

РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КИПЯЩЕМ АЦЕТОНЕ

© 2021 г. С. И. Власов^а, Е. М. Холодкова^а, А. В. Пономарев^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук,
Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

По сравнению с комнатной температурой, состав и выходы продуктов радиолитического разложения кипящего ацетона существенно изменяются. Кипение в сочетании с высокой мощностью поглощенной дозы и радиолитическим подкислением приводят к появлению продуктов енольной структуры (изопренол ацетат, 2-метоксипропен, винилацетат), а также иных продуктов, нехарактерных для гамма-радиолитического разложения при меньших температурах (аллен, трет-бутанол и сложные эфиры). Процессы енолизации проявляются в увеличении выходов водорода, уксусной кислоты, алкокси-производных и полимеров. Рассматривается образование продуктов енольной структуры в первичных ионных процессах, а также во вторичных процессах с участием винилокси и пропен-2-окси радикалов. Отмечается роль процессов термического разложения радикалов в снижении выхода ряда продуктов радикальной рекомбинации.

Ключевые слова: пучок электронов, радиолитическое разложение, 2-пропанон, пропен-2-ол, кипение, изомеризация

DOI: 10.31857/S0023119321050120

ВВЕДЕНИЕ

Ацетон приобрел широкое практическое применение в качестве полярного легколетучего растворителя. В частности, он используется в исследованиях, связанных с ионизацией и возбуждением молекул – в химии высоких энергий, радиохимии, масс-спектрологии, лучевой терапии, химии атмосферы и других [1, 2]. Как следствие, вопросы влияния внешних условий на механизм радиолитических превращений ацетона вызывает закономерный интерес. К числу малоизученных аспектов относятся процессы динамической изомеризации ацетона (2-пропанон ↔ пропен-2-ол) под действием ионизирующего излучения, температуры и кислотных интермедиатов, накапливающихся в процессе радиолитического разложения. При нормальных условиях содержание енольного изомера (пропен-2-ола) в ацетоне не превышает 0.0001%. Однако радиолитическому разложению присуще образование возбужденных молекул, ионов и радикалов, чья избыточная энергия выше энергии енолизации (42.5 кДж/моль или 0.44 эВ/молекула). Соответственно, вероятно стимулирующее влияние радиолитического разложения на динамическую изомеризацию ацетона [2]. В настоящей работе роль изомеризации оценена из сравнения ассортимента и выходов продуктов радиолитического разложения ацетона в условиях кипения (329.5 К) и при комнатной температуре (293 К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетон (от “Реахим”) осушали над безводным CaSO₄ и силикагелем, и трижды перегоняли в атмосфере Ag с использованием средней фракции конденсата в последующих экспериментах. Перед облучением образцы насыщались Ag в течение 40–45 мин. Содержание остаточных примесей в очищенном ацетоне было не более 0.05 мас. %, в том числе, воды не более 0.01 мас. % (по данным ИК спектроскопии и хроматографии).

Для облучения использовали линейный ускоритель электронов УЭВК-10-10Т (энергия 8 МэВ, средний ток пучка ≤500 А; длительность импульса 6 нс; частота следования импульсов 300 Гц). Использовались установка и методика, описанные в [3]. Максимальная мощность дозы во время импульса составляла 65 кГр/с. Во избежание перегрева образцов, использовался прерывистый режим облучения со средней мощностью дозы 5–7 кГр/мин. Для дозиметрии использовали сопольмер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Состав образцов анализировался перед облучением и сразу после завершения облучения с использованием хроматомасс-спектрометра (Agilent 5977EMSD/7820AGC; носитель – гелий, колонка – стеклянная капиллярная длиной 60 м с внутренним диаметром 0.25 мкм, библиотека спек-

