

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РАДИОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ЭФФЕКТЫ В АЦЕТИЛАЦЕТОНЕ

© 2023 г. С. И. Власов¹, А. В. Пономарев^{1,*}, член-корреспондент РАН Б. Г. Ершов¹

Поступило 06.11.2022 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принято к публикации 10.03.2023 г.

На примере ацетилацетона показано, что внутримолекулярная водородная связь существенно влияет на радиолитические превращения органических соединений, подавляя перенос протона от первичного катион-радикала к молекуле, а также способствуя разрыву С–ОН-связи в енольной форме. Вследствие этих эффектов основным тяжелым продуктом радиоллиза при 295 К является 4-оксопент-2-ен-2-илацетат. В условиях кипения (413 К) водородные связи разрушаются, что приводит к преобладающему образованию 4-гидрокси-2-пентанона, который не обнаруживается при 295 К.

Ключевые слова: ацетилацетон, таутомеры, водородная связь, радиоллиз, перенос протона, рекомбинация радикалов

DOI: 10.31857/S2686953523600174, **EDN:** YRXCAM

Согласно принципу Франка–Кондона, межатомные расстояния и кинетическая энергия ядер в процессе электронного перехода не изменяются, поскольку электронные переходы в молекулах происходят намного быстрее, чем тепловое движение ядер. При радиоллизе это означает, что выход разрыва связей в процессе ионизации и возбуждения не зависит от температуры радиоллиза. Вместе с тем последующие химические превращения образовавшихся ионов и радикалов неизбежно определяются тепловыми процессами в облученной среде. В частности, стабильность катион-радикалов и их реакции с молекулами растворителя в значительной степени зависят от температуры.

В настоящей работе продемонстрировано влияние внутримолекулярной водородной связи на механизм и эффективность радиоллиза органического вещества. На примере ацетилацетона впервые установлено существенное изменение природы возникающих продуктов и эффективности радиолитических процессов при переходе от комнатной температуры (295 К, далее режим АР) к

точке кипения (413 К, далее режим БР). Ацетилацетон (АА) представляет собой симметричный β-дикетон с двумя таутомерными формами: пентан-2,4-дион и 4-гидроксипент-3-ен-2-он. В нормальных условиях енольная форма является преобладающей (~81%) вследствие резонансной стабилизации с участием системы сопряженных двойных связей и сильной внутримолекулярной водородной связи [1, 2]. Режимы АР и БР отличаются наличием и отсутствием водородных связей соответственно, что служит одним из ключевых факторов. В связи с этим основным предметом настоящего исследования было изучение роли водородных связей в ключевых радиолитических превращениях: переносе протона между катион-радикалом и молекулой растворителя, а также в расщеплении С–ОН-связи енола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилацетон (Carl Roth GmbH, Германия) сушили над безводным CaSO₄ и силикагелем, а затем трижды перегоняли в атмосфере аргона с отбором средней фракции. Источником излучения служил линейный ускоритель электронов LINS-03-350 (энергия 2 МэВ, средний ток пучка ≤500 мкА; RadiaBeam Systems, США). Для дозиметрии использовали пленочный сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

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

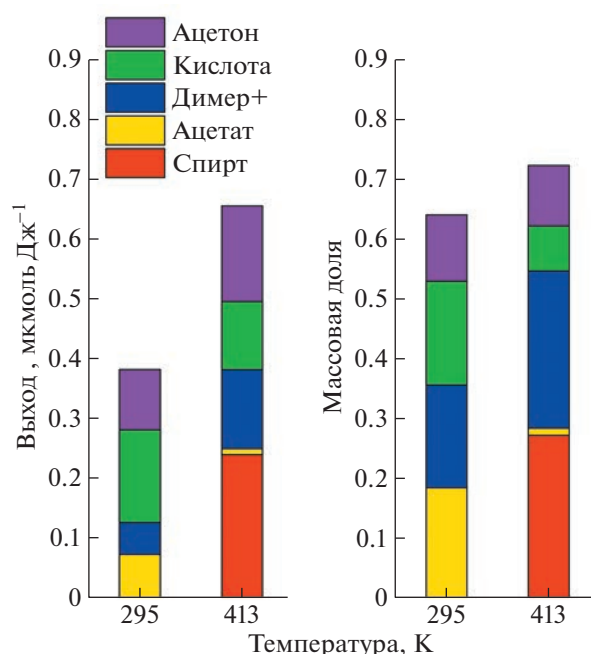


Рис. 1. Радиационно-химические выходы и массовые доли ключевых продуктов радиолитического распада ацетилацетона при 295 и 413 К.

