

УДК 544.54

ВЛИЯНИЕ КИПЕНИЯ НА РАДИОЛИЗ 1-ПРОПАНОЛА

© 2019 г. А. В. Пономарев^{а, *}, С. И. Власов^а, Е. М. Холодкова^а^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской Академии наук
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, Россия*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 18.02.2019 г.

Исследован радиолиз 1-пропанола без нагрева и в кипящем состоянии под действием ускоренных электронов (8 МэВ). При комнатной температуре среди молекулярных продуктов доминируют альдегиды. В отличие от γ -радиолиза, второй по значимости фракцией являются одноатомные спирты. В кипящем 1-пропаноле выходы образования альдегидов, одноатомных спиртов и диолов примерно одинаковы. Кипение увеличивает массовую долю продуктов, которые тяжелее 1-пропанола, до 74%, тогда как при комнатной температуре эта доля была 57%. Как следует из анализа продуктов, кипение ускоряет диссоциацию радикалов и катион-радикалов, облегчает радикальные процессы обмена и комбинации. Выход убыли 1-пропанола составляет 10.1 ± 0.9 при комнатной температуре и 13.3 ± 0.9 молек/100 эВ в кипящем состоянии.

Ключевые слова: ускоренные электроны, n-пропанол, кипение, радикал-молекулярные реакции, бирадикальные реакции, выход разложения

DOI: 10.1134/S0023119319040119

ВВЕДЕНИЕ

1-Пропанол — типичный представитель алифатических одноатомных спиртов, широко применяемых в органическом синтезе и в радиационно-химических исследованиях [1–5]. По сравнению с другими C_1 – C_3 спиртами, 1-пропанол обладает более низкой точкой плавления (-127°C), большей плотностью (0.8 г/см^3), более высокой температурой кипения (97.4°C) и весьма высоким октановым числом (118), что нередко предопределяет выбор 1-пропанола в качестве растворителя и синтетической среды.

Выход ионизации 1-пропанола составляет около 4.4 1/100 эВ [6]. Соответственно, ионные процессы играют ключевую роль в превращениях 1-пропанола на начальных стадиях радиолиза (рис. 1). Они вносят основной вклад в разрывы C–H связей, порождая пропаналь, пропоксид-радикалы и значительную фракцию гидроксипропильных радикалов. Гомолитические разрывы C–C и C–O связей в 1-пропанолу вызваны преимущественно распадом возбужденных состояний, возникающих либо посредством прямой передачи энергии от налетающего электрона, либо в результате геминальной нейтрализации ионов [7, 8]. Ионные процессы завершаются намного быстрее, чем радикальные реакции и, соответственно, меньше зависят от условий облуче-

ния. В свою очередь, именно реакции обмена, диспропорционирования и комбинации радикалов определяют разнообразие конечных молекулярных продуктов радиолиза. В процессе облучения в 1-пропанолу образуются 11 типов первичных радикалов, которые относятся к числу наиболее реакционно-способных интермедиатов, контролирующих радиолиз множества органических соединений.

Сведения о конечных продуктах радиолиза 1-пропанола весьма малочисленны и противоречивы. Выход радиолитической убыли 1-пропанола — 8.6 молек/100 эВ — и выходы разрыва связей оценивались из результатов γ -радиолиза [7, 9], где единственным продуктом комбинации спиртовых радикалов считался 3,4-гександиол. Очевидно, заниженное значение выхода разложения спирта обусловлено, прежде всего, недостаточной информацией о продуктах комбинации радикалов [7].

Настоящая работа посвящена определению полного состава конечных продуктов радиолиза 1-пропанола и выявлению изменений радикальных процессов в условиях кипения, когда обеспечивается эффективное перемешивание облучаемой системы, ослабляется межмолекулярное притяжение, и разрушаются водородные связи. Радиолиз кипящего вещества может служить моделью ядерно-химических, астрохимических и геохимиче-

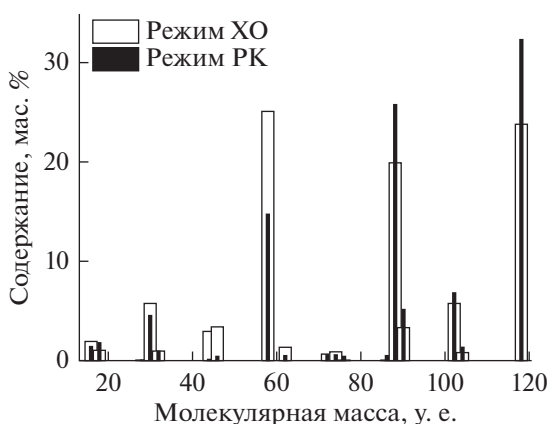
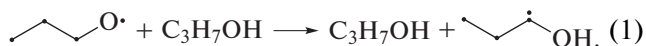


Рис. 2. Распределение продуктов радиолита в зависимости от их молекулярной массы в режимах ХО и РК.

