

Расход газа определяли с помощью счетчика ГСБ-400, регулировку расхода осуществляли по реометру. Жидкую фазу анализировали на фотоколориметре ФЭК-56. При проведении анализов использовали реактивы марки х.ч., фенилгидразин — ч. д. а. Для притовления газовой смеси формальдегида применяли пароформ.

Результаты анализов сгруппированы в выборки объемом по три параллельных опыта для каждой расчетной концентрации газового потока по хроматоповому и фенилгидразинному методам. Для каждого значения расчетной концентрации была произведена статистическая обработка результатов по известной методике [4]. В итоге установлены следующие границы доверительного интервала, внутри которого со степенью надежности 95 % лежит среднее значение определенной концентрации:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \frac{2,76 t_p}{\sqrt{n}} \text{ мг/м}^3,$$

где t_p — критерий Стьюдента (табулированная величина);

n — число параллельных определений;

2,76 — опытно установленное среднеквадратичное отклонение концентрации в газе;

\bar{x} — среднее арифметическое значение результатов анализа.

Проверка по критерию Кохрена показала, что в диапазоне исследованных концентраций дисперсии однородны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бензина Г. И. // Гигиена и санитария.— 1968.— № 6.— с. 100—102. [2]. ГОСТ 22648—77. Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей.— Введ. 01.01.78 до 01.07.88.— М.: Изд-во стандартов, 1977.— 22 с. [3]. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха.— Л.: Химия, 1976. [4]. Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов.— М.: Химия, 1972.

УДК 547.992.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ П-ВАНИЛИН — ОКСИСОЕДИНЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ ЯМР ¹H ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

К. Г. БОГОЛИЦЫН, Б. ХОРТЛИНГ, Й. ЛИНДБЕРГ

Архангельский лесотехнический институт
Хельсинкский университет (Финляндия)

Применение методов УФ-спектроскопии и полярографии для исследования взаимодействия модельных соединений структурного звена лигнина с оксисоединениями серы в водной и водно-органической среде [1—4, 7, 8] позволило установить факт существования комплексов органическое соединение: гидрат-форма SO₂, HSO₃⁻, S₂O₅²⁻, SO₃²⁻-ионы состава 1:1 и 2:1, а также определить их физико-химические характеристики. В настоящей работе для проверки данного положения использована фурье-спектроскопия ЯМР.

Исследованию подвергали растворы п-ванилина и смеси органического соединения с Na₂SO₃ и NaHSO₃ состава 1:1 в D₂O. Спектры записывали на импульсном ЯМР-спектрометре высокого разрешения Jeol FX-200 FT со встроенной ЭВМ с объемом памяти 16К. Спектральная ширина — 4 кГц, угол отклонения вектора намагниченности — 45°, продолжительность затухания импульса — 2,048 с, длительность повторения импульсов — 5 с. На каждый спектр было проведено 30—50 накоплений. Химические сдвиги указаны в миллионных долях (м. д.) относительно тетраметилсилана. Характеристика препаратов: D₂O для ЯМР-спектроскопии (E. Merck), содержание 99,75 %; п-ванилин ч.д.а. (E. Merck); Na₂SO₃ — безводный, ч.д.а. (E. Merck), содержание 96 %; NaHSO₃ ч.д.а. (Baker Analyzed Reagent), содержание в ед. SO₂ — 66,8 %. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 1—3 и в таблице.

В ПМР-спектрах сигналы протонов альдегидной и фенольной гидроксильной групп п-ванилина обнаружены в виде синглетов при 9,665—9,625 и 5,510—5,429 м. д., а метоксильной группы — при 3,900 м. д. Для протонов ароматического кольца наблюдается более тонкое расщепление с образованием 2—4 сигналов. Так, дублет, центр которого лежит при 7,520—7,470 м. д., обусловлен резонансом 6H-протонов, при 7,023—6,845 м. д. — 5H-протонов, при 7,448—7,396 м. д. — 2H-протонов с константами спин-спинового взаимодействия $J_{5,6}$ и $J_{6,5}$; $J_{2,6}$ и $J_{6,2}$, равными между собой и соответственно 8...9 и 1,5...2,0 Гц.

Характеристика сигналов ^1H ЯМР-спектров высокого разрешения

№ п/п	Исследуемая система	$\text{H}(\text{OCH}_3)$ δ , м. д.	$\text{H}(\text{OH})$ δ , м. д.	$\text{H}(\text{CHO})$ δ , м. д.	H_2		H_5		H_6		
					δ , м. д.	$J_{2,6}$	δ , м. д.	$J_{5,6}$	δ , м. д.	$J_{6,2}$	
1	п-Ванилин	3,900 с	5,510 с	9,650 с	7,396 _д	1,5	7,000 _д	8,0	7,470 _{дд}	8,0	1,5
2	п-Ванилин: SO_3^{2-}	3,900 с	5,490 с	9,625 с	7,416 _д	1,5	6,845 _д	8,0	7,520 _{дд}	9,0	1,5
	п-Ванилин π -комплекс	3,940 с			7,269 _д	1,5	6,980 _д	8,0	7,100 _{дд}	9,0	1,5
3	п-Ванилин: HSO_3^-	3,900 с	5,429 с	9,665 с	7,448 _д	2,0	7,023 _{дд}	9,0	7,493 _{дд}	8,0	2,0
	п-Ванилин π -комплекс	3,882 с			7,209 _д	2,0	6,917 _д	9,0	7,043 _д	8,0	2,0

Примечание. $J_{a,b}$ — константа взаимодействия a и b протонов, Гц; δ — химический сдвиг, м. д.; $\text{H}(\)$ — соответствующие протоны определенной группировке или положению в ароматическом кольце; с — синглет; д — дублет; дд — двойной дублет.

