

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ  $\gamma$ -РАДИОЛИЗА СПИРТОВ  $C_1$ – $C_4$   
И БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2002 г. М. М. Силаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899, Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 26.09.2000 г.

После доработки 28.06.2001 г.

Приведены наиболее общие результаты изучения  $\gamma$ -радиолиза алифатических спиртов  $C_1$ – $C_4$ , которые могут быть использованы для решения практических задач в близких областях исследований. В том числе кинетическое уравнение, связывающее радиационно-химический выход 1 : 1-аддукта, образующегося при  $\gamma$ -радиолизе бинарной системы из насыщенного и ненасыщенного компонентов, с концентрациями этих компонентов; уравнение для оценки констант скоростей реакций гибели идентичных гидроксильных радикалов при столкновении друг с другом по обратным величинам вязкости (текучности) соответствующих спиртов; эмпирическая формула для расчета концентрации свободной (десольватированной) формы формальдегида в спиртово-формальдегидных системах при различных температурах и общих (суммарных) концентрациях формальдегида и формула для оценки концентрации растворителя в этих системах.

В работах [1–4] по исследованию  $\gamma$ -радиолиза как индивидуальных алифатических спиртов  $C_1$ – $C_4$ , так и бинарных систем на их основе, получен широкий спектр результатов, позволяющий данные из одной экспериментальной области исследования спиртов использовать для решения научных задач в другой. Разработана также конкурентная кинетика свободнорадикального присоединения по двойным связям молекул с образованием 1 : 1-аддуктов и ингибированием посредством ненасыщенного субстрата [5] и показана возможность применения этой кинетики к процессам окисления, протекающим по радикально-цепному механизму [6]. В настоящей работе приведены те общие результаты, которые могут быть использованы для оперативного решения практических задач в сходных по типу областях исследований.

В табл. 1 приведены энергии разрыва связей в молекулах спиртов, необходимые для предварительной оценки вероятности протекания многих радиолитических процессов в спиртовых системах.

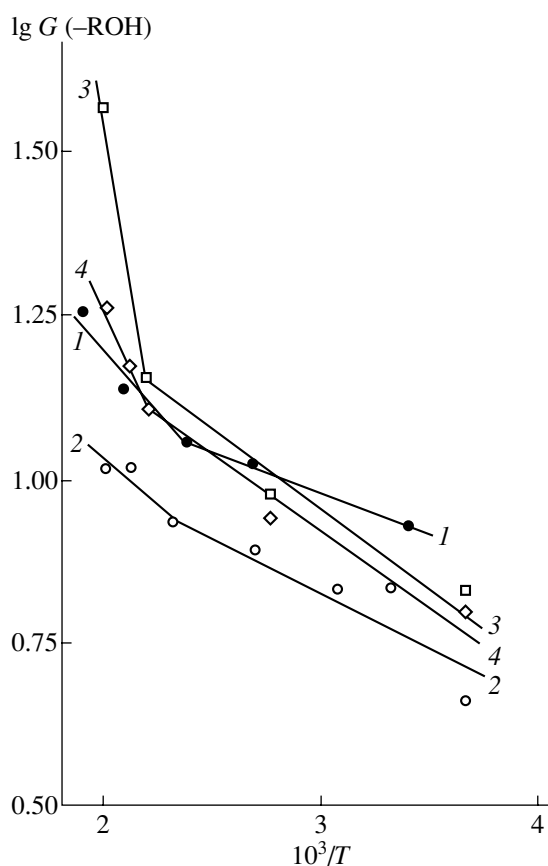
Сравнение  $\gamma$ -радиолиза алифатических одноатомных спиртов  $C_1$ – $C_3$  и 2-метил-2-пропанола в широком интервале температур 195–503 К, позволяющее определить их относительную радиационно-термическую стабильность, проведено в работе [1]. Подобного рода данные могут иметь значение для прогнозирования при различных температурах радиолитических превращений как индивидуальных, ранее не изученных спиртов, так и всевозможных смесей изученных спиртов с какими-либо компонентами. На рис. 1 показаны зависимости логарифмов суммарных выходов разложения спиртов  $C_1$ – $C_3$  при  $\gamma$ -радиолизе от обратных величин температуры. В этой же работе

