References

1. *Kryazhev, V.N., Shirokov, V.A.* Condition of production of cellulose ethers, *Chemistry of plant raw material*, 2005, № 3, pp. 7–12.

2. Russell, J.C.N. Food regulations: an EC perspective, *Food Hydrocolloids*, 1995, Vol. 9, Iss. 4, pp. 257–264.
3. Balan, A., Moise, A., Grigoriu, A. A comparative rheological study of several colloidal systems based on cellulose derivatives, *Cellulose Chemistry and Technology Cellulose*, 2010, Vol. 44 (7–8), pp. 231–238.
4. Mischnick, P., Momcilovic, D. Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 2010, Vol. 64, pp. 118–210.
5. 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, pp. 2172–2176.
6. Sachse, K., Metzner, K., Welsch, T. Substitution in cellulose ethers part II. Determination of the distribution of alkoxy substituents on the glucose units using high-performance liquid chromatography, *The Analyst*, 1983, Vol. 108, Iss. 1286, pp. 597–602.
7. Ibbett, R.N., Philp, K., Price, D.M. ^{13}C NMR studies of the thermal behavior of aqueous cellulose ethers, *Polymer*, 1992, Vol. 33, № 19, pp. 4087–4094.
8. Hiertberg, 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, pp. 899–911.
9. 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, pp. 1159–1166.
10. Brogly, M., Fahs, A., Bistac, S. Determination of the chemical structure of cellulose based biopolymers, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, Vol. 11, № 11, pp. 7188–7192.
11. Kostriukov S.G., Araslankin S.V., Petrov P.S. Determination of degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) of cellulose ethers by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Химия Растительного Сырья*, 2017. № 4, pp. 31–40.
12. <http://shandonghead.en.hisupplier.com/>
13. <http://www.mingtai.com>
14. Mori, T., Chikayama, E., Tsuboi, Yu., Nobuhiro, I., Noriko, Sh., Yoshiyuki, N., Shigeharu M., Jun, K. Exploring the conformational space of amorphous cellulose using NMR chemical shifts, *Carbohydrate Polymers*, 2012, Vol. 90, № 3, pp. 1197–1203.

Об авторах

Арасланкин Сергей Валерьевич,
преподаватель кафедры физической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
araslankin@bk.ru

About the authors

Araslankin Sergey Valerievich,
Lecturer of Department of Physical Chemistry of National Research Ogarev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
araslankin@bk.ru

Кострюков Сергей Геннадьевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
kostryukov_sg@mail.ru

Kostryukov Sergey Gennadievich,
Ph. D. in Chemistry, Assoc. Prof. of Department of Organic Chemistry of National Research Ogarev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
kostryukov_sg@mail.ru

Петров Павел Сергеевич,
кандидат химических наук, заведующий лабораторией ядерного магнитного резонанса Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
petrovps83@gmail.com

Petrov Pavel Sergeevich,
Ph. D. in Chemistry, Head of Nuclear Magnetic Resonance Laboratory of National Research Ogarev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
petrovps83@gmail.com

Информация для цитирования:

Арасланкин С.В., Кострюков С.Г., Петров П.С. Определение параметров замещения гидроксипропилметилцеллюлозы методом ЯМР ^{13}C спектроскопии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 54–67. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-54-67.

Araslankin S.V., Kostryukov S.G., Petrov P.S. Opredeleniye parametrov zameshcheniya gidroksipropilmetiltsellyulozy metodom YAMR ^{13}C spektroskopii [Determination of substitution parameters of hydroxypropyl methylcellulose by ^{13}C NMR spectroscopy] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Series «Chemistry». 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 54–67 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-54-67.