

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 544.54; 537.533.9

### ВЛИЯНИЕ КИПЕНИЯ НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ГИБЕЛИ ГИДРОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2020 г. А. В. Пономарев<sup>1\*</sup>, С. И. Власов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: [ponomarev@ipc.rssi.ru](mailto:ponomarev@ipc.rssi.ru)

Поступила в редакцию 01.02.2019;  
после доработки 19.02.2019;  
принята в печать 20.02.2019

Рассматривается влияние состояния кипения на механизм гибели свободных радикалов 11 разновидностей, порождаемых радиолизом 1-пропанола под действием ускоренных электронов (8 МэВ). По сравнению с радиолизом при комнатной температуре радиолиз при кипении приводит к приросту выхода разложения 1-пропанола с  $(10.1 \pm 0.9)$  до  $(13.3 \pm 0.9)$  молекул/100 эВ. Рассчитаны величины выходов радиолитического расщепления химических связей в спирте. Показано, что кипение оказывает наибольший эффект на разрыв связей C(1)–H и C(2)–H и почти вдвое увеличивает выход гидроксильных радикалов. Эффект кипения обусловлен, в частности, подавлением эффекта клетки, ослаблением относительной роли межмолекулярной релаксации, ускорением процессов обмена и комбинации радикалов.

*Ключевые слова:* свободные радикалы, радиолиз, кипение, ионные процессы, радикальные реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X20030127

#### ВВЕДЕНИЕ

Короткоживущие органические радикалы и ионы, возникающие вследствие ионизации и возбуждения молекул, являются фундаментально важными частицами, определяющими ход физических и химических превращений материи во многих процессах — от геотермальных до межзвездных. Наиболее действенный способ получения реакционноспособных радикалов и ионов состоит в радиолизе вещества. В этой связи, алифатические одноатомные спирты могут служить удобными источниками наиболее распространенных и высокореакционноспособных ионов и радикалов C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>, а также H, OH и свободных электронов. Исследования радиолиза спиртов сыграли важную роль в становлении химии высоких энергий, включая выяснение основополагающих закономерностей взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, образования и гибели сольватированного электрона, передачи энергии и заряда, механизма ионных и радикальных реакций, метода конкурирующих акцепторов и других ключевых аспектов [1, 2].

Настоящая работа посвящена влиянию кипящего состояния вещества на реакции радикалов, порождаемых радиолизом. Источником радикалов служил 1-пропанол (точка кипения — 97.4°C), широко используемый в качестве растворителя и синтетической среды в фундаментальных и прикладных исследованиях [3–7]. Радиолиз 1-пропано-

ла приводит к образованию 11 различных малых радикалов, часть из которых возникает в результате трансформации первичных ионов. Согласно сложившимся представлениям о начальных стадиях радиолиза спиртов [1, 2, 8], ионные процессы приводят к образованию ограниченного числа молекулярных продуктов. В 1-пропаноле таким продуктом является пропаналь (рис. 1). Подавляющее большинство других молекулярных продуктов образуются в радикальных процессах. Кипение может существенно влиять на образование и реакции радикалов. В частности, в условиях кипения практически отсутствуют водородные связи, устраняется эффект клетки, а процессы конформационной релаксации ускоряются. Можно ожидать, что процессы распада возбужденных интермедиатов в кипящем веществе могут оказаться более конкурентоспособными по сравнению с межмолекулярным рассеянием избыточной энергии.

В настоящей работе использовался радиолиз под действием ускоренных электронов. Ранее электронные пучки не применялись для исследования механизма радиолиза 1-пропанола. В свою очередь, имеющиеся сведения о  $\gamma$ -радиолизе относятся преимущественно к продуктам фрагментации, тогда как тяжелые продукты синтеза (продукты комбинации радикалов), за исключением 3,4-гександиола, не были определены [2, 9]. Как следствие, выход радиолитической дегградации 1-пропанола, оцененный на основе неполного ассортимента

