ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 4, с. 295–300

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.542

РАДИОЛИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИОЛОВ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ — СПЕКТРАЛЬНЫЕ “ДВОЙНИКИ” МАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА

© 2020 г. Ж. Б. Лютова[a], *, С. Л. Панасюк[a], И. В. Юдин[a]

[a]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 198013 Россия*

**E-mail: zhanna.lutova@gmail.com*

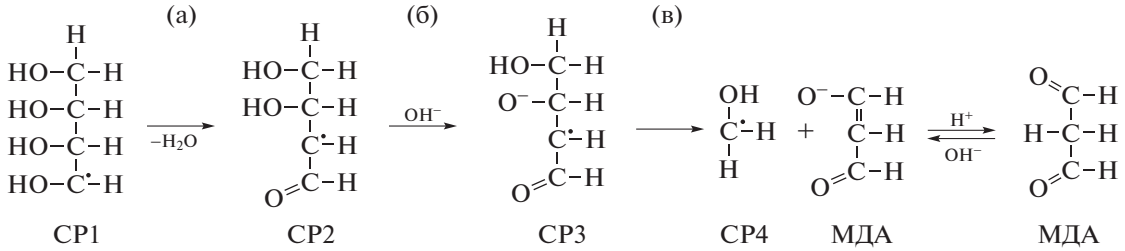
Поступила в редакцию 18.12.2019 г.
После доработки 18.12.2019 г.
Принята к публикации 16.02.2020 г.

Методами спектрофотометрии, ВЭЖХ и химического анализа изучены процессы образования непредельных карбонильных соединений в облученных водных растворах многоатомных спиртов. Определены некоторые спектральные характеристики указанных продуктов, практически совпадающие с рассчитанными по правилу Вудворда–Физера.

Ключевые слова: радиолиз, многоатомные спирты, глицерин, дульцит, ксилит, малоновый диальдегид, непредельные карбонильные соединения

DOI: 10.31857/S0023119320040105

Вопрос образования непредельных карбонильных соединений при радиолизе растворов углеводов и многоатомных спиртов долгое время не привлекал к себе внимание исследователей, а оптическое поглощение облученных растворов в спектральной области 200–300 нм объясняли присутствием среди продуктов радиолиза таких соединений, как малоновый диальдегид (**МДА**), глиоксаль и диоксиацетон [1]. Согласно постулированному в работах [2, 3] механизму, в случае с молекулами полиолов с числом углеродных атомов более трех, в щелочной среде происходит практически полная количественная дегидратация концевых полигидроксиалкильных свободных радикалов (**СР**) (стадия (а) реакции (1)) с последующим отщеплением МДА (стадия (в) реакции (1)). Присутствующий в растворе кислород значительно уменьшает выход МДА, что косвенно подтверждает образование последнего по реакционному каналу (1).



(1)

Енольная форма молекул этого соединения как в кислой (pH 3 при λ_{max} = 245 нм, $\varepsilon = 1.3 \times 10^4$ дм^3 моль$^{-1}$ см$^{-1}$), так и в щелочной (pH 11 при λ_{max} = 268 нм, $\varepsilon = 3 \times 10^4$ дм^3 моль$^{-1}$ см$^{-1}$) средах обладает интенсивным поглощением света, что упрощает его регистрацию [4].

Резкое увеличение радиационно-химического выхода (**РХВ**) МДА при переходе от кислой к щелочной среде свидетельствует о катализе гидроксильными анионами реакции элиминирования молекулы МДА дегидратированным радикалом (стадия (б) реакции 1). Это проявляется в том, что спектры оптического поглощения облученных полиолов в щелочной среде при поглощенных дозах менее 10 кГр практически полностью обусловлены присутствием в них молекул МДА [4].