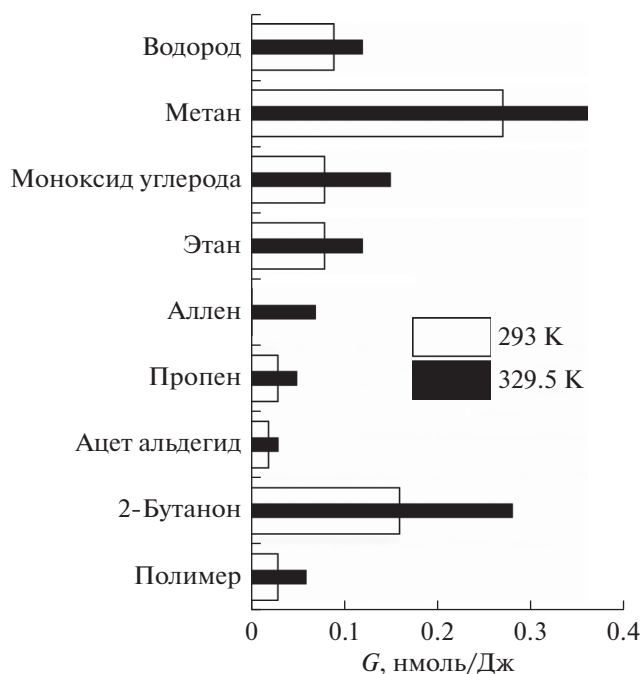


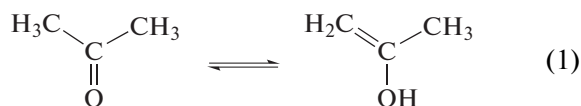
Рис. 1. Влияние температуры на радиационно-химические выходы продуктов фрагментации и полимеризации ацетона.

тров NIST). Экспериментальные данные усреднялись по результатам 5–7 независимых опытов при каждой дозе (отклонения данных не превышали $\pm 7\%$ от средней величины).

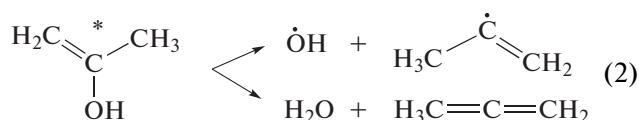
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолитическая фрагментация молекул ацетона приводит к нескольким легколетучим соединениям — от водорода до ацетальдегида (рис. 1). Образование этих соединений интенсифицируется с ростом температуры. С наибольшим выходом образуются продукты разрыва C–C связей (CH_4 , CO, C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Вместе с тем, обнаруживаются пропен и аллен, образование которых предполагает отщепление атома кислорода. При 293 K, выход аллена незначителен, тогда как в кипящем ацетоне (329.5 K) он превышает выходы пропена и ацетальдегида.

Энергия связи C=O в карбонильной группе составляет около 7.8 эВ, что обеспечивает ее устойчивость в радиолитических превращениях. В свою очередь, энергия сильно поляризованной C–O связи в спиртах равна 3.7 эВ. Соответственно резкое увеличение выхода аллена и прирост выхода пропена могут указывать на появление менее прочной связи C–OH, характерной для енольной формы ацетона

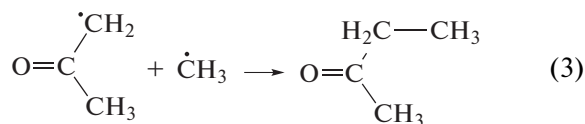


Энтальпия кипения ацетона $\Delta H_{\text{кип}}$ составляет 29.1 кДж/моль (0.3 эВ/молекула), что немного меньше энергии енолизации (0.44 эВ/молекула). Однако в условиях кипения, эта разница может легко восполняться избыточной энергией, привносимой излучением. Соответственно, для возбужденной молекулы енола, имеющей гидроксильную группу и подвижный α -H атом, становится возможным распад с разрывом C–O связи