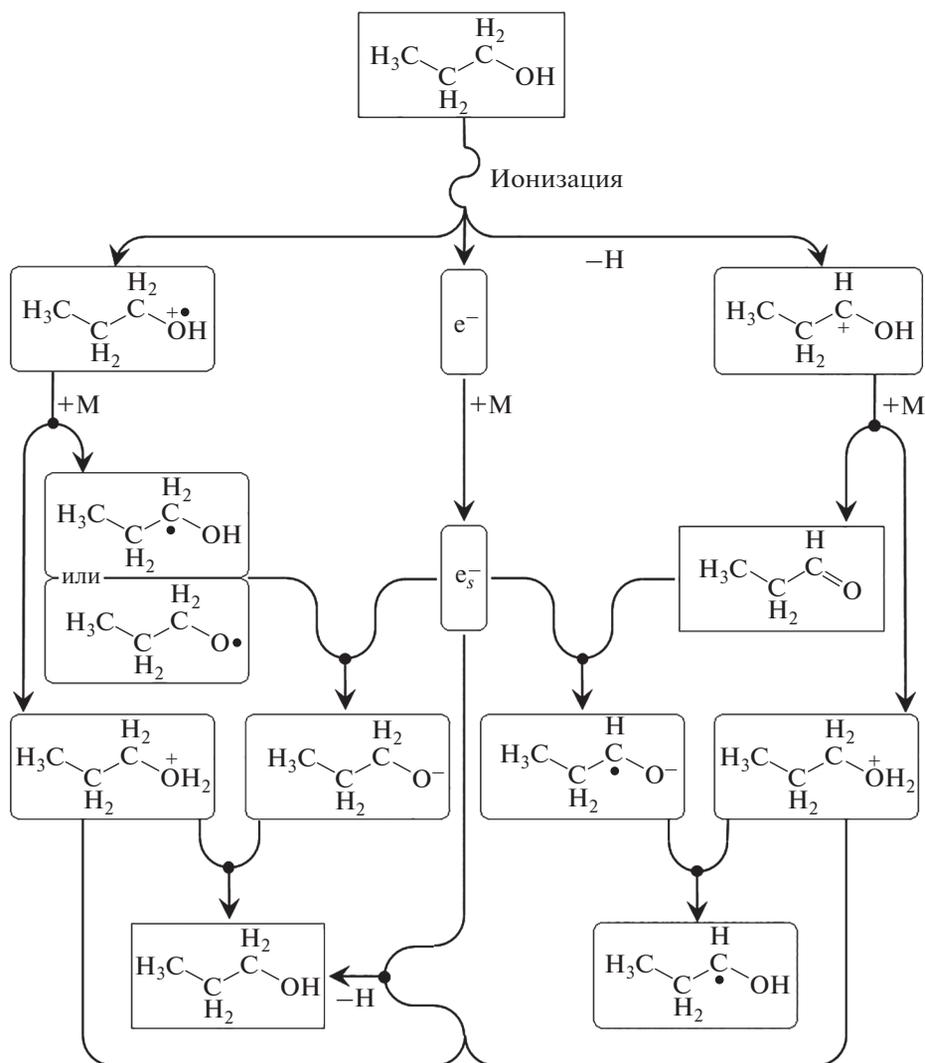


Рис. 1. Первичные ионные процессы при радиоллизе 1-пропанола (в реакциях псевдопервого порядка он обозначен символом М).

конечных продуктов, представлялся заниженным: 8.6 молекул/100 эВ [2]. Несомненно, выходы конечных продуктов при  $\gamma$ -радиоллизе и при импульсном облучении ускоренными электронами должны различаться. В первом случае конечные продукты возникают в условиях невысокой квазистационарной концентрации радикалов и ионов. Во втором случае прерывистость облучения препятствует квазистационарному накоплению интермедиатов, а высокая мощность дозы во время импульса обеспечивает их более высокую локальную концентрацию и, соответственно, более высокую скорость рекомбинации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Источником излучения служил линейный ускоритель УЭЛВ10-10Т (энергия электронов –

8 МэВ, длительность импульса – 6 нс, частота повторения импульсов – 300 Гц, средний ток пучка – 600 мкА, ширина развертки – 245 мм, частота сканирования – 1 Гц, плотность тока в импульсе – 8.2 мА/см<sup>2</sup>). Образцы облучались при  $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$  (низкотемпературный (НТ) режим) и при температуре кипения (ТК)  $97\text{--}98^\circ\text{C}$ . Использовалась лабораторная установка [10], заполненная аргоном при атмосферном давлении. Объем образца составлял 35–40 мл (степень заполнения реактора  $\approx 60\%$ ). Непосредственно перед облучением в режиме ТК спирт нагревался до устойчивого пузырькового кипения. Мощность поглощенной дозы составляла 5–7 кГр/мин (17–23 Гр/импульс). Для дозиметрии использовали пленочный дозиметр СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Очистка 1-пропанола производства компании РЕАХИМ состояла в его осушке над  $\text{CaSO}_4$ , кипя-

