



Рис. 2. Зависимость объема выделившегося кислорода от температуры при разложении H_2O_2 под действием ферментов зеленых листьев березы (1), клена (2), липы (3)

H_2O_2 свидетельствует о том, что пероксид водорода может образовываться в процессе обмена веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике.—Л.: Химия, 1971.—824 с. [2]. Говинджи. Фотосинтез: В 2 т. / Пер. с англ. под ред. А. А. Красновского, Ф. Ф. Литвина.—М.: Мир.—Т. 1.—1987.—727 с.; Т. 2.—1987.—470 с. [3]. Де Дюв, К. Путешествие в мир живой клетки / Пер. с англ.—М.: Мир, 1987.—256 с. [4]. Крамер П. Д., Козловский Т. Т. Физиология древесных растений: Пер. с англ.—М.: Лесн. пром-сть, 1983.—464 с. [5]. Ленинджер А. Биохимия. Молекулярные основы структуры и функций клеток / Пер. с англ. под ред. А. А. Баева, Я. М. Варшавского.—М.: Мир, 1974.—956 с. [6]. Прайор У. Свободные радикалы в биологии: Пер. с англ. под ред. Н. М. Эмануэля.—М.: Мир, 1979.—Т. 1.—318 с. [7]. Тарабрин А. Д. Как живет дерево.—М.: Лесн. пром-сть, 1974.—141 с. [8]. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворе Р. Перекись водорода.—М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—578 с. [9]. Fridovich J. Superoxide dismutases defence against endogenous superoxide radical. Oxygen free radicals and tissue damage.—Amsterdam: Excerpta, Medica, 1979.—P. 77. [10]. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease // Biochem. J.—1984.—219, N 1.—P. 1.

Поступила 2 июля 1990 г.

УДК [547.597.1 : 51] : 541.11

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ АДДИТИВНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРЕНОВ

А. И. ЛАМОТКИН, И. В. МАМОНЕНКО, И. Л. ШУЛЬГИН

Белорусский технологический институт

В природе существуют четыре изомерные формы каренов, различающиеся положением двойной связи: 2-карен (3, 7, 7-триметилбицикло [4, 1, 0] гепт-2-ен); 3-карен (3, 7, 7-триметилбицикло [4, 1, 0] гепт-3-ен); 4-карен (4, 7, 7-триметилбицикло [4, 1, 0] гепт-2-ен); β -карен (3-метил-7,7-диметилбицикло [4, 1, 0] гептан).

С термодинамической точки зрения они относятся к малоизученным соединениям. Высокая реакционная способность каренов к окислению, изомеризации и полимеризации, а также малодоступность 4- и β -каренов существенно ограничивают возможности изучения термодинамических свойств рассматриваемых соединений экспериментальными методами. В настоящее время, для установления термодинамических

характеристик органических веществ все шире используют расчетные методы, в частности, полуэмпирические аддитивные. Но, их возможности для углеводородов карановой структуры изучены недостаточно.

Цель данной работы — установление стандартных энтальпий образования при 298 К ($\Delta H_{f,298}^0$), стандартных „абсолютный энтропий (S_{298}^0) и молярных изобарных теплоемкостей при 300 и 800 К ($c_{p,300}^0$ и $c_{p,800}^0$) полуэмпирическими аддитивными методами для каренов. Из имеющихся в литературе сведений для решения поставленной задачи были выбраны метод Бенсона (метод 1), позволяющий получать достаточно надежные значения $\Delta H_{f,298}^0$ для широкого класса веществ [4], и один из наиболее современных аддитивных методов, учитывающий вклад эффективного атома в образование циклической системы молекулы (метод 2). Последний опробован при определении $\Delta H_{f,298}^0$ для ряда циклических и полициклических углеводородов, в том числе монотерпеновых [1]. Расчеты проводят для идеально-газового состояния веществ, погрешность методов авторы оценивают в 5...6 кДж/моль.

