

54
*A-86

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

с.к.ч.

На правах рукописи

В. И. Коган

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
МАКРОРАДИКАЛОВ МОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
(075 химия высокомолекулярных соединений)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Фрунзе 1970

19 105

СК

Работа выполнена в лаборатории химии целлюлозы
Института органической химии Академии наук Киргизской ССР.

Научные руководители: академик АН Киргизской ССР,
доктор технических наук В.И.Иванов, кандидат химических
наук, старший научный сотрудник Н.Я.Кузнецова.

Официальные оппоненты - доктор химических наук
В.А.Тартаковский, кандидат химических наук В.А.Афанасьев.

Ведущее предприятие - Институт химии АН Таджикской ССР,
г. Душанбе.

Автореферат разослан "___" 1970 г.

Защита диссертации состоится "___" 1971 г.
на заседании Ученого Совета № I по химическим наукам
Академии наук Киргизской ССР, г. Фрунзе, ул.ХП партсъезда,
267.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Академии наук Киргизской ССР (бульвар Дзержинского, 30).

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

В.А.Афанасьев

Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A 86

Известно, что ряд реакций целлюлозы протекают через
стадию радикальных превращений. К ним относятся: механо-хи-
мические процессы, радиационная прививка (привитая сополиме-
ризация), термораспад и т.д. Такие технологические стадии
как варка, отбелка, предсозревание могут быть связаны с об-
разованием свободных радикалов.

Окислительно-гидролитическую деструкцию целлюлозы, за-
нимающую одно из центральных мест в химических превращениях,
следует, по-видимому, относить к радикальным реакциям, а не
к ионным, как это пока принято считать в научной литературе.
Об этом свидетельствуют аномальные явления, наблюдаемые при
действии окислителей и некоторых кислот на целлюлозу, которые
не представляется возможным объяснить с позиции существующих
взглядов на механизмы деполимеризации, включающий в качестве
основной стадии разрыв гликозидной связи вследствие протони-
рования ацетального кислорода. При протекании радикальных ре-
акций весьма существенную роль играет природа среды, влияние
которой не придавалось должного значения.

Возможность образования свободных радикалов при дейст-
вии излучений на целлюлозу в литературе отмечалась, но эти
данные не были использованы для научного обоснования химизма

и механизма важнейших реакций целлюлозы. Относительно мало исследованы свойства макрорадикалов, а также недостаточно учитывается их роль в аспекте оценки качества целлюлозы как полимера.

Поэтому постановка исследований в этом направлении является весьма актуальной, а выяснение механизма имеет существенное значение для промышленной переработки целлюлозы в связи с необходимостью изыскания путей снижения химической активности и деструкции потенциально реакционноспособных центров целлюлозной молекулы. Отсюда, по-видимому, проблема высококачественной целлюлозы должна быть связана с ингибированием радикальных реакций уже в процессе выделения, очистки и химической переработки целлюлозного сырья, а не только в последующей стабилизации готовых изделий.

Для решения поставленной задачи нами был применен совершенно новый химический подход. В основу его были положены наши теоретические представления о γ -эффекте пиранозного кольца и его влиянии на подвижность α -H-атомов в ацетальном центре. Предметом настоящей работы явилось изучение вопроса, связанного с возникновением радикалов в молекуле целлюлозы в зависимости от характера деструктирующего агента и природы реакционной среды. С этой целью были исследованы кинетика взаимодействия целлюлозы с хлором, хлористым водородом в полярной (H_2O и C_2H_5OH) и неполярной (CCl_4) средах, свойства образующихся макрорадикалов и возможный механизм реакции. Сравнительные исследования проведены при действии УФ-облучения.

В ходе проведения эксперимента были использованы химические (определение содержания функциональных групп, СП, потери в весе и т.д.) и физические (ИК- и ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, ГЛХ) методы исследования.

