

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 2, с. 362–364

УДК 541.64:543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

© 2005 г. Т. И. Усманов*, Н. Ш. Ашурев*, С. Ш. Раширова**, Н. Л. Воропаева**

*Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека
700174 Ташкент, ВУЗ-городок

**Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
700128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 76

Поступила в редакцию 20.01.2004 г.

Принята в печать 29.09.2004 г.

Изучена химическая неоднородность различных пектиновых веществ методом гель-хроматографии. Разработана методика применения импульсного ЯМР для количественной оценки степени замещения в выделенных фракциях пектиновых веществ. Полученные результаты подтверждают надежность оценки степени химической неоднородности производных полисахаридов методом импульсного ЯМР.

Проблема влияния параметров распределения звеньев и композиционной неоднородности на комплекс физических и химических свойств полимеров заслуживает пристального внимания исследователей [1–3]. Как известно, эфиры полисахаридов, имеющие промежуточные степени замещения, являются композиционно неоднородными и характеризуются различными распределениями заместителей как в D-глюкопиранозном звене, так и между звеньями вдоль цепи [4].

Показано [5], что свойства пектиновых веществ в сильной степени зависят не только от среднего состава, но и от неоднородности по составу.

Цель настоящей работы – оценка степени композиционной неоднородности различных пектиновых веществ методом импульсной ЯМР-спектроскопии.

Релаксационные свойства полимеров определяются рядом факторов, такими как структура каждого элементарного звена, характер распределения замещенных групп и взаимодействие между собой и средой окружающих их элементарных звеньев [6–8]. Как известно, при использовании импульсного метода ЯМР первичными измеряемыми величинами являются времена

спин-решеточной T_1 , спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициент самодиффузии D_s .

В качестве объектов исследования были выбраны некоторые водорастворимые производные полисахаридов – пектиновое вещество (ПВ) с различной СЗ (γ – количество замещенных групп ОН в одном элементарном звене макромолекулы полисахаридов). Количество метоксильных групп в ПВ определяли по видоизмененному методу Цейзеля [9]. ПВ с различными значениями γ было получено двумя способами: путем гидролиза – экстракции ПВ [10] из свежих лимонных выжимок, а также согласно методике [11] (ПВ-1 и ПВ-2 соответственно). Молекулярные массы ПВ определяли по формуле $[\eta] = 1.4 \times 10^{-6} M^{1.34}$ [12]. Найденные значения ММ лежали в пределах $(1.47\text{--}2.25) \times 10^5$.

Эксперименты проводили на импульсном ЯМР-спектрометре “Bruker”. Параметры ЯМР измеряли при 298 К, используя релаксометр с рабочей частотой 20 МГц, амплитудным и фазовым детектированием. Длительность импульса $\pi/2$ составляла 3 мкс, время бездействия приемника 8.5 мкс. Значения T_1 определяли, используя известную последовательность импульсов $\pi-\tau-\pi/2$. Максимальную относительную амплитуду осцилляции B сигнала свободной индукции после им-

E-mail: tulkunu@yahoo.com (Усманов Тулкун Исматович).

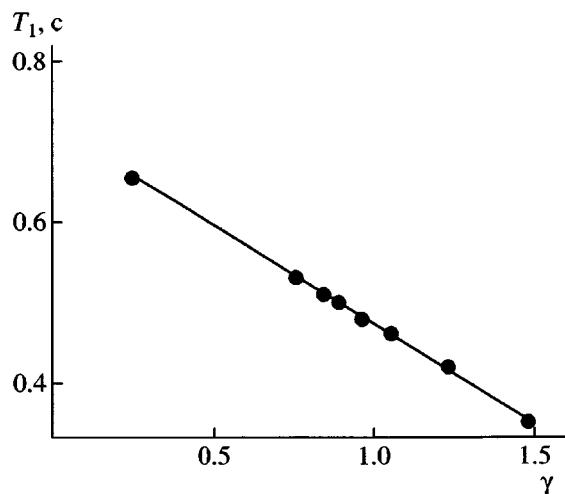


Рис. 1. Калибровочная кривая в координатах T_1 – степень замещения.

