

ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛИЗА β -ДИКЕТОНОВ© 2023 г. С. И. Власов^а, А. А. Смирнова^б, А. В. Пономарев^{а, *}, Д. А. Учкина^а,
А. Ю. Шолохова^а, А. А. Митрофанов^б^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия^бХимический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 04.01.2023 г.

Внутримолекулярная водородная связь оказывает существенное влияние на радиолитические превращения β -дикетоннов. На примере радиолиза ацетилацетона показано, что водородная связь между гидроксилем и карбонилем в еноле препятствует переносу протона от первичного катион-радикала к соседней молекуле. Вследствие этого радиолитическое образование кетоспирта (4-гидрокси-2-пентанона) не наблюдается при комнатной температуре, но эффективно в условиях кипения. Внутримолекулярная водородная связь способствует существенному структурному напряжению в катион-радикале, что при нормальных условиях увеличивает выход разрыва С–ОН связи и неомогенное образование ацетата (4-оксопент-2ен-2-ил ацетата).

Ключевые слова: дикетон, енол, ацетилацетон, радиолиз, водородная связь, фрагментация

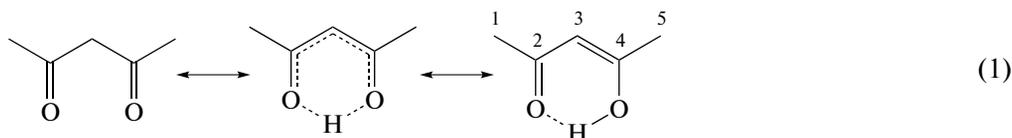
DOI: 10.31857/S0023119323030166, **EDN:** KIFSPQ

ВВЕДЕНИЕ

Радиолиз β -дикетоннов представляет фундаментальный интерес с точки зрения влияния внутримолекулярной водородной связи на механизм образования промежуточных и конечных продуктов. В одноосновных спиртах и кетонах образуются лишь межмолекулярные водородные связи. Они влияют на поляризацию функциональных групп и, тем самым, на радиолитический разрыв связей и реакции первичных катион-радикалов с молекулами растворителя [1, 2]. Разру-

шение межмолекулярных водородных связей в условиях кипения растворителя изменяет выхода его деградации, но практически не сказывается на ассортименте продуктов.

В монофункциональных кетонах енолизация проявляется при высокой избыточной энергии интермедиатов [1]. В свою очередь в β -дикетонах енольная форма наблюдается даже при комнатной температуре. В частности, в ацетилацетоне (АА) при нормальных условиях почти 4/5 молекул находятся в форме 4-гидрокси-пент-3-ен-2-она



Структура этого енола весьма устойчива вследствие ее резонансной стабилизации сопряженными двойными связями, а также внутримолекулярной водородной связью [3]. Таким образом, ацетилацетон, будучи простейшим β -дикетонном, является удобным объектом для изучения роли енолизации и внутримолекуляр-

ной водородной связи на механизм первичных радиолитических процессов. В настоящей работе исследовали радиолиз жидкого АА при комнатной температуре (295 К) и в условиях кипения (413 К), т.е. в условиях, благоприятствующих и мешающих образованию водородных связей соответственно.