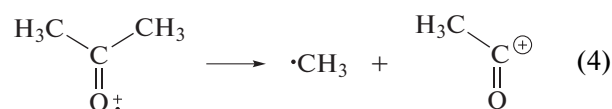


Оба направления реакции (2) приводят к образованию воды. Радикал OH преобразуется в воду путем отщепления H атома от соседней молекулы растворителя. В спиртах C_1 – C_4 при 293 K выход разрыва C–O связи и, соответственно, выход образования воды, составляет 0.04–0.08 мкмоль/Дж, увеличиваясь с ростом температуры [4]. Рисунок 1 указывает, что в ацетоне при 293 K преобладает образование пропена, тогда как при 329.5 K основным продуктом реакции (2) становится аллен (в равновесии с пропином). Наряду с реакцией (2), расщепление C–O связи также вероятно при распаде возбужденных катион-радикалов, имеющих енольную форму.

Среди более тяжелых продуктов радиолиза доминируют 2-бутанон (рис. 1) и гидроксил-содержащие соединения (рис. 2). Кипение стимулирует рост выходов изо-пропанола, уксусной кислоты и 2-бутанона более чем в 1.5 раза. Источником образования 2-бутанона может служить рекомбинация 2-оксипропильных и метильных радикалов



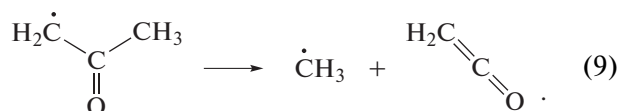
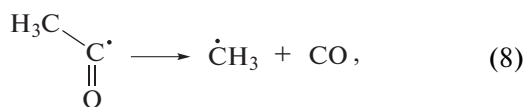
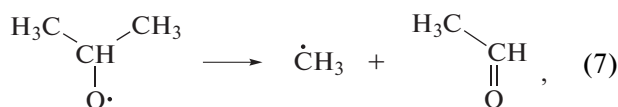
На стадии радикальных процессов, образование 2-оксипропильных радикалов обусловлено преимущественно реакциями отрыва H атома от метильных групп ацетона малыми радикалами типа H, OH, CH_3 , а также алкокси радикалами. В свою очередь, метильные радикалы возникают вследствие распада возбужденных молекул или катион-радикалов ацетона или его енольной формы. В газовой фазе диссоциация материнского иона (4)



наблюдается при поглощении энергии 10.45 эВ и выше [5, 6]. Такая диссоциация является преобладающим процессом на стадии ионных процессов. В свою очередь, распад возбужденных молекул с элиминированием метильного радикала происходит при избыточной энергии 4.5 эВ (5) и 6.5 эВ (6), т.е. из низших возбужденных состояний:



Температура практически не влияет на выход ионизации и возбуждения молекул [7]. В свою очередь, ацетон обладает низкой вязкостью (0.36 и 0.28 мПа при 293 и 329.5 К соответственно), что обуславливает малое значение эффекта клетки в нем. Таким образом, рост выходов метильных радикалов с температурой обусловлен не повышением вероятности процессов (4)–(6) или ослаблением эффекта клетки, а низкой термической стойкостью некоторых радиационно-индуцируемых радикалов [2]. Наиболее существенными источниками дополнительных метильных радикалов являются термостимулируемые процессы [8, 9]:



Наиболее быстрыми из них являются реакции (7) и (8). Вследствие процессов (4)–(9) наблюдается высокий выход образования метильного радикала и, соответственно, метана (рис. 1). Поскольку

