

гии активации составили для исходной необработанной МКЦ 178,07 кДж/моль, для МКЦ после воздействия ЭМП СВЧ - 146,65 кДж/моль.

Сравнение полученных значений эффективной энергии активации позволяет предполагать, что в результате СВЧ воздействия на МКЦ происходит разрыв водородных связей, энергия которых составляет 17-34 кДж/моль [1,5]. Однако энергии СВЧ при данных условиях недостаточно для разрыва гликозидных связей, величина энергии активации которых составляет 55-60 кДж/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции).- М.: Лесная промышленность, 1988.
2. Калунянц К.А., Шаненко Е.С., Зайцева Л.В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов //Итоги науки и техники, сер. "Химия и технология пищевых продуктов".- М.,1988.-Т.1.
3. Некрасов Д.В., Федорова О.И., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Влияние электромагнитного поля сверхвысоких частот на целлюлозу // Известия АНБ (сер.хим.наук).- 1995.- N 2.-С.57-61.
4. Прокопчук Н.Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии.// Пластические массы.- 1984.- N 10.- С.24-25.
5. Никитин В.М., Оболенская Н.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы.-М., Лесная промышленность,1978.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

С.А.Ламоткин, аспирант;

Е.Д.Скаковский, ст.н.с

#### КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ПРОПИОНИЛОКСИ- И АЦЕТИЛОКСИРАДИКАЛОВ

A detailed study thermolysed and photolysis acetyl propionyl peroxide (APP) solutions in the different temperature range. It has been found activation energies of decarboxylation of acetyloxy and propionyloxy radicals.

Пероксид ацетилпропионила (ПАП) является одним из простейших представителей несимметричных диацильных пероксидов, легко разлагающихся с образованием малоизученных лабильных ацилоксирадикалов. Времена их жизни сравнимы с временами синглет - триплетной эволюции в радикальных парах (РП), и поэтому такие радикалы удобно изучать на основании эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ)[1].

Целью данной работы было определение констант скоростей декарбонилирования (КСД) пропионилокси- ( $K_1$ ) и ацетилоксирадикалов ( $K_2$ ), образующихся при термоллизе и фотоллизе растворов ПАП.

Термоллизу подвергались 0,5 М растворы ПАП в  $CCl_4$  при 333 и 343 К. Фотоллиз 0,5 М растворов пероксида в  $CCl_4$  изучался при 273, 293, и 303 К, а метанольных растворов с добавлением 1 М  $CCl_4$  - при 193, 201, 218 и 236. Облучение проводилось как полным светом ртутных ламп ДРШ-500 и ДРШ-1000, так и с использованием различных светофильтров.

Изучение продуктов термоллиза и фотоллиза осуществлялось как в процессе химических реакций в датчиках спектрометров ЯМР с предварительно установленной температурой (анализ эффектов ХПЯ), так и стационарно через определенные промежутки времени методом ЯМР и ГЖХ. Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометрах BS-487С, НХ-90, НА-100, PS-100, BS-567А и WM-360.

Для определения содержания продуктов реакций растворы ПАП запаривались в пирексовые или кварцевые вкладыши таким образом, чтобы газовый объем над поверхностью раствора не превышал 10%. Это позволяло анализировать также и газообразные продукты методом ЯМР. Относительная ошибка измерений не превышала 10%.

Измерение времен релаксаций для линий протонов продуктов проводилось как методом насыщения для CW - спектрометров, так и с применением  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  импульсных последовательностей для FT - спектрометров.