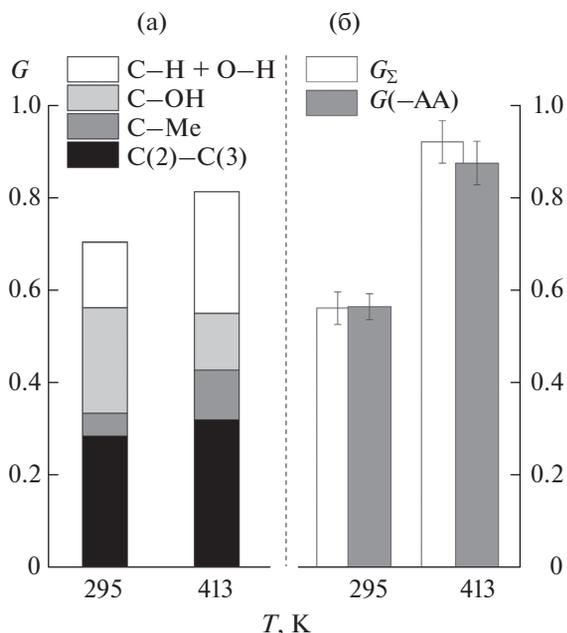


Рис. 1. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G (мкмоль/Дж): разрыва химических связей (а) Me – метил, суммы образующихся продуктов G_{Σ} и деградации молекул ацетилацетона $G(-AA)$ (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилацетон (от Carl Roth GmbH) осушали над безводными CaSO_4 и силикагелем, а затем трижды перегоняли без доступа воздуха с отбором средней фракции. Поглощенную дозу определяли с использованием окрашенного сополимера СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Облучателем служил линейный ускоритель LINS-03-350-EURF (США) с энергией электронного пучка 3 МэВ и частотой повторения импульсов 50 Гц (импульсы: 4 мкс; 2.7 ± 0.1 Гр/импульс). Поглощенную дозу варьировали в диапазоне 15–180 кГр. Радиолиз выполнялся при 295 и 413 К в стеклянных виалах с завинчивающейся крышкой, снабженной септой. Перед облучением образцы дезаэрировались путем кипячения (≈ 413 К) в виалах в течение 5 мин с непрерывной откачкой паровой фазы. Затем газовая фаза в виалах замещалась аргоном высокой чистоты (при атмосферном давлении). При облучении кипящих образцов, пары конденсировались за счет водяного охлаждения верхней части виалы, а конденсат возвращался в зону кипения. В обоих режимах высота жидкости в виалах соответствовала диаметру электронного пучка.

Облученные образцы незамедлительно охлаждались до 276 К и анализировались с использованием хроматомакс-спектрометра Shimadzu GCMS-TQ8040 (электронный удар 70 эВ; носитель – гелий, 1.56 мл/мин; капиллярная колонка HP-5 (30 м \times 0.32 мм \times 0.25 мкм); библиотека масс-спектров NIST). Температура колонки про-

граммировалась от 40 до 300°C при скорости нагрева до 8° в минуту. Для определения коэффициентов хроматографического отклика использовались образцы спиртов, простых эфиров, кетонов и альдегидов. Ионный ток, соответствующий каждому хроматографическому пику, анализировали с помощью программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System). Радиационно-химический выход G (мкмоль Дж⁻¹) каждого продукта рассчитывали путем деления его концентрации (моль/кг) на поглощенную дозу ($G_p = 1$ Дж кг⁻¹) с учетом температурной зависимости плотности ацетилацетона. Выходы определяли в начальной части кривых накопления путем экстраполяции на нулевую дозу. Квантово-химические расчеты нейтральных, заряженных, радикальных и возбужденных интермедиатов выполнялись с использованием сжатого двойного дескриптора [4], основанного на орбитальной теории границ Фукуи [5], по методике описанной в [6, 7].

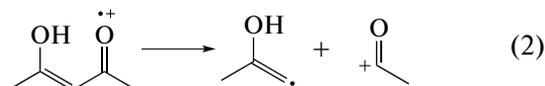
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолиз АА приводит к образованию 25 и 35 первичных продуктов при 295 и 413 К соответственно. Из анализа этих продуктов рассчитан выход деградации растворителя, суммарный выход продуктов и выход разрыва связей (рис. 1). Деградация АА и образование продуктов в условиях кипения почти в 1.65 раза интенсивнее, чем при 295 К. При 413 К суммарный выход разрыва связей ниже выхода деградации растворителя, что может быть объяснено увеличением числа реакционноспособных интермедиатов в результате термического разложения некоторых из них (например, ацетил радикала [1, 8, 9]). При 295 К, наоборот, суммарный выход разрыва связей выше выхода деградации АА. Это обусловлено более высокой вероятностью реакций интермедиатов друг с другом (вследствие эффекта “клетки” [10]), а не с растворителем. Кроме того, на рис. 1а выходы некоторых продуктов учитываются дважды. Например, уксусная кислота образуется в результате разрыва сразу двух связей: C(2)–C(3) и C–ОН.