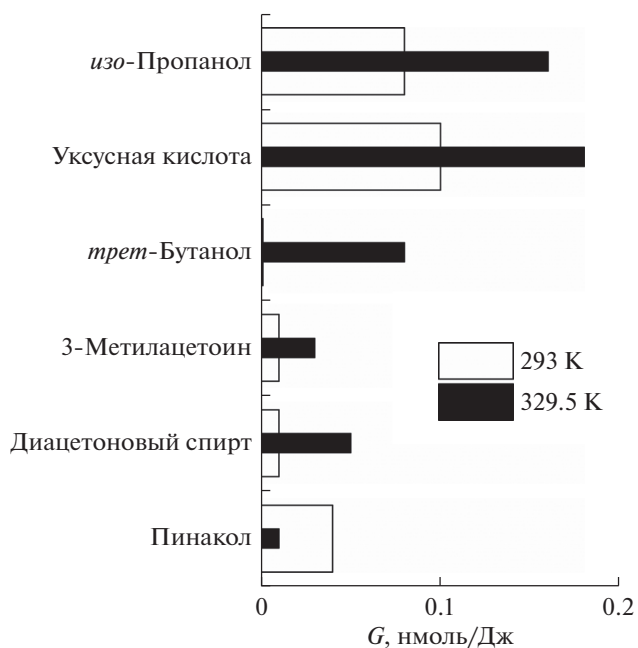
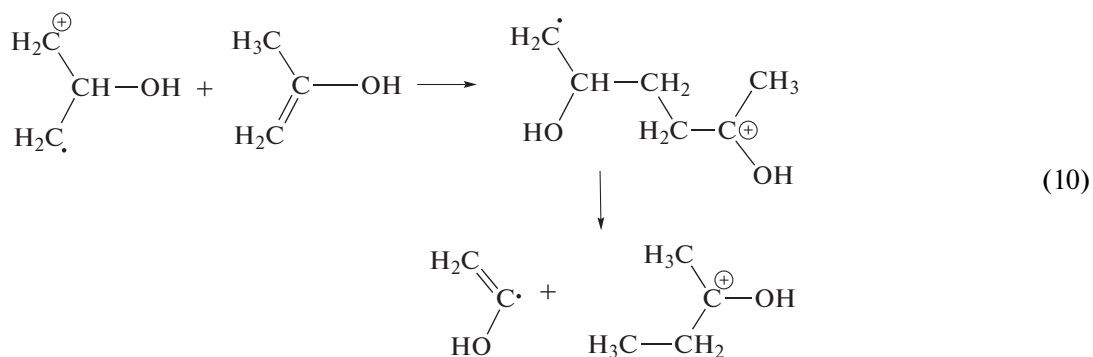


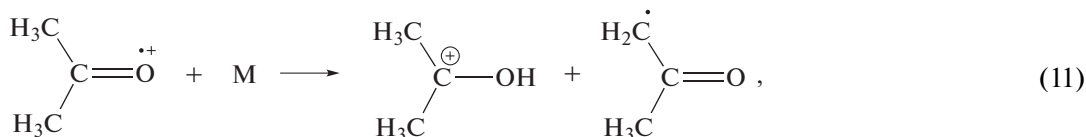
Рис. 2. Влияние температуры на радиационно-химические выходы гидроксил-содержащих продуктов радиолитического распада ацетона.

2-оксипропильный и метильный радикалы являются преобладающими радиолитическими интермедиатами, то вероятность реакции (3) представляется весьма высокой. Вместе с тем, в присутствии енола возможно образование 2-бутанона по ионному механизму. Для катион-радикалов и катионных характерны процессы кластеризации с молекулами ацетона [10]. В таком кластере, который содержит карбокатион и молекулу енола, весьма вероятно присоединение карбокатиона к С=С связи енола с образованием новой С–С связи. Однако избыточная энергия, имеющаяся у карбокатиона и у енола, провоцирует расщепление комбинированного интермедиата в β-положении относительно неспаренного электрона:

Возникающий катион при последующей нейтрализации превращается в 2-бутанон. В частности, этой реакцией может быть обусловлено доминирование 2-бутанона среди тяжелых продуктов радиолитического распада кипящего ацетона (рис. 1).