Диссертация состоит из трех глав. В первой главе рассматриваются литературные данные по вопросу образования радикалов в молекуле целлюлозы при фотохимических, термических, механохимических и окислительно-гидролитических превращениях. Во второй - приведены результаты исследования и их обсуждение. В третьей главе описана методическая часть.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В качестве объекта исследования использовали хлопковую целлюлозу со следующими показателями: СП - 2250, зольность 0,08%, влажность 4-5%, содержание альдегидных групп 0,03%.

Взаимодействие целлюлозы с хлором и хлористым водородом изучали в полярных средах (H_2O , C_2H_5OH) и в среде органических растворителей (CCl_4) при температуре 20-25°C, модуле 1:30 и pH 1,5 в зависимости от времени воздействия деструктурирующих агентов (Cl_2 , HCl). Концентрация хлора и хлористого водорода в реакционной среде (0,4-0,5%) поддерживалась путем постоянного их пропускания в раствор в течение заданного времени.

Кинетика процесса изучалась по изменению вязкости деструктурированных образцов целлюлозы в куприлатилендиамине, по потере в весе, содержанию функциональных групп (карбонильных и карбоксильных).

ВОЗНИКНОВЕНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ ХЛОРА И ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА.

В результате действия хлора, хлористого водорода и УФ-облучения на целлюлозу в различных средах имеет место возникновение свободных радикалов. Прямым доказательством этого является появление спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР деструктурированных образцов целлюлозы за время 30 минут измеряли на электронно-парамагнитном анализаторе ЭПА-2М при $t = -196^\circ C$.

Так, спектры ЭПР свободных радикалов для целлюлозы, дест-

руктурированной хлором в полярной (H_2O) среде, представляют собой одиночный симметричный сигнал (рис. I, а). Аналогичный спектр имеет место для целлюлозы, облученной ультрафиолетом (лампа ПРК-7) (рис. I, б). Более сильные сигналы наблюдаются в случае деструкции целлюлозы хлором в четыреххлористом углероде (рис. I, в) и при действии УФ-облучения на целлюлозу в этой же среде (рис. I, г). Совместное воздействие УФ-облучения и хлора в CCl_4 на целлюлозу усиливает лишь интенсивность самого сигнала, повышает разрешение, не меняя при этом существенно структуру спектра (рис. I, д).

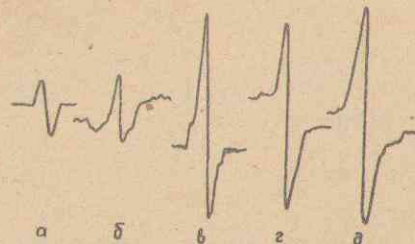


Рис. I. Спектры ЭПР целлюлозы, деструктурированной: а- Cl_2 в H_2O ; б- УФ-облучением; в- Cl_2 в CCl_4 ; г- УФ-облучением в CCl_4 ; д- Cl_2 в CCl_4 при УФ-облучении.

Все вышеописанные типы спектров ЭПР в основном характеризуются "узким" одиночным сигналом, характерным для полимеров с сопряженными связями. В литературе известно (Бутягин и др.), что свободные радикалы, характеризующиеся таким сигналом, яв-

ляются наиболее стабильными относительно других типов радикалов, обнаруженных в полисахаридах.

Спектры ЭПР, возникающие при деструкции целлюлозы хлористым водородом в среде CCl_4 (рис.2,а), состоит из целого ряда п.о.о разрешенных линий; в относительно симметричных спектрах содержится компонент сверхтонкой структуры. Дополнительное УФ-воздействие, как и в предыдущих случаях, почти не изменяет структуру спектра, но при этом резко усиливает интенсивность самого сигнала ЭПР (рис.2,б).

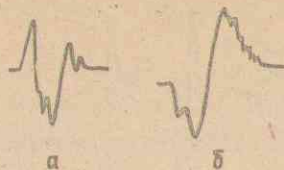


Рис. 2. Спектры ЭПР целлюлозы, деструктированной: а- HCl в CCl_4 ; б- HCl в CCl_4 при УФ-облучении.