наибольшими радиационно-химическими выходами образуются продукты фрагментации, чья молекулярная масса меньше, чем у 1-пропанола (74 и 64 мол. % в режимах ХО и РК соответственно). Однако совокупная масса более тяжелых продуктов оказывается выше, чем у продуктов фрагментации – 57 и 74 мас. % соответственно. Распределение продуктов, показанное на рис. 2, выявляет доминирование фракций с молекулярными массами (M) 58, 88 и 118, которые относятся к пропаналу, одноатомным спиртам и диолам соответственно. В режиме ХО наиболее весома фракция пропанала ($M = 58$), тогда как в режиме РК эта фракция сравнительно невелика, а наибольшую массовую долю приобретают продукты комбинации с M 88 и 118.

В процессе радиолита, при распаде возбужденных молекул, возможен гомолитический разрыв любой из связей в 1-пропанол с образованием 11 радикалов. Вероятно образование пяти гидроксиалкильных радикалов: при разрыве С–Н связей, наряду с Н, образуются α -, β - и γ -гидроксипропильные радикалы, а при разрыве С–С связей – α -гидроксиметильный и β -гидроксиэтильный радикалы. Разрывы С–С связей также порождают два алкильных радикала, метильный и этильный, а при разрыве С–О связи возникают пропил-радикал и ОН. В свою очередь разрыв О–Н связи может образовывать пропокси-радикал. Для радикалов Н, ОН и СН_3 наиболее характерно взаимодействие с растворителем – отрыв Н с образованием H_2 , H_2O и СН_4 соответственно [7]. Алкокси-радикал также способен абстрагировать водород от 1-пропанола, быстро превращаясь в гидроксиалкильный радикал [8]



Остальные радикалы, по-видимому, гибнут преимущественно в процессах комбинации и

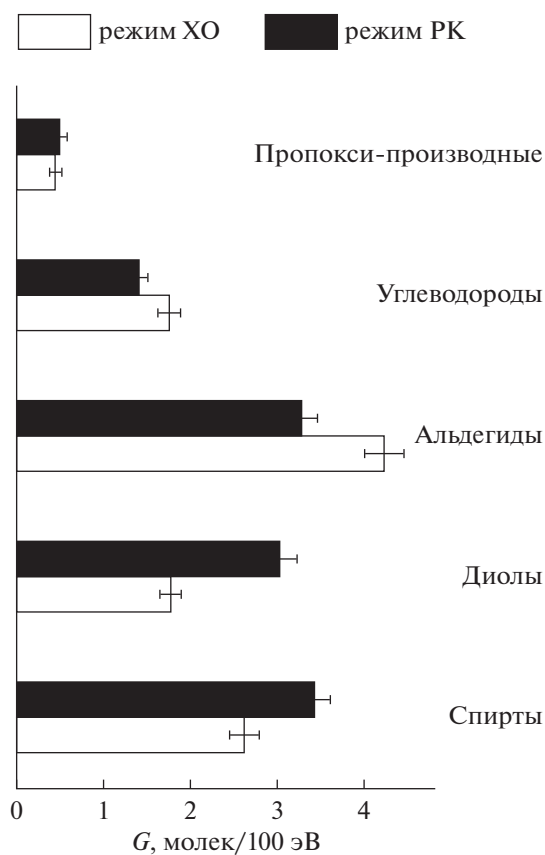


Рис. 3. Начальные радиационно-химические выходы фракций в режимах ХО и РК.

диспропорционирования. Конечные молекулярные продукты первого поколения можно подразделить на пять групп: диолы, одноатомные спирты, альдегиды, углеводороды и пропокси-производные (рис. 3, табл. 1).