чении с 2,4-динитрофенилгидразином и последующей трехкратной перегонке в атмосфере аргона с отбором средней фракции. По данным ИК-спектроскопии и хроматографии содержание остаточных примесей в очищенном спирте не превышало 0.05 мас.%. Непосредственно перед облучением образцы продувались очищенным аргоном в течение 40–45 мин. Одноатомные спирты, диолы, эфиры и карбонильные соединения (производства компаний Sigma-Aldrich и Reachem, 5–8 соединений из каждой гомологической группы) использовались как образцы сравнения для количественного хроматографического анализа облученного 1-пропанола.

Анализ состава образцов проводили сразу после завершения облучения с помощью масс-спектрометра Agilent 5977EMSD/7820AGC (носитель – гелий, колонка – стеклянная капиллярная длиной 60 м и внутренним диаметром 0.25 мкм) и хроматографа Биохром-1 для определения  $H_2$  и других газов (катарометр в качестве детектора; аргон как газ-носитель; трехметровая колонка из нержавеющей стали, наполненная молекулярным ситом 13X (фракция 80–110 меш); внутренний диаметр – 2 мм). Идентификация молекулярных продуктов осуществлялась с помощью библиотеки масс-спектров NIST. Ионный ток, соответствующий каждому хроматографическому пику, анализировался с использованием программы AMDIS software (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) для выявления и идентификации перекрывающихся пиков.

Радиационно-химические величины выходов  $G$ , приводимые в тексте, выражены в единицах молекул/100 эВ, что соответствует 0.10364 мкмоль/Дж. Эти величины определялись для продуктов первого поколения на начальном участке кривых их накопления путем экстраполяции к нулевой дозе. К рассматриваемым молекулярным продуктам первого поколения относятся соединения, кривые накопления которых не имеют индукционного периода и которые, соответственно, образуются в элементарных реакциях непосредственно из первичных ионных и радикальных интермедиатов (в том числе интермедиатов, претерпевших термализацию, сольватацию и трансформацию при мгновенном обмене радикалов). Экспериментальные данные усреднялись по результатам 5–7 независимых облучений при каждой дозе в каждом режиме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате радикальных реакций в облученном 1-пропаноле появляется около 40 первичных молекулярных продуктов, лишь 25 из которых образуются с  $G \geq 0.05$  (табл. 1). Различие между режимами НТ и ТК проявляется, прежде всего, в

различных величинах выходов легких и тяжелых компонентов. Продукты фрагментации, чьи молекулы легче, чем 1-пропанол, в сумме составляют 74 и 64 мольн.% (43 и 26 мас.%) в режимах НТ и ТК соответственно. Преобладающим легким продуктом является пропаналь, тогда как тяжелые продукты представлены преимущественно алифатическими одноатомными спиртами (главным образом с молекулярной массой  $M = 88$ ) и алкилдиолами ( $M = 118$ ).

Механизм ключевых радикальных превращений в режиме НТ, вытекающий из анализа табл. 1 и литературных сведений о радиолизе легких спиртов [2, 8], может быть представлен в виде схемы, приведенной на рис. 2. Радикалы, присутствующие в облученном 1-пропанол, могут быть отнесены к пяти группам. Наиболее представительная группа включает в себя гидроксильные радикалы  $\cdot ROH$ . Гомолитический разрыв одной из C–H-связей порождает  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -гидроксипропильные радикалы. В свою очередь, разрыв одной из C–C-связей дает  $\beta$ -гидроксиэтильный или  $\alpha$ -гидроксиметильный радикалы. Вторая группа состоит из алкильных радикалов

$\cdot R$  – пропил, этил и метил, возникающих в результате разрыва связей C–O и C–C соответственно. Разрыв C–O-связи приводит также к появлению радикала  $\cdot OH$ , а разрыв связей C–H и O–H – к элиминированию атомарного водорода  $\cdot H$ . В результате ионных процессов (рис. 1) и при гомолитическом разрыве O–H-связи возбужденных молекул образуется еще один важный интермедиат – пропоксирадикал  $PrO\cdot$ , представляющий группу алкоксирадикалов  $RO\cdot$ . Радикалы обладают различной реакционной способностью и участвуют в разном наборе реакций (см. ниже) из совокупности реакций (1)–(13), представленных на рис. 2.