Взаимодействие органического соединения с оксисоединениями серы приводит к существенным изменениям характера спектров. Это проявляется в появлении новых сигналов и значительном изменении химических сдвигов $\Delta\delta$. Наибольшее значение данного параметра наблюдается для сигналов 2H- и 6H-протонов ароматического кольца и составляет 0,127—0,187 и 0,370—0,427 м. д. Для протонов метоксильной группы при малом значении $\Delta\delta$ обнаружено расщепление сигнала на два. В результате комплексообразования чистая АХ-спиновая система, образованная 6H- и 5H-протонами в п-ванилине, превращается в АВ.

Анализ экспериментальных результатов на основе литературных данных [5, 6] позволяет заключить, что в результате атаки сульфурющим агентом альдегидной группы органического соединения образуется комплекс п-ванилин: HSO_3^- ; SO_3^{2-} . Это проявляется в поляризации реакционного центра п-ванилина и смещении электронной плотности у положений 6 и 2 бензольного кольца.

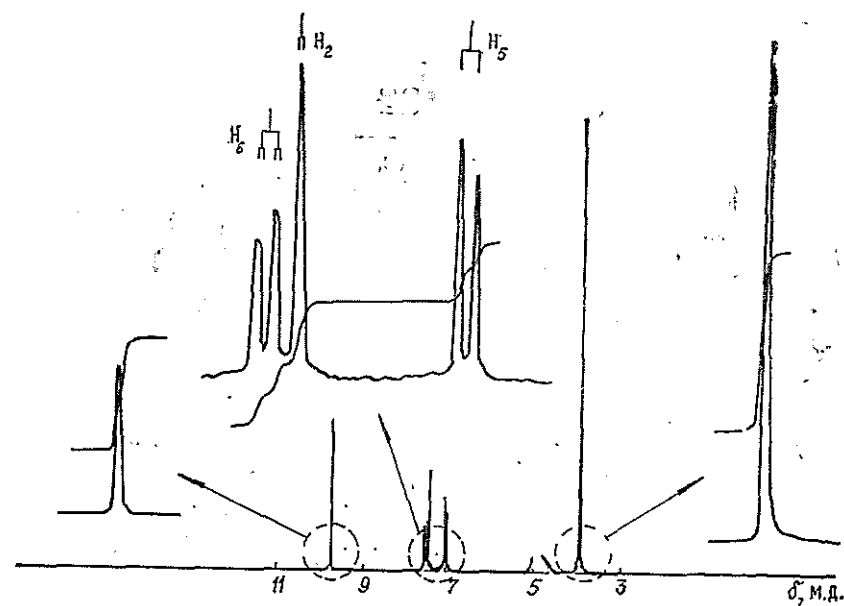


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр высокого разрешения п-ванилина в D_2O

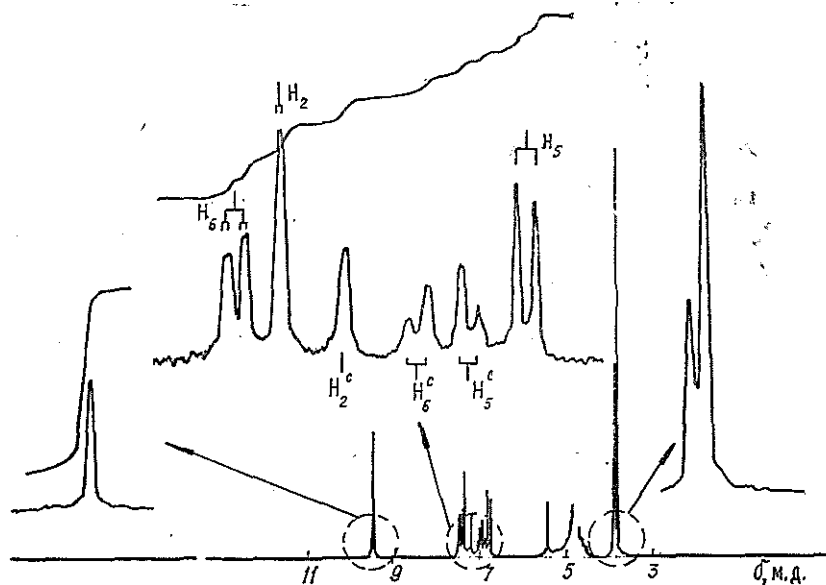


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр высокого разрешения системы п-ванилин — Na_2SO_3 — D_2O

