

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+15) : 547.458.81

ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ ЭПР γ -ОБЛУЧЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Султанов К., Хамидов Д.С., Азизов У.А.,
Усманов Х.У.

К настоящему времени опубликовано более трех десятков работ, посвященных исследованию методом ЭПР свободных радикалов целлюлозы, облученных ионизирующими излучениями при комнатной температуре. Спектры ЭПР имеют в зависимости от подготовки образцов и условий эксперимента три или пять линий с неодинаковыми расщеплениями. Эти спектры неполностью разрешены; видимо, этим и объясняется толкование спектра ЭПР целлюлозы, облученной в вакууме, как триплета [1, 2], наложения триплета и синглета [3], наложения одного дублета и трех синглетов [4]. Для понимания радиационно-химических превращений, происходящих в облученной целлюлозе, необходимо однозначно интерпретировать наблюдаемый спектр ЭПР.

На основе изучения спектров ЭПР γ -облученных препаратов хлопковой целлюлозы различной степени кристалличности нам удалось установить структуру спектра и воспроизвести экспериментальные спектры путем графического сложения отдельных, теоретически рассчитанных спектров.

В экспериментах использовали хлопковую целлюлозу марки К-35 со степенью кристалличности¹ 0,80 и ее аморфизованные образцы со степенью кристалличности 0,61 и 0,40. Образцы массой $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $3,0 \cdot 10^{-5}$ кг откачивали в кварцевых ампулах до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Облучение проводили при температуре ~ 300 К на γ -источнике ^{60}Co с мощностью дозы $\sim 0,834$ Дж/кг·с. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре типа РЭ-1301 при ~ 300 К.

Спектры ЭПР γ -облученных препаратов хлопковой целлюлозы состоят из четырех неэквидистантных линий (рис. 1). При увеличении поглощенной дозы от 10^4 до 10^5 Дж/кг вид спектра ЭПР для препаратов со степенью кристалличности 0,80 не менялся, а для препаратов со степенью кристалличности 0,61 и 0,40 центральные компоненты спектра стремились к более симметричному расположению (рис. 1 и 2). Зависимость интенсивности отдельных линий от степени кристалличности образца и изменение спектра при действии паров воды на облученный образец показали, что спектр ЭПР γ -облученной целлюлозы состоит из наложения трех отдельных сигналов: триплета с соотношением интенсивностей $1:2:1$ и $\Delta H_p \approx \approx 1,99 \cdot 10^3$ Гц, дублета с $\Delta H_p \approx 0,955 \cdot 10^3$ Гц и синглета с $\Delta H_c \approx 0,636 \cdot 10^3$ Гц (рис. 2). (В качестве триплетного и дублетного сигналов использовали теоретически рассчитанные спектры, соответствующие $\beta = 0,72$ [5]. В качестве синглетного сигнала использовали спектр ЭПР лигнина, выде-

¹ По рентгенографическим данным.

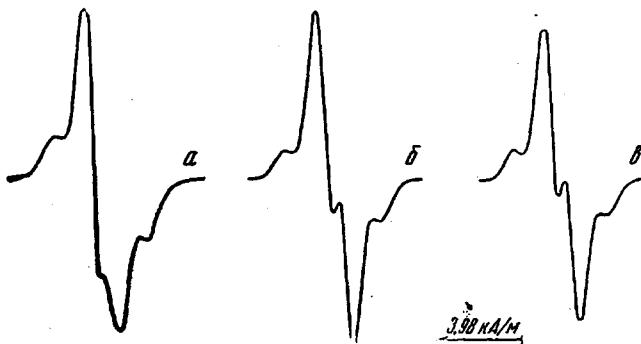


Рис. 1. Спектры ЭПР хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 0,80 (а), 0,61 (б) и 0,40 (в), облученные дозой 10^5 Дж/кг

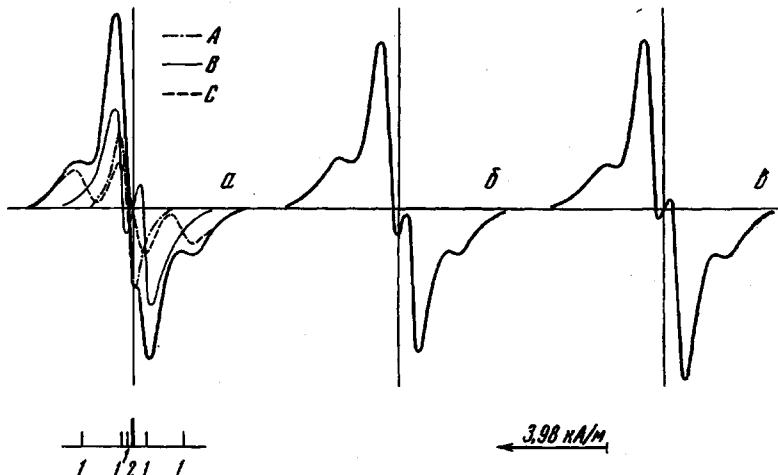


Рис. 2. Спектры ЭПР, полученные графическим сложением отдельных теоретически рассчитанных спектров с разными интенсивностями (А – синглет, В – дублет, С – триплет). а – $I_A : I_B : I_C = 1,0 : 1,3 : 0,6$; б – $I_A : I_B : I_C = 1,0 : 4,0 : 1,5$; в – $I_B : I_C = 3,0 : 1,0$