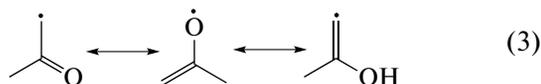
Енольная форма – 4-гидроксипент-3-ен-2-он – наиболее подвержена радиолитической деградации, поскольку она преобладает и при 295 и при 413 К. Более того, енольная форма имеет существенно меньший потенциал ионизации (9.08 ± 0.01 эВ) по сравнению с дикето формой (9.63 ± 0.01 эВ) [11]. Согласно рис. 1а, наиболее вероятен радиолитический разрыв C–C связей. Причем доминирует разрыв центральной связи C(2)–C(3), который малочувствителен к температуре. Это свидетельствует, что C(2)–C(3) связь разрывается в процессе первичного электронного перехода – ионизации и возбуждения. Согласно принципу Франка–Кондона, электронный переход происходит на поряд-

ки быстрее, чем тепловое движение атомов и, следовательно, выход ионизации и возбуждения молекул не зависит температуры. Несколько более высокий наблюдаемый выход разрыва C(2)–C(3) связи при 413 К обусловлен снижением эффекта “клетки” [10]. В свою очередь, более высокий выход разрыва концевой связи C–Me (где Me – метил) обусловлен пост-радиационным распадом радикалов под влиянием высокой температуры [1, 8, 9].

Главным молекулярным фрагментом, имеющим 3 атома углерода (C₃), является ацетон (рис. 2). Наряду с ним наблюдается образование более тяжелых продуктов, обусловленных радикальной рекомбинацией с участием ацетонильного радикала и его изомеров. Судя по выходам соединений, содержащих C₃, при 295 К ацетон, продукты радикальной комбинации и олигомеры составляют примерно 51, 33 и 16% соответственно. При 413 К эти фракции составляют 33, 54 и 13% соответственно. Стимулом к разрыву C(2)–C(3) связи служит структурное напряжение в первичном катион-радикале. Ионизация происходит быстрее, чем перемещение атомов. Поэтому возбужденный катион радикал образуется с той же конфигурацией, которая присуща исходной молекуле АА. Однако эта конфигурация невыгодна для катион-радикала. Одним из наиболее вероятных путей релаксации структуры катион-радикала в поляризованной жидкости является разрыв наиболее слабой связи, в частности, связи C(2)–C(3). Распад катион-радикалов АА происходит преимущественно с образованием радикала C₃ и ацетил катиона

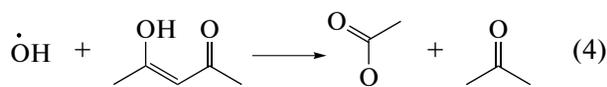


Благодаря избыточной энергии радикал может иметь разную изомерную форму



2-Пропеноксид радикал преимущественно отщепляет Н от окружающих молекул с образованием ацетона. 2-оксопропил и 2-гидрокси-1-пропенил радикалы преимущественно исчезают в реакциях комбинации с другими радикалами. В частности, их димеризация приводит к 2,5-гександиону или к гекса-2,4-диен-2,5-диолу (рис. 2).

