

6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
  7. В. Э. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожина, Ю. Н. Вырский, Высокомолек. соед., 7, 1184, 1965.
  8. Л. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит. 1963.
  9. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
  10. M. Leng, These de Doctorant, Universite de Strasbourg, Mars, 1962.
- 

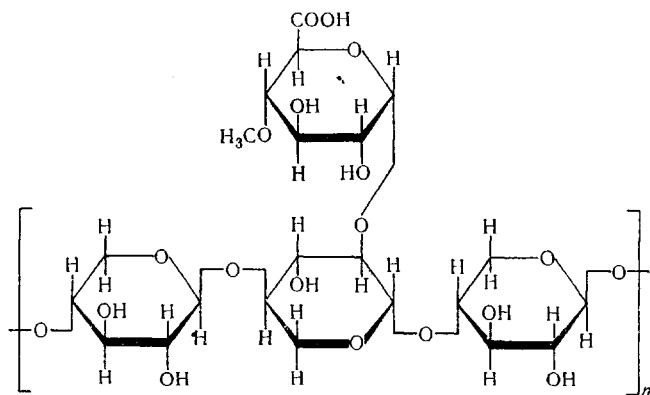
УДК 678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В КСИЛАНЕ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков*

Молекулярное движение — один из основных факторов, который определяет физические свойства полимеров [1], а также, по-видимому, оказывает влияние на их химические [2] свойства. В настоящее время установлено, что ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — один из наиболее перспективных методов, использующихся для изучения молекулярного движения в полимерах [1]. Метод ЯМР применяется главным образом для исследования молекулярного движения в твердых синтетических полимерах [1, 3, 4] и почти совершенно отсутствуют данные по исследованию молекулярного движения при низких температурах жесткоцепных и биологических полимеров. В литературе, в частности, нет данных по измерению времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  в области температур  $77 \div 300^\circ\text{K}$  в полисахарах и других биополимерах. Исследование жесткоцепных высокомолекулярных соединений представляет большой интерес для физики полимеров, так как они имеют высокие температуры стеклования и химического разложения. Изучение жесткоцепных полимеров также значительно расширяет представление о молекулярном движении и релаксационных явлениях в полимерах в целом.

Исследованный нами ксилан является одним из основных компонентов ткани растений и типичным жесткоцепным полимером. Его структурная формула имеет вид:



Ксилан выделен из древесины березы экстракцией раствором NaOH с последующим осаждением метиловым спиртом. Исследовано содержание золы и лигнина. Коэффициент полимеризации  $\sim 180$ . Для идентифика-

ции ксилана, кроме химических методов, применяли метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов ксилана в виде таблеток с КBr (рис. 1) снимали на приборе Н-800 фирмы Хильгер. ИК-спектр ксилана, изученный в работе, аналогичен описанному в литературе [5]. Отсутствие полосы  $1725 \text{ см}^{-1}$  для валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$  и наложение полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  антисимметричного валентного колебания соли указывает на низкое содержание уроновых кислот в макромолекулах ксилана.

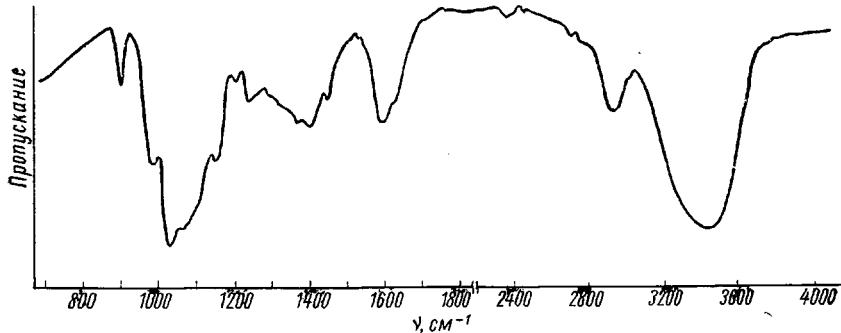


Рис. 1. ИК-спектр ксилана

Спектры ЯМР снимали в области температур от 80 до 300° К на спектрометре широких линий конструкции ЦЛА на частоте 16,3 МГц для протонов. Характерной особенностью спектрометра является применение автодина типа Робинзона [6] с калибратором чувствительности [7], сконструированного А. Ф. Вареником. Использование автодина Робинзона позволило проводить измерения в далеких от насыщения областях при низких значениях радиочастотного поля  $H_1$ , а также снимать кривые насыщения и определять времена спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Измерения абсолютных времен спин-решеточной релаксации  $T_1$  проводили методом насыщения [8]. Радиочастотное поле  $H_1$  калибровали по Редфильду [9], температуру регулировали при помощи криостата, аналогичного использованному Фушилло [10], но менее сложной конструкции. Ошибки при расчетах второго момента  $\Delta H_2^2$  составляли 1 : 1,5 гс<sup>2</sup>, а ширины линии ЯМР  $\pm 0,5$  гс. Образцы ксилана перед снятием спектров ЯМР сушили над  $\text{CaCl}_2$  и в вакууме ( $10^{-3}$  мм) в течение суток.

