

Зависимость $\lg K$ (транс ↔ цис) перехода для 3-метилциклогексанола от $1/T$

1 — получены нами для газовой фазы; 2 — в [2] для жидкой фазы; 3 — в [3] для жидкой фазы

переходов метилциклогексана $\Delta H_{e \rightarrow a} = 1,7$ ккал/моль и циклогексанола $\Delta H_{e \rightarrow a} = 0,7$ ккал/моль. Разница в энтропиях стереоизомеров (II) определяется в основном наличием энтропии смешения $a'e$ и $e'a$ конформеров для транс-формы (~ 1 э. е.).

Высказанные соображения находятся в хорошем согласии с полученными нами экспериментальными значениями ΔH_T° и ΔS_T° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliel E. L., Ro R. S.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1957, 79, № 22, 5992.
2. Chiurdoglu G., Masschelein W.— «Bull. Soc. chim. belges», 1961, 70, № 11—12, 782.
3. Eliel E. L., Schroeter S. H.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, 88, № 14, 3327.
4. Augustine R. L. Catalytic hydrogenations. New York, 1965.
5. Wicker R. J.— «J. Chem. Soc.», 1956, № 7, 2165.
6. Фрейдлин А. Х. и др.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1968, № 4, 777.
7. Вейганд К., Хильгетат Г. Методы эксперимента в органической химии. М., 1969.
8. Илиел Э. и др. Конформационный анализ. Пер. с англ. М., 1969.

Поступила в редакцию
18/V 1978 г.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 547.284+541.15

Е. П. ПЕТРЯЕВ, В. С. КОСОБУЦКИЙ, О. И. ШАДЫРО

К ВОЗМОЖНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ К НЕКОТОРЫМ КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

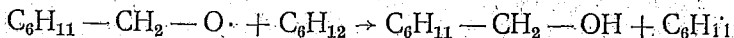
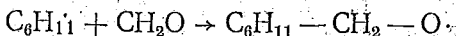
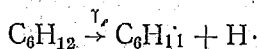
Циклогексильные радикалы могут присоединяться к формальдегиду по двойной $>C=O$ -связи, образуя при этом спирты [1]. Однако сведения о том, в какой мере этот процесс характерен для других карбонильных соединений, в литературе отсутствуют.

Выходы $G_{\text{мцгкарб.}}$ и $G_{\text{дмцгкарб.}}$, полученные при некоторых концентрациях уксусного альдегида и ацетона

$t, ^\circ\text{C}$	120					150	
$C, \text{ моль/л}$	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,6	0,8
$G_{\text{мцгкарб.}}, \text{ молекул/100, \text{эВ}}$	0,4	0,7	—	2,3	2,6	1,3	1,5
$G_{\text{дмцгкарб.}}, \text{ молекул/100 \text{эВ}}$	—	0,05	0,2	—	0,3	0,1	0,1

С этой целью в настоящей работе изучалось взаимодействие циклогексильных радикалов с формальдегидом, уксусным альдегидом и ацетоном. Исходные C_6H_{11} радикалы генерировались за счет действия γ -излучения на циклогексан [2]. Приготовление образцов и анализ продуктов проводился по методике, описанной в работе [3].

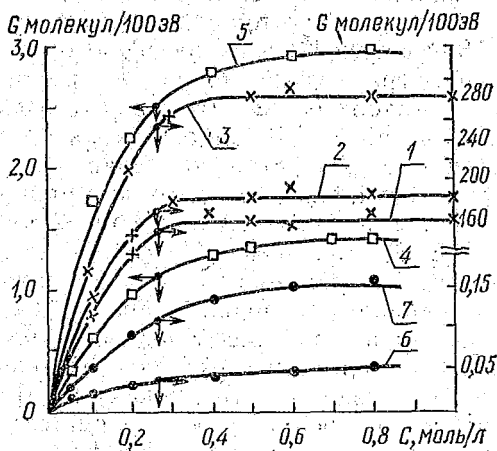
Среди продуктов взаимодействия циклогексильных радикалов с формальдегидом основным был циклогексилкарбинол, зависимость выхода которого от температуры облучения и концентрации CH_2O изображена на рисунке. Величины выходов данного продукта указывают на цепной путь его образования, который можно представить совокупностью следующих реакций:



Выход C_6H_{11} радикалов в чистом циклогексане $\sim 5,6$ частиц/100 эВ, поэтому длина цепи этого процесса при 180°C достигает ~ 50 .