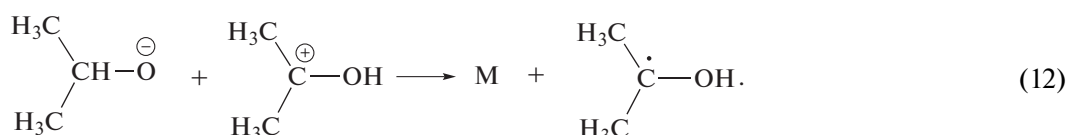
Предшественниками *изо*-пропанола могут служить 2-гидроксипропильные и 2-пропокси ради-

калы. В первом случае, *изо*-пропанол является продуктом диспропорционирования, а во втором – продуктом отщепления H атома от окружающих молекул. Можно рассматривать два основных источника 2-гидроксипропильных и 2-пропокси радикалов. Реакция (11) первичного катион-радикала с молекулой ацетона приводит к катиону



который при последующей нейтрализации (12) превращается в 2-гидроксипропильный или

2-пропокси радикал (в зависимости от избыточной энергии реагентов)



Другой путь образования 2-гидроксипропильных или 2-пропокси радикалов состоит в присоединении H радикалов к C=O (в кето-форме) или к C=C (в енольной форме) связи. Одновременный рост выхода *изо*-пропанола и снижение выхода пинакола (рис. 2) указывают, что в кипящем ацетоне происходит существенное изменение механизма гибели 2-гидроксипропильных или 2-пропокси радикалов по сравнению с радиолитическим при комнатной температуре. Пинакол является продуктом димеризации 2-гидроксипропильных радикалов. Стерические затруднения при димеризации должны быть минимальными именно в кипящем ацетоне. И структурная релаксация димера также должна упрощаться в кипящем ацетоне. Однако выход пинакола при 329.5 К оказывается намного меньше, чем при 293 К. Следовательно образование пинакола снижа-

ется из-за недостатка 2-гидроксипропильных радикалов. С одной стороны, кипение может способствовать образованию 2-пропокси радикалов в ущерб образованию 2-гидроксипропильных радикалов. Как следствие, возрастает вероятность образования *изо*-пропанола. С другой стороны, кипение может облегчать альтернативные реакции с участием 2-гидроксипропильных радикалов. Одной из таких конкурирующих реакций является образование *трет*-бутанола в результате рекомбинации 2-гидроксипропильных и метильных радикалов. При 293 К такой процесс малозначим (рис. 2), вероятно, из-за стерических затруднений. Однако при 329.5 К *трет*-бутанол становится одним из главных радиолитических продуктов.

Образование енольных интермедиатов имеет место на самых первых стадиях радиолитических превращений [6, 11], в частности, при изомеризации возбужденных катион-радикалов. Общепринятая схема каталитического преобразования кетона в енол предполагает отрыв протона с образованием енолят-аниона, либо протонирование карбонильной группы (рис. 3). Аналогичные ионные интермедиаты образуются в числе первичных продуктов радиолитического распада ацетона – в результате диссоциативного присоединения электрона недовозбужденного

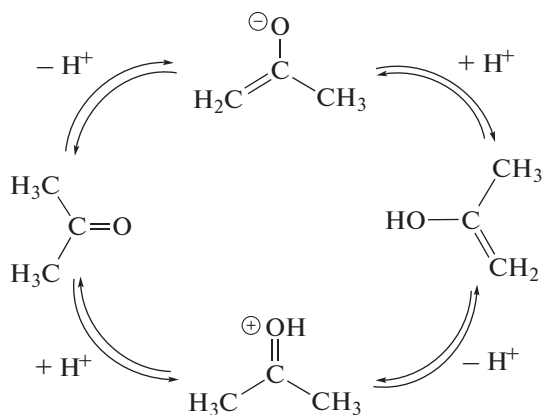
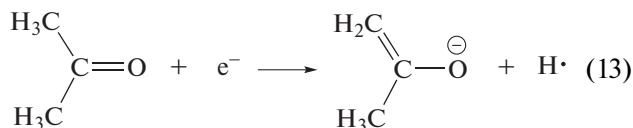
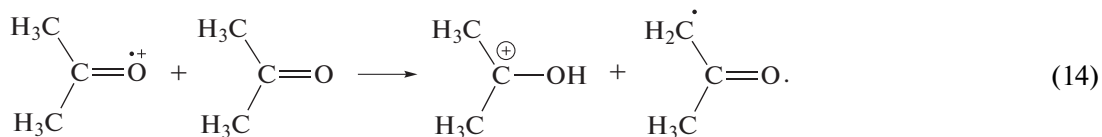


Рис. 3. Схема енолизации ацетона по механизму основного и кислотного катализа.