Зависимость второго момента  $\Delta H_2^2$  от температуры показана на рис. 2. Поулес [4] теоретически показал, что для объяснения наблюдаемой в эксперименте зависимости параметров ЯМР

( $\Delta H$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ) от температуры необходимо предположить существование спектра частот корреляции. Низкие значения энергии активации, получаемые из данных зависимости частоты корреляции от температуры, обусловлены по Поулесу [4], тем, что расчеты энергии активации проводятся в предположении одного времени корреляции. Для молекулярного движения в области  $120 \div 270$ ° К энергия активации, вычисленная по Уо [11] и Гутовскому [12], равна 1,8 ккал/моль. Низкое значение энергии активации, полученное для ксилана, по-видимому, подтверждает теоретические

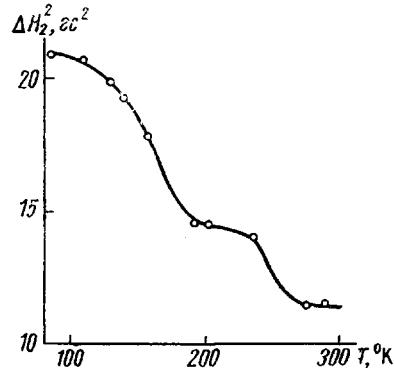


Рис. 2. Зависимость  $\Delta H_2^2$  ксилана от температуры

расчеты Поулеса [4]. Сложный характер изменения  $\Delta H_2^2$  указывает на существование двух процессов, приводящих к изменению форм линии ЯМР. Молекулярным механизмом, с которым обычно связывают увеличение ширины линии и второго момента  $\Delta H_2^2$  в области температур от 270

до 120° К, является движение группы OH и CH<sub>2</sub>OH [13]. Предполагается, что при этом разрушаются водородные связи, так как величина энергии активации процесса, вызывающего данный переход, соответствует значению энергии разрыва одной или нескольких водородных связей. Такой механизм, в частности, принят для интерпретации характера изменения диэлектрических потерь в полисахаридах при частотах в несколько килогерц и температурах ниже 270° К [14, 15]. Диэлектрические потери пропорциональны величине электрического дипольного момента группы CH<sub>2</sub>OH, и поэтому указанный механизм вполне обоснован для объяснения их природы. Форма сигнала поглощения ЯМР ксилана определяется протонами группы OH и пиранозного кольца, поэтому характер изменения  $\Delta H_2^2$  с температурой будет зависеть от молекулярного движения протонов обоих типов. Так как энергетические барьеры заторможенного вращения групп OH и молекулярного движения протонов пиранозного кольца различны, то можно ожидать появления двух переходов, связанных с движением протонов как пиранозного кольца, так и групп OH. Вычисленная величина второго момента  $\Delta H_{2T}^2 = \Delta H_{2B}^2 + \Delta H_{2M}^2 = 26 \text{ гс}^2$ . Внутримолекулярный второй момент ( $\Delta H_{2B}^2$ ) рассчитывали по формуле Ван-Флека для протонов [4]. Для расчета использовали следующие межатомные расстояния и валентные углы: C—C = 1,53; C—O = 1,50; C—H = 1,10; O—H = 0,97 Å;  $\angle \text{COH}$  107°;  $\angle \text{HCH}$  109°. Для конформации пиранозного кольца принята форма «креспа». Вычисленный второй момент  $\Delta H_{2B}^2 = 16,0 \text{ гс}^2$ .

Величина межмолекулярного второго момента  $\Delta H_{2M}^2$  оценена в 10  $\text{гс}^2$  [16]. Можно поэтому предположить, что молекулярное движение протонов с частотой корреляции  $v_c = 5 \cdot 10^4 \text{ Гц}$  при 77–130° К в значительной степени заторможено. Переход при 130° К следует отнести к молекулярному движению групп OH, так как барьер заторможенного вращения для групп OH ниже, чем для протонов пиранозного кольца.