приведены значения эффективных энергий активации различных радиолитических процессов в спиртах: разложения спирта, образования продуктов разрыва связей  $C_\alpha$ –C и C–O и образования  $\alpha$ -диолов (в результате рекомбинации  $\alpha$ -гидроксильных радикалов – продуктов разрыва связей  $C_\alpha$ –H в спиртах) в низкотемпературной области ( $\leq 293$  К), когда не проявляется термическая деструкция. Последние значения  $E_{a(\alpha\text{-диол})}$  (для метанола, этанола, 1- и 2-пропанола равные соответственно 1.3, 5.7, 2.7 и 4.4 кДж/моль) могут быть использованы для экстраполяции по уравнению Аррениуса [10] начальных радиационно-химических выходов  $\alpha$ -гидроксильных радикалов в спиртах, известных для комнатной темпе-

**Таблица 1.** Энергии (кДж/моль) разрыва связей в спиртах в газовой фазе при 298 К [7]

Спирт	Тип связи			
	$C_\alpha$ –C	$C_\alpha$ –H	C–O	O–H
Метанол	–	383.7	383.3	428.4
Этанол	356.1	377.4	381.2	424.7
2-Пропен-1-ол	363.6	330.1 <sup>a</sup>	334.7 <sup>a,b</sup>	
1-Пропанол	342.7	381.2 <sup>a</sup>	382.8	427.2
2-Пропанол	339.3	379.1	389.1	437.6
2-Метил-2-пропанол	310.0 <sup>b</sup>	–	387.9	434.3

Примечание. <sup>a</sup> Рассчитано по данным [7] из отношений энергий разрыва однотипных связей в ряду пар ROH/RX (где R – насыщенный или ненасыщенный углеводородный радикал  $C_1$ – $C_3$ , X – группа  $CH_3$  или  $OCH_3$  в случае соответственно связей  $C_\alpha$ –H или C–O), в котором для каждого типа связи эти отношения, в пределах относительных отклонений не более 2 или 8% в случае соответственно связей  $C_\alpha$ –H или C–O, – постоянная величина. <sup>b</sup> По данным [8]. <sup>c</sup> По данным [9].

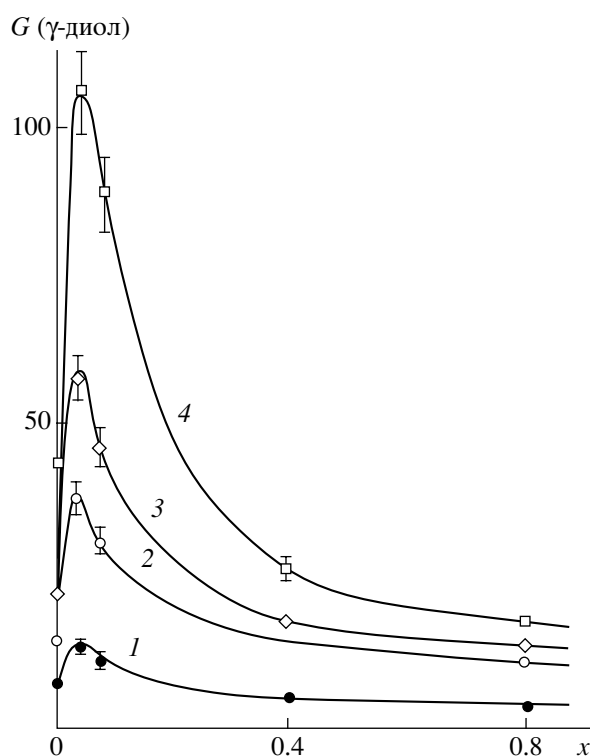


**Рис. 1.** Зависимость логарифмов выходов разложения спиртов  $G(-ROH)$ , молекула/100 эВ, от обратных величин температуры  $1/T$ ,  $K^{-1}$ , при  $\gamma$ -радиолизе метанола (1), этанола (2), 1-пропанола (3) и 2-пропанола (4).