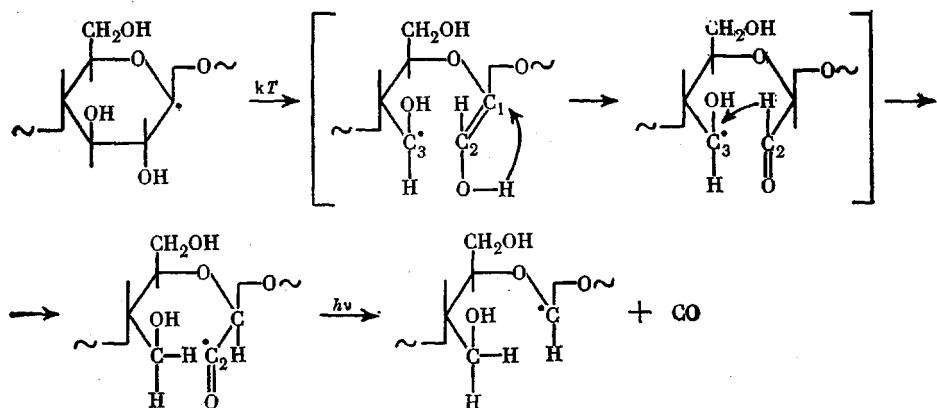
ленного из льняной ткани.) При этом наложение синглета наблюдали со стороны больших полей с разницей g -фактора на $\sim 0,0012$, что приводило к асимметрии спектра. Сопоставляя экспериментальные и расчетные спектры ЭПР, можно заметить, что с уменьшением степени кристалличности препарата уменьшается интенсивность триплета и синглета.

При идентификации радикалов по спектрам ЭПР учтены специфика целлюлозной матрицы и общие закономерности, вытекающие из анализа спектров ЭПР типичных радикалов.

Спектр ЭПР хлопковой целлюлозы, γ -облученной при температуре 77 К, состоит в основном из дублета с $\Delta H_p \approx 1,99 \cdot 10^3$ А/м и триплета с $\Delta H_p \approx 2,39 \cdot 10^3$ А/м. Кроме того, имеется два узких синглета в центре спектра и асимметричный дублет с $\Delta H_p \approx 10,35 \cdot 10^3$ А/м. Почти идентичный спектр получен в работе [6] при низкотемпературном радиолизе древесной целлюлозы.

Полученные нами и другими исследователями [6] данные показывают, что при 77 К в целлюлозе радикалы образуются с преимущественным разрывом C_1-H (дублет с $\Delta H_p \approx 1,99 \cdot 10^3$ А/м) и C_4-H (триплет с $\Delta H_p \approx 2,39 \cdot 10^3$ А/м) связей. Эти связи наиболее ослаблены за счет оттягивания электронов на 1,4- β -глюказидные связи и циклический атом кислорода.

Триплет с $\Delta H_p \approx 1,99 \cdot 10^3$ А/м в спектре ЭПР γ -облученной при ~ 300 К целлюлозы отнесен к радикалу C_4 . Синглет с $\Delta H_c \approx 0,636 \cdot 10^3$ А/м и дублет с $\Delta H_p \approx 0,955 \cdot 10^3$ А/м следует отнести к радикалам $R-C=O$ и $-O-\dot{C}H-O-$ соответственно, образующимся из предшественника C_1 по следующей схеме:



Аналогичный путь образования ацильных радикалов в γ -облученных высокополимерах глюкозы предложен в работе [7]. Величина расщепления в дублетном сигнале от радикалов $-O-\dot{C}H-O-$, по литературным данным, составляет $\sim 1,03 \cdot 10^3$ А/м [8].

Данная интерпретация хорошо согласуется со структурными особенностями целлюлозы и подтверждается экспериментально. Более высокая относительная устойчивость триплетного сигнала в процессе парофазной прививки [9] и уменьшение его интенсивности со снижением степени кристалличности образца дает основание отводить место радикалу C_4 преимущественно в кристаллических участках целлюлозы. После 40 сут хранения на свету γ -облученных образцов без нарушения их герметизации синглетный сигнал исчезает независимо от степени кристалличности целлюлозы, и в течение года регистрируется спектр, который можно представить только наложением триплета и дублета (рис. 2, в). При этом в спектре ЭПР прослеживается постепенное увеличение относительной интенсивности дублета с исчезновением синглета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arthur J. C., Jr., Mares T., Hinojosa O. Text. Res. J., 1966, v. 36, № 7, p. 630.
2. Baugh P., Hinojosa O., Arthur J. C., Jr. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 7, p. 1139.
3. Nakatira Y., Hinojosa O., Arthur J. C., Jr. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 3, p. 789.
4. Гольдин С. И., Маркевич С. В., Могуленко А. В., Капуцкий Ф. Н., Капуцкий В. Е. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 29.
5. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Ершов Б. Г., Климентов А. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 808.
7. Гольдин С. И., Шарпатый В. А., Маркевич С. В. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 1, с. 133.
8. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 233, 304.
9. Султанов К., Хамидов Д. С., Азизов У. А., Усманов Х. У. Докл. АН УзССР, 1979, № 7, с. 57.