пульса $\pi/2$ находили по методике [13]. Полученные результаты обрабатывали с помощью специальных программ на ЭВМ [14].

Времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 характеризуют скорость установления равновесного состояния вектора продольной и поперечной намагниченности соответственно. Используя методику [15–18], оценивали время релаксации для каждой фракции ПВ, полученных разным способом и фракционированных методом гель-хроматографии.

Была построена калибровочная кривая в координатах времени релаксации–степень замещенных групп. Для этого мы располагали восемью образцами ПВ с различными СЗ, которые были оценены по методике [9]. Для этих образцов было найдено T_1 .

Как видно из рис. 1, зависимость линейна, т.е. чем больше γ , тем меньше время релаксации.

В таблице приведены результаты оценки T_1 и T_2 в выделенных фракциях. По этим данным, пользуясь рис. 1, определяли количество метоксильных групп во всех фракциях и строили интегральные и дифференциальные кривые распределения по составу. Для построения интегральных и дифференциальных кривых распределения по составу был использован математический пакет MathCad [19, 20].

Интегральные кривые распределения по составу были построены в предположении, что перекрывание кривых дифференциального композиционного распределения для фракции невелико [21].

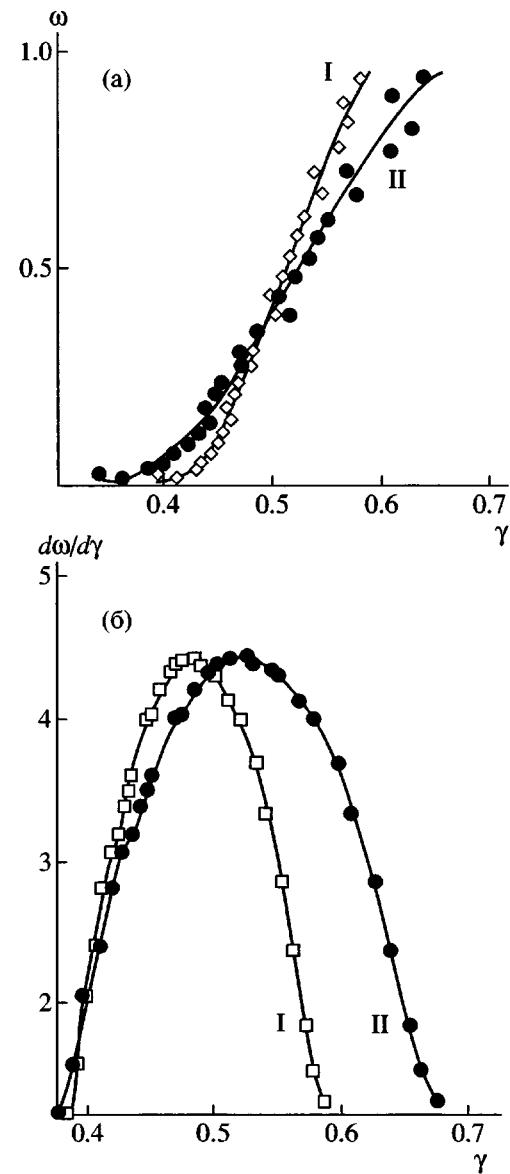


Рис. 2. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые композиционного распределения для пектиновых веществ I и II.

Как видно из рис. 2, ПВ-1 более однороден по составу, чем ПВ-2. Различие в степени композиционной неоднородности этих образцов, по-видимому, связано с механизмом протекания гидролиза ПВ, конформационными, конфигурационными эффектами цепи макромолекул, а также влиянием образовавшихся соседних групп в D-глюкопиранозном цикле.