С другой стороны, аналогия в спектрах ЭПР, возникающих в случае действия УФ-облучения на сухую целлюлозу (рис.1,б), хлора в водной среде (рис.1,а), а также УФ-облучения и Cl_2 в четыреххлористом углероде (рис.1,г,в) на целлюлозу, свидетельствует об односторонности радикального процесса наблюдаемой реакции. Характер и структура спектров ЭПР совершенно отличны от сигналов, получаемых для перекисных радикалов, имеющих резко

асимметричный синглет в центре.

Косвенным методом обнаружения свободных радикалов служило ингибирование процесса в присутствии гидрохинона.

Таблица I.

Ингибирование образования радикалов целлюлозы в присутствии гидрохинона.

Реакционная среда	Время реакции, мин.	СН	
		без гидрохинона	в присутствии гидрохинона
Целлюлоза исх.	-	2250	-
Cl_2/H_2O	5	2060	2250
	15	1600	2200
Cl_2/CCl_4	5	1680	2220
	15	780	2000
	30	240	2000
HCl/ CCl_4	5	130	640
	15	140	410
УФ/ CCl_4	5	1420	2250
	15	240	2090
	30	170	1750

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРОМ И ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СРЕДЫ.

Кинетические исследования были проведены по фактору изменения степени полимеризации деструктированной целлюлозы.

Действие на целлюлозу как хлора в водной среде, так и УФ-облучения сопровождается постепенным изменением СН (рис.3) с 2250 до 250 и 400, соответственно, за время реакции 6 часов и в дальнейшем независимо от продолжительности процесса оста-

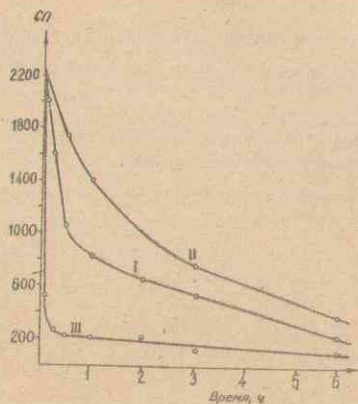


Рис. 3. Изменение степени полимеризации целлюлозы при действии хлора в воде (I) и УФ-облучения (II); III- совместное действие УФ-облучения и хлора в воде.

ется постоянной. При совместном в действии УФ-облучения и хлора в воде скорость разрушения резко увеличивается, СП при этом за 30 минут достигает 210.

Деструкция целлюлозы хлором, хлористым водородом, а также УФ-облучением в четыреххлористом углероде характеризуется резким изменением СП в первый период реакции (рис.4). В этом случае максимальное снижение СП наблюдается в течение первых 15-30 минут. Так, за 30 минут степень полимеризации понижается с 2200 соответственно до 240, 140 и 170. Дополнительное воздействие УФ-облучения на систему целлюлоза - хлор, целлюлоза -

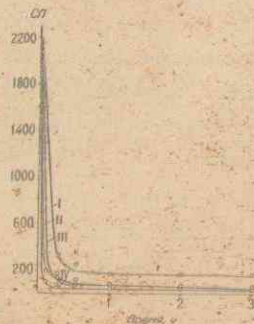


Рис. 4. Сравнительное изменение степени полимеризации целлюлозы, деструктированной хлором (I), хлористым водородом (II), УФ-облучением (III) в среде CCl_4 ; IV- Cl_2 , V- HCl в CCl_4 при дополнительном УФ-воздействии.

HCl в CCl_4 приводит лишь к незначительному увеличению скорости процесса. Несмотря на значительное снижение СП целлюлозы при проведении процесса как в водной среде, так и в среде CCl_4 , потери в весе в первый период реакции не наблюдаются.

Сравнительные данные показывают, что деструкция целлюлозы хлором протекает примерно в 3 раза быстрее в среде четыреххлористого углерода, чем в воде.