Определение $\Delta H_{f,298}^0$ по методу Бенсона затруднено тем, что в литературе отсутствуют поправки на напряжение в двух бициклах: бицикло [4, 1, 0] гепт-2-ен и бицикло [4, 1, 0] гепт-3-ен. При оценке недостающих данных мы использовали рекомендации автора метода С. В. Бенсона: поправки на цикл для [4, 1, 0] гепт-2-ена принимали равными сумме напряжений циклов в циклопропане и циклогексадиене-1,3, а для [4, 1, 0] гепт-3-ен — в циклогексадиене-1,4.

Сложную задачу представляло нахождение поправок по методу 2. Для рассматриваемых бициклических соединений поиск поправок мы осуществляли в два этапа.

1. Для нахождения аддитивных поправок трехчленных циклов использовали данные о $\Delta H_{f,298}^0$ для 10 циклопропановых соединений [2] и рассчитали четыре константы в кДж/моль H_2^3 (18,4), H_3^3 (30,9), H_4^3 (42,0), H_5^3 (132,5), применив обозначения работы [1]. Обработку результатов провели методом наименьших квадратов, для наиболее надежных данных ввели весовой множитель. Стандартные энтальпии образования 1,2,2-триметилциклопропана и 1,1,2,2-тетраметилциклопропана явно выпадают из расчетной схемы, что отмечено в работе [2].

2. Для нахождения констант $H_3^{3,6}$ (32,9), $H_4^{3,6}$ (53,5), соответствующих атомам углерода, принадлежащим трех- и шестичленным циклам одновременно, использовали данные о $\Delta H_{f,298}^0$ для 10 бициклических углеводородов [2]. Максимальное и минимальное отклонение стандартных энтальпий образования составило 5,1 и 0,5 кДж/моль соответственно, среднеквадратичное отклонение — 2,2 кДж/моль.

После определения поправок по двум методам провели расчет стандартных энтальпий образования для четырех изомерных форм каренов. Эти результаты и литературные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углеводород	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль			
	Экспериментальные		Рассчитанные	
	по [2]	по [3]	по [4]	по [1]
2-карен	25,2	22,0	34,1	20,1
3-карен	18,7	18,8	15,1	20,1
4-карен	—	—	40,5	30,3
β -карен	—	—	30,8	32,3

Как видно из таблицы, значения $\Delta H_{f,298}^0$ по методу 2 [1] более близки к экспериментальным данным, чем значения, определенные по методу 1 [4]. Это подтверждает целесообразность введения авторами метода 2 новой характеристики эффективного атома, названной ими «циклическостью». Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования полуэмпирического аддитивного метода для определения стандартных энтальпий образования бициклических соединений типа каренов. Равенство значений $\Delta H_{f,298}^0$ для 2- и 3-каренов, рассчитанных данным методом, объясняется тем, что авторы оперируют вкладом атомов с учетом их неполного первого окружения.

Для нахождения стандартной абсолютной энтропии и молярной теплоемкости каренов использовали полуэмпирический аддитивный «метод разностей», разработанный О'Нилом и Бенсоном для циклических и полициклических соединений [5]. Погрешность данного метода составляет 4...5 Дж/(моль·К). Одно из достоинств этого способа — возможность расчета S_{298}^0 и $c_{p,T}^0$ для полициклических углеводородов, что невозможно обычным методом Бенсона [4].

Эти расчеты проводили в два этапа.

1. Сначала рассчитывали внутреннюю энтропию [5] $S_{298}^0 \text{ int}$ и $c_{p,300}^0$, $c_{p,800}^0$ для базисных соединений: I (бицикло [4, 1, 0] гептан) для β -карена, II (бицикло [4, 1, 0] гепт-2-ен) для 4-, 2-каренов и III (бицикло [4, 1, 0] гепт-3-ен) для 3-карена (табл. 2).

2. Далее расчет проводился уже для четырех изомеров карена по аддитивной схеме Бенсона с учетом числа изомеров оптических и вращения [5].