Располагая данными фракционирования и пользуясь формулами Кантора–Фукса [22], рассчитали дисперсию композиционного распределения. Предполагая, что композиционное распределение приближается к нормальному, по рассчи-

Результаты фракционирования пектиновых веществ, по данным гель-хроматографии

Время спин-решеточной релаксации T_1 , с	Время спин-спиновой релаксации T_2 , с	Степень замещения γ
0.656	0.473	0.25
0.641	0.441	0.31
0.628	0.423	0.37
0.608	0.412	0.44
0.568	0.436	0.61
0.552	0.389	0.67
0.540	0.395	0.72
0.520	0.368	0.80
0.501	0.356	0.88
0.486	0.345	0.94
0.474	0.323	0.98
0.460	0.334	1.05
0.446	0.318	1.10
0.430	0.301	1.16
0.422	0.323	1.20
0.410	0.310	1.25
0.390	0.276	1.34
0.375	0.273	1.39

танным значениям дисперсии можно построить функции композиционного распределения $W(\gamma)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Chichester: Wiley, 1995.
- Кренцель Л.Б., Ермаков И.В., Яшин В.В., Ребров А.И., Литманович А.Д., Платэ Н.А., Chaubet F., Champion J., Jozefonvicz J. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 83.
- Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
- Усманов Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 691.
- Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
- Pot G.K., Keller F., Shnайдер X. Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.
- Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- Diel P., Fluck E., Kosfeld R. NMR – Basic Principles and Progress. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1971. V. 4.
- Никитин З.М. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Мир, 1965.
- Рашидова С.Ш., Семенова Л.Н., Рубан И.Н., Воропаева Н.Л., Мирсагатов Д.А., Пулатова С.Р. // Тр. Ин-та химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан. 1999. С. 166.
- Рашидова С.Ш., Семенова Л.Н., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Швахабов Ш.Ш., Потиевский Э.Г., Сольская Л.Л. // Пат. 4719 Узбекистан. Ахборотнома, 1997. № 4.
- Berth G., Anger H., Linow F. // Dil. Nahrung. 1977. B. 21. № 10. S. 939.
- Гордеев М.Е., Масленников А.С., Иоелович М.Я., Грунин Ю.Б. // Химия древесины. 1991. № 3. С. 24.
- Сидоренко О.Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Ин-т химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, 1999.
- Абаева Р.Ш. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Научно-исследовательский ин-т химии и технологии хлопковой целлюлозы, 1985.
- Детерман Г. Гель-хроматография. М.: Мир, 1970.
- Nordin P. // Arch. Biochem. Biophys. 1962. V. 99. № 1. P. 101.
- Flodin P. // J. Chromatogr. 1961. V. 5. № 2. P. 103.
- Дьяконов В.П., Абраменкова И.В. MathCad 7 в математике, физике и в internet. М.: Нолидж, 1998.
- Использование MathCad 7 в математическом практикуме. М.: Нолидж, 1999.
- Canton H.J., Fucks O. // Makromol. Chem. 1958. B. 83. S. 244.
- Fucks O. // Ber Bunsenges Physik Chem. 1966. V. 70. P. 267.

Study of Compositional Heterogeneity of Pectic Substances by Pulse NMR

T. I. Usmanov*, N. Sh. Ashurov*, S. Sh. Rashidova**, and N. L. Voropaeva**

*Ulugbek National University of Uzbekistan,
VUZ-Gorodok, Tashkent, 700174 Uzbekistan

**Institute of Polymers Chemistry and Physics, Uzbekistan Academy of Sciences,
ul. A. Kadyri 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan

Abstract—Chemical heterogeneity of various pectin compounds was studied by the technique of gel chromatography. A pulse NMR procedure was developed for the quantitative determination of the degree of substitution in the isolated fractions of pectin compounds. The results obtained confirmed the accuracy of estimation of the degree of chemical heterogeneity of polysaccharide derivatives by the pulse NMR method.