

УДК 541.15

ХИМИЯ

И. В. НИКИТИН, И. В. МИРОШНИЧЕНКО, Л. И. КУДРЯШОВ,
М. Е. ДЯТКИНА, член-корреспондент АН СССР Н. К. КОЧЕТКОВ

ИЗУЧЕНИЕ γ -ОБЛУЧЕННЫХ ПРИ 77° К ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 77—350° К МЕТОДОМ э.п.р.

Целью настоящей работы было изучение превращений первичных радикальных продуктов, образующихся в γ -облученных при 77° К поликристаллических полиолах, в диапазоне температур 77—350° К. В качестве объектов исследования выбраны поликристаллические пентиты (арабит, ксилит, рибит) и гекситы (дульцит, маннит, сорбит). Исследуемые γ -облученные (доза 5 Мрад) образцы разогревались непосредственно в резонаторе спектрометра. Наиболее характерные спектры э.п.р. исследованных соединений (рибит и маннит), снятые в условиях отсутствия насыщения, приведены на рис. 1.

В соответствии с результатами, полученными ранее (¹), наблюдаемые в γ -облученных полиолах при 77° спектры с дублет-триплетной ($\Delta H_1 = 38$, $\Delta H_2 = 12$ э) дублет-дублетной ($\Delta H_1 = 32$, $\Delta H_2 = 12$ э), триплетной

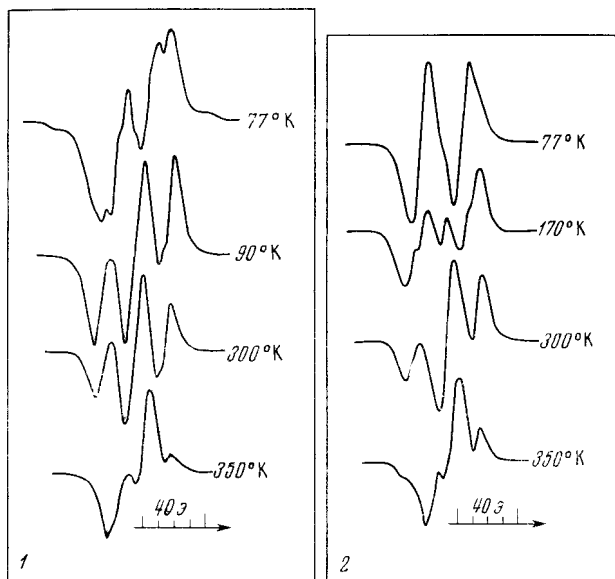


Рис. 1. Характерные спектры э.п.р. γ -облученных при 77° поликристаллических полиолов, записанные в диапазоне температур 77—350° К: 1 — рибит (скрученная углеродная цепь); 2 — маннит (плоская углеродная цепь). Все сигналы имеют $g = g_{\text{дифт}}$

($\Delta H = 22$ э) и дублетной ($\Delta H = 25$ э) с.т.с. принадлежат первичным радикалам, возникшим в результате разрыва С—Н-связей у вторичных атомов углерода. На это указывает отсутствие в спектрах расщеплений с $\Delta H = 16$ —18 э, характерных для углеводных радикалов с α -протонами (^{2, 3}) (разрыв С—О- и С—С-связей, а также связей С—Н в концевых группах —СН₂ОН). Место локализации неспаренного электрона в радикалах с дублет-триплетной с.т.с. (взаимодействие неспаренного электрона с тремя β -протонами, из которых два — эквивалентные; ксилит, дульцит) можно указать определенно. Это атомы углерода, соседние с концевыми группами.

Остальные три типа сигналов (дублет, триплет и дублет-дублетов) отнесены к радикалам одинакового строения, в которых неспаренный электрон локализован на центральных атомах углерода (C3 в пентитах, C3 или C4 в гекситах). Ответ на вопрос, почему в радикалах одного типа наблюдаются различные сигналы э.п.р., был получен на основании данных рентгеноструктурного анализа (*). Дублетная с.т.с. (взаимодействие неспаренного электрона с одним из двух имеющихся β -протонов), обнаруженная в полиолах с плоской конформацией, была приписана радикалам с плоской углеродной цепью, а триплетная или дублет-дублетная с.т.с. (взаимодействие с двумя эквивалентными или с двумя неэквивалентными β -протонами), зафиксированная в полиолах со скрученной конформацией, — радикалам, углеродная цепь которых скручена вокруг C—C-связей за счет пространственного взаимодействия гидроксиплов у альтернантных асимметрических атомов углерода с одинаковой конфигурацией.

В интервале температур 77—90° К в рибите наблюдается переход дублет-дублетной с.т.с. в триплетную (см. рис. 1). Поскольку общая ширина спектра (44 э) при этом не изменяется, такой переход согласно данным (*), указывает на изменение конформации радикалов, в результате которого два β -протона, пространственно неэквивалентные по отношению к p_z -орбитали неспаренного электрона при 77° (дублет дублетов), при 90° становятся полностью эквивалентными из-за дополнительного скручивания углеродной цепи радикалов вокруг связей C₂—C₃ или C₃—C₄, обусловленного повышением температуры. При дальнейшем разогревании рибита от 90 до 300° К наблюдается сохранение сигнала с триплетной с.т.с. Это дает основание заключить, что спектры с триплетной с.т.с., записанные при 90 и 300°, принадлежат одним и тем же радикалам.