ратуры из данных ЭПР [11], к более высоким температурам.

Присоединение при  $\gamma$ -радиолизе  $\alpha$ -гидроксиалкильных радикалов к олефинам и их производным приводит к цепному образованию молекулярных продуктов – 1 : 1-аддуктов преимущественно [3–5]. Экспериментально установлено, что по возрастающей реакционной способности насыщенных спиртов к образованию  $\gamma$ -диолов при  $\gamma$ -радиолизе растворов 2-пропен-1-ола в насыщенных спиртах  $C_1$ – $C_3$  [3] (рис. 2), а также по образованию рекомбинационных  $\alpha$ -диолов при  $\gamma$ -радиолизе индивидуальных насыщенных спиртов  $C_1$ – $C_3$  в низкотемпературной области, до перехода в радиационно-термический режим [1], спирты располагаются в инверсированный относительно гомологического ряд<sup>1</sup>: метанол < 1-пропанол < этанол < 2-пропанол. Этот ряд, как показано в работе [4], прямо коррелирует с рядом значений таких параметров, отражающих макроscopic-

<sup>1</sup> Аналогичный ряд получен в работе [12] при исследовании теломеризации 3,3,3-трифтор-1-пропена насыщенными спиртами под действием  $\gamma$ -излучения при 303 К.



**Рис. 2.** Зависимость выходов  $G$  (молекула/100 эВ) 1,4-бутандиола (1), 1,4-гександиола (2), 1,4-пентандиола (3) и 2-метил-2,5-пентандиола (4) от начальной концентрации  $x$  (моль/дм<sup>3</sup>) 2-пропен-1-ола соответственно в метаноле (1), 1-пропаноле (2), этаноле (3) и 2-пропаноле (4) при 433 К.

кие, структурные свойства среды, как энтропия  $\Delta S_{298}^{\circ}$  образования водородных связей в спиртах (служащая количественной характеристикой процесса их ассоциации), энергия  $E_{\lambda_{\text{м}}}$ , соответствующая длине волны в максимуме оптического поглощения сольватированных электронов в спиртах (т.е. энергии их сольватации), и обратно коррелирует с последовательностью значений эффективной энергии активации  $E_D$  самодиффузии спиртов (табл. 2).

Зависимости радиационно-химических выходов образования  $\gamma$ -диолов, молекулярных продуктов присоединения  $\alpha$ -гидроксиалкильных радикалов к 2-пропен-1-олу [3], так же как и 1 : 1-аддуктов присоединения каких-либо других свободных насыщенных радикалов к олефинам [13], от концентрации ненасыщенного соединения имеют максимум. Для подобных немонотонных зависимостей в работах [6, 14, 15] на основе предложенной схемы с конкурентными реакциями (т.е. параллельными реакциями, в которых молекулы обоих реагирующих компонентов, насыщенного и ненасыщенного, конкурируют за взаимодействие с радикалом-аддуктом) методом квазистационарных концентраций выведено кинетическое уравнение с одним подлежащим непосредственному опреде-

лению параметром  $\alpha$ . Полученное уравнение позволяет описать как зависимости (с максимумом) радиационно-химического выхода (или скорости образования) 1 : 1-аддукта от концентрации ненасыщенного компонента в бинарных системах из насыщенного и ненасыщенного компонентов при их соизмеримых концентрациях, так и зависимости выхода (скорости образования) пероксида и спирта (с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде) от концентрации молекулярного кислорода при некаталитическом окислении по радикально-цепному неразветвленному механизму (когда выходы этих продуктов существенно превышают выходы карбонильных соединений), а также определить константу  $k_{\text{прис}}$  скорости реакции присоединения свободного радикала к двойной связи:

$$G(1 : 1\text{-аддукт}) = \frac{\varepsilon G(R_{\text{нас}})\alpha l x}{x^2 + (\alpha l + x)x_m^2/\alpha l_m}, \quad (1)$$

$$k_{\text{прис}} = \alpha l_m [2k\varepsilon G(R_{\text{нас}})P]^{0.5} / x_m^2,$$