Диолы являются продуктами комбинации гидроксиалкильных радикалов. Формально можно предсказать образование 14 различных диолов. Вместе с тем, только у пяти диолов $G \geq 0.1$ (табл. 1). Следует отметить, что вклад β -гидроксипропильного радикала в образование диолов, включая 2-метил-1,3-пентандиол и димер 2,3-диметил-1,4-бутандиол, в ХО режиме довольно мал – 0.16, но в режиме РК он возрастает до 0.53. При этом выход димера остается невысоким – около 0.01 и 0.06 соответственно. Вероятно, комбинация с участием β -гидроксипропильного радикала в ХО режиме затруднена из-за стерических ограничений, тогда как кипящее состояние ослабляет эти ограничения.

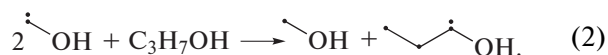
С другой стороны, комбинация β -гидроксипропильных радикалов с алкильными радикалами в обоих режимах происходит легче, чем с гидроксиалкильными радикалами. Например, в ХО режиме образуются 2-метил-1-бутанол и 2-ме-

Таблица 1. Начальные радиационно-химические выходы основных продуктов радиолитического расщепления 1-пропанола при комнатной температуре (режим ХО) и в кипящем состоянии (режим РК), молекул/100 эВ ($\pm 7\%$)

Продукт	ХО	РК	Продукт	ХО	РК
Диолы			Углеводороды		
3,4-Гександиол	1.17	1.91	Метан	0.87	0.84
1,2-Этандиол	0.16	0.08	Этан	0.54	0.33
1,2-Бутандиол	0.09	0.23	Бутан	0.17	0.08
2-Метил-1,3-пентандиол	0.05	0.34	Пентан	0.07	0.08
1,4-Бутандиол	0.03	0.10	Пропан	0.06	0.01
Одноатомные спирты			Альдегиды		
3-Пентанол	1.01	1.61	Пропаналь	2.96	2.22
Этанол	0.54	0.10	Метаналь	0.85	1.04
2-Метил-1-бутанол	0.44	0.80	Этаналь	0.43	0.02
3-Гексанол	0.22	0.26	Пропокси-производные		
Метанол	0.22	0.25			
2-Метил-1-пентанол	0.09	0.26	Этоксипропан	0.14	0.15
1-Пентанол	0.05	0.10	1-Пропокси-1-метанол	0.12	0.14
Другие					
Водород	4.90	6.07	Вода	0.45	0.91

тил-1-пентанол с общим выходом около 0.5, что в 3 раза выше выхода соответствующих диолов. В свою очередь, в РК режиме выход спиртов, производных от β -гидроксипропильного радикала, составляет около 1.1. Суммарный выход одноатомных спиртов в ХО и РК режимах составляет 2.6 ± 0.3 и 3.4 ± 0.3 соответственно. Причем большая часть этих выходов относятся к спиртам, более тяжелым, чем 1-пропанол – 1.9 ± 0.2 и 3.1 ± 0.3 соответственно. Тяжелые спирты образуются преимущественно с участием этильного и пропильного радикалов.

Гидроксиметильный и β -гидроксиэтильный радикалы, по-видимому, являются предшественниками легких спиртов, метанола и этанола соответственно. Этанол образуется преимущественно в результате диспропорционирования, тогда как существенная часть метанола может возникать в процессе радикального обмена



В частности, снижение выхода легких спиртов и увеличение выхода тяжелых спиртов может указывать на снижение относительной роли реакций диспропорционирования в режиме РК.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что связи С(1)–Н и С(1)–С(2) в 1-пропанолу наиболее подвержены радиолитическому расщеплению. Кипящее состояние увеличивает общий выход диолов в

1.7 раза, прежде всего, за счет повышения выхода гександиолов. Такой эффект может свидетельствовать о повышении выхода разрыва С–Н связей и, с другой стороны, о более благоприятных условиях для комбинации гидроксипропильных радикалов. В свою очередь, интенсификация разрыва С(1)–С(2) и С(2)–С(3) связей в режиме РК подтверждается увеличением выхода 1,2-бутандиола и 1,4-бутандиола. В отличие от других диолов, режим РК уменьшает выход 1,2-этандиола (табл. 1), который, в случае радиолитического расщепления метанола образуется при димеризации гидроксиметильных радикалов [7, 8]. Очевидно, такая димеризация в 1-пропанолу ослаблена из-за относительно низкого выхода гидроксиметильных радикалов и их участия в нескольких конкурентных реакциях.