Величины выходов конечных молекулярных продуктов могут служить для оценки общего выхода радиолитической дегградации 1-пропанола,  $G(-PrOH)$ . Уравнение, предложенное ранее [2] на основе анализа механизма  $\gamma$ -радиолиза, включает в себя четыре слагаемых, различающихся коэффициентами:

$$G(-PrOH) = (1/3)G_1 + (2/3)G_2 + G_3 + 2G_4, \quad (14)$$

где  $G_1$  – сумма выходов продуктов  $C_1$  – метана и метанола;  $G_2$  – сумма выходов продуктов  $C_2$  – этана, этилена и этанола;  $G_3$  – сумма выходов продуктов  $C_3$  – пропана, пропилена и пропанола;  $G_4$  – выход 3,4-гександиола. Рассчитанная таким образом величина  $G(-PrOH)$  в случае  $\gamma$ -радиолиза при комнатной температуре составляет 8.6 [2]. Из-за нехватки информации о продуктах радикальной комбинации уравнение (14) учитывает

**Таблица 1. Начальные радиационно-химические выходы ( $\pm 7\%$ , доверительная вероятность – 0.95) основных продуктов радиолитического распада 1-пропанола при комнатной температуре (режим НТ) и в кипящем состоянии (режим ТК)**

Продукт	Выход, молекул/100 эВ	
	НТ	ТК
Водород	4.90	6.07
Вода	0.45	0.91
Альдегиды		
Метаналь	0.85	1.04
Этаналь	0.43	0.02
Пропаналь	2.96	2.22
Диолы		
1,2-Этандиол	0.16	0.08
1,2-Бутандиол	0.09	0.23
1,4-Бутандиол	0.03	0.10
2-Метил-1,3-пентандиол	0.05	0.34
3,4-Гександиол	1.17	1.91
Спирты		
Метанол	0.22	0.25
Этанол	0.54	0.10
2-Метил-1-бутанол	0.44	0.80
1-Пентанол	0.05	0.10
3-Пентанол	1.01	1.61
2-Метил-1-пентанол	0.09	0.26
3-Гексанол	0.22	0.26
Алканы		
Метан	0.87	0.84
Этан	0.54	0.33
Пропан	0.06	0.01
Бутан	0.17	0.08
Пентан	0.07	0.08
Эфиры		
Этоксипропан	0.14	0.15
Пропоксипропан	0.09	0.08
1-Пропокси-1-метанол	0.12	0.14

выход лишь одного тяжелого первичного продукта – 3,4-гександиола ( $G_4$ ). Соответственно, отмечено [2], что формула (14) может давать заниженное значение  $G(-PrOH)$ .

Данные табл. 1 свидетельствуют, что в уравнении (14) не учтены не только многие тяжелые продукты, но и некоторые легкие, возникающие с существенными выходами – метанол ( $C_1$ ), этанол и этандиол ( $C_2$ ). Величины выходов легких (без учета  $H_2$ ) и тяжелых продуктов  $\gamma$ -радиолитического

при комнатной температуре [2, 9] составляли 8.2 и 1.5 соответственно. В настоящей работе показано, что при облучении ускоренными электронами общий выход легких продуктов в режиме НТ достигает  $6.5 \pm 0.7$ , а выход тяжелых продуктов синтеза –  $4.4 \pm 0.4$ . Более того, выход 3,4-гександиола почти в 4 раза ниже суммарного выхода продуктов радикальной комбинации. В свою очередь, в режиме ТК выходы легких и тяжелых продуктов составили  $5.7 \pm 0.6$  и  $6.8 \pm 0.6$ , соответственно, причем выход 3,4-гександиола близок к 28% от суммы выходов тяжелых продуктов. Таким образом, несомненно, что для корректной оценки  $G(-PrOH)$  уравнение (14) должно учитывать также выходы всех продуктов радикальной комбинации. С учетом полного ассортимента обнаруженных радиолитических продуктов, величина  $G(-PrOH)$  в режиме НТ достигает  $10.1 \pm 0.9$ , тогда как в режиме ТК –  $13.3 \pm 0.9$ .