Таблица 2

Базисное соединение	$S_{298}^0 \text{ int}$, Дж/(моль·К)	c_p^0 , Дж/(моль·К), при температуре, К	
		300	800
I	328,4	115,1	301,7
II	320,9	106,7	274,9
III	326,8	109,6	275,3

Полные результаты расчетов термомеханических характеристик четырех изомеров карена приведены в табл. 3.

Таблица 3

Углеводород	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	c_p^0 , Дж/(моль·К), при температуре, К	
		300	800
2-карен	408,2	179,4	421,0
3-карен	414,1	182,3	421,4
4-карен	410,6	175,6	421,3
β -карен	410,3	174,4	422,3

Полученные результаты свидетельствуют о возможности расчета термодинамических характеристик каренов полуэмпирическими аддитивными методами. Для соединений столь сложной структуры, какими являются карены, целесообразно применять узкоспециализированные методы, которые дают большую точность, чем универсальные. Значения термодинамических характеристик каренов могут быть использованы для оценки термодинамической стабильности каренов в широком температурном интервале (300...800 К) и объяснения с позиций тер-

динамики процессов взаимных превращений данных терпеновых углеводов, а также для определения оптимальных технологических режимов их переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Кабо Г. Я., Роганов Г. Н., Филиппенко З. А. Термодинамика изомеризации *n*-ментадиенов и аддитивность свойств циклических углеводов // Журн. физ. химии.—1987.—61, вып. 2.—С. 2885—2889. [2]. Колесов В. П., Козина М. П. Термохимия органических и галогенорганических соединений // Успехи химии.—1986.—55, № 10.—С. 1603—1632. [3]. Лукьянова В. А. Энтальпии сгорания соединений ряда бицикло[4, 1, 0]гептана и некоторых моно- и полициклических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—М., 1988.—16 с. [4]. Benson S. W. Thermochemical kinetics.—N. Y.: Wiley, 1976.—313 p. [5]. O'Neal H. E., Benson S. W. Entropies and heat capacities of cyclic and polycyclic compounds // J. Chem. Eng. Data.—1970.—15, N 2.—P. 266—276.

Поступила 12 июля 1990 г.

УДК 674.815-41

МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛЮ

С. Д. КАМЕНКОВ, И. А. ГАМОВА, Г. И. ЦАРЕВ

Ленинградская лесотехническая академия

Ранее проведенными исследованиями было показано [2], что введение талловой канифоли в состав прессмассы на основе композиционного связующего, состоящего из карбамидоформальдегидной смолы и фенолоспиртов, позволяет в 2 раза уменьшить выделение формальдегида при термообработке прессмассы. Это открывает направление исследований по снижению токсичности материалов, полученных с использованием карбамидоформальдегидных олигомеров.

Цель данной работы — проверка возможности снижения токсичности древесностружечных плит (ДСтП) за счет модификации смолы талловой канифолью.

В работе использовали карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-МТ и талловую канифоль марки «В» (ГОСТ 14201—73).

В настоящее время при производстве ДСтП для смешивания стружки со связующим используют быстроходные смесители, предусматривающие, как правило, совместное введение компонентов. Это позволяет равномерно распределять добавки и отвердитель в смоле, четко регулировать свойства связующего.

Талловая канифоль практически нерастворима в воде, поэтому для совмещения со связующим её использовали в виде эмульсии. Для получения эмульсии канифоль подвергали частичному омылению. Нагретую до 80...90 °С канифоль обрабатывали 25 %-м раствором аммиака при интенсивном перемешивании на быстроходной мешалке. Расход аммиака и степень омыления регулировали по величине кислотного числа канифоли [3]. Готовили водную эмульсию канифоли концентрацией 20 и 30 % на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Г.

Влияние степени омыления канифоли на свойства эмульсии представлено в табл. 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что стабильная эмульсия концентрацией 30 % может быть получена только при степени омыления 30 %. Но увеличение степени омыления приводит к увеличению рН и времени желатинизации связующего. Поэтому для дальнейших исследований использовали эмульсию 20 %-й концентрации при степени омыления канифоли 20 %. Смешивание эмульсии талловой ка-