(ГСО 7865-2000). Доза за импульс составляла 2.7 ± 0.1 Гр. Образцы анализировали с шагом 25 кГр, а максимальная доза достигала 180 кГр. Облучение проводили при 295 К (режим АР) и 413 К (режим БР) в герметичных стеклянных виалах (внешний диаметр 9 мм, внутренний диаметр 7.5 мм). Образцы дезаэрировали кипячением (413 К) и продувкой аргоном. В режиме БР пары конденсировались за счет водяного охлаждения верхней части виалы, а конденсат возвращался в зону кипения. В режиме БР поглощение энергии излучения происходит преимущественно в равновесной жидкой фазе, поскольку плотность пара ничтожно мала по сравнению с жидкостью, а время фазового перехода меньше длительности электронных переходов.

Для минимизации пострadiационных превращений, искажающих реальный состав продуктов радиолитического распада, облученные образцы сразу же охлаждали до 276 К и направляли на анализ в течение 15 мин после облучения. Для анализа использовали хроматомасс-спектрометр (носитель — гелий, колонка стеклянная капиллярная длиной 60 м с внутренним диаметром 0.25 мкм, библиотека спектров NIST; Agilent 5977EMSD/7820AGC). Коэффициенты хроматографического отклика определяли путем сравнения с хроматограммами представителей спиртов, диолов, простых эфиров, кетонов и альдегидов.

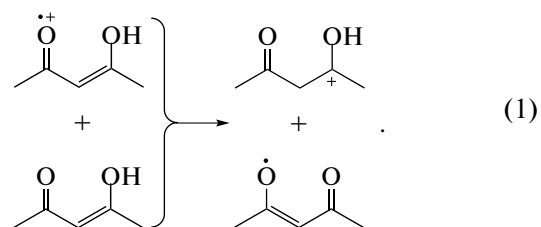
Радиационно-химические выходы (мкмоль Дж⁻¹) рассчитывали путем деления концентрации про-

дукта (моль кг⁻¹) на поглощенную дозу (1 Гр = 1 Дж кг⁻¹) с учетом температурной зависимости плотности ацетилацетона. Выходы определяли по результатам 3 параллельных опытов из начальной части кривых накопления продукта путем экстраполяции на нулевую дозу.

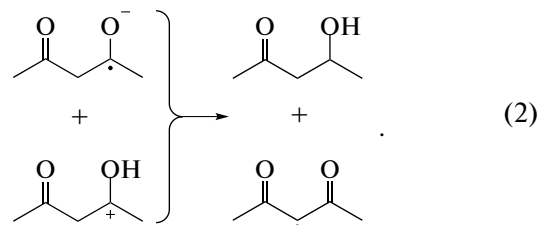
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиолитический распад ацетилацетона приводит к продуктам, обусловленным его фрагментацией, и к продуктам, чья молекулярная масса больше, чем у ацетилацетона. Большинство продуктов образуется из енольной формы, что обусловлено ее доминированием в жидком АА и более низкими потенциалами ионизации и возбуждения (т.е. возможностью переноса заряда и энергии от дикетон-к енольной форме). Главными продуктами фрагментации являются ацетон и уксусная кислота (рис. 1), что указывает на высокую вероятность радиолитического разрыва связи С(2)–С(3), а также связи С–ОН у енольной формы ацетилацетона. Выходы ацетона и уксусной кислоты составляют 0.10 и 0.16 мкмоль Дж⁻¹ соответственно. Однако не менее 2/3 от общей массы продуктов составляют соединения тяжелее АА.