Пиранозное кольцо может находиться в нескольких конформациях: «кресла», «лодки» и промежуточных скошенных формах (рис. 3), поэтому одним из возможных объяснений природы перехода при температуре около –25° С будет молекулярный механизм, обусловленный гибкостью пиранозного кольца. При этом даже не обязательно считать, что происходит полное изменение конформации (переход от «кресла» к «лодке» или от одной конформации «лодки» к другой), а достаточно лишь допустить возможность перехода к скошенным конформациям. Молекулярному движению, связанному с некооперативным изменением конформации пиранозных колец в макромолекуле ксилана, способствует заторможенное движение пиранозных колец около глюкозидной связи C—O—C, соединяющей соседние кольца, так как замена углерода на кислород в главной цепи полимера приводит к повышению гибкости полимерных цепей. В иссле-

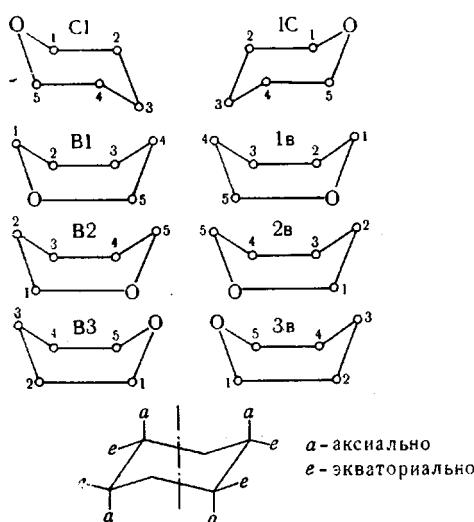


Рис. 3. Конформации пиранозного кольца (C1—конформация кресла; B1—B3 и 1B—конформация лодки)

778

дованием кислана имеются также боковые цепи, содержащие уроновые кислоты, которые вносят свой вклад в молекулярное движение и тоже могут быть связаны с переходом, проявляющимся при  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  от температуры в области  $80 \div 300^{\circ}\text{K}$  приведена на рис. 4. Минимум  $T_1$  около  $225^{\circ}\text{K}$ , по-видимому, следует отнести к молекулярному движению групп ОН. Температура  $225^{\circ}\text{K}$ , при которой наблюдается минимум  $T_1$ , коррелирует с температурой  $130^{\circ}\text{K}$ , при которой происходит уменьшение ширины линии и второго момента. Более высокотемпературное положение минимума  $T_1$  обусловлено тем, что частота корреляции для процесса спин-решеточной релаксации выше на несколько порядков частоты корреляции, соответствующей сужению ширины линии и уменьшению второго момента.

### Выводы

Методом ядерного магнитного резонанса на спектрометре для широких линий измерены второй момент и время спин-решеточной релаксации в области температур  $80 \div 300^{\circ}\text{K}$ . Зависимость второго момента и времени спин-решеточной релаксации от температуры объяснена молекулярным движением групп ОН и некооперативным изменением конформации пиранозных колец.

Проблемная лаборатория физики полимеров  
Московского педагогического института  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
23 IX 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Saito, K. Okano, S. Iwayanagi, I. Hidemitsu, Solid States, Physics, **14**, 344, 1965.
2. Е. Н. Степаненко, Успехи химии, **31**, 1437, 1962.
3. И. Я. Слоним, Успехи химии, **31**, 609, 1962.
4. J. G. Powles, Polymer, **1**, 219, 1960.
5. H. G. Higgins, C. M. Stewart, K. Y. Harrington, J. Polymer Sci., **51**, 59, 1961.
6. F. N. H. Robinson, J. Scient. Instrum., **36**, 431, 1959.
7. R. V. Pound, Progr. Nucl. Phys., **2**, 21, 1952.
8. N. Bloemberger, E. M. Purcell, P. V. Pound, Phys. Rev., **73**, 69, 1948.
9. A. G. Redfield, Phys. Rev., **98**, 1787, 1955.
10. N. Fuschillo, Rev. Sci. Instr., **27**, 394, 1956.
11. G. R. Murray, J. S. Waugh, J. Chem. Phys., **29**, 207, 1958.
12. G. R. Miller, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **39**, 1983, 1963.
13. M. Samec, R. Blinc, M. Brenman, J. Polymer Sci., **56**, 21, 1962.
14. Y. Ischida, M. Yoshino, M. Takayanagi, E. Irie, J. Appl. Polymer Phys., **1**, 227, 1959.
15. А. И. Артюхов, Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Тезисы докладов 13-ой научной конференции ИВС АН СССР, 1966, стр. 44.
16. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., **A216**, 398, 1953.

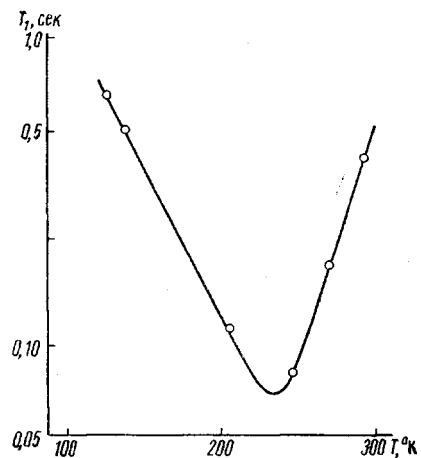


Рис. 4. Зависимость  $T_1$  от температуры для кислана