

сходных с условиями полимеризации акриламида в щелочных водных растворах. Данные таблицы свидетельствуют о том, что активности моно-, дитризамещенных аминов находятся в пределах одного порядка. Активности аминов практически не зависят также от числа атомов углерода заместителя. В качестве характеристики взаимодействия с менее активными радикалами можно использовать константы Гамметта для взаимодействия с радикалом $C_6H_5CH_2^{\cdot}$: для $n\text{-N(CH}_3)_2$ $\sigma^0 = -0,44$, а для $n\text{-NH}_2$ $\sigma^0 = -0,38$ [6], которые также близки друг к другу.

Следовательно, поскольку МПА и ДПА по своей активности в radicalных реакциях не должны существенно отличаться от НПА, а их содержание в полимеризующихся щелочных растворах акриламида значительно ниже, они не могут оказывать сравнимого с НПА воздействия на ММ полимера. В связи с этим при рассмотрении воздействия щелочных добавок на ММ полиакриламида в условиях полимеризации при низких температурах и небольшой длительности процесса, видимо, нужно искать объяснения, не связанные с образованием пропионамидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов В. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 365.
2. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Лешин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1160.
3. Шапиро Л. В., Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 650.
4. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Лис Л. М. // Хим. пром-сть. 1986. № 11. С. 15.
5. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М., 1982.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22.10.90

УДК 541(15+64):547.458.81

© 1991 г. К. Султанов

О СПЕКТРЕ ЭПР НАТИВНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, γ -ОБЛУЧЕННОЙ ПРИ 300 К

На основании анализа спектров ЭПР, полученных графическим сложением отдельных теоретически рассчитанных спектров, показано, что асимметричность спектра ЭПР γ -облученной при 300 К нативной целлюлозы обусловлена наложением дублета с $\Delta H_p = 1,2$ мТл на синглет с $\Delta H_u = -0,8$ мТл и триплет с $\Delta H_p = 2,5$ мТл со стороны меньших полей с разницей g -фактора на 0,0018. Проведена идентификация радикалов.

Спектры ЭПР γ -облученных при 300 К нативных препаратов целлюлозы асимметричны. По мнению одних исследователей, асимметрия спектра вызвана наложением сигналов, имеющих разные g -факторы [1], другие считают, что она обусловлена образованием радикалов только в доступных областях целлюлозы [2]. Хотя структура спектра ЭПР γ -облученных при 300 К препаратов целлюлозы рассмотрена достаточно полно [3–5], однако вопрос об асимметричности спектра и идентификации образующихся при этом радикалов пока окончательно не решен.

В экспериментах использовали хлопковую целлюлозу со степенью кристалличности 80 (нативная целлюлоза) и 40% (аморфизованная целлюлоза). Из образцов тщательно удаляли на высоковакуумной установке

остаточные газы (давление $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па). Облучение проводили на γ -источнике ^{60}Co с мощностью дозы 2 Гр/с. Спектр ЭПР записывали на радиоспектрометре типа РЭ-1301 при 300 К.

Радиационно-химический выход радикалов в препаратах целлюлозы, облученных при 300 К в вакууме, согласно нашим данным, не обнаруживает зависимости от степени кристалличности образца, что отвергает версию, принятую в работе [2] для объяснения асимметричности спектра ЭПР облученной нативной целлюлозы.

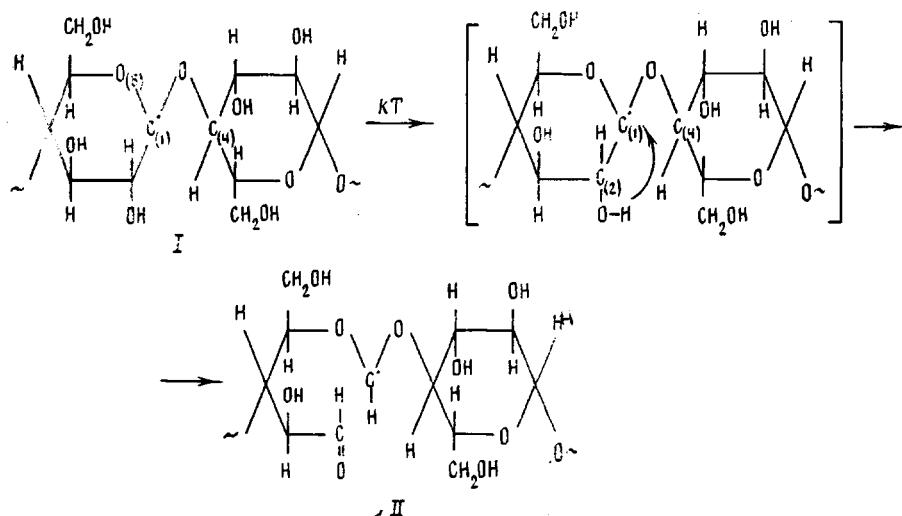
Спектры ЭПР γ -облученных при 300 К препаратов целлюлозы хорошо описываются комбинацией трех сигналов: синглета $\Delta H_u = 0,8$ мТл, дублета с $\Delta H_p = 1,2$ мТл и триплета с $\Delta H_p = 2,5$ мТл в различных сочетаниях интенсивности этих сигналов. Асимметричный спектр ЭПР можно воспроизвести путем несимметричного наложения синглета к двум другим сигналам [5]. Но анализ показал, что асимметричный спектр ЭПР может быть получен также при несимметричном наложении дублета. Эти спектры представлены на рис. 1.