Среди продуктов радиолитического расщепления имеются пропокси-производные, чьи суммарные выходы в режимах ХО и РК составляет 0.45 и 0.50 соответственно. Алкильные радикалы участвуют в образовании пропоксиметана, пропоксиэтана и пропксипропана. Одновременно возникают пропокси-спирты – 1-пропокси-1-метанол, 2-пропокси-1-этанол и 3-пропокси-1-пропанол. Начальный выход пропокси-радикалов в 1-пропанолу составляет около 1.1 [11], но большинство из них гибнут еще на стадии негомогенных реакций в шпорах (треках) [8] – в том числе, в реакции (1) и при взаимодействии с сольватированным электроном. В 1-пропанолу почти 2/3 сольватированных электронов

исчезают внутри шпор [6]. Вероятно, наблюдаемые пропокси-производные также образуются в шпорах. Радиолитический разрыв спиртов порождает преимущественно мульти-парные шпоры, т.е. шпоры, содержащие продукты двух и более ионизаций или возбуждений [12–14]. Соответственно, одновременное пребывание пропокси-радикала и какого-либо другого радикала в шпоре является весьма вероятным, обеспечивая возможность их комбинации. Общие выходы пропокси-производных в 1-пропанол не зависят от режима облучения, что также может указывать на их быстрое образование во внутритрековых процессах.

Метаналь, этаналь и пропаналь являются единственными представителями альдегидов в облученном 1-пропанол. Выход пропанала при комнатной температуре выше, чем других продуктов радиолитического разрыва, за исключением водорода. Источниками метанала могут являться распад возбужденных молекул и диспропорционирование гидроксиметильного радикала при взаимодействии с другими радикалами. В случае радиолитического разрыва метанола, гидроксиметильные радикалы представляют собой единственный продукт расщепления С–Н связей. Будучи наиболее долгоживущими интермедиатами, они, главным образом, димеризуются, тогда как метаналь формируется преимущественно в результате диссоциации возбужденных молекул и ионов [7, 15]. В свою очередь в 1-пропанол в режиме РК, выход образования метанала возрастает по сравнению с режимом ХО. Но выход 1,2-этандиола уменьшается, а выход метанола остается почти неизменным. Такой эффект может быть связан с термостимулируемой диссоциацией гидроксиметильного радикала [10, 16]



которая ведет к росту выхода гидроксипропильных радикалов вследствие реакции атомарного водорода с 1-пропанолом (Н-отрыв). Вместе с тем, гидроксиметильные радикалы частично избегают диссоциации и, потому, участвуют в образовании 1,2-этандиола, 1,2-бутандиола и метанола.

Кипящее состояние 1-пропанола препятствует образованию этанала (табл. 1), тогда как в режиме ХО выход этанала составляет около 0.43. Скорее всего, кипящее состояние способствует ускорению реакции β-гидроксиэтильного радикала с 1-пропанолом (Н-отрыв), также как ускорению его комбинации с другими радикалами.

Наиболее вероятными источниками пропанала являются нейтрализация ионов (рис. 1), диспропорционирование гидроксипропильных радикалов, а также распад возбужденных молекул. Более низкий выход пропанала в режиме РК может указывать на снижение роли диспропорционирования. В кипящем 1-пропанол, когда водородные связи отсутствуют и процессы конформационной

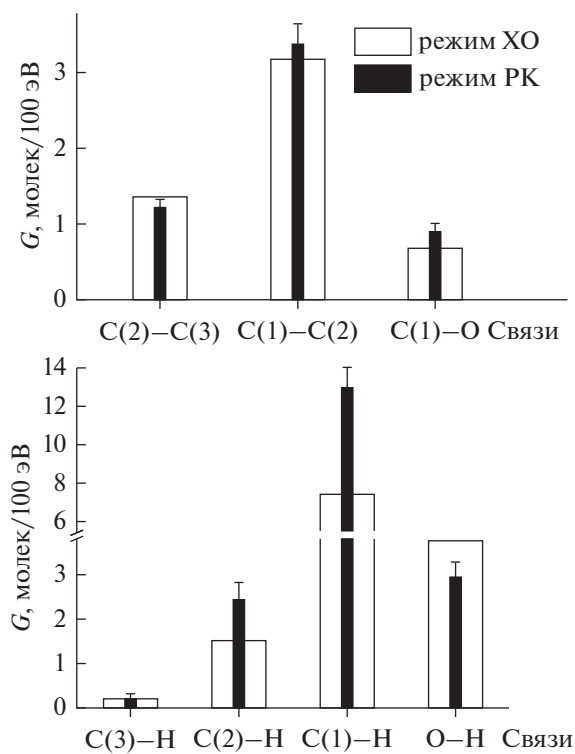
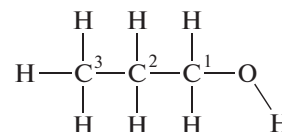


Рис. 4. Начальные выходы разрыва химических связей при радиолитическом разрыве 1-пропанола в ХО и РК режимах.