В результате проводимых на кафедре радиационной технологии СПбГТИ (ТУ) исследований было доказано, что при радиолизе обсуждаемых объектов помимо МДА образуются и другие не-

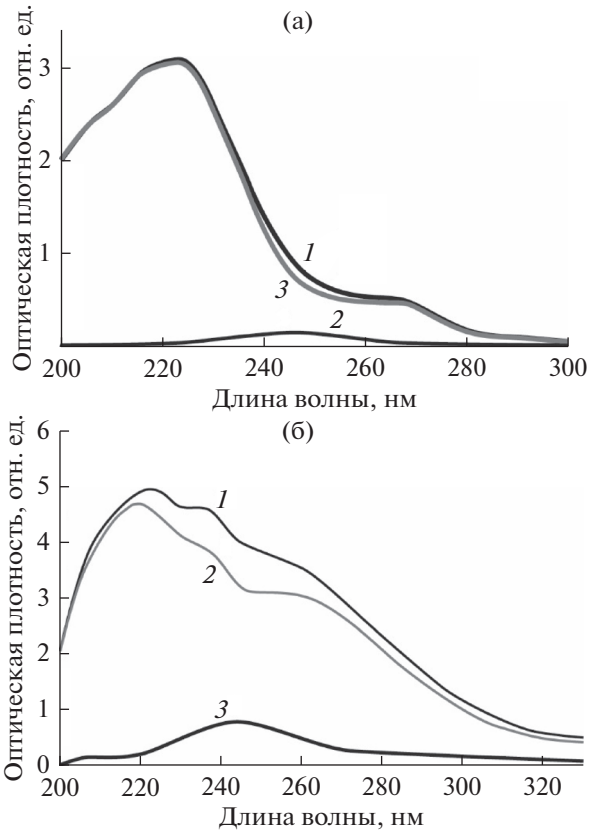


Рис. 1. Спектры оптического поглощения облученных (D = 10 кГр) кислых растворов (pH 3.5; C = 0.1 M) ксилита (рис. 1а, кривая *1*) и дульцита (рис. 1б, кривая *1*), содержащегося в них МДА (рис. 1а, кривая *2* и рис. 1б, кривая *3*). Кривая *2* (рис. 1а) получена как разность кривых *1* и *3*, а кривая *2* рис. 1б – разность кривых *1* и *3* соответственно.

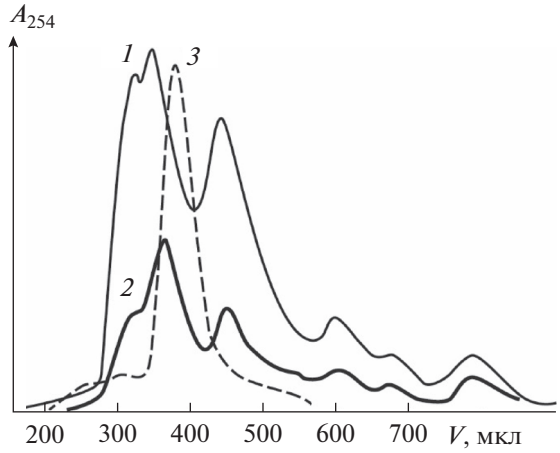


Рис. 2. Хроматограммы облученного (D = 30 кГр) раствора ксилита (pH 11, C = 0.1 M) (*1*, *2*), до (1) и после (2) добавления бромной воды, *3* – хроматограмма синтезированного МДА.

предельные карбонильные продукты, проявляющиеся в оптических спектрах в УФ спектральной области и взаимодействующие с бромной водой и с перманганатом калия [4–6]. Представленная работа посвящена продолжению исследований механизмов образования обсуждаемых молекулярных продуктов.

Все приводимые ниже экспериментальные результаты получены для растворов, предварительно обескислороженных путем барботирования ксенона в течение 30 мин, и методами, не отличающимися от описанных в работах [4–6].

Хроматографическое разделение продуктов радиолиза проводили с использованием хроматографа Милихром-1 (колонка с сорбентом Kromosil-C18). В качестве элюента использовали 10%-й водный раствор метанола. Регистрацию хроматограмм осуществляли при 254 нм.