Расположение линий спектра¹ ЭПР облученной целлюлозы со степенью кристалличности 80 и 40% относительно линии дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) показало, что $g_{\text{ДФПГ}} = g_{\text{триплет}} \approx g_{\text{синглет}} < g_{\text{дублет}}$ (рис. 2). Следовательно, структуре экспериментального спектра должен соответствовать расчетный спектр, в котором приводится несимметричное наложение дублета (рис. 1, в). Разница в g -факторах сигналов может быть измерена из рис. 2, б. Расстояние между центрами дублетного сигнала и сигнала ДФПГ составляет не менее 0,3 мТл, что соответствует $\Delta g = 0,0018$.

Синглет с $\Delta H_u = 0,8$ мТл отнесен радикалу алcoxильного типа. Его образование связано с дегидрированием $\text{O}_{(2)}-\text{H}$ -связи [6]. Ранее синглет был приписан нами ацильному радикалу [5], образование которого в дальнейшем не подтвердилось: исчезновение синглета из спектра ЭПР происходило при хранении облученного образца не только на свету, но и в темноте.

Два остальных сигнала обусловлены, по нашему мнению, превращениями первичных радикалов с неспаренным электроном на $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(4)}$. Образование последних при низкотемпературном γ -радиолизе целлюлозы отмечено в работе [7].

Дублет с $\Delta H_p = 1,2$ мТл отнесен радикалу II, образующемуся в результате превращения радикала I:



¹ Характер изменения спектров ЭПР в зависимости от степени кристалличности целлюлозы показан в работе [5].

