

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

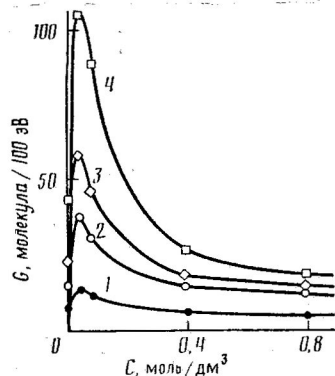
УДК 541.15  
© 1990 г.

СИЛАЕВ М. М.

ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ВЫХОДОВ  $\gamma$ -ДИОЛОВ  
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ 2-ПРОПЕН-1-ОЛА ПРИ РАДИОЛИЗЕ СИСТЕМ  
АЛИФАТИЧЕСКИЙ НАСЫЩЕННЫЙ СПИРТ  $C_1 - C_3$  - 2-ПРОПЕН-1-ОЛ

При радиоллизе систем алифатический насыщенный спирт - 2-пропен-1-ол образуются  $\gamma$  (или 1,4)-диола [1]. Этот процесс можно рассматривать как присоединение к  $\alpha$ -углеродному атому молекулы насыщенного спирта структурного фрагмента -  $CH_2CH_2CH_2OH$ , т. е. гидроксипропилирование насыщенного спирта.

Эксперимент проведен по следующей методике. Ампулы из молибденового стекла цилиндрической формы с коническими концами высотой  $\sim 9$  см и объемом  $1 \text{ см}^3$ , со-



Зависимость радиационно-химических выходов 1,4-бутандиола в метаноле (1), 1,4-гександиола в 1-пропанолу (2), 1,4-пентандиола в этаноле (3) и 2-метил-2,5-пентандиола в 2-пропанолу (4) от начальной концентрации 2-пропен-1-ола при  $160^\circ \text{C}$

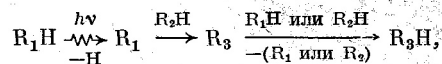
и свидетельствуют о цепном характере процесса. Последовательность, в которой располагаются насыщенные спирты по своей реакционной способности к гидроксипропилированию (рисунок), коррелирует с последовательностью, в которой располагаются такие характеристики макроскопических свойств этих спиртов, как энтропия образования водородных связей [2], энергия, соответствующая длине волны в максимуме оптического поглощения сольватированных электронов [3], и эффективная энергия активации самодиффузии [4].

держащие  $0,8 \text{ см}^3$  раствора 2-пропен-1-ола («ч. д. а.», «Reanal», Венгрия) в метаноле, этаноле, 1- и 2-пропанолу («х. ч.») с концентрациями при  $20^\circ \text{C}$  0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, дегазировали на вакуумной установке до остаточного давления  $\approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па и затем облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при температуре  $160 \pm 1^\circ \text{C}$ . При этой температуре объем раствора, находящегося в паровой фазе, не превышал 10%. Мощность дозы излучения с учетом электронных плотностей спиртов  $C_1, C_2, C_3$  составляла 4,44; 4,46; 4,47 Гр/с соответственно. Поглощенные дозы варьировали от 0,3 до 16,0 кГр.  $\gamma$ -Диолы анализировали методом газодсорбционной хроматографии на хроматографе «Цвет 2-65» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме (размер колонки  $100 \times 0,3$  см, фаза - полисорб-2, температура колонки  $190^\circ \text{C}$ , испарителя -  $280^\circ \text{C}$ , скорость газоносителя - гелия  $0,34 \text{ см}^3/\text{с}$ ). Относительная погрешность анализа  $\sim 7\%$ .