Использование указанных методик позволило оценить суммарный радиационно-химический выход (**РХВ**) непредельных продуктов, который в некоторых условиях достигал весьма существенных величин (G ~ 1–2 молекул/100 эВ), что указывало на важность каналов образования таких соединений в процессе радиолиза полиолов и углеводов. Однако, идентификация химической структуры и путей образования этих продуктов оставались не вполне поняты.

При облучении растворов полиолов в кислой среде, вклад, который вносят молекулы МДА в суммарное поглощение облученных растворов, незначителен (рис. 1а, 1б). Это свидетельствует о преобладании других реакционных путей превращения первичных свободных радикалов, приводящих к образованию непредельных карбонильных продуктов, структура которых отлична от таковой для МДА, что подтверждается приводимыми на рис. 2 результатами.

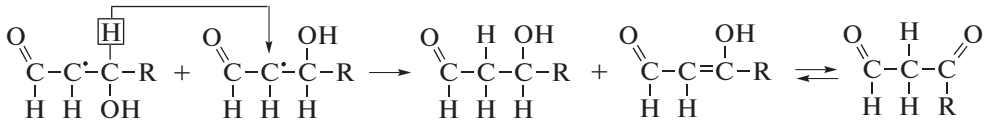
Для понимания излагаемых ниже фактов следует отметить, что в распоряжении исследователей имеется полуэмпирическое правило Вудворда–Физера, которое позволяет для соединений с сопряженными двойными связями определять положение λ_{max} расчетным путем [4–6]. Для этого необходимо учитывать справочные данные о численных значениях инкрементов, соответствующих заместителям, присутствующим в молекуле. То есть для любой гипотетической молекулы, включающей, в нашем случае, фрагмент (–CR'=CR"–CO–R"') можно рассчитать значение λ_{max}. Ситуация облегчается еще и тем, что значение λ_{max} для МДА в условиях эксперимента известно (245 нм), что позволяет использовать это значение как некую точку отсчета, добавляя, или вычитая от нее необходимые инкременты. В табл. 1 приведены экспериментально зафиксированные и расчетные значения спектральных характеристик ряда соединений с сопряженными двойными связями.

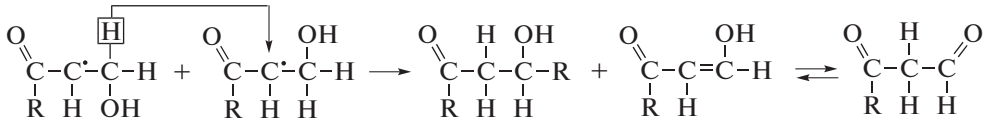
Сопоставление результатов, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, позволяет утверждать, что в

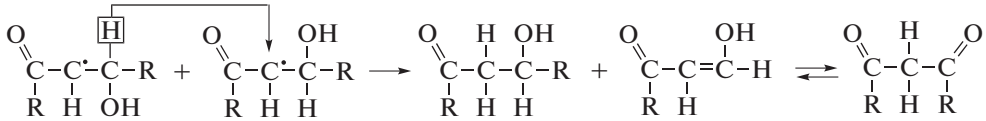
Таблица 1. Спектральные характеристики некоторых непредельных альдегидов и кетонов

Вещество	λ_{max}, нм	ε, л × моль$^{-1}$ см$^{-1}$	Структурная формула	Примечание
Акролеин	210	1.2×10^4	$CH_2{=}C{-}C(=O)H$	Растворитель – вода [9]
Кротоновый альдегид	218	1.6×10^4	$CH_3{-}CH{=}CH{-}C(=O)H$	Растворитель – вода [7]
Окись мезилила	240	1.2×10^4	$CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}C(=O)CH_3$	Растворитель – этанол [6]
МДА	245	1.3×10^4	$HO{-}C(H){=}CH{-}C(=O)H$	Растворитель – вода, pH 3 [10]
α,β-непредельные β-оксикетоны	253		$HO{-}C(H){=}CH{-}C(=O)R$	Расчет
Алкильные производные МДА	257		$HO{-}C(R){=}CH{-}C(=O)H$	Расчет
Алкильные производные α,β-непредельных β-оксикетонов	265		$HO{-}C(R){=}CH{-}C(=O)R$	Расчет
МДА	267	3.0×10^4	$^{-}O{-}C(H){=}CH{-}C(=O)H$	Растворитель – вода, pH 11 [10]