Из сопоставления кривых деструкции целлюлозы в среде CCl_4 различными агентами (хлором, HCl и УФ-облучением) можно заключить, что процесс протекает однотипно с одинаковой скоростью независимо от характера деструктирующего агента. Это указывает

на то, что деструкция в четыреххлористом углероде и в случае протонных кислот, например HCl, протекает по радикальному механизму. В полярной среде в аналогичных условиях HCl практически не деструктирует целлюлозу, тогда как хлор и в воде и в CCl₄ оказывает заметное деструктирующее влияние с разницей лишь в скорости реакции (рис.5).

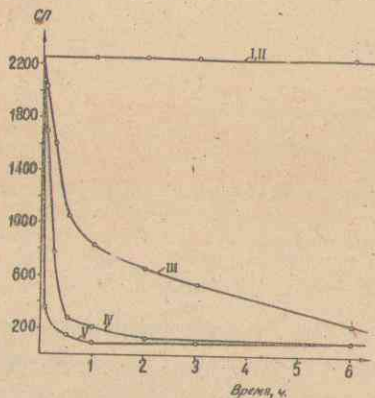


Рис. 5. Деструкция целлюлозы хлором и хлористым водородом в зависимости от природы среды: I- HCl в H₂O; П- HCl в C₂H₅OH; Ш- Cl₂ в H₂O; У- Cl₂ в CCl₄; V- HCl в CCl₄.

Таким образом, в случае радикальных агентов (Cl₂) среда оказывает влияние лишь на скорость процесса, а в случае ионных (HCl) - природа среды является определяющим фактором протекания реакции по тому или иному механизму. Определяющая роль среды в данных радикальных превращениях проявляется также в том,

что все исследуемые процессы в этой среде протекают с постоянной скоростью одного и того же порядка (таблица 2).

Таблица 2.

Константы скорости деструкции целлюлозы различными агентами в зависимости от природы среды.

Деструктирующий агент	Среда	K, мин ⁻¹
Cl ₂	CCl ₄	2,1·10 ⁻²
HCl	"	2,0·10 ⁻²
УФ-облучение	"	2,6·10 ⁻²
Cl ₂ , УФ	"	2,7·10 ⁻²
HCl, УФ	"	3,1·10 ⁻²
Cl ₂	H ₂ O	2,3·10 ⁻³
Cl ₂ , УФ	"	2,7·10 ⁻²
HCl, t=96°C	"	2,5·10 ⁻³
HCl, t=20°C	"	-

Примечание: $K = \frac{0,693}{T}$, где T - период полураспада рассчитанный по характеристической вязкости.

Радикальный механизм реакции должен определяться наличием свободных радикалов в реакционной среде. Действительно, при помощи метода ЭПР установлено наличие свободных радикалов в системах: Cl₂ - H₂O; Cl₂ - CCl₄ и HCl - CCl₄ (рис.6).

ЭПР-спектры приведенных систем дают различные по своему характеру сигналы. Так, радикал хлора в воде проявляется в виде слабого одиночного сигнала, который не всегда удается обнаружить ввиду непродолжительности его существования (30 - 60 секунд). Спектры Cl₂ и HCl в четыреххлористом углероде характе-



Рис. 6. ЭПР-спектры систем:

а- Cl_2 в H_2O ; б- Cl_2 в CCl_4 ; в- HCl в CCl_4 .

результат сложным комплексом асимметричных плохо разрешенных линий с элементами сверхтонкой структуры (рис. 6, б, в), являющийся по-видимому, суммой двух отдельных сигналов с взаимным их наложением.