Температура, несомненно, влияет на скорость радиолитических реакций, однако она не оказывает существенного влияния на выходы ионизации и возбуждения молекул [1]. Эти процессы эффективно протекают даже при сверхнизких температурах [11]. Соответственно, существенный рост  $G(-PrOH)$  в режиме ТК не может быть объяснен увеличением выхода ионизации и возбуждения. Вместе с тем в кипящем веществе одновременно присутствуют молекулы в конформациях, характерных как для паровой, так и для жидкой фаз. К тому же состояние кипения, где нет водородных связей и молекулы подвижны, может существенно ослаблять “эффект клетки”, а процессы распада возбужденных молекул и ионов могут легче конкурировать с процессами межмолекулярной релаксации фрагментов. Соответственно, прирост  $G(-PrOH)$  в режиме ТК может быть частично обусловлен снижением вероятности обратной комбинации фрагментов и процессов межмолекулярной релаксации.

Другая причина повышения  $G(-PrOH)$  в режиме ТК обусловлена влиянием кипения на обмен радикалов. Малые радикалы  $\cdot H$ ,  $\cdot OH$  и  $\cdot CH_3$ , а также пропоксирадикалы легко отщепляют атом  $H$  от молекул растворителя [1], в результате чего происходит обмен радикалов. Вместо первичных радикалов возникают относительно менее реакционноспособные гидроксипропильные радикалы (по реакциям (1)–(4) на рис. 2). Энергия активации реакций отщепления водорода увеличивается с ростом числа атомов  $C$  в реагирующем радикале, а повышение температуры, в свою очередь, благоприятствует реакциям с более высокими энергиями активации [12]. Соответственно, состояние кипения должно увеличивать вероятность отщепления атомов  $H$  более крупными радикалами, прежде всего  $\cdot C_2H_5$  и  $\cdot CH_2OH$ . Несомненно, из-за реакций обмена радикалов

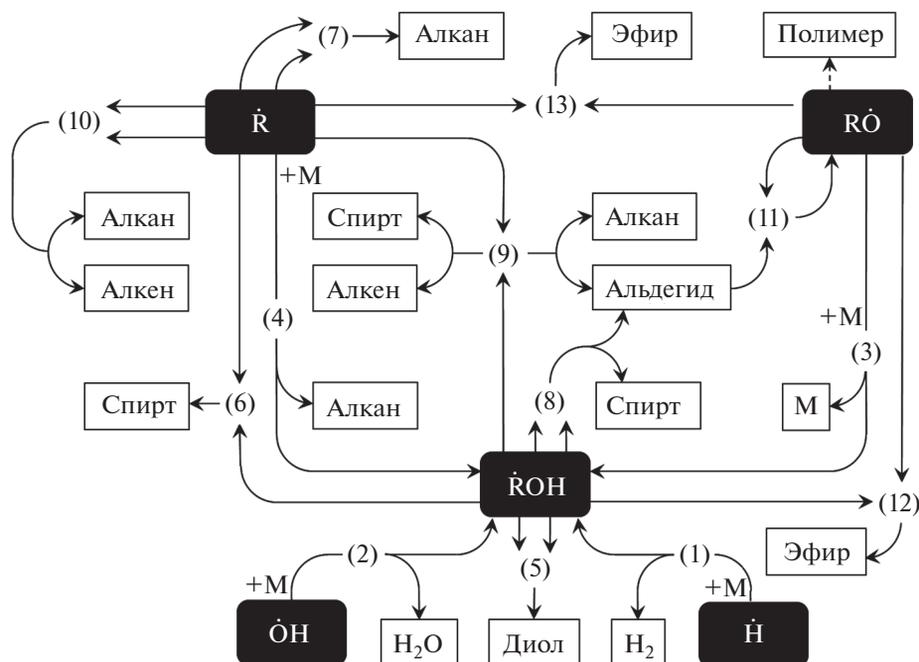
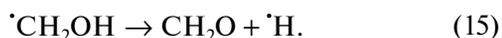


Рис. 2. Схема ключевых радикальных процессов при радиолитическом разложении 1-пропанола (в реакциях псевдопервого порядка он обозначен символом М).

выход процесса деградации спирта  $G(-PrOH)$  может быть выше суммы выходов процессов первичного разрыва связей, обусловленного ионизацией и возбуждением.