релаксации ускоряются, переходный комплекс, образуемый рекомбинирующими радикалами, вероятно, легче стабилизируется в форме димера. Соответственно, димеризация в режиме РК становится выгоднее, чем диспропорционирование. В частности, такое явление подтверждается общим увеличением выхода продуктов комбинации по сравнению с продуктами диспропорционирования в кипящем 1-пропанол (рис. 2 и 3).

Оцененные выходы расщепления связей в режимах ХО и РК показаны на рис. 4. Химическое строение продуктов радикальной комбинации и длина молекулярного скелета легких продуктов дают ясное представление о предшествующих им радикалах и, соответственно, о разрыве связей. Выход разрыва О–Н связи, приведенный на рис. 4, учитывает наблюдаемый выход формирования пропокси-производных, а также выход пропанала, поскольку структура последнего формально соответствует разрыву двух связей, С(1)–Н и О–Н. Рис. 4 показывает, что связи С(1)–С(2) и С(1)–Н являются наиболее подверженными радиолитическому разрыву в 1-пропанол. Оба режима об-

лучения приводят к расщеплению С–Н связей вдвое чаще, чем С–С связей.

Увеличение наблюдаемого выхода H_2 (табл. 1) в режиме РК указывает на возможность дополнительного образования H в результате термической диссоциации радикалов, подобно реакции (3). Следствием такой диссоциации является увеличение выхода гидроксипропильных радикалов и, тем самым, увеличение выходов продуктов их комбинации, таких как одноатомные и двухатомные спирты. Вероятно, кипение способствует ускорению обмена радикалов. Более того, некоторые более крупные радикалы, например этильные и гидроксиметильные, могут вовлекаться в радикальный обмен в кипящем 1-пропанол, как это наблюдалось в кипящем диглиме [10]. Также вероятно, что следствием высокой температуры и состояния кипения может являться дополнительная диссоциация первичных ионов 1-пропанола и, тем самым, увеличение выхода фрагментарных радикалов, таких как H , OH , CH_3 и C_2H_5 .

Несомненно, из-за реакций обмена радикалов, выход деградации спирта $G(-PrOH)$ может быть выше суммы выходов первичного разрыва связей, обусловленного ионизацией и возбуждением. Эффективный выход радиолитической деградации 1-пропанола $G(-PrOH)$ может быть оценен на основе выходов конечных молекулярных продуктов. Формула [7], предложенная на основе анализа механизма γ -радиолиза, включает четыре слагаемых, но с разными коэффициентами:

$$G(-PrOH) = 1/3(6G_1 + 3G_2 + 2G_3 + G_4), \quad (4)$$

где G_1 – выход 3,4-гександиола; G_2 – сумма выходов пропана, пропилена и пропанала; G_3 – сумма выходов этана, этилена и этанала; G_4 – сумма выходов метана и метанала. Рассчитанная таким образом $G(-PrOH)$ величина в случае γ -радиолиза при комнатной температуре составляет 8.6. Из-за нехватки информации о продуктах радикальной комбинации, формула учитывает выход лишь одного тяжелого первичного продукта, 3,4-гександиола (G_2). Соответственно, отмечено [7], что формула (4) может давать заниженное значение $G(-PrOH)$. Выходы легких (без учета водорода) и тяжелых продуктов γ -радиолиза при комнатной температуре [7, 9], составляют 8.2 и 1.5 соответственно. В настоящей работе обнаружено, что общий выход продуктов фрагментации и диспропорционирования в режиме ХО составляет 6.5 ± 0.7 , а выход продуктов синтеза 4.4 ± 0.4 молек/100 эВ. Более того, выход 3,4-гександиола почти в 4 раза ниже общего выхода продуктов радикальной комбинации. В свою очередь, в режиме РК выходы легких и тяжелых продуктов составляют 5.7 ± 0.6 и 6.8 ± 0.6 , соответственно, а выход 3,4-гександиола составляет лишь около 28% от суммы выходов тяжелых продуктов. Таким образом, несомненно,

что все продукты комбинации должны учитываться при оценке выхода разложения 1-пропанола. Соответственно, анализ выходов продуктов в режиме ХО показывает, что $G(-PrOH)$ составляет 10.1 ± 0.9 молек/100 эВ, тогда как в режиме РК общий выход деградации спирта составляет 13.3 ± 0.9 молек/100 эВ.