На основании ЭПР-спектров образование радикалов в вышеуказанных системах можно представить следующей схемой:



Таким образом, на основании приведенных данных следует, что протекание и скорость радикальных реакций целлюлозы обуславливаются как характером агента, так и природой среды, в которой происходит процесс.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В МОЛЕКУЛЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Наиболее существенным в радикальных превращениях молекулы целлюлозы является вопрос о направлении первичного акта в про-

цессе деструкции. В случае целлюлозы это представляет ещё дополнительную трудность, поскольку она является полифункциональным соединением. Подавляющее большинство данных, полученных методом ЭПР, при облучении твердых органических веществ, приводит к выводу о том, что первичным химическим актом радикальных превращений является отрыв атома водорода. При определении первичного центра электронного возбуждения молекулы целлюлозы, предшествующего первичному разрыву связи С-Н, мы исходили из предположения о подвижности водородного атома в первом положении под влиянием отрицательного индуктивного эффекта пиранозного кольца. Это наше представление согласуется с общепринятыми взглядами о подвижности α -водородных атомов и с наличием одного типа сигналов ЭПР, который может быть обусловлен лишь распадом С-Н связи. При разрыве других связей (О-С или С-О) должно было образовываться по крайней мере два типа радикалов.

Таким образом, механизм образования радикалов в качестве первой стадии включает гомолитический отрыв атома водорода с образованием радикала на гликозидном углеродном атоме (схема, II).

Для подтверждения этого основного вывода необходимо было наряду с доказательством методом ЭПР возникновения радикала у первого углеродного атома установить, что одновременно образуется атомный водород. Однако, эта задача оказалась сложной, так как в обычных условиях атомный водород быстро рекомбинирует и обнаружить их прямым путем не всегда удается. Поэтому об образовании атома водорода в некоторых случаях

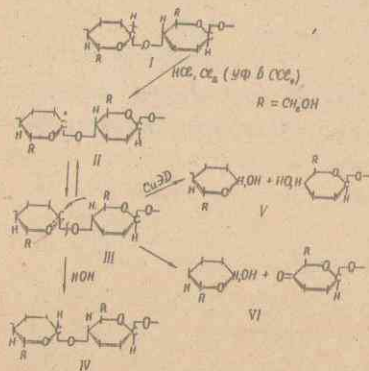


Схема.

целесообразней судить по вторичным реакциям. Так, методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) показано появление хлороформа (рис.7), а потенциометрическим титрованием - хлористого водорода в системе целлюлоза - хлор - CCl_4 .

Однако, для однозначного установления положения первичного радикала в макромолекуле недостаточно возникновения ЭПР-спектров и представлений о преимущественном разрыве С-Н связей. Подтверждением вывода о строении радикала (схема, П) могут служить результаты по детальному исследованию химических

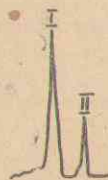


Рис. 7. Спектр ГЖХ жидкой фазы при деструкции целлюлозы хлором в CCl_4 : I- сигнал CCl_4 ; II- сигнал хлороформа.

превращений образовавшихся макрорадикалов.

При изучении кинетики деструкции целлюлозы хлором, хлористым водородом и УФ-облучением в среде четыреххлористого углерода были отмечены некоторые аномальные явления. В частности наблюдалось, что вязкость деструктированных образцов в растворе куприэтилендиамина резко изменяется в зависимости от характера их подготовки для определения степени полимеризации (рис.8). Так, в случае непродолжительного воздействия хлора или УФ-облучения в среде CCl_4 в первый период реакции η_{sp} целлюлозы значительно снижается; при последующей обработке этих образцов водой степень полимеризации их становится близкой к исходной целлюлозе ("водный эффект"). Процесс деструкции в этот период реакции сопровождается быстрым лимитированным ростом карбонильных групп. После водной обработки содержание их снижается до незначительной величины (таблица 3).

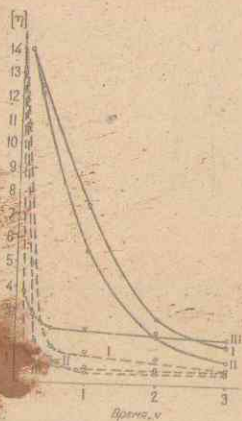


Рис. 8. Кинетика изменения вязкости целлюлозы, разрушенной хлором (I); УФ-облучением (II); хлористым водородом (III) в среде CCl_4 .