Наиболее контрастное отличие процесса радиолитического распада при 295 и 413 К состоит в образовании 4-гидрокси-2-пентанона (на рис. 1 обозначен как “спирт”) в режиме БР (выход 0.24 мкмоль Дж⁻¹) и отсутствии этого продукта в режиме АР. Основной путь образования спирта заключается в переносе протона от первичного катион-радикала (продукт ионизации) к молекуле енола и последующей нейтрализации ионов [3]. Перенос протона обеспечивает превращение катион-радикала в независимые катион и радикал:

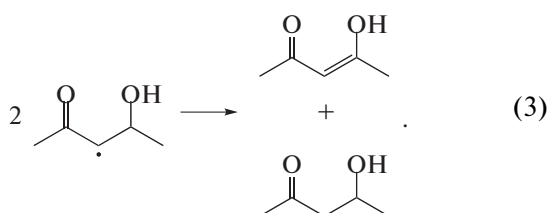


Последующая нейтрализация осуществляется в основном анион-радикалом, образующимся в процессе быстрого захвата электрона карбонильной группой. Нейтрализация должна приводить к молекуле спирта и соответствующему радикалу:



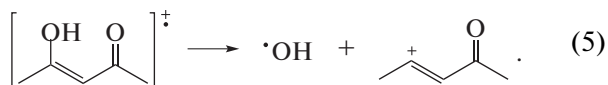
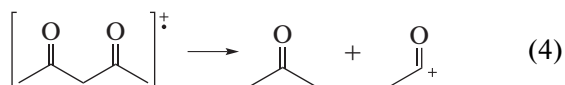
Из-за сопряжения связей неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме С(3). В общем случае реакция (1) предполагает возможность переноса протона между катион-радикалом и молекулой. Однако енольная форма АА обладает очень прочной внутримолекулярной водородной связью [1, 2], что в режиме АР препятствует протеканию реакции (1). Однако в режиме БР, когда отсутствуют водородные связи, эта реакция становится возможной и, вместе с реакцией (2), обеспечивает высокий выход спирта (рис. 1).

Гипотетически, 4-гидрокси-2-пентанон может являться продуктом диспропорционирования Н-аддуктов:



Однако вероятность отщепления радикала Н в ацетилацетоне весьма незначительна [1, 2, 4]. В частности, масс-спектр АА содержит молекулярные ионы массой 15, 43 и 85, но не содержит ион массой 99, указывающей на отщепление Н. Как следствие, 4-гидрокси-2-пентанон не обнаружен в числе продуктов радиолитического распада АА в режиме АР. В режиме БР образование Н-радикалов и, следовательно, Н-аддуктов, становится возможным, в частности, вследствие термостимулированного распада ацетильного и ацетонильного (2-оксопропил-) радикалов [3, 5–7]. Однако выход радикалов при таком частичном распаде в режиме БР во много раз ниже, чем выход реакций (1) и (2), в которых участвуют практически все первичные ионы.

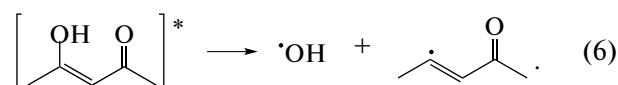
Важной причиной отсутствия 4-гидрокси-2-пентанона в режиме АР также могут быть структурные различия между катион-радикалом и молекулой АА. Катион-радикал, образующийся при ионизации, изначально имеет ту же структуру, что и молекула АА, стабилизированная системой сопряженных связей и внутримолекулярной водородной связью. Это вызывает структурные напряжения в катион-радикале, что, в свою очередь, чревато разрывом связей С(2)–С(3) или С–ОН:



Высокая вероятность процессов (4) и (5) подтверждается высокими выходами ацетона и уксусной кислоты в процессе радиолитического распада (рис. 1). Таким образом, под действием структурного напряжения

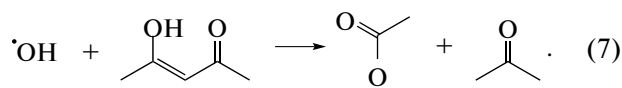
фрагментация по схемам (4) или (5) может происходить раньше, чем перенос протона по реакции (1). В режиме БР равновесная жидкая фаза ацетилацетона приобретает меньшую вязкость и освобождается от водородных связей. Значительно увеличивается колебательная и вращательная свобода скелетных связей. Соответственно, режим БР способствует быстрой недиссоциативной релаксации первичного катион-радикала и, тем самым, его участию в реакции (1).