Радиационно-химические выходы  $\gamma$ -диола вычисляли методом наименьших квадратов из начальных линейных участков зависимостей концентрации образующегося в системе  $\gamma$ -диола от дозы облучения. На рисунке представлены экспериментальные зависимости выходов  $\gamma$ -диола от начальной концентрации 2-пропен-1-ола (значения концентрации даны для  $160^\circ \text{C}$ ) в спиртовых системах. Как видно из рисунка, значения выходов  $\gamma$ -диола максимальные в области концентрации 2-пропен-1-ола  $0,04 \text{ моль/дм}^3$

Образование других типов диолов с большим расстоянием между гидроксидными группами (и более высокими температурами кипения) в каких-либо заметных количествах по отношению к основному типу  $\gamma$ -диола при условиях хроматографического анализа не зафиксировано. В более общем случае процесс гидроксильного алкилирования алифатического насыщенного одноатомного спирта (или диола) растворенным в нем ненасыщенным спиртом или карбонильным соединением (при этом образуются  $\alpha$  (или 1,2)-диола [5]) заключается в присоединении к кратной связи одного из двух последних веществ  $\alpha$ -гидроксиалкильного радикала (радикалы этого типа преимущественно образуются при отрыве атомов водорода от молекул насыщенного первичного или вторичного спирта [6]) с последующим отрывом возникающим радикалом-аддуктом атома водорода от какой-либо молекулы в системе. В результате этого образуется насыщенный многоатомный спирт (полиол), содержащий на одну гидроксидную группу больше исходного.  $\alpha$ -Гидроксиалкильные радикалы могут генерироваться в системе как под действием излучения [1, 5], света [7, 8], так и в результате иницирования пероксидами [9, 10].

Механизм процесса гидроксильного алкилирования алифатического насыщенного спирта может быть представлен в виде суммарной реакции



где  $R_1H$  — насыщенный спирт (первичный или вторичный);  $R_2H$  — ненасыщенный спирт или карбонильное соединение;  $R_3H$  — полиол;  $R_1$  —  $\alpha$ -гидроксиалкильный радикал из насыщенного спирта  $R_1H$ ;  $R_2$  — радикал из ненасыщенного соединения  $R_2H$ ;  $R_3$  — радикал-аддукт, образующийся в результате присоединения радикала  $R_1$  к двойной связи ненасыщенного соединения  $R_2H$  (например,  $\beta$ -дигидроксиалкильный  $RR'C(OH)CH_2CH_2OH$  в случае 2-пропен-1-ола или гидроксиалкоксильный  $RR'C(OH)CH_2O$  в случае формальдегида — здесь  $R, R'$  — атом H или алкил).

Характерная особенность кинетики процесса — зависимость выходов продуктов гидроксильного алкилирования от концентрации ненасыщенного компонента в системах, проходящая через максимум при малых концентрациях этого компонента. Это можно объяснить конкуренцией двух параллельных реакций отрыва радикалом-аддуктом атома водорода от молекулы насыщенного или ненасыщенного соединения. Во втором случае образуются относительно малоактивные радикалы, например резонансно-стабилизированный [11]  $\alpha$ -гидроксипропенильный из 2-пропен-1-ола или формильный из свободной [12] формы формальдегида. Эти радикалы не способны отрывать атом водорода из  $\alpha$ -положения насыщенного спирта с репродуцированием  $\alpha$ -гидроксиалкильного радикала, участвующего в развитии цепного процесса, что ведет к обрыву кинетической цепи. (На недостаточную реакционную активность формильных радикалов указывает возможность стабилизации их в отличие от алкоксильных радикалов в облученных при 77 К метаноле и ряде других веществ [13]). Процесс гидроксильного алкилирования является технологически одностадийным, при повышенных температурах протекает по цепному механизму [1, 5] и может иметь практическое значение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силлаев М. М. и др. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 284.
2. Dannhauser W., Bahe L. W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
3. Okazaki K. et al. // Canad. J. Chem. 1984. V. 62. № 11. P. 2223.
4. Partington J. R. et al. // Nature. 1952. V. 169. № 4301. P. 583.
5. Шадыро О. И. Дис. ... канд. хим. наук. Минск. БГУ, 1975. 117 с.
6. Astmus K.-D. et al. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 10. P. 1218.
7. Джурицкая М. Б. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 2. С. 173.
8. Urry W. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 1. P. 250.
9. Urry W. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 450.
10. Oyama M. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 7. P. 2429.
11. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974. С. 50.
12. Силлаев М. М. и др. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1647.
13. Пшежецкий С. Я. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. С. 211.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию 26.IX.1988