

В частности, при одинаковых длинах реагирующих макромолекул, т. е. при $N_1=N_2=N$ имеем

$$K(N) \sim \frac{1}{N^{1-1}} \cong \frac{1}{N^0}. \quad (4)$$

Подчеркнем, что формулы (3), (4) справедливы лишь в асимптотическом пределе $N_1 \gg 1$, $N_2 \gg 1$ и не отражают зависимостей $K(N_1, N_2)$ при длинах реагирующих цепей порядка нескольких сегментов Куна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morawetz H., Cho J.-D., Gans P. J. *Macromolecules*, 1977, v. 6, № 4, p. 624.
2. Iwata H., Ikada Y. *Makromolekul. Chem.*, 1980, v. 181, № 2, p. 517.
3. Kozlov S. V. *Europ. Polymer. J.*, 1980, v. 16, № 12, p. 1241.
4. Morawetz H. *Pure Appl. Chem.*, 1979, v. 51, № 12, p. 2307.
5. De Gennes P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. N. Y.: Cornell University Press, 1979.
6. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H. *The Theory of Rate Process*. N. Y.: McGraw-Hill, 1941.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 1.VII.1981

УДК 541.64:543.422:547.481

О ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВКЛАДЕ ВО ВТОРОЙ МОМЕНТ СПЕКТРОВ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Иванов М. А., Горяйнов Г. И., Столярова Т. В., Ходырзва Н. В.

Второй момент спектров ПМР является суммой вкладов внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Для расчета внутримолекулярной составляющей второго момента необходимо знание межпротонных расстояний в повторяющемся звене полимера. До недавнего времени такие данные для целлюлозы отсутствовали. В работе [1] путем корректного решения задачи оптимизации геометрии конформера C1 β-D-глюкозы в рамках механической модели была найдена геометрия этого конформера. Используя результаты этой работы, мы рассчитали геометрию еще семи возможных конформеров 1C, B1, 1B, B2, 2B, B3, 3B [2]. Это позволило, применяя формулу Ван-Флека [3], получить теоретические изотропные вторые моменты для восьми конформеров β-D-глюкозы. Расчеты привели к следующим значениям второго момента M .

| Конформер | C1 | 1C | B1 | 1B | B2 | 2B | B3 | 3B |
|-----------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| $M \cdot 10^8, \text{Тл}^2$ | 6,87 | 7,87 | 7,20 | 7,17 | 10,06 | 7,49 | 7,47 | 7,97 |

Результаты этих расчетов позволили оценить внутримолекулярный вклад во второй момент для целлюлозы, повторяющееся звено которой, как предполагается, включает два цикла в конформации C1. Значительный вклад во второй момент дают протоны СН₂ОН-групп (~30%) и 16 протонных пар (~45%), в которых расстояние между протонами чуть больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Остальные 25% приходятся на 36 протонных пар, в которых расстояние между протонами колеблется в пределах 2,6–4,0 Å. Без учета межцикловых взаимодействий, которые по нашей оценке с применением модели Мейера и Миша малы, значение внутримолекулярного изотропного второго момента составляет $6,87 \cdot 10^{-8} \text{Тл}^2$.

К сожалению, получить качественные спектры модельных соединений — кристаллической глюкозы и целлобиозы — нам не удалось, так как при низких температурах форма спектров искажалась из-за насыщения [4]. Экспериментальный второй момент хлопковой целлюлозы при температуре 77 К составляет $16,5 \cdot 10^{-8}$ Тл². В этом случае межмолекулярный вклад, учитывая наши оценки, будет $9,63 \cdot 10^{-8}$ Тл². Значительная величина межмолекулярного вклада характерна для подобных полимеров [5]. При частичной аморфизации целлюлозы, к которой, по данным рентгеновской дифракции, приводит обработка 18%-ным NaOH, второй момент падает до $13,7 \cdot 10^{-8}$ Тл². По нашему мнению, основной вклад в падение второго момента вносит межмолекулярная составляющая.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dunfield L. G., Whittington S. G.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, № 5, p. 654. (IUPAC)/Ed. Goethals E. J. Oxford, New York: Press, 1980, p. 143.
2. *Reeves R. E. J.* Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 4, p. 1499.
3. *Van Vleck T. H.* Phys. Rev., 1948, v. 74, № 9, p. 1168.
4. *Слоним И. Я., Урман Я. Г.* Оптика и спектроскопия, 1967, т. 23, вып. 1, с. 67.
5. *Слоним И. Я.* Успехи химии, 1962, т. 31, вып. 5, с. 609.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт целлюлозно-бумажной
промышленности

Поступила в редакцию
22.VII.1981