— целлюлоза, обработанная водой
 - - - - - " " " " " " " " " " " "

Полученные результаты указывают на практически полное отсутствие деполимеризации в первый период реакции. Следовательно, действие хлора, хлористого водорода и УФ-облучения в четыреххлористом углероде на целлюлозу в начальной стадии приводит к образованию свободных радикалов (схема, II) без распада гликозидных связей. В присутствии воды они гибнут без разрыва цепи разрушенной макромолекулы, о чем свидетельствует "водный эффект" (рис. 8, таблица 3).

Таблица 3.

Влияние характера обработки разрушенной целлюлозы на η_{sp} и содержание CO-групп.

Реакционная среда	Время реакции, мин.	η_{sp} целлюлозы, обработ.		CO целлюлозы, обраб.	
		CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O
Cl_2/CCl_4	5	1450	2200	1,29	0,01
	10	1280	2060	1,50	0,05
	15	780	1900	1,70	0,07
УФ/ CCl_4	5	1420	2200	0,98	0,05
	10	1300	2100	1,39	0,08
	15	240	1950	1,80	0,11

Примечание: η_{sp} исходной целлюлозы — 2250.

Достоверность локализации неспаренного электрона у первого углеродного атома подтверждается с другой стороны фактом распада разрушенной целлюлозы (схема, V), имеющей свободные радикалы, при воздействии куприптилендиамина, проявляющимся в резком падении вязкости (рис. 8).

Результаты по изменению вязкости и эффект "восстановлений" разрушенной полимерной цепи при действии воды (схема, IV) исключают возможность образования радикала в других точках элементарного звена молекулы целлюлозы.

Таким образом, можно заключить, что начальная стадия разрушения характеризуется возникновением макро-радикалов без распада цепи главных валентностей; эффектом восстановления η_{sp} при действии воды и отсутствием потери в весе, что кинетически

выражается резким лимитированным снижением вязкости деструктурированных образцов (рис. 4,5).

С увеличением продолжительности процесса существенную роль начинают играть вторичные реакции радикалов, которые сопровождаются разрывом ацетальных связей, т.е. протеканием процесса деполимеризации. Эта стадия реакции (схема, VI) характеризуется некоторой потерей в весе (1-3%), постепенным ослаблением "водного" эффекта и постоянством величины \overline{M} (рис. 4,5).

СВОЙСТВА РАДИКАЛОВ:

Проведенные исследования показали, что образующиеся макрорадикалы целлюлозы являются относительно устойчивыми и способны существовать длительное время (рис. 9).

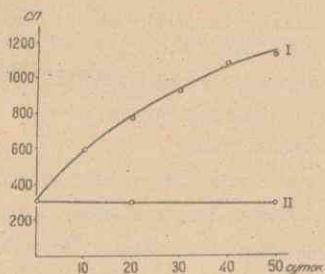


Рис. 9. Изменение \overline{M} деструктурированной целлюлозы при хранении на воздухе (I) и в вакууме (II). При хранении в вакууме при 20°C они сохраняются в течение 60 суток, при воздействии внешней среды (хранение на воздухе)

происходит гибель их во времени, что выражается в постепенном увеличении степени полимеризации, как и в случае действия воды (рис. 8).