где  $\varepsilon$  – электронная доля насыщенного компонента;  $G(R_{\text{нас}})$  – начальный радиационно-химический выход  $\alpha$ -гидроксиалкильных или каких-либо других свободных насыщенных радикалов (выход инициирования);  $P$  – мощность дозы;  $l$  и  $x$  – начальные молярные концентрации соответственно насыщенного и ненасыщенного исходных компонентов ( $l > x$ ),  $l_m$  и  $x_m$  – значения  $l$  и  $x$  в точке максимума кривой зависимости;  $\alpha$  – отношение констант скоростей конкурентных реакций;  $2k$  – константа скорости реакции гибели ведущих цепь идентичных свободных насыщенных радикалов при столкновении друг с другом.

Константы диффузионно-контролируемых реакций взаимной гибели  $2k$  идентичных гидроксиалкильных радикалов из спиртов входят во многие кинетические уравнения, связывающие скорости образования каких-либо продуктов на основе спиртов с концентрациями реагирующих веществ. На рис. 3 показана линейная зависимость значений известных экспериментальных констант гибели свободных гидроксиалкильных радикалов  $C_2$ – $C_3$  в индивидуальных спиртах в нейтральной среде при комнатной температуре, констант гибели, полученных из экспериментальных значений коэффициентов самодиффузии спиртов  $C_1$ – $C_4$ , и половинных значений<sup>2</sup> [10] экспериментальных констант гибели гидроксиалкильных радикалов  $C_2$ – $C_4$  в децимолярных водных растворах спиртов с рН 6 (всего 12 значений) от обратной величины вязкости (текучести) соответствующих

<sup>2</sup> Использование значений  $k$  вместо  $2k$  в этом случае связано с меньшей вязкостью водных растворов спиртов и более высокими значениями в них коэффициентов диффузии молекул спиртов [19, 20], которые практически не отличаются от коэффициентов диффузии соответствующих гидроксиалкильных радикалов [10].

**Таблица 2.** Эффективные энергии активации  $E_a$  образования  $\gamma$ -диолов при  $\gamma$ -радиолизе систем насыщенный спирт  $C_1$ – $C_3$  – 2-пропен-1-ол и различные параметры, отражающие структурные свойства среды

Спирт	Параметр			
	$E_a$ [4], кДж/моль	$\Delta S_{298}^\circ$ [16], Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$E_{\lambda m}$ [17]	$E_D$ [18]
Метанол	27.5	–35.8	191	11.6
1-Пропанол	22.6	–61.1	188	17.8
Этанол	19.5	–63.6	176	19.3
2-Пропанол	14.4	–79.9	147	22.2

спиртов (коэффициент корреляции 0.995). Эта зависимость позволяет сделать численную оценку неизвестных значений указанных констант по полученному на ее основе уравнению прямой, исходящей из начала координат:

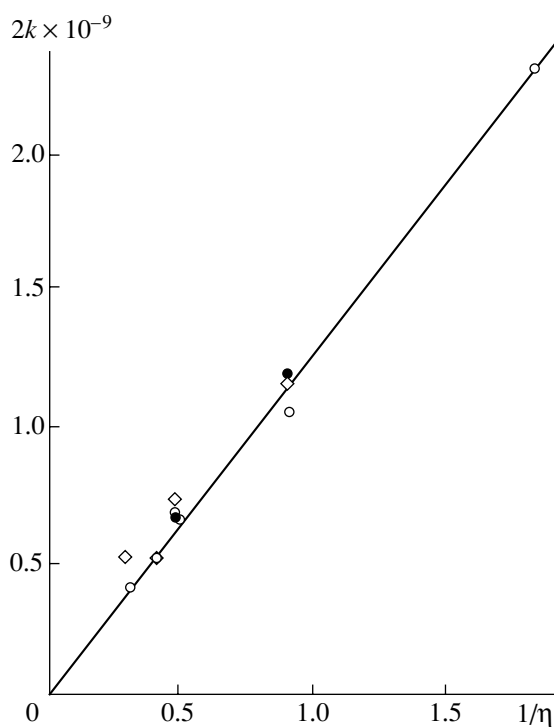
$$2k = aD = b_{\text{экср}}/\eta, \quad (2)$$