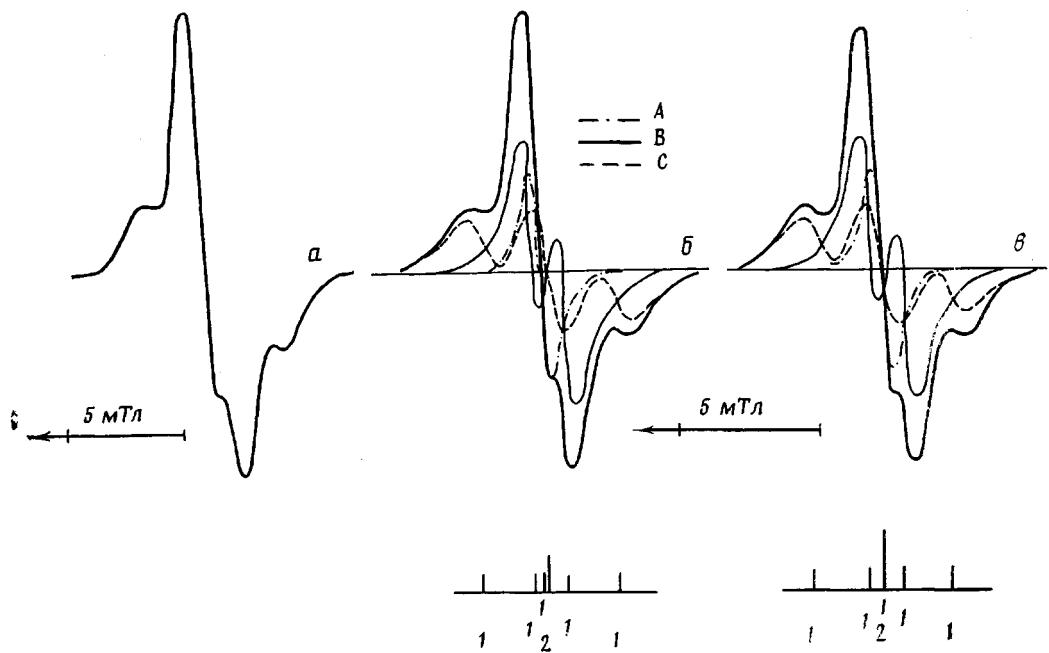


Рис. 1

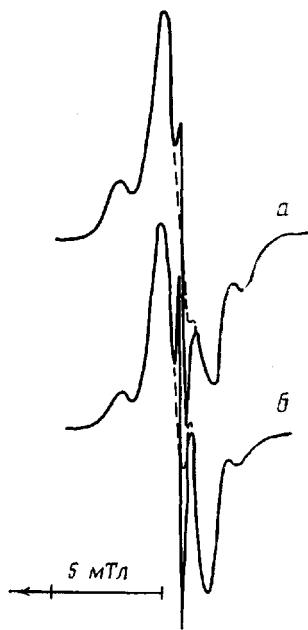


Рис. 2

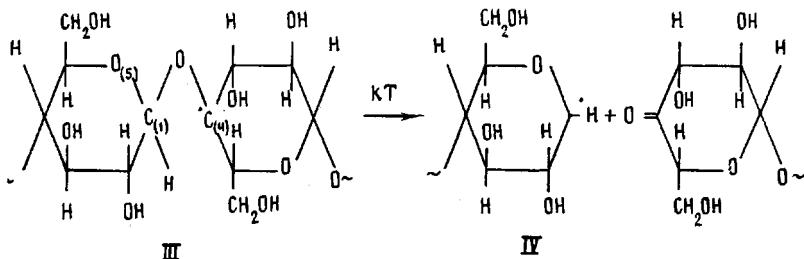
Малая величина расщепления в дублетном сигнале радикала II обусловлена малой спиновой плотностью на α -атоме углерода, связанного двумя группами OR, которые сильно оттягивают спиновую плотность.

Триплет с $\Delta H_p = 2,5$ мТл отнесен концевому радикалу IV, образующемуся в результате превращения радикала III с разрывом гликозидной

Рис. 1. Экспериментальный спектр ЭПР хлопковой целлюлозы со степенью кристалличности 80%, γ -облученной при 300 К дозой 100 кГр (а), и расчетные спектры ЭПР (б, в), полученные графическим сложением отдельных теоретически рассчитанных спектров (А – синглет, В – дублет, С – триплет). б – $g_{\text{синглет}} < g_{\text{дублет}} = g_{\text{триплет}}$; в – $g_{\text{синглет}} = g_{\text{триплет}} < g_{\text{дублет}}$

Рис. 2. Спектры ЭПР γ -облученной при 300 К дозой 40 кГр целлюлозы со степенью кристалличности 80 (а) и 40% (б), записанных совместно со спектром ЭПР дифенилпирокрил-гидразида

связи:



Следует отметить, что в радикалах I и III неспаренный электрон локализован на одном из атомов углерода, связанных гликозидной связью, и поэтому разрыв полимерной цепи целлюлозы в результате облучения ионизирующим излучением может быть обусловлен, в принципе, превращением как радикалов I, так и радикалов III. Однако разрыв цепи по фрагменту $C_{(4)}-O$ гликозидной связи в радикале III представляется нам более вероятным, чем по фрагменту $C_{(4)}-O$ в радикале I.

На первый взгляд может показаться, что связь $C_{(4)}-O$ в радикале I ослаблена вследствие влияния отрицательного индукционного эффекта фрагмента $O_{(5)}-C_{(1)}-O$. Это и в действительности имеет место, но электронная плотность на $C_{(4)}-O$ -связи в некоторой степени восстанавливается за счет влияния положительного индукционного эффекта атомов углерода, соседних с $C_{(4)}$. Совершенно по-другому обстоит дело в радикале III. Здесь наиболее ослабленной является связь $C_{(1)}-O$, поскольку электронная плотность данной связи значительно делокализована за счет оттягивания ее к фрагментам $C_{(4)}-O$ и $C_{(1)}-O_{(5)}$. Поэтому превращение радикала III с разрывом $C_{(1)}-O$ -связи является более реальным, чем превращение радикала I с разрывом $C_{(4)}-O$ -связи.

Таким образом, асимметричный спектр ЭПР γ -облученной при 300 К нативной целлюлозы представляет собой наложение дублета с $\Delta H_p = -1,2$ мТл на синглет с $\Delta H_u = 0,8$ мТл и триплет $\Delta H_p = 2,5$ мТл со стороны меньших полей с разницей g -фактора на 0,0018. Предпринятая идентификация радикалов согласуется с такими процессами, протекающими в облученной целлюлозе, как деполимеризация и образование новых функциональных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernard O. R., Gagnare D., Servos-Gawin P.* // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1963. V. 60. № 11/12. P. 1348.
2. *Worthington K., Bayagh P. J.* // Cellulose Chem. Technol. 1971. V. 5. № 1. P. 23.
3. Гольдин С. И., Маркевич С. В., Могуленко А. В., Капуцкий Ф. Н., Капуцкий В. Е. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1976. № 1. С. 29.
4. Султанов К., Хамидов Д. С., Азизов У. А., Усманов Х. У. // Докл. АН УзССР. 1979. № 7. С. 57.
5. Султанов К., Хамидов Д. С., Азизов У. А., Усманов Х. У. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 6.
6. Султанов К., Азизов У. А. // Узб. хим. журн. 1988. № 3. С. 16.
7. Ершов Б. Г., Климентов А. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 808.

Среднеазиатский научно-исследовательский
и проектно-конструкторский институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
01.11.90