Повышенная стабильность макрорадикалов молекулы целлюлозы может быть обусловлена возможностью образования метастабильной формы (схема, III) вследствие молекулярной рекомбинации за счет неспаренных электронов на ацетальном углероде и кольцевом кислороде. Подтверждением этому является возникновение в ИК-спектрах исследуемых образцов интенсивной полосы поглощения при 1650 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями CO -связи в структуре (III) с одновременным перераспределением интенсивности полос в области 700 - 1000 cm^{-1} ,

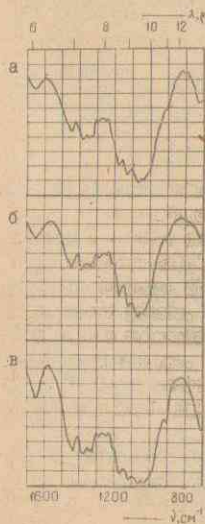


Рис. 10. ИК-спектры целлюлозы:

- а - исходной;
- б - деструктурированной Cl_2/CCl_4 и обработанной полярными соединениями (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$ и т.д.)
- в - деструктурированной Cl_2/CCl_4

Наличие метастабильной формы подтверждено также образованием производных с ароматическими аминами и с гидросиламином (содержание азота 0,5 - 0,8%).

Вследствие возможности существования макрорадикалов целлюлозы в виде метастабильной формы затрудняется их обнаружение в обычных условиях при температуре 20°C. Поэтому сигнал ЭПР возможно регистрировать лишь при низких температурах ($t = -196^\circ\text{C}$), когда радикал, локализованный у первого углеродного атома, находится в свободном состоянии (схема, П). Этой двойственной природой существования радикала очевидно и объясняются наблюдаемые в ЭПР-спектрах изменения с повышением температуры. При размораживании образцов от -196°C до -60°C форма спектра остается неизменной. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному изменению формы и интенсивности сигнала, который при температуре выше 0°C практически исчезает (рис. II).

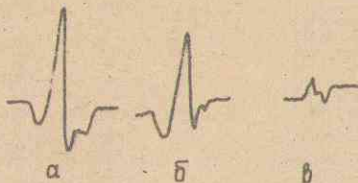


Рис. II. ЭПР-спектры разрушенной целлюлозы в процессе повышения температуры: а- -196°C ; б- -60°C ; в- около 0°C .

Следовательно, при повышении температуры макрорадикалы не обнаруживались, вероятно, вследствие перехода свободного радикала в более устойчивую метастабильную форму (схема, III) без расщепления ацетальных связей.

Под действием влаги воздуха макрорадикалы гибнут в результате присоединения молекулы воды (гашение) также без разрыва полимерной цепи. Об этом свидетельствует постепенное уменьшение интенсивности сигналов ЭПР с последующим их исчезновением.

В щелочной среде, комплексах щелочных металлов (куприэтилендиамина) и при продолжительном воздействии деструктурирующих агентов радикалы целлюлозы претерпевают распад, так как стабилизация их в этом случае связана с разрывом ацетальных связей (схема, V, VI).

Таким образом, при действии температуры и полярных соединений стабилизация макрорадикалов связана с внутримолекулярными превращениями без разрыва цепи, тогда как в щелочной среде они стабилизируются с расщеплением ацетальных связей.

На основании выявленного комплекса свойств макрорадикалов можно заключить, что для данного типа разрушенных целлюлоз метод определения степени полимеризации по вязкости в растворе K_2 кризтилендиамина и определение содержания карбонильных групп гидросиламиновым способом не пригодны, если не подвергать их предельному воздействию полярных соединений (например, H_2O). Именно эта специфика свойств макрорадикалов обуславливает наблюдавшееся несоответствие между содержанием карбонильных групп и количеством актов распада, что

неоднократно отмечалось в литературе (Блоун и др.).

Установление механизма возникновения радикалов целлюлозы, свойств и поведения макрорадикалов открывают новые возможности решения ряда как научных, так и практических вопросов, например стабилизации целлюлозы как полимера, что может приобрести большое значение для повышения физико-механических свойств целлюлозных изделий.