где  $a = (1.0 \pm 0.13) \times 10^{15}$  м/моль – коэффициент из уравнения Смолуховского для идентичных частиц – насыщенных спиртов  $C_1$ – $C_4$  при 298 К [20];  $D$  – коэффициент самодиффузии, м<sup>2</sup>/с;  $b_{\text{экср}} = (1.27 \pm 0.05) \times 10^3$  Н м/моль;  $\eta$  – вязкость, 10<sup>-3</sup> Н с/м<sup>2</sup>, или МПа с [10].

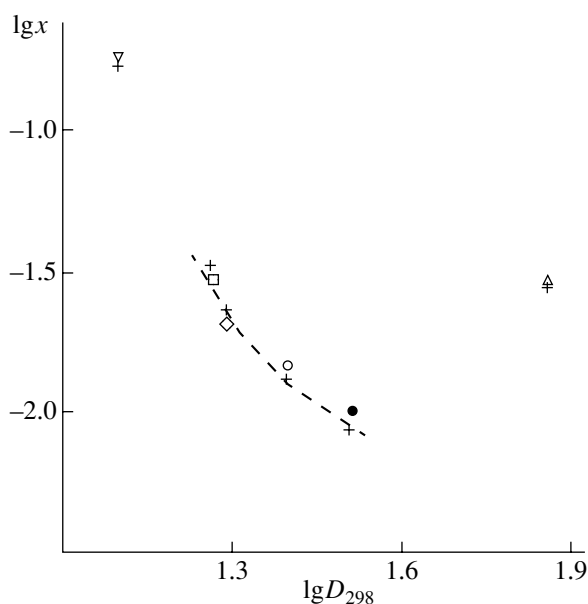
Использование эмпирического коэффициента  $b_{\text{экср}}$  позволяет свести расхождения между оценочными и экспериментальными (приняты за 100%) средними значениями как коэффициентов самодиффузии спиртов  $D = b_{\text{экср}}/\alpha\eta$ , так и констант  $2k$  гибели гидроксиалкильных радикалов, до величин, незначительных по сравнению с относительной ошибкой измерения ( $\leq 20\%$ ). Только для коэффициента самодиффузии этанола и константы гибели гидроксиметильных радикалов расхождения в указанных значениях составляют 12.5 и 18%.

Константы гибели  $2k$  идентичных гидроксиалкильных радикалов при какой-либо заданной температуре могут быть определены из аналогичных констант при комнатной температуре по уравнению Аррениуса с использованием известных значений энергий активации  $E_a$  этих реакций. Для большинства спиртов в пределах погрешности экспериментальных данных указанные величины  $E_a$  приблизительно равны соответствующим энергиям активации самодиффузии  $E_D$  или вязкого течения  $E_\eta$  [10]. Значения  $E_\eta$  вычислены в работе [10] из наклона линейных зависимостей логарифмов вязкости от обратных величин температур для большинства алифатических спиртов  $C_1$ – $C_8$  в интервале 273–373 К.

Присоединение под действием  $\gamma$ -излучения  $\alpha$ -гидроксиалкильных радикалов к углеродному атому при двойной связи свободной (десольватированной, мономерной) формы формальдегида приводит к цепному образованию  $\alpha$ -диолов [5, 21]. В этих процессах определяющую роль в реак-



**Рис. 3.** Зависимость констант  $2k$  ( $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ ) скоростей реакций гибели гидроксилкильных радикалов в индивидуальных спиртах  $\text{C}_1\text{--C}_4$  при комнатной температуре от обратных величин вязкости  $1/\eta$  ( $\text{МПа с}^{-1}$ )<sup>-1</sup> этих спиртов: ● –  $2k_{\text{эксп}}$ , ○ –  $2k = aD$  и ◇ –  $2k = k_{0,1M}$ .