Ацетон также возникает в результате присоединения ОН-радикала к молекуле АА



Захват ОН-радикалов ацетилацетоном контролируется диффузией, т.е. является очень быстрым [12, 13]. Квантово-химические расчеты, выпол-

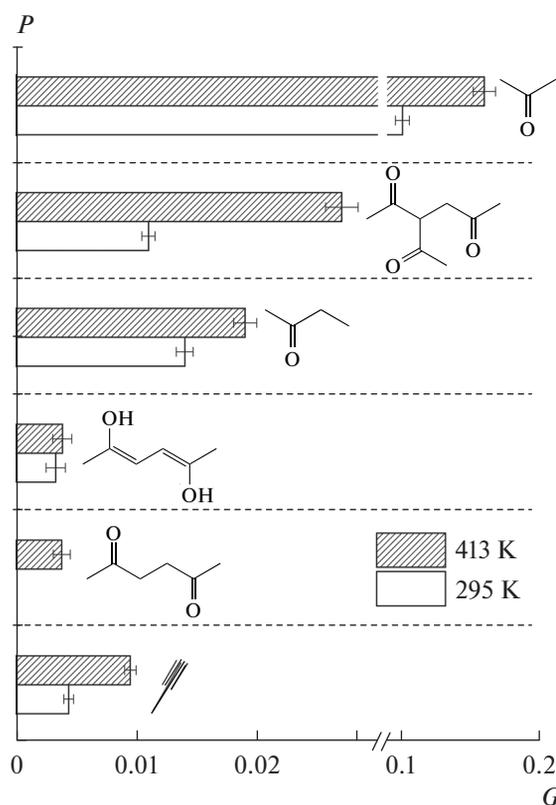
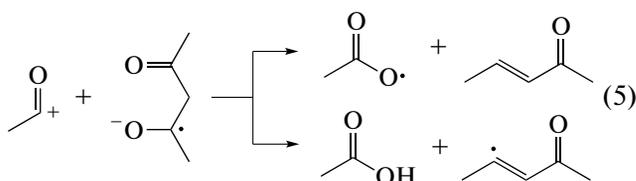


Рис. 2. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G (мкмоль/Дж) C₃-производных P .

ненные в настоящей работе, свидетельствуют, что получающийся ОН-аддукт нестабилен и легко распадается, оставляя неспаренный электрон преимущественно на ацетокси-фрагменте. Основным источником ОН является енольная форма АА. Вследствие поляризации связей, в жидком АА вероятность разрыва связи C–ОН намного выше, чем в газовой фазе. Подобный эффект наблюдается при радиолитическом расщеплении ацетона и спиртов [1, 2, 14].

Главными продуктами, содержащими C₂, является уксусная кислота и 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетат (рис. 3). Высокий выход этих доминирующих C₂-продуктов указывает на их образование в быстрых первичных процессах. Помимо реакции (4), источником ацетокси-радикалов может служить нейтрализация ацетил катиона, в которой участвуют преимущественно анион-радикалы ацетилацетона [10, 15]



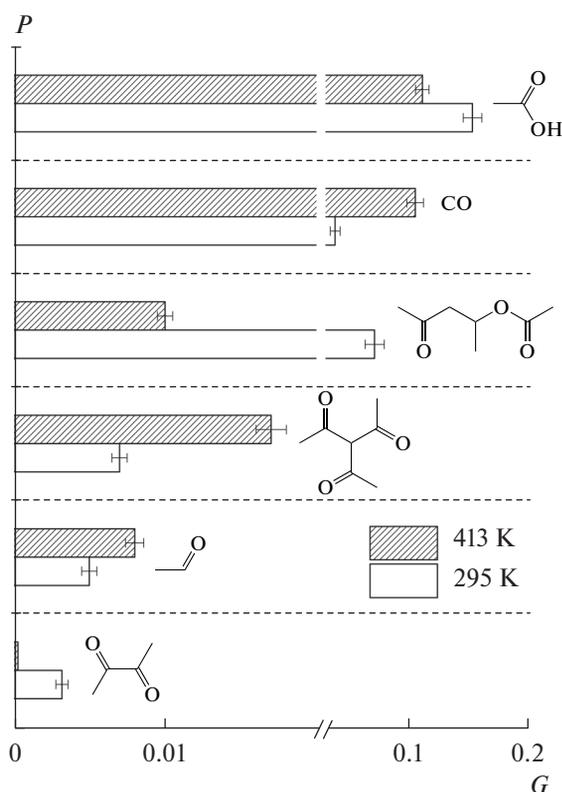


Рис. 3. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G (мкмоль/Дж) C_2 -производных P .