При дозах ≈ 50 кГр и выше в кипящем 1-пропанол обнаруживаются измеримые количества вторичных высокомолекулярных продуктов, которые, очевидно, возникают вследствие присоединения радикалов к альдегидам. В результате такого присоединения образуются укрупненные алкокси-радикалы, способные отрывать H от молекул спирта. Кипящее состояние ускоряет образование алкокси-радикалов и, тем самым, облегчает синтез высокомолекулярных соединений и обеспечивает цепное разложение 1-пропанола. При дозах выше 100 кГр выход деградации 1-пропанола $G(-PrOH)$ становится выше 20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При радиолизе 1-пропанола реализуются разрывы любой из его связей. Как и в случае γ -радиолиза, связи $C(1)-C(2)$ и $C(1)-H$ являются наиболее подверженными радиолитическому разрыву. В отличие от γ -радиолиза, электронный пучок генерирует более высокую мощность дозы и, как следствие, порождает более высокую скорость радикальной рекомбинации. Следствием этого являются высокие выходы образования одноатомных и двухатомных спиртов и пониженные выходы альдегидов и углеводородов. Небольшая фракция продуктов (до $G \approx 0.5$) представлена простыми эфирами, которые, вероятно, образуются в результате внутритрековой негомогенной комбинации пропокси-радикалов с другими первичными радикалами.

По сравнению с радиолизом при комнатной температуре, состояние кипения существенно увеличивает выходы водорода и продуктов радикальной комбинации. Общий выход продуктов синтеза, которые тяжелее, чем 1-пропанол, возрастает в 1.6 раза. В свою очередь, выход продуктов фрагментации и диспропорционирования уменьшается примерно в 1.2 раза.

Повышение выхода продуктов радикальной комбинации в кипящем 1-пропаноле проистекает из нескольких процессов. Увеличенные выходы молекулярного водорода и продуктов комбинации гидроксипропильных радикалов указывает на появление дополнительного атомарного водорода вследствие термической диссоциации радикалов и катион-радикалов. Однако прирост выхода продуктов комбинации гидроксипропильных радикалов в кипящем 1-пропанол выше, чем прирост выхода молекулярного водорода. Этот

эффект может иметь место вследствие ускорения реакций обмена радикалов, поскольку большее число радикалов приобретает способность отрывать H от молекул 1-пропанола. Существенное увеличение общего выхода тяжелых продуктов и уменьшение выхода легких продуктов свидетельствует о благоприятном влиянии кипения на радикальную комбинацию. Чем тяжелее синтезируемый спирт или диол, тем больше приращение его выхода в условиях кипения. Вероятно, кипящее состояние ослабляет стерические ограничения и ускоряет структурную релаксацию переходных комплексов, образуемых комбинирющими радикалами.

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. *Singh A., Rath M.C.* // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 152. P. 49–55.
2. *Rath M.C., Keny S.J., Naik D.B.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 126. P. 85–89.
3. *Alam M., Rao B.S., Janata E.* // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 723–728.
4. *Han Z., Katsumura Y., Lin M., He H., Muroya Y., Kudo H.* // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 409–415.
5. *Hilczner M., Steblecka M.* // Radiat. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 263–268.
6. *Пономарев А.В., Пикаев А.К.* // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 215–220.
7. *Freeman G.* The radiolysis of alcohols, in: *Haissinsky M.* (Ed.), *Actions Chimiques et Biologiques Des Radiations.* Masson et Cie, Paris. 1970. P. 73–134.
8. *Woods R., Pikaev A.* Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, N.Y. 1994.
9. *Basson R.A., van der Linde H.J.* // J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. 1969. P. 1618.
10. *Власов С. И., Холодкова Е. М., Пономарев А. В.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 293–300.
11. *Белевский В.Н.* // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 3–25.
12. *Бугаенко В.Л., Бяков В.М., Гришкин В.Л., Пикаев А.К., Пономарев А.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1148–1152.
13. *Пономарев А.В., Макаров И.Е., Пикаев А.К.* // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 4. С. 311–317.
14. *Pimblott S.M., LaVerne J.A.* // Radiat. Phys. Chem. 2007. V. 76. P. 1244–1247.
15. *Baxendale J.H., Wardman P.* // NSRDS-NBS. 1975. V. 54. P. 1–26.
16. *Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Tyulpina I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1769–1774.