**Рис. 4.** Зависимость в логарифмических координатах экспериментально определенной концентрации  $x$  ( $\text{моль/дм}^3$ ) свободной формы формальдегида при его общей концентрации  $c_0 = 1.0 \text{ моль/дм}^3$  и температуре  $395 \pm 3 \text{ К}$  в воде ( $\Delta$ ), метаноле ( $\bullet$ ), этаноле ( $\circ$ ), 1-пропаноле ( $\diamond$ ), 2-пропаноле ( $\square$ ) и 2-метил-2-пропаноле ( $\nabla$ ) от диэлектрической проницаемости  $D_{298}$  этих растворителей (+ – рассчитанные по эмпирической формуле (3) значения концентрации  $x$  в перечисленных растворителях).

ционной способности спиртов может играть процесс десольватации формальдегида в спиртово-формальдегидных растворах. Нейтральные растворы формальдегида в спиртах при комнатной температуре представляют собой в основном смесь обратимо связанных со спиртом полимер-сольватов формальдегида различной молекулярной массы общей формулы  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , где  $n = 1\text{--}4$  [22]. Концентрация формальдегида, находящегося в растворе в свободной, десольватированной, химически не связанной с растворителем активной форме, способной акцептировать свободные радикалы, составляет при комнатной температуре доли процента от его общей (суммарной) концентрации [22]. Концентрация свободной формы формальдегида в растворах определена методом высокотемпературной спектрофотометрии в интервале температур 335–438 К и общих (свободной и связанной, включая концентрацию полимер-сольватов) концентраций формальдегида в растворе 1.0–8.4 моль/дм<sup>3</sup> для воды, этандиола, метанола, этанола, 1- и 2-пропанола и 2-метил-2-пропанола в работе [23]. Эта концентрация увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону и может достигать при изученных условиях нескольких процентов от его общей концентрации в растворе, вплоть до 19.3% в случае 2-метил-2-пропанола при его общей концентрации 1.0 моль/дм<sup>3</sup> и температуре 398 К (рис. 4).

В результате обработки 101 произведенного измерения получена эмпирическая формула, связывающая концентрацию  $x$  ( $\text{моль/дм}^3$ ) свободной формы формальдегида с температурой  $T$  (К) и его общей концентрацией  $c_0$  в растворе (измеренной при комнатной температуре):

$$\lg x = -\alpha(10^3/T) + \beta + \gamma \lg c_0, \quad (3)$$

где коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  в качестве параметров уравнения прямой вычислены методом наименьших квадратов из зависимостей  $\lg x$  от  $1/T$  при  $c_0 = 1.0 \text{ моль/дм}^3$  для различных растворителей; коэффициент  $\gamma$  получен как среднее значение тангенсов углов наклона линейных зависимостей  $\lg x$  от  $\lg c_0$  при различных сериях фиксированных температур. Значения этих коэффициентов для каждого растворителя приведены в табл. 3. Относительно экспериментальных данных погрешность расчетов концентрации  $x$  свободной формы формальдегида, произведенных по формуле (3) в исследованном интервале температур, не превышает 25%.

Оценка концентраций  $l_T$  ( $\text{моль/дм}^3$ ) спиртов в спиртово-формальдегидных растворах при какой-либо температуре в предположении зависимости плотности данного раствора от концентрации формальдегида, близкой к аналогичной линейной зависимости для водных растворов формальдегида

**Таблица 3.** Коэффициенты эмпирической формулы (3) для оценки концентрации  $x$  свободной формы формальдегида в системах полярный растворитель – формальдегид [23]

Растворитель	Коэффициент		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Вода	2.36	4.45	0.80
Этандиол	1.83	2.60	1.28
Метанол	3.11	5.58	$0.22 c_0/lg c_0$
Этанол	3.10	5.92	$1.10 (10^3/T) - 1.44$
1-Пропанол	2.42	4.47	1.30
2-Пропанол	2.42	4.64	1.05
2-Метил-2-пропанол	3.19	7.31	0.96

да ( $0-14$  моль/дм<sup>3</sup>, 291 К), полученной в работе [24], может быть сделана по формуле:

$$l_T = \frac{(10^3 d - 21.6 c_0) d_T}{(d + 8.4 \times 10^{-3} c_0) M}, \quad (4)$$

где  $c_0$  – общая концентрация (моль/дм<sup>3</sup>) формальдегида;  $M$  – молекулярная масса (г/моль) растворителя;  $d$  и  $d_T$  – соответственно плотности (г/см<sup>3</sup>) растворителя при комнатной и заданной температурах; размерность коэффициента  $8.4 \times 10^{-3} - 10^3$  г/моль, коэффициента 21.6 – г/моль [25].