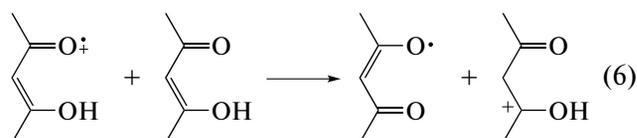
Далее ацетокси-радикал преобразуется в уксусную кислоту за счет отщепления H от окружающих молекул. В зависимости от избыточной энергии реагирующих частиц, реакция (5) может также давать уксусную кислоту напрямую. В частности, среди продуктов радиолитического разложения наблюдаются ненасыщенные соединения: 3-пентен-2-он, а также продукты радикальной комбинации с образованием 4-метил-2-пентанона, 4-метил-4-пентен-2-она, 4,5-диметил-окта-3,5-диен-2,7-диона и некоторые другие. В случае термализованных ацетил-катионов, их нейтрализация может приводить к появлению ацетил-радикалов.

Ацетил-радикал термически нестабилен [1]. Он легко распадается на монооксид углерода и метильный радикал. Поэтому наблюдаемые выходы образования CO (рис. 3) и распада $C-Me$ связи (рис. 1а) при 413 К существенно выше, чем при 295 К. В свою очередь, наблюдаемые выходы образования уксусной кислоты и 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата при 295 К намного выше, чем при 413 К. Как следствие, рассчитанные выходы разрыва связи $C-OH$ при 295 К (рис. 1) почти вдвое выше. Образование 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата, вероятно, обусловлено быстрой комбинацией ацетокси и 2-оксоамил-3-ен-4-ил радикалов, возникающих рядом друг с другом в результате разрыва

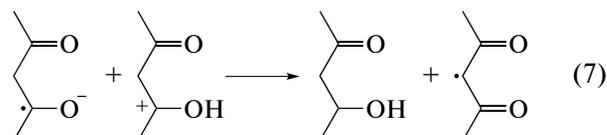
связи $C-OH$ в возбужденной молекуле АА и последующей быстрой реакции (4). Соответственно, более высокий выход разрыва $C-OH$ связи при 295 К обеспечивает более высокий выход образования ацетата. При 413 К выход образования ацетата дополнительно понижается вследствие подавления эффекта “клетки”, что способствует более быстрой миграции ацетокси и 2-оксоамил-3-ен-4-ил радикалов друг от друга.

Радиолитический разложение АА при обеих температурах производит чрезвычайно мало H_2 и CH_4 . С одной стороны, распад АА с элиминированием радикала H не подтверждается масс-спектром: в нем отсутствует ион с массой 99, соответствующий отрыву H . С другой стороны, масс-спектр указывает на высокую вероятность отщепления CH_3 -радикала (остаточный катион с массой 85) [3, 16, 17]. Оба радикала известны высокой реакционной способностью в реакциях отщепления H атомов от органических молекул с образованием H_2 и CH_4 , соответственно, [10]. Следовые количества этих соединений среди газообразных продуктов радиолитического разложения АА указывает на то, что выход H действительно очень низок, при этом H и CH_3 гибнут преимущественно в реакциях присоединения к двойным связям АА.

Вместе с тем, как показывает рис. 1а, наблюдаемые выходы радиолитического перераспределения атомов водорода весьма высоки. Скорее всего, разрыв связей $C-H$ и $O-H$ связей происходит преимущественно в пост-радиационных ионных процессах или в результате отщепления H -радикалами алкоксильного типа [1, 18, 19]. Доминирующим продуктом гидрирования АА является 4-гидрокси-2-пентанон (рис. 4). При 413 К его выход (0.24) выше, чем у любого другого радиолитического продукта и составляет почти $1/4$ от выхода деградации АА. Наиболее вероятный путь образования 4-гидрокси-2-пентанона состоит в переносе протона от первичного катион-радикала к молекуле АА