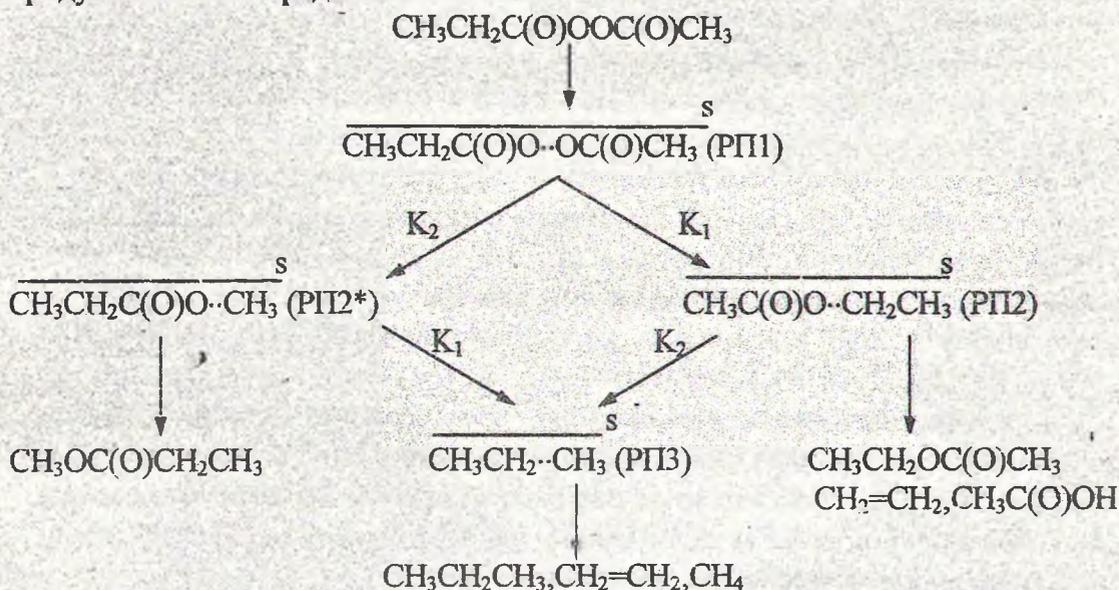
Нами были идентифицированы 15 продуктов реакций и произведены измерения их концентраций в процессе термоллиза и фотоллиза. Исследования показали, что качественный состав продуктов термоллиза ПАП в  $CCl_4$  не отличается от состава продуктов его фотоллиза.

Изучение эффектов ХПЯ на ядрах  $^1H$  и  $^{13}C$  при различных температурах термоллиза и фотоллиза показало, что во всех рассмотренных случаях первоначально наблюдается гомолиз пероксидной связи с образованием РП в синглетном состоянии. При температурах от 253 до 353 К в процессе фотоллиза наблюдается только мультиплетная ХПЯ на протонах продуктов реакций, образовавшихся без участия молекул растворителя. Это свидетельствует о том, что поляризация возникает только в метил-этильной РП. Фотоллиз при более низких температурах и термоллиз приводят к появлению смешанной мультиплетной и интегральной поляризации. Такой тип поляризации указывает на то, что в данном случае за ХПЯ ответственна также ацетилокси-этильная РП.

Таким образом, для последних случаев возможно воспользоваться методикой определения КСД, описанной в работах [2,3]. Методика заклю-

чается в том, что сравниваются теоретически рассчитанные и экспериментально измеренные эффекты ХПЯ и выходы “клеточных” продуктов.

Радикальный путь распада ПАП с образованием только “клеточных” продуктов можно представить схемой.



Согласно данной схеме поляризация на пропане возникает в последовательных радикальных парах РП2, РП2\*, и РП3. Причем интегральный эффект появляется исключительно в РП2 и РП2\*, поскольку g-фактора радикалов в этих парах отличаются. Вклад интегрального эффекта в суммарную поляризацию зависит от КСД образующихся радикалов.

Оценка КСД сводится к минимизации функции  $S(k_2) = (eD_i)$ , где  $D_i = (I_i/I) \exp(-I_i/I)_{\text{теор}}$ ,  $I_i$  - интенсивность  $i$ -й линии спектра;  $I$  - интенсивность выбранной линии. При различных  $K_1/K_2$ , получают график зависимости  $K_2 = f(K_1/K_2)$ .

Нами были выбраны сигналы метильных протонов пропана, т.к. сигналы его метиленовых протонов маскируются интенсивными сигналами ПАП. Для сравнения теоретического и экспериментального спектров необходимо учитывать спин - решеточную релаксацию, которая влияет на интенсивность линий экспериментального спектра. Для этого были измерены времена спин - решеточной релаксации 29 наблюдаемых линий метильной части пропана (раствор пропана в  $\text{CCl}_4$ , из которого предварительно был удален кислород). Они отличались незначительно и лежали в пределах от 20,2 до 22,5 с.