кислых облученных растворах полиолов присутствуют непредельные карбонильные соединения двух различных видов: с λ_{max} более 245 нм и с $\lambda_{max} \leq$ 245 нм. Причем соединения первой группы, вероятнее всего, обладая структурой (HO–CR'=CR''–CO–R'''), включают в нее алкильные заместители (–CHOH–, или $-CH_2OH$) и должны характеризоваться значениями λ_{max} близкими к 253, 257, 265 нм (см. табл. 1). В работе [4] было высказано предположение о том, что образование непредельных карбонильных молекул может происходить при реакции диспропорционирования дегидратированных полигидроксиалкильных радикалов, т.е. в результате последовательности реакций (2)–(4). В таком случае возможно образование либо непредельного альдегида с λ_{max} ≈ 257 нм (реакция 2), либо – кетонов с λ_{max} ≈ 253 нм или λ_{max} ≈ 265 нм (реакции 3 и 4).

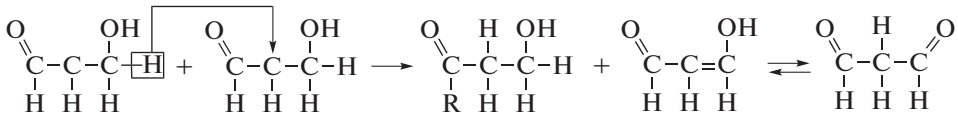

(2)


(3)


(4)

При этом необходимо учесть тот факт, что образующиеся при радиолизе пяти- и шестиатомных спиртов непредельные альдегиды являются непредельными производными соответствующих углеводов (пентоз и гексоз), и должны существовать в растворах в своих циклических формах, в которых сопряжение двойных связей невозможно. Следовательно, такие молекулы не способны проявляться в спектрах поглощения с $\lambda_{max} \approx 257$ нм в условиях эксперимента, и можно было ожидать, что в этих спектрах при длинах волн более 245 нм будут преобладать лишь 2 оставшихся вида молекул: непредельные кетоны с $\lambda_{max} \approx 253$ нм или $\lambda_{max} \approx 265$ нм. Эти пики и наблюдаются во многих спектрах поглощения облученных растворов полиолов в кислой среде (рис. 1, 3, 4).

Предполагаемый механизм образования обсуждаемых продуктов (реакции 2–4) косвенно подтверждается фактом присутствия МДА в облученных растворах глицерина [4], поскольку других путей его образования, кроме реакции диспропорционирования дегидратированных гидроксиалкильных свободных радикалов (реакция 5), представить просто невозможно.



(5)

Относительно механизмов образования продуктов с $\lambda_{max} \leq 245$ нм можно высказать следующие предположения. Поскольку облучение объектов исследования при проведении радиационно-химического эксперимента, как правило, происходит в течение нескольких часов, а иногда и суток, то помимо “истинного” радиолиза общую картину могут осложнять как “вторичный радиолиз”, т.е. радиолиз продуктов радиолиза (особенно при больших величинах поглощенных доз), так и процессы взаимодействия молекулярных продуктов радиолиза между собой, т.е., пострадиационные процессы, проявляющиеся при длительном облучении, или последующем хранении облученных образцов. Среди молекулярных продуктов радиолиза полиолов в растворах наиболее химически активными соединениями являются перекиси, альдегиды, кетоны и непредельные продукты. В деаэрированных растворах роль перекисей оказывается минимальной, что позволяет сосредоточиться на рассмотрении реакций трех последних видов молекул.