и последующей нейтрализации с участием анион-радикала



Однако такая совокупность процессов не реализуется при 295 К, вероятно, из-за того, что реакция (2) успевает произойти быстрее, чем реакция (6). Этот эффект обусловлен сильным структурным напряжением в первичном катион-радикале

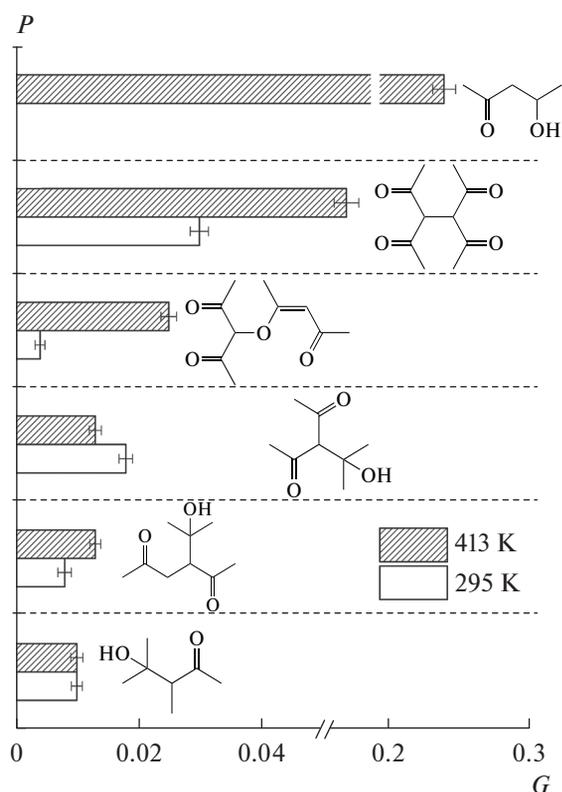


Рис. 4. Наблюдаемые радиационно-химические выходы G (мкмоль/Дж) ключевых продуктов P перераспределения Н-атомов.

ле, поскольку его начальная конфигурация такая же, как у нейтральной молекулы АА (принцип Франка–Кондона [10]), но она невыгодна для частицы, обладающей зарядом и неспаренным электроном. При 413 К молекула АА лишается внутримолекулярной водородной связи и приобретает дополнительную свободу колебания атомов. Это ускоряет структурную релаксацию катион-радикала и, следовательно, способствует его участию в реакции (6).

Наряду с 4-гидрокси-2-пентанолоном образуется еще несколько более тяжелых кетоспиртов (рис. 4). Все они имеют дополнительную метильную группу у С-атома, связанного с гидроксильной группой. Это указывает, что образование более тяжелых спиртов инициируется в результате присоединения CH_3 -радикалов к двойной связи карбонильной группы. Возникающий CH_3 -аддукт далее участвует в комбинации с другими радикалами, главным образом, с метильным, ацетильным или ацетиловым. Вместе с тем, выход тяжелых спиртов почти на порядок величины меньше, чем выход образования 4-гидрокси-2-пентанона. При этом наблюдаемый выход разрыва С–Ме-связи (выход образования CH_3) намного меньше, чем выходы разрыва других связей АА (рис. 1а).