Режим ТК приводит к более высокому выходу  $H_2$ , что указывает на появление дополнительного источника  $\dot{H}$ . Таким источником может служить термостимулируемая диссоциация некоторых радикалов, в частности диссоциация гидроксиметильного радикала [10, 13]:



В режиме ТК по реакции (15), с одной стороны, увеличивается выход метанола (табл. 1), а с другой – образуется дополнительное количество водорода (по реакции (1) на рис. 2).

Главным следствием усиления реакций радикального обмена в режиме ТК является существенное увеличение выхода гидроксипропильных радикалов и, соответственно, повышение выхода продуктов их рекомбинации с другими радикалами и друг с другом – диолов и тяжелых одноатомных спиртов по реакциям (5) и (6) на рис. 2. В процессе обмена радикалов отрыв водорода происходит преимущественно от атома С, примыкающего к гидроксильной группе (в  $\alpha$ -оложении) [1], что приводит к доминированию  $\alpha$ -гидроксипропильных радикалов. Комбинация этих радикалов дает главные молекулярные продукты – 3,4-гександиол, 3-пентанол, 3-гексанол, 2-метил-

1,3-пентандиол. Величина их суммарного выхода в режимах НТ и ТК составляет около 2.5 и 4.1 соответственно.

Комбинация гидроксипропильных и алкильных радикалов зависит от режима облучения. Например, комбинация  $\beta$ -гидроксипропильных радикалов с алкильными радикалами в обоих режимах происходит легче, чем с гидроксипропильными радикалами. В режиме НТ образуются 2-метил-1-бутанол и 2-метил-1-пентанол с общим выходом около 0.5, что в 3 раза выше выхода соответствующих диолов ( $G = 0.16$ ). В свою очередь, в режиме ТК выход спиртов, производных  $\beta$ -гидроксипропильного радикала, составляет около 1.1. В режиме ТК вклад  $\beta$ -гидроксипропильного радикала в образование диолов, прежде всего 2-метил-1,3-пентандиола, возрастает до  $G = 0.53$ . По-видимому, состояние кипения ослабляет стерические затруднения, которые были присущи реакциям комбинации  $\beta$ -гидроксипропильного радикала в режиме НТ.

Как показывает рис. 3, существенное увеличение выходов одноатомных и двухатомных спиртов в режиме ТК сопровождается уменьшением выхода альдегидов и при практически неизменном выходе углеводородов и алкокси-производных. Этот эффект, в частности, указывает, что комбинация и гидроксипропильных, и алкильных радикалов в режиме ТК происходит во много раз эффективнее, чем диспропорционирование (реакции (8)–(10) на рис. 2). Выходы алкенов в ре-

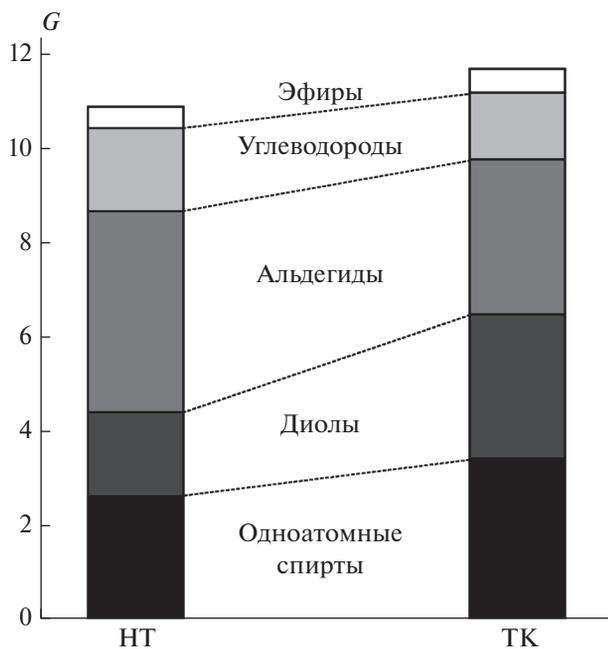


Рис. 3. Групповые выходы продуктов радиолитического распада 1-пропанола в зависимости от режима облучения.