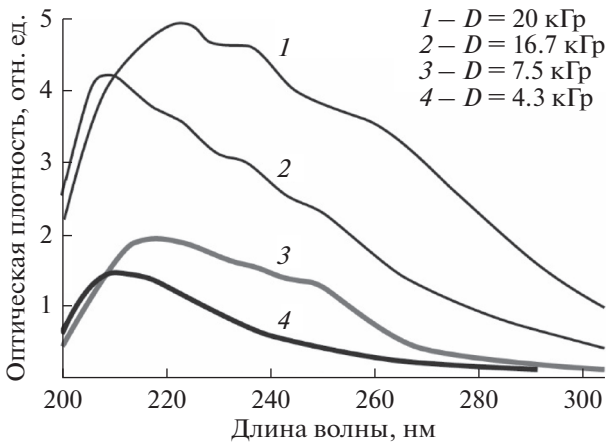
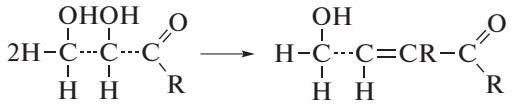


Рис. 3. Изменения спектров оптического поглощения облученного кислого раствора (pH 3) дульцита в зависимости от поглощенной дозы.

Альдегиды и кетоны способны вступать в альдольную конденсацию и в щелочной и в кислой средах, но в кислой среде остановить реакцию на стадии альдолей при этом достаточно трудно, и часто конечными продуктами оказываются α,β-ненасыщенные альдегиды – продукты их дегидратации.

Поскольку основными продуктами радиолиза полиолов в растворах являются их карбонильные производные [1], то продукты их альдольно-кротоновой конденсации вполне могут вносить свой вклад в сумму непредельных карбонильных молекул в анализируемых образцах. По указанным выше причинам, для альдегидов, являющихся углеводами, и существующими в растворах преимущественно в циклической форме, реакция конденсации маловероятна. Но для некоторых молекулярных продуктов радиолиза (МП), являющихся кетонами, для которых существование в циклической форме не характерно, (например, структура МП1), обсуждаемая конденсация в кислых растворах должна происходить весьма эффективно и приводить к образованию непредельных карбонильных соединений, не содержащих гидроксильной группы ни в α-, ни в β-положении к карбонильной группе (структура МП2).



(6)

МП1 **МП2**

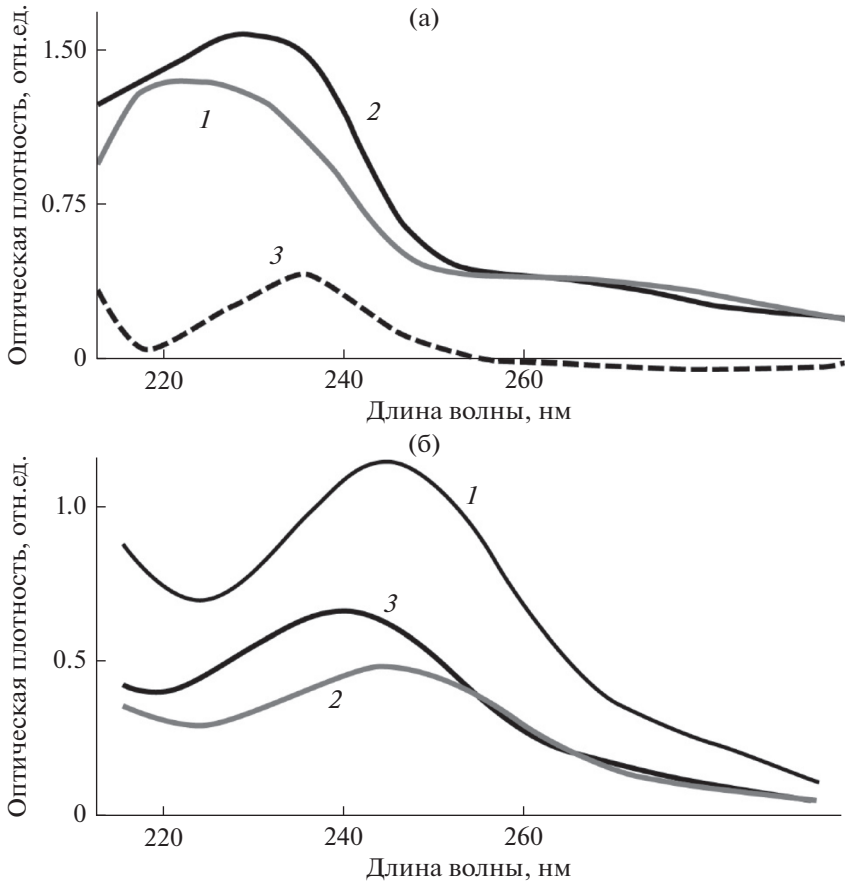
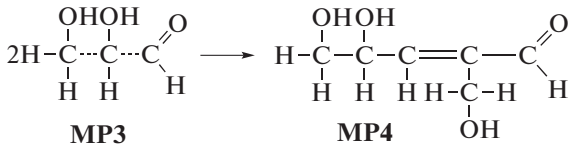