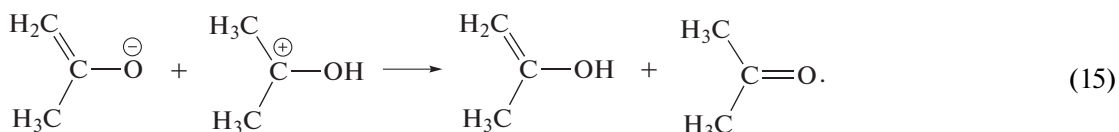


и при взаимодействии первичного катион-радикала с растворителем



Последующая нейтрализация ионов приводит к образованию двух молекул, по крайней мере, одна

из которых обладает избыточной энергией и, соответственно, может находиться в енольной форме



Одним из главных катализаторов дополнительной енолизации может служить уксусная кислота (рис. 2), выход которой лишь немногим уступает выходу 2-бутанона.

Выход ионизации ацетона составляет около 0.51 мкмоль/Дж (4.9 молекул/100 эВ) [12]. Свободные электроны быстро захватываются молекулами ацетона ($k = 6.6 \times 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль с})$) и, в отличие от анион-радикалов, принимают незначительное участие в последующих радиолитических превращениях. Около 70% первичных ионов погибают во внутримолекулярных процессах и лишь 30% (0.15 мкмоль/Дж) участвуют в объемных превращениях [12]. С точки зрения радиационной стойкости, пропен-2-ол и 2-пропанон существенно различаются. Потенциал ионизации енола (8.6 эВ) существенно ниже, чем у кето-формы (9.7 эВ). В то же время, молекулярный катион-радикал енола более устойчив к фрагментации по C—C связи, чем катион-радикал кето-формы [11].

Рисунок 4 показывает наличие енольных производных среди продуктов рекомбинации радикалов в облучаемом ацетоне. К таким соединениям относятся 2-метокси-1-пропен, 1-пропен-2-ол-ацетат (изопрופןил ацетат) и винилацетат. Очевидно, предшественниками первых двух может служить пропен-2-окси радикал, а третьего — винилокси радикал. Как видно из рис. 4, роль этих енольных интермедиатов возрастает в кипящем ацетоне. Пропен-2-окси радикал можно рассматривать как енольный изомер 2-оксопропильного радикала. В свою очередь, винилокси радикал является изомером ацетильного радикала. Однако самопроизвольная изомеризация 2-оксопропильного и ацетильного радикала при 329.5 К является очень медленной [13, 14]. Поэтому вероятнее, что енольные радикалы образуются при распаде возбужденных молекул или катион-радикалов ацетона. В обоих енольных интермедиатах радикальный центр позиционирован на атоме кислорода. Для таких алкокси радикалов характерны быстрые (диффузионно-контролируемые) реакции отрыва H атомов от алкильных групп со-

седних молекул или присоединения к двойной связи [3, 4]. Соответственно, вероятность участия пропен-2-окси и винилокси радикалов в реакциях радикальной рекомбинации мала и для наблюдения продуктов рекомбинации требуется высокая мощность дозы, характерная для облучения электронным пучком.

Разрыв O—H связи в еноле, в частности, реакция (13), может служить основной причиной увеличения выхода молекулярного водорода в кипящем ацетоне. При комнатной температуре, когда содержание енола незначительно, образование H и H₂ происходит вследствие разрыва C—H связей. Однако такой разрыв в катион-радикале и в возбужденной молекуле ацетона является более энергозатратным по сравнению с разрывом C—C свя-