жиме ТК почти в пять раз ниже, чем в режиме НТ. В то же время наблюдается снижение выходов таких продуктов диспропорционирования, как этаналь и этанол. Наиболее вероятный источник пропаноля – нейтрализация ионов (рис. 1), однако диспропорционирование гидроксипропильных радикалов также должно было бы вносить свой заметный вклад. Но наблюдаемый выход пропаноля в режиме ТК существенно ниже, чем в режиме НТ. Общий выход продуктов реакции радикальной комбинации, которые тяжелее 1-пропанола, возрастает в 1.6 раза. В свою очередь, выход продуктов реакции диспропорционирования уменьшается примерно в 1.2 раза. Вероятно, в условиях кипения, когда процессы конформационной релаксации ускорены, переходный комплекс, образуемый рекомбинирующими радикалами, легче стабилизируется в форме димера. Как следствие, в режиме ТК димеризация радикалов становится намного выгоднее, чем их диспропорционирование.

Среди продуктов радиолитического распада 1-пропанола есть заметная фракция эфиров, возникновение которых, очевидно, обусловлено комбинацией пропоксирадикалов с алкильными и гидроксильными радикалами (реакции (12) и (13) на рис. 2). Суммарные величины выходов эфиров в режимах НТ и ТК составляют 0.45 и 0.50 соответственно. Алкильные радикалы участвуют в образовании пропоксиметана, пропоксизетана и пропоксипропана. Наряду с этими эфирами возникают пропоксиспирты – 1-пропокси-1-метанол, 2-пропокси-1-этанол

и 3-пропокси-1-пропанол. Начальный выход пропоксирадикалов в 1-пропаноле составляет около 1.1 [14], но большинство из них гибнут еще на стадии неомогенных реакций в шпорах (треках) [1, 8], в том числе в реакции с сольватированным электроном (рис. 1). В 1-пропаноле реакции в шпорах играют значительную роль. В частности, почти 2/3 сольватированных электронов исчезают внутри шпор [8, 15]. Вероятно, наблюдаемые пропоксипроизводные также образуются в шпорах. Радиолитический распад спиртов порождает преимущественно мультипарные шпоры, т.е. шпоры, содержащие продукты двух и более ионизаций или возбуждений [16, 17]. Соответственно, одновременное пребывание пропоксирадикала и какого-либо другого радикала в шпоре является весьма вероятным что обеспечивает возможность их комбинации. Начальные выходы пропоксипроизводных в 1-пропаноле не зависят от режима облучения, что также может указывать на их быстрое образование в шпорах при незначительном вкладе гомогенных реакций.

Химическое строение продуктов радикальной комбинации и длина молекулярного скелета легких продуктов дают ясное представление о предшествующих им радикалах и, соответственно, о разрыве связей. Анализ начальных выходов продуктов позволяет рассчитать выходы расщепления связей в режимах НТ и ТК. Эти выходы показаны в табл. 2. Состав продуктов однозначно свидетельствует, что в 1-пропаноле связи С(1)–Н и С(1)–С(2) наиболее подвержены радиолитическому расщеплению. Причем в обоих режимах расщепление С–Н-связей происходит вдвое чаще, чем С–С-связей. В выходе разрыва О–Н-связи, приведенном в табл. 2, учитывается наблюдаемый выход образования пропоксипроизводных, а также выход пропаноля, поскольку структура последнего формально соответствует разрыву двух связей, С(1)–Н и О–Н.

Роль алкоксирадикалов существенно увеличивается с ростом поглощенной дозы, особенно в режиме ТК. При дозах  $\approx 50$  кГр и выше в кипящем 1-пропаноле обнаруживаются измеримые количества вторичных высокомолекулярных продуктов, которые, очевидно, возникают вследствие присоединения радикалов к непредельным продуктам, в первую очередь к альдегидам. Малые радикалы ( $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{CH}_3$  и т.п.), присоединяясь к карбонильному атому углерода, порождают дополнительное количество пропокси- и более крупных алкоксирадикалов, способных отрывать атом Н от молекул спирта (реакция (11) на рис. 2). Состояние кипения ускоряет образование алкокси-радикалов и тем самым облегчает синтез высокомолекулярных соединений и обеспечивает цепное разложение 1-пропанола. Параллельно наблюдается существенное снижение наблюдаемого выхода альдегидов и других ненасыщенных продуктов. При дозах выше

Таблица 2. Величины выходов разрыва связей ( $\pm 7\%$ , доверительная вероятность – 0.95) в 1-пропанол при комнатной температуре (режим НТ) и в кипящем состоянии (режим ТК)