На рис.1 представлен спектр  $^1\text{H}$  метильных протонов пропана с учетом времен релаксации, полученный при термолизе ПАП при 343 К, а так-

же его теоретический аналог, для которого получено наибольшее совпадение с откорректированным экспериментальным спектром.

Для получения более достоверных результатов мы построили график зависимости  $K_2=f(K_1/K_2)$  на основании равенства  $(P_{II}/P_{II}^*)_{теор}=(P_{II}/P_{II}^*)_{экс}$ , где  $P_{II}$ -выход "клеточных" продуктов  $P_{II2}$ ,  $P_{II}^*$ - выход клеточных продуктов  $P_{II2}^*$ .

На рис.2 представлены кривые, полученные описанными способами. По точке пересечения кривых определили, что для 343 К при термоллизе ПАП  $K_1=3.6.10^{10} \text{ с}^{-1}$ , а  $K_2=2.5.10^9 \text{ с}^{-1}$ .

Ранее [4] мы эти величины получили на основании анализа эффектов ХПЯ для квартета хлористого этила, генерированного в тех же условиях. Для этого случая  $K_1=3.3.10^{10} \text{ с}^{-1}$ , а  $K_2=2.2.10^9 \text{ с}^{-1}$ . Как видно, оба результата хорошо согласуются, а несколько меньшие величины КСД, полученные по анализу эффектов ХПЯ на "внеклеточном" продукте, обусловлены тем, что его часть несет поляризацию, возникшую только в  $P_{II2}$ .

Описанная процедура была использована для нахождения КСД при других температурах термоллиза и фотолиза. Полученные результаты представлены в таблице.

Табл. Константы скоростей декарбоксилирования ацилоксирадикалов в зависимости от условий образования

Условия	Температура, К	Константы скоростей декарбоксилирования	
		$K_1, \text{с}^{-1}$	$K_2, \text{с}^{-1}$
Фотолиз	193	$6.9 \cdot 10^{10}$	$3.4 \cdot 10^9$
	201	$7.7 \cdot 10^{10}$	$5.4 \cdot 10^9$
	218	$9.9 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^{10}$
	236	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.9 \cdot 10^{10}$
Термо- лиз	333	$3.3 \cdot 10^{10}$	$1.9 \cdot 10^9$
	343	$3.6 \cdot 10^{10}$	$2.5 \cdot 10^9$

На основании температурных зависимостей были найдены энергии активации декарбоксилирования ацилоксирадикалов, генерированных различными способами. Так, при термическом разложении ПАП энергия активации декарбоксилирования для ацетилокси- и пропионилоксирадикалов составила  $35 \text{ кДж/моль}$  и  $7 \text{ кДж/моль}$ , а для фотолиза -  $16 \text{ кДж/моль}$  и  $5$

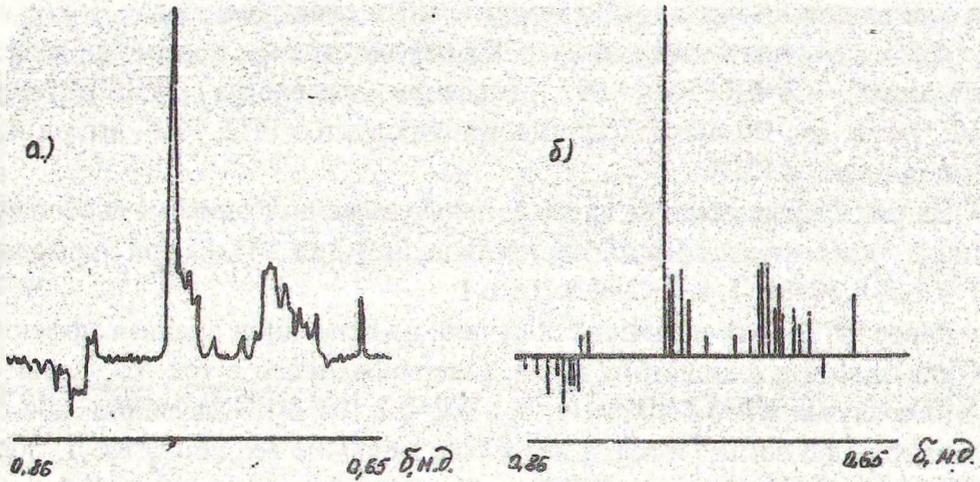


Рис.1. Спектр ЯМР метильной части пропана с эффектами ХПЯ: а) возникший во время термоллиза ПАП при 343 К; б) теоретически рассчитанный при  $K_1=3,6 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  и  $K_2=2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$