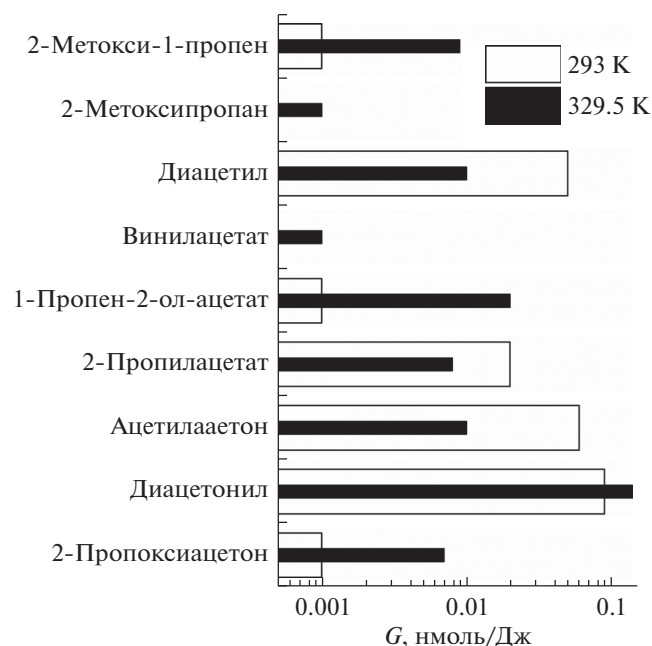
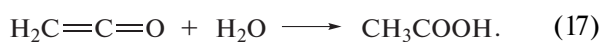


Рис. 4. Влияние температуры на радиационно-химические выходы простых эфиров, сложных эфиров и дикетонов в ацетоне.

зи [15] и, соответственно, выход H_2 относительно мал (до 0.09 мкмоль/Дж). Причем этот выход практически не зависит от температуры в диапазоне 293–323 К [16]. В кипящем ацетоне выход возрастает почти на треть, что может быть обусловлено именно разрывом O–H связи в енольной форме. Расщепление O–H связи в возбужденных спиртах и енолах весьма вероятно [7, 11]. Например, в спиртах C_1 – C_3 , выход алкокси радикалов составляет 0.10–0.26 мкмоль/Дж [2, 4].

Образование высокомолекулярных соединений в кипящем ацетоне вдвое интенсивнее, чем при 293 К. Очевидно, основной причиной формирования полимеров являются реакции присоединения радикалов к ненасыщенным соединениям и последующей рекомбинации макрорадикалов. Повышение содержания енола и, соответственно, C=C связей в кипящем ацетоне может способствовать процессу конденсации. Дополнительным источником высокомолекулярных соединений могут служить процессы альдольно-кетоновой конденсации ацетона и других карбонильных продуктов радиолитического разложения, где енолы принимают ключевое участие [17]. Под влиянием индукционного эффекта карбонильной группы, α -C атомы в молекулах кетона или альдегида имеют пониженную электронную плотность, что приводит к поляризации связи C_α –H. Поэтому оказываются возможными реакции в которых одна молекула карбонильного соединения (в форме карбаниона) присоединяется к C=O группе другого карбонильного соединения. Возникающие альдоли и кетоны при нагревании легко дегидратируются. Легкое отщепление воды объясняется подвижностью H атома в α -звене, на которое действуют индукционные эффекты групп OH и C=O. Кислотный катализ в конденсации альдегидов и кетонов приводит к ускорению реакций дегидратации альдолей и кетонов и образованию ненасыщенных соединений. В конденсацию вовлекаются различные карбонильные соединения, образуемые в процессе радиолитического разложения. Как следствие, возникающие полимеры имеют нерегулярное строение.