Связь	Выход, молекул/100 эВ	
	НТ	ТК
C(1)–H	$7.5 \pm 0.6$	$13.0 \pm 1.0$
C(2)–H	$1.5 \pm 0.2$	$2.4 \pm 0.3$
C(3)–H	$0.2 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$
O–H	$3.7 \pm 0.4$	$2.9 \pm 0.3$
C(1)–O	$0.7 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$
C(1)–C(2)	$3.2 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.4$
C(2)–C(3)	$1.3 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1$

100 кГр величина выхода деградации 1-пропанола G(–PrOH) становится выше 20.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состояние кипения оказывает комплексное влияние на механизм радикальных превращений, что проявляется в изменении величин выходов конечных молекулярных продуктов. Радиолитиз в режиме ТК представляет собой, по существу, облучение двухфазной системы, где жидкая фаза непрерывно обедняется легкими продуктами радиолитиза и обогащается более тяжелыми. Вместе с тем из-за большого различия в плотностях жидкости и пара поглощение энергии излучения и, соответственно, образование конечных продуктов, происходят преимущественно в жидкости. Прирост выхода алифатических спиртов и алкилдиолов указывает, что выход  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксиалкильных радикалов в кипящем спирте увеличивается в 1.7 и 1.6 раза соответственно. Поскольку состояние кипения не может влиять на радиолитические электронные активации (ионизации и возбуждение) молекул, то главным источником прироста  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксиалкильных радикалов могут быть реакции обмена радикалов, состоящие в отрыве атома Н от молекул растворителя малыми радикалами. В отличие от режима ТК, наряду с Н, ОН,  $\text{СН}_3$  и алкоксирадикалами в реакциях обмена радикалов в кипящем спирте участвуют более крупные радикалы, такие как  $\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{СН}_2\text{ОН}$ . Вместе с тем в реакциях обмена участвует также дополнительный атомарный водород, образующийся за счет диссоциации радикалов и/или катионрадикалов. Свидетельством такой диссоциации, в частности, может служить прирост выхода атомарного водорода и метанола в результате диссоциации  $\text{СН}_2\text{ОН}$ . Выход тяжелых спиртов и диолов, которые могут быть продуктами комбинации

радикалов, увеличивается в 1.6 раз, тогда как выходы легких продуктов, возникающих, в частности через диспропорционирование, уменьшаются в 1.2 раза. Это свидетельствует, что состояние кипения стимулирует реакцию комбинации радикалов в ущерб реакциям диспропорционирования, возможно за счет того, что кипение ускоряет структурную релаксацию переходных комплексов, образуемых комбинирующими радикалами. Кроме того, состояние кипения стимулирует присоединение радикалов к карбонильным соединениям с последующим цепным образованием высокомолекулярных продуктов.

Настоящая работа выполнена в рамках государственной темы АААА-А16-116121410087-6 с помощью оборудования, предоставленного Центром коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woods R., Pikaev A. Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. N.Y.: Wiley, 1994.
2. Freeman G. (Ed.) // Actions Chimiques et Biologiques Des Radiations / Ed. Haissinsky M. Paris: Masson et Cie, 1970. P. 73.
3. Singh A., Rath M.C. // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 152. P. 49.
4. Rath M.C., Keny S.J., Naik D.B. // Ibid. 2016. V. 126. P. 85.
5. Alam M., Rao B.S., Janata E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 2622.
6. Alam M., Rao B.S., Janata E. // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 723.
7. Hilczar M., Steblecka M. // Ibid. 2003. V. 67. P. 263.
8. Pikaev A.K., Ponomarev A.V. // Intern. J. Radiat. Appl. Instrum. Pt. C. Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. P. 693.
9. Basson R.A., van der Linde H.J. // J. Chem. Soc. Inorg., Phys. Theor. 1969. P. 1618.
10. Власов С.И., Холодкова Е.М., Пономарев А.В. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 293.
11. Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Tyulpina I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1769.
12. Серен Д., Дьердь И., Родер М., Войнарович Л. Радиационная химия углеводородов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
13. Maity S., Kaiser R.I., Jones B.M. // Faraday Discuss. 2014. V. 168. P. 485.
14. Белевский В.Н. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 3.
15. Пономарев А.В., Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 215.
16. Бугаенко В.Л., Бяков В.М., Гришкин В.Л., Пикаев А.К., Пономарев А.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1148.
17. Пономарев А.В., Макаров И.Е., Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 4. С. 311.