Главным продуктом Н-перераспределения с относительно пониженным содержанием Н атомов является 1,1,2,2-тетраацетилэтан (рис. 4) – димер 2,4-диоксо-3-амил радикалов, возникающих в реакциях типа (7). Наряду с ним, также образуется димер, где один из участвующих радикалов находится в форме 4-оксоамил-2-ен-2-окси, как в реакции (6). Отщепление Н-атомов наиболее вероятно происходит от гидроксильной группы енола. В таких процессах могут участвовать ацетокси и алкокси радикалы. Следовательно, 4-оксоамил-2-ен-2-окси радикалы должны были бы доминировать над 2,4-диоксо-3-амил радикалами. Однако квантово-химические расчеты указывают, что благодаря сопряжению связей неспаренный электрон, вероятнее, пребывает в положении С(3), т.е. 4-оксоамил-2-ен-2-окси радикалы изомеризуются в 2,4-диоксо-3-амил форму. При 413 К в образовании тяжелых димеров участвует примерно 20% радикалов в 4-оксоамил-2-ен-2-окси форме, а остальные в 2,4-диоксо-3-амил форме. Суммарный выход кетоспиртов и тяжелых димеров составляет около 17 мас. % при 295 К и почти 49 мас. % при 413 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокая доля енольной формы, обусловленная резонансной стабилизацией за счет системы сопряженных двойных связей и внутримолекулярной водородной связи, является характерной чертой β -дикетонов. Это свойство затрудняет недиссоциативную релаксацию первичных катион-радикалов, возникающих при ионизации таких молекул. Высокая жесткость структуры, присущая енолу, обуславливает существенное структурное напряжение в катион-радикале, возникающем при мгновенном удалении одного из орбитальных электронов. Это несоответствие структуры обуславливает высокую вероятность фрагментации катион-радикала енола с разрывом С–С или С–ОН-связи. Пример ацетилацетона свидетельствует, что в условиях кипения, когда водородные связи устраняются, становится возможным эффективное образование спирта. Оно происходит преимущественно в результате переноса протона от первичного катион-радикала к ближайшей молекуле с последующей нейтрализацией образующегося катиона. Подобная конверсия кетона в спирт наблюдается при радиолитическом разложении монокетонов, не имеющих внутримолекулярных водородных связей. В свою очередь, радиолитический разрыв ацетилацетона при комнатной температуре не приводит к образованию спирта, но дает высокий выход 4-оксопент-2-ен-2-ил ацетата, что свидетельствует о возрастании вероятности разрыва С–ОН-связи в присутствии внутримолекулярной водородной связи. Таким образом, водородная связь внутри молекулы ацетилацетона оказывает существенное влияние

как на фрагментацию первичных интермедиатов, так и на пост-радиационные процессы перераспределения водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы 122011300061-3 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2021. V. 55(5). P. 393.
2. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // High Energy Chem. 2019. V. 53(4). P. 314.
3. *Belova N.V., Oberhammer H., Trang N.H., Girichev G.V.* // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 5412.
4. *Morell C., Grand A., Toro-Labbé A.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 205
5. *Fukui K.* // Science. 1982. V. 218(4574). P. 747.
6. *Smirnova A., Mitrofanov A., Matveev P., Baygildiev T., Petrov V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 14992.
7. *Matveev P.I., Mitrofanov A.A., Petrov V.G., Zhokhov S.S., Smirnova A.A., Ustynyuk Y.A., Kalmykova S.N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 55441.
8. *Curran H.J.* // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 250.
9. *Huynh L.K., Viola A.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 94.
10. *Woods R., Pikaev A.* // Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley. N.Y. 1994.
11. *Hush N., Livett M., Peel J., Willett G.* // Aust. J. Chem. 1987. V. 40. P. 599.
12. *Messaadia L., El Dib G., Ferhati A., Chakir A.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 626. P. 73.
13. *Ji Y., Qin D., Zheng J., Shi Q., Wang J., Lin Q., Chen J., Gao Y., Li G., An T.* // Sci. Total Environ. 2020. V. 720. P. 137610.
14. *Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2018. V. 52(4). P. 312.
15. *Ponomarev A.V., Ratner A.M., Pikaev A.K.* // High Energy Chem. 1995. V. 29(2). P. 91.
16. *Howard D.L., Kjaergaard H.G., Huang J., Meuwly M.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 7980.
17. *Antonov I., Voronova K., Chen M.-W., Sztáray B., Hemberger P., Bodi A., Osborn D.L., Sheps L.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 5472.
18. *Guo J.-J., Hu A., Zuo Z.* // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 2103.
19. *Dibble T.S., Chai J.* // Advances in Atmospheric Chemistry. World Scientific, 2017. P. 185.