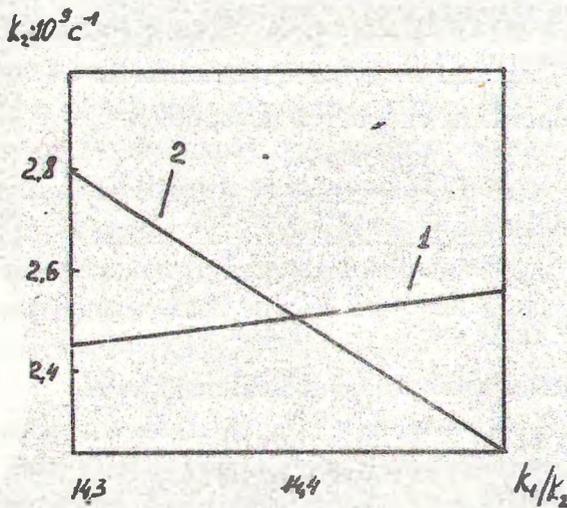


Рис.2. Графики функции  $K_2=f(K_1/K_2)$ , полученные: 1 - минимизацией функции  $S(k_2)=\sum \Delta I_i$ ; 2 - на основании равенства  $(P_{II}/P_{II})_{\text{теор}} = (P_{II}/P_{II})_{\text{эксп}}$

кДж/моль соответственно. Относительная ошибка измерений таким способом составляет около 30%.

Итак, на основании проведенных исследований можно утверждать, что времена жизни ацилоксирадикалов сильно зависят от условий их генерирования. Увеличение значений КСД и уменьшение энергий активации декарбоксилирования при фотолизе обусловлено избытком энергии на колебательных степенях свободы и меньшей прочностью С-С(О)О связи

для радикалов, возникающих из возбужденного электронного состояния пероксида.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. -М.: Наука, 1974.-С. 48-78.
2. Глазков Ю.В., Турецкая Е.А., Скаковский Е.Д. Учет влияния различных радикальных пар на ХПЯ продуктов разложения несимметричных диацильных пероксидов// ЖПС.-1978. Т28. N5.-С. 891-893.
3. Hollander D. Radical pair substitution in chemically induced dynamic nuclear polarization// Chem.Phys. -1975 (10), P167-184.
4. Турецкая Е.А., Скаковский Е.Д., Рыков С.В., Глазков Ю.В., Ольдекоп Ю.А. Определение констант скоростей декарбоксилирования ацилоксирадикалов на основе эффектов ХПЯ и выходов продуктов реакций // ДАН БССР.-1980. Т24. N1.-С. 57-59.

УДК 532.13

А.Э.Щербина, профессор;  
Е.И.Грушова, доцент;  
М.В.Тюшнякова, инженер;  
С.В.Линченко, студент

### ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ ГЛИКОЛЬ - $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМ

The physical-chemical properties of liquid systems from glycol and  $\epsilon$ -caprolactam have been investigated.

В связи с растущей потребностью химических производств в чистых органических соединениях весьма актуальным является совершенствование существующих реакционно-разделительных процессов с участием полярных селективных растворителей. Для решения технологических задач необходимо иметь систематизированную информацию о совокупности физико-химических процессов, сопровождающих растворобразование: о концентрационных и политермических изменениях физико-химических свойств растворов и чистых жидкостей; об энергетике специфической и универсальной сольватации; о характере межмолекулярных взаимодействий, определяющих конечный результат растворения или разделения веществ.

Цель данной работы состояла в исследовании и анализе свойств бинарных жидких систем на основе гликолей (моно-, ди- и тетраэтиленгликоля) с добавкой  $\epsilon$ -капролактама ( $\epsilon$ -КЛ). Согласно [1,2], выбранные системы