В работе [23] показано, что при постоянной температуре концентрация свободной формы формальдегида уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя (рис. 4). Исключение составляет вода, в которой, несмотря на ее более высокую полярность по сравнению со спиртами, концентрация свободной формы формальдегида при равных условиях аномально высока и находится на уровне концентрации в 2-пропанол (рис. 4). Это может быть связано со специфической неустойчивостью гидратированных форм формальдегида и легким превращением их при повышении температуры в свободный формальдегид. Следовательно, допустимо ожидать, что добавка менее полярного растворителя к более полярному спирту (а также воды к метанолу и этанолу) будет равносильна повышению температуры в отношении увеличения концентрации свободной формы растворенного формальдегида.

Таким образом, изложенный материал позволяет быстро сориентироваться в радиационно-термической стойкости спиртов C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> (рис. 1); показывает, с чем можно связать инверсированный относительно гомологического ряд реакционной способности спиртов в рассмотренных процессах (табл. 2); дает при определенных условиях общее кинетическое уравнение для неразветвленных радикально-цепных процессов присоединения, окисления, экспериментальные кривые которых имеют максимум (уравнение (1)); показывает, как рассчитать константу скорости гибели свободных гидроксильных радикалов, зная ко-

эффициенты самодиффузии или вязкости спирта (уравнение (2), рис. 3), как экстраполировать к заданной температуре эти константы и начальные выходы  $\alpha$ -гидроксильных радикалов, если они известны только для комнатной температуры; как оценить концентрацию свободной десольватированной формы формальдегида в воде и спиртах C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> при различных температурах и концентрациях растворенного формальдегида (уравнение (3), табл. 3) и рассчитать концентрацию растворителя в этих растворах (уравнение (4)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силаев М.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. № 3. С. 263.
2. Силаев М.М., Афанасьев А.М., Ковалев Г.В. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 4. С. 61.
3. Силаев М.М. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 282.
4. Силаев М.М., Калязин Е.П., Бугаенко Л.Т. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 4. С. 323.
5. Silaev M.M., Bugaenko L.T. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 40. № 1. P. 1.
6. Силаев М.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1180.
7. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону / Под ред. Кондратьева В.Н. М.: Наука, 1974.
8. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. С. 306.
9. Johnson W.D. // Austr. J. Chem. 1975. V. 28. № 8. P. 1725.
10. Силаев М.М., Бугаенко Л.Т., Калязин Е.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 4. С. 386.
11. Фельдман В.И., Белевский В.Н., Милинчук А.В., Бугаенко Л.Т. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 3. С. 258.
12. Замыслов П.А. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1984. С. 14.
13. Силаев М.М. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 281.
14. Silaev M.M. // Oxid. Commun. 1999. V. 22. № 2. P. 159.
15. Силаев М.М. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 1. С. 33.
16. Dannhauser W., Bahe L.W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
17. Okazaki K., Idriss-Ali K.M., Freeman G.R. // Can. J. Chem. 1984. V. 62. № 11. P. 2223.
18. Partington J.R., Hudson R.F., Bagnall K.W. // Nature. 1952. V. 169. № 4301. P. 583.
19. Валиев К.А., Емельянов М.И. // Журн. структ. химии. 1964. Т. 5. № 1. С. 7.
20. Порай-Кошиц А.Б., Якорев О.П., Сазонов А.М., Шмуйлович Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 10. С. 1230.
21. Силаев М.М., Бугаенко Л.Т. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 509.
22. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984.
23. Силаев М.М., Руднев А.В., Калязин Е.П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1647.
24. Уолкер Дж. Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 106.
25. Силаев М.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1944.