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Боголицын К. Г. Полярграфическое исследование молекулярных ассоциатов карбонилсодержащих модельных структур лигнина // *Химия древесины*.— 1984.— № 1.— С. 102—103. [2]. Боголицын К. Г. Спектрофотометрический метод исследования молекулярных ассоциатов в системе лигнотенон — NaHSO_3 — H_2O // *ЖФХ*.— 1984.— Т. 58, № 4.— С. 1011—1013. [3]. Боголицын К. Г., Линдберг И. Исследование молекулярных ассоциатов в системе п-ванилин — NaHSO_3 — H_2O // *Химия древесины*.— 1984.— № 4.— С. 67—75. [4]. Боголицын К. Г., Линдберг И.

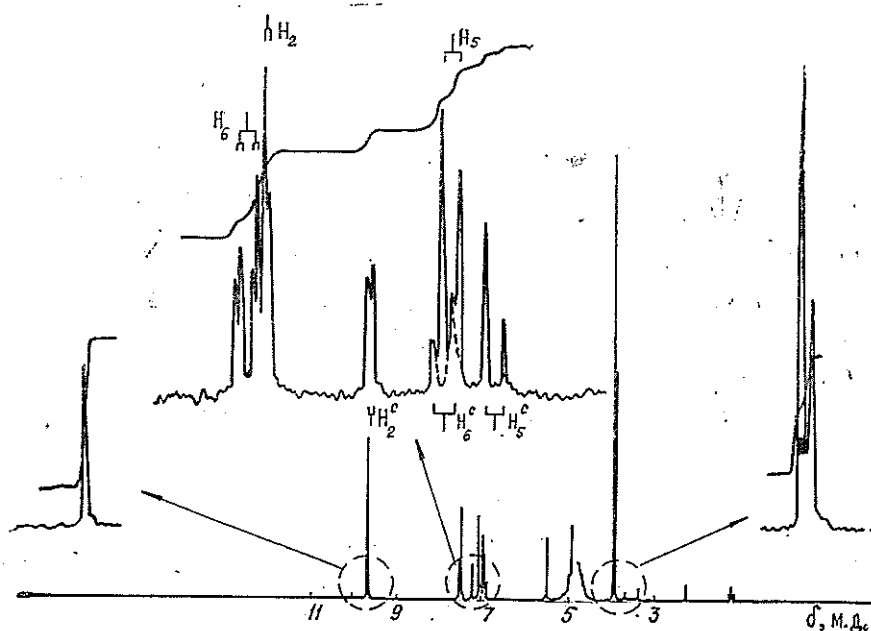


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр высокого разрешения системы п-ванилин $\text{NaHSO}_3 - \text{D}_2\text{O}$.

Термодинамика образования молекулярных комплексов в системе п-ванилин — $\text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // *Химия древесины*.— 1984.— № 4.— С. 76—79. [5]. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 2 / Пер. с англ. под ред. акад. О. А. Реутова.— М.: Мир, 1981.— 456 с. [6]. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия / Пер. с англ. под ред. д-ра хим. наук, проф. А. М. Бродского.— М.: Мир, 1977.— 595 с. [7]. Bogolitsyn K., Lindberg I. Iohan. Molecular association of lignophenols. 1. Polarographic studies of the system vanillin— $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at pH < 4 // *Cellulose Chem. Technol.*— 1983.— Vol. 17, N 1.— P. 19—24. [8]. Lindberg I. Iohan, Bogolitsyn K. Polarographic investigation of complex formation of lignophenols in $\text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ — solution // *Astr. Conf. «Euroanalysis-IV.— Helsinki / Espoo.*— 1981.— S. 395.

УДК 630*813.6

ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОБРАБОТАННОЙ ГАЛИДАМИ НАТРИЯ

С. Н. ВАСИЛЬЕВ, Д. А. ПОНОМАРЕВ, И. М. ЛУКАШЕНКО,
Г. А. КАЛИНКЕВИЧ

Ленинградская лесотехническая академия
Московская сельскохозяйственная академия

Известно, что некоторые неорганические соединения оказывают значительное влияние на термическую деструкцию целлюлозы. Зависимость количественного состава продуктов деструкции от вводимых добавок можно рассматривать с точки зрения интенсификации выхода веществ, находящихся практическое применение, и подавления образования нежелательных компонентов.

Как правило, влияние солей металлов на термодеструкцию целлюлозы определяли методами термического анализа. В имеющихся работах по определению зависимости выхода отдельных летучих продуктов пиролиза, полученных методом пиролитической газовой хроматографии [8], данные приведены лишь для H_2O , CO и CO_2 .

Действие галидов натрия на термораспад целлюлозы [1, 3, 6, 7] оценивали только на основе изучения изменения выходов отдельно взятых компонентов. Поэтому интересен анализ состава летучих продуктов деструкции методом пиролитической масс-