Рис. 4. (а) Спектр оптического поглощения облученного (D = 8 кГр) кислого (pH 3) деаэрированного раствора глицерина 0.5 М (1), вклад в него МДА (2) и их разность кривых *1* и *2* (3).

Если оценить величину λ_{max} таких продуктов, отталкиваясь от структуры МДА, то получается λ_{max} = 245 – 30 (отсутствие β-OH) + 8(кетон) + + 12(β-алкил) + 10(α-алкил) = 245 нм. Если же проводить такую оценку по «классическому» сценарию, т.е. принимая исходное значение λ_{max} для непредельных сопряженных кетонов как 215 нм, получается: λ_{max} = 215 + 12(β-алкил) + 10(α-алкил) = 237 нм. Т.е. в любом случае спектрально различить МДА и продукты альдольно-кротоновой конденсации в кислой среде оказывается почти невозможно. Этот вывод позволяет объяснить многие экспериментальные результаты, когда вклад МДА в оптическое поглощение облученных кислых растворов полиолов невелик, а интенсивность полосы с λ_{max} = 245 нм весьма значительна (рис. 3 и 4).

Еще одним интересным следствием предлагаемой трактовки обсуждаемых экспериментальных результатов является то, что продуктом альдольно-кротоновой конденсации глицеринового альдегида (МП3 – одного из основных продуктов радиолиза глицерина [5]), должно оказаться соединение МП4.



(7)

Расчетное значение λ_{max} такой молекулы должно составлять λ_{max} = 245–30 (отсутствие β-OH) + + 12(β-алкил) + 10(α-алкил) = 237 нм, что также весьма близко к положению максимума интенсивности для самого МДА, и в условиях эксперимента конденсация МДА может проявляться лишь в кажущемся уширении полосы поглощения, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кочетков Н.К., Кудряшов Л.И., Членов М.А.* Радиационная химия углеводов. М.: Наука, 1978. 288 с.

2. *Scherz H.* // Radiation Research. 1970. № 43. P. 12.

3. *Bucrnali T., Edwards H.E., Kemslev G.K., Moore J.S., Philips G.O.* // Carbohydr. Res. 1978. V. 62. P. 49.

4. *Иванова Е.В., Суворов О.А., Юдин И.В.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 4. С. 1.

5. *Лютова Ж.Б., Панасюк С.Л., Юдин И.В.* // Известия СПбГТИ(ТУ). № 49(75). С. 18.

6. *Дайер Д.* Приложение абсорбционной спектроскопии, органических соединений: пер. с англ. М.: Химия, 1970. 164 с.

7. *Сайдов Г.В., Свердлова О.В.* Практическое руководство по абсорбционной молекулярной спектроскопии. Л.: ЛГУ, 1973. 86 с.

8. *Нейланд О., Страдынь Я., Силиньш Э.* Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений. Рига: Зинатне, 1977. 448 с.

9. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.

10. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / Пер. с англ. ред.: Варшавский Я.М., Луценко И.Ф. Книга 1. М.: Химия, 1967. 532 с.