В свою очередь, радикалы OH и вода служат наиболее очевидными предшественниками уксусной кислоты:



Кетен образуется в результате распада возбужденных молекул и в процессах диспропорционирования радикалов ацетона [9, 13, 18]. Он регистрируется на хроматограмме, но его количество не воспроизводится, вероятно, из-за термостимулируемых процессов в хроматографической колонке. Как видно из рис. 4, высокая мощность дозы электронного излучения приводит к образованию

дополнительных продуктов радикальной рекомбинации (2-метоксипропана, 2-пропилацетата и 2-пропоксиацетона), которые ранее [16] не регистрировались при гамма-радиолитическом разложении ацетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолитическое разложение ацетона приводит к существенному изменению ассортимента и выходов конечных продуктов по сравнению с радиолитическим при комнатной температуре. Кипение способствует радиолитическому образованию аллена, трет-бутинола, винил-ацетата, 2-метоксипропана, 2-метокси-1-пропена, 1-пропен-2-ол-ацетата, 2-пропилацетата и 2-пропоксиацетона, которые ранее не обнаруживались при комнатной температуре в условиях гамма-облучения. Одной из причин наблюдаемых изменений может являться динамическая изомеризация молекул и ионов ацетона в молекулы и ионы пропен-2-ола. Короткоживущая енольная форма привносит в ацетон химические изменения, свойственные спиртам, включая возможность локального образования водородных связей и возможность разрыва C–O и O–H связей. Вместе с тем, енолизация интенсифицирует процессы пост-радиационной химической конденсации. Выходы большинства продуктов радиолитического разложения возрастают при кипении, однако выходы пинакола, диацетила, 2-пропилацетата и ацетилацетона уменьшаются, вероятно, из-за термического разложения их предшественников.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А18-118011190130-0 Российской академии наук с использованием приборов, предоставленных Центром Коллективного Пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shokrekhodaei M., Quinones S.* // *Sensors* (Basel). 2020. V. 20(5). P. 1251. <https://doi.org/10.3390/s20051251>
2. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chulkov V.N., Bludenko A.V.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. V. 165. P. 108405. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108405>
3. *Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // *High Energy Chem.* 2018. V. 52(4). P. 312. <https://doi.org/10.1134/S0018143918040173>
4. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // *High Energy Chem.* 2019. V. 53(4). P. 314. <https://doi.org/10.1134/S0018143919040106>
5. *Anand S., Schlegel H.B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 5166. <https://doi.org/10.1039/B411229F>

6. *Mishima K., Hayashi M., Lin S.H.* // Int. J. Mass Spectrometry. 2004. V. 238. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.08.003>
7. *Woods R., Pikaev A.* // Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, NY. 1994.
8. *Curran H.J.* // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38(4). P. 250.
<https://doi.org/10.1002/kin.20153>
9. *Huynh L.K., Violi A.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73(1). P. 94.
<https://doi.org/10.1021/jo701824n>
10. *Apicella B., Li X., Passaro M., Russo C.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2016. V. 27. P. 1835.
<https://doi.org/10.1007/s13361-016-1464-3>
11. *Grajales-González E., Monge-Palacios M., Sarathy S.M.* // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 3547.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00836>
12. *Ponomarev A.V., Ratner A.M., Pikaev A.K.* // High Energy Chem. 1995. V. 29(2). P. 91.
13. *Wang H., Bozzelli J.W.* // Chem. Phys. Chem. 2016. V. 17. P. 1983.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201600152>
14. *Wakamatsu H., Hidaka Y.* // Int. J. Chem. Kinet. 2008, V. 40(6). P. 320.
<https://doi.org/10.1002/kin.20313>
15. *Nobre M., Fernandes A., Ferreira da Silva F., Antunes R., Almeida D., Kokhan V., Hoffmann S.V., Mason N.J., Eden S., Limão-Vieira P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 550.
<https://doi.org/10.1039/b708580j>
16. *Larin V.A., Veselovskaya N.V., Bach N.A.* // High Energy Chem. 1967. V. 1. P. 447.
17. *Perrin C.L., Chang K.L.* // J. Org. Chem. 2016. V. 81(13). P. 5631.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b00959>
18. *Semenikhin A.S., Shubina E.G., Savchenkova A.S., Chechet I.V., Matveev S.G., Konnov A.A., Mebel A.M.* // Int. J. Chem. Kinet. 2018. V. 50. P. 273.
<https://doi.org/10.1002/kin.21156>