В случае ацетальдегида также обнаружен продукт присоединения C_6H_{11} радикалов по двойной $>C=O$ -связи. Так, величина выхода метилциклогексилкарбинола ($G_{\text{мцгкарб.}}$) составляет 1,4 молекул/100 эВ при 25°C и возрастает до 3 молекул/100 эВ при 70°C (см. рисунок).

Ацетон еще хуже присоединяет циклогексильные радикалы, чем ацетальдегид. Выход диметилциклогексилкарбинола ($G_{\text{дмцгкарб.}}$) при 25°C составляет 0,05 молекул/100 эВ (см. рисунок), что примерно в 30 раз меньше, чем в случае с ацетальдегидом, а при 120°C (см. таблицу) не превышает 0,3 молекул/100 эВ.



Зависимость выхода циклогексилкарбинола (X), метилциклогексилкарбинола (□) и диметилциклогексилкарбинола (•) от концентрации формальдегида, ацетальдегида и ацетона соответственно при различных температурах:

1 — 130°C ; 2 — 150°C ; 3 — 180°C ; 4 и 6 — 25°C ; 5 и 7 — 70°C . Стрелками указаны оси координат, относительно которых необходимо рассматривать кривую

Из таблицы и рисунка видно, что выход циклогексилкарбинола при 150° С примерно в 130 раз больше выхода метилциклогексилкарбинола и в 1800 раз больше выхода диметилциклогексилкарбинола.

Таким образом, при переходе от формальдегида к уксусному альдегиду и ацетону присоединение C_6H_{11} радикалов по двойной $>C=O$ -связи заметно ухудшается, что приводит к резкому уменьшению выходов циклических карбинолов. Такое различное поведение карбонильных соединений в свободно-радикальных реакциях присоединения можно объяснить ингибирующим влиянием метильных групп на процесс раскрытия двойной связи карбонильной группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller G., Rust F. F.—«J. Am. Chem. Soc.», 1958, 80, 6148.
2. Ho S. K., Freeman G. R.—«J. Phys. Chem.», 1964, 68, 2196; Макагов V. J., Polak L. S.—«Int. J. Radiat. Phys. Chem.», 1976, 8, 187.
3. Петряев Е. П., Шадыро О. И., Кособуцкий В. С.—«Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук», 1979, № 2, 78.

Поступила в редакцию
15/V 1978 г.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 576.8:632

А. Н. ЕВТУШЕНКОВ, Ю. К. ФОМИЧЕВ

НОВЫЙ ВИД ERWINIA, ВЫДЕЛЕННЫЙ ПРИ БАКТЕРИОЗЕ ТОПОЛЯ

В 1945 г. Картер [1] описал бактериоз вяза под названием «мокрое дерево», и выделенный им предполагаемый возбудитель данного заболевания был идентифицирован как *Erwinia nimipressuralis*. Однако последующее изучение штаммов *E. nimipressuralis* не подтвердило их патогенности и все попытки воспроизвести бактериоз путем заражения здоровых деревьев оказались безуспешными [2].

Сходный бактериоз древесных пород, известный под названием бактериальный мокрый рак, или бактериальная водянка, широко распространен на территории нашей страны [3—7]. По данным А. Л. Щербин-Парфененко [5], этим бактериозом поражены сосна, ель, дуб, бук, береза, липа, граб, осина, тополь и другие деревья. В качестве возбудителей этого заболевания были описаны два новых вида *Erwinia*: *E. multivora* и *E. lignifillia* [5]. Однако характеристики этих микроорганизмов крайне неполны и не позволяют сравнивать их с известными представителями рода *Erwinia*. Кроме того, ряд приведенных признаков противоречит основным свойствам, характерным для этой группы бактерий [2].

В. И. Васильева [8], изучая заболевания тополей на территории Белоруссии, установила, что наибольший ущерб их посадкам наносит бактериальный мокрый рак, причем чаще всего поражаются китайские, канадские и волосистоплодные тополя.

На территории Украины бактериальную водянку тополей изучали Р. И. Гвоздяк с сотрудниками [3, 4]. Ими выделены штаммы бактерий, идентифицированные как *E. nimipressuralis* (Carter). Авторы, указав на неоднородность культурно-морфологических, серологических и биохимических свойств выделенных штаммов, считают, что именно они являются возбудителями данного бактериоза тополей на Украине.

Из тканей тополей, пораженных бактериальной водянкой, нами выделены бактерии, характеризующиеся выраженной пектолитической активностью. Представляемая работа посвящена изучению основных свойств этих штаммов и определению их таксономической принадлежности.