ВЫВОДЫ

1. Установлен факт образования макрорадикалов в процессе окислительно-гидролитической деструкции целлюлозы без разрыва полимерной цепи.
2. Доказано, что природа неполярной среды определяет протекание процесса по радикальному механизму независимо от характера деструктирующего агента (окислитель, протонная кислота, УФ-облучение).
3. Показано, что первичным химическим актом деструкции целлюлозы является гомолитический разрыв связи C₁-H вследствие подвижности водородных атомов при ацетальном центре под влиянием -J-эффекта пиранозного кольца.
4. Установлено, что образующиеся радикалы преимущественно стабилизируются внутримолекулярно в результате рекомбинации неспаренных электронов на ацетальном углероде и кольцевом кислороде, а не за счет разрыва гликозидной связи.
5. Найдено, что относительная устойчивость макрорадика-

лов целлюлозы обусловлена наличием метастабильной формы.

6. Выявлено, что свободные радикалы, образующиеся в результате действия на целлюлозу хлора, хлористого водорода и УФ-облучения в среде CCl₄, гибнут при взаимодействии с полярными соединениями и приводят к распаду полимерной цепи под влиянием щелочных реагентов.

7. Обнаружено существование в молекуле целлюлозы потенциально реакционноспособного центра в процессах деструкции, протекающих по радикальному механизму.

8. Вскрытый факт образования и гибели свободных радикалов у первого углеродного атома позволяет наметить пути решения ряда крупных практических вопросов (стабилизация, гидролиз, модификация).

Список опубликованных работ по материалам диссертации:

1. Н.Я.Кузнецова-Леншина, З.А.Маслинковская, В.И.Коган, В.И.Иванов, "О химизме деструкции полиацеталей хлором", Тезисы 2-ой конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, изд-во "Илим", Фрунзе, 1967, 15.
2. В.И.Коган, З.А.Маслинковская, Н.Я.Кузнецова-Леншина, "О реакционной способности полиацеталей в реакции с хлором в зависимости от их строения", Тезисы докладов 3-ей Республиканской конференции молодых специалистов-химиков, посвященной дню химика, Алма-Ата, 1968, 58.
3. Н.Я.Кузнецова-Леншина, З.А.Маслинковская, В.И.Иванов, В.И.Коган, "Направленная деполимеризация полиацеталей углеводного типа хлором", Известия АН Кирг. ССР, 1968, 68.
4. В.И.Коган, Н.Я.Кузнецова, "Влияние среды на процесс хлоролиза целлюлозы", Тезисы докладов IV-Республиканской конференции молодых ученых-химиков, посвященной 100-летию со дня рождения Владимира Ильича Ленина, Алма-Ата, 1969, 35.
5. Н.Я.Кузнецова-Леншина, З.А.Маслинковская, В.И.Коган, В.И.Иванов, "О химизме деструкции полиацеталей хлором", Материалы 2-ой конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, Фрунзе, изд-во "Илим", 1970, 48.
6. З.А.Маслинковская, Н.Я.Кузнецова, В.И.Коган, В.И.Иванов, "Перспективы метода хлоролиза для получения хлопковой целлюлозы и её направленной деполимеризации", Тезисы докладов научной конференции по получению и переработке хлопковой целлюлозы, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина, Таш-

кент, 1970, 13.

7. В.И.Иванов, Н.Я.Кузнецова, В.И.Коган, З.А.Маслинковская, А.И.Босова, "Возникновение и гибель макрорадикалов целлюлозы", ДАН СССР, (в печати).

Результаты работы доложены и обсуждены на:

- 2-ой Конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, Фрунзе, 1967.
- III-ей Республиканской конференции молодых ученых-химиков, посвященной дню химика, Алма-Ата, 1968.
- IV-ой Республиканской конференции молодых ученых-химиков, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина, Алма-Ата, 1969.
- Научной конференции по получению и переработке хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1970.

Подписано в печать 14/ХП-70 г. Объем 1,75 печ. л.
Формат бумаги 60x90/16 Зак. 2403 Тир. 200 Д-06739

г. Фрунзе, тип. АН Кирг.ССР
ул. Пушкина, 144