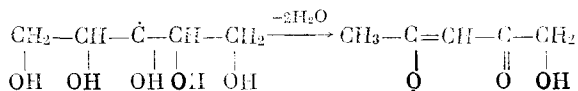
Спектр маннита при 77° представляет собой дублет. В интервале температур 77—300° наблюдается постепенный переход дублетной с.т.с. в триплетную (см. рис. 1). Из сопоставления спектров рибита и маннита в диапазоне температур 77—300° видно, что различия между ними исчезают по мере повышения температуры. При 300° в обоих полиолах регистрируются одинаковые сигналы с триплетной с.т.с. ($\Delta H = 22$ э).

Как уже указывалось, по своей структуре первичные радикалы в рибите и манните идентичны. Вследствие этого можно ожидать, что они будут характеризоваться одинаковым поведением при повышении температуры. Поэтому переход дублетной с.т.с. в триплетную в случае маннита возникает не за счет изменения структуры радикалов в результате химических превращений или миграции свободной валентности, а вследствие скручивания плоской углеродной цепи радикалов вокруг связи C₃—C₄ в процессе разогревания образца, чему способствует присутствие в углеродной цепи sp^2 -гибридных атомов углерода — носителей свободной валентности.

Углеродная цепь сорбита, скрученная только вокруг одной связи C₂—C₃ (*), может быть условно разбита на «скрученную» (атомы C1, C2, C3) и «плоскую» (атомы C4, C5, C6) половины. Тогда, согласно изложенному, в сорбите в диапазоне температур 77—300° К должны одновременно моделироваться процессы, имевшие место как в рибите (скрученная углеродная цепь), так и в манните (плоская углеродная цепь). Это и наблюдается экспериментально. При 77° спектр сорбита представляет собой суперпозицию триплета ($\Delta H = 22$ э) и дублета ($\Delta H = 25$ э). Триплетную с.т.с., характерную для радикалов со скрученной конформацией, следует объяснить локализацией неспаренного электрона на C3 в скрученной половине, а дублетную с.т.с., обнаруженную только в полиолах с плоской углеродной цепью, — локализацией на C4 в плоской половине. При повышении температуры от 77 до 300° в сорбите регистрируются одновременно два процесса: сохранение триплетной с.т.с., как в рибите, и переход дублетной с.т.с. в триплетную, как в манните.

В ксилите (углеродная цепь скручена вокруг связей C₂—C₃ или C₃—C₄) в диапазоне температур 77—300° наблюдается аналогия с рибитом, а в

арабите и дульците (плоская углеродная цепь) — аналогия с маннитом. В интервале температур 300—350° К во всех полиолах происходит исчезновение радикалов с триплетной с.т.с. ($\Delta H = 22$ э) и возникновение радикалов с дублетной с.т.с. ($\Delta H = 12$ э), постепенная гибель которых наблюдается при повышении температуры от 350 до 450° К. Такая высокая термостойкость радикалов с дублетной с.т.с. и величина расщепления $\Delta H = 12$ э, согласно данным (6), свойственны ациклическим радикалам с сопряженными связями. Образование радикалов такого типа можно объяснить протеканием реакций дегидратации, например:



Наличие во всех полиолах вторичных радикалов одинакового строения подтверждает высказанное выше допущение о единой природе первичных радикалов с триплетной с.т.с. при 300°, независимо от того, была ли триплетная (или дублет-дублетная) с.т.с. при 77° или возникла из дублетной с.т.с. в интервале температур 77—300° К.

Таким образом, в γ -облученных поликристаллических пентитах и гекситах при 77° преобладают первичные радикалы одного типа, возникшие в результате разрыва С—Н-связей у центральных атомов углерода и различающихся только конформацией углеродной цепи. В диапазоне температур конформация этих радикалов постепенно усредняется: при 300° К во всех полиолах регистрируется одинаковая триплетная с.т.с., характерная для первичных радикалов со скрученной конформацией. Высокая термостойкость первичных радикалов обусловлена, главным образом, наличием у них открытой углеродной цепи, способной скручиваться за счет пространственного взаимодействия заместителей в процессе разогревания облученных образцов. При дальнейшем повышении температуры от 300 до 350° К вследствие протекания реакций дегидратации возникают более стабильные вторичные радикалы с сопряженными двойными связями.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 III 1972

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курбакова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко и др., ДАН, 204, № 2 (1972).
² R. O. C. Norman, R. I. Pritchett, J. Chem. Soc. B, 1967, 1329. ³ И. В. Никитин, В. А. Шарпатов и др., ДАН, 190, 635 (1970). ⁴ G. A. Jeffrey, H. S. Kim, Carbohydr. Res., 14, 207 (1970). ⁵ H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963). ⁶ G. A. Russell, E. R. Talaty, M. C. Yong, J. Phys. Chem., 70, 1321 (1966).