Другое контрастное отличие связано с многократно более высоким выходом 4-оксо-2-ен-2-илацетата в режиме АР (на рис. 1 обозначен как “ацетат”, выход 0.07 мкмоль Дж⁻¹). Причиной может быть образование ОН-радикала. Наряду с реакциями (4) и (5) происходит фрагментация возбужденных молекул, в частности:

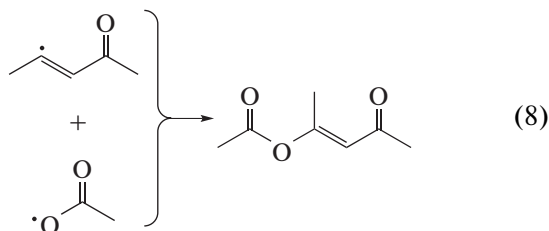


Отщепление ОН от возбужденных молекул АА наблюдается даже в газовой фазе [2, 8]. В жидком АА, в отличие от газовой фазы, высокий дипольный момент и высокая концентрация диполей в единице объема способствуют ориентационной (дипольной) поляризации связей. Подобно жидкому 2-гидроксипропену и алифатическим спиртам [3, 6], поляризация облегчает разрыв связи С–ОН.

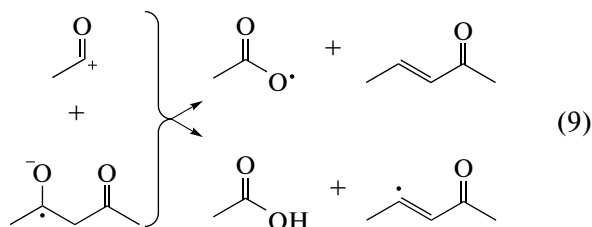
Гидроксильный радикал обладает высокой реакционной способностью по отношению к двойным связям [9–11]. Он преимущественно присоединяется к системе сопряженных связей в АА с образованием ацетона и ацетокси-радикала:



Выход 4-оксопент-2-ен-2-илацетата на порядок выше выхода других ацетатов и выхода любых других тяжелых продуктов. Это указывает на неомогенное образование 4-оксопент-2-ен-2-илацетата. Даже при дозах 20–36 кГр, когда содержание уксусной кислоты очень мало, образование ацетата происходит с высоким выходом. Очевидно, его предшественники формируются практически одновременно и близко друг к другу. Такими предшественниками могут быть 2-оксоамил-3-ен-4-ил-радикал, образующийся в реакции (6), и ацетокси-радикал, образующийся в реакции (7). В результате последовательности быстрых реакций (6) и (7) эти радикалы оказываются близко друг к другу, причем в режиме АР существенную роль играет эффект “клетки” (механизм Франка–Рабиновича). Соответственно, 2-оксоамил-3-ен-4-ил- и ацетокси-радикалы неизбежно рекомбинируют с образованием 4-оксопент-2-ен-2-илацетата:



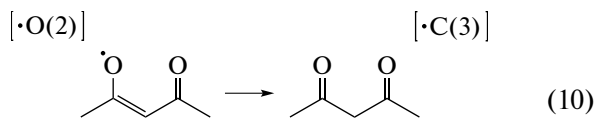
Образование этого ацетата в режиме АР также может происходить с участием ацетил-катиона, образующегося в первичном процессе (4). Последующая нейтрализация ацетил-катиона приводит к ацетокси-радикалу или 2-оксоамил-3-ен-4-ил-радикалу:



Распаду переходных комплексов способствует избыточная энергия первичного катиона и анион-радикалов, образующихся при участии электронов недовозбуждения (т.е. не достигших термализованного состояния, но уже не способных к ионизации и возбуждению молекул).

В режиме БР кипение снижает структурные напряжения в радиолитических интермедиатах (снижает вероятность разрыва С–ОН-связи) и способствует диффузии радикалов из “клетки”. Как следствие, выход 4-оксопент-2-ен-2-илацетата значительно снижается (рис. 1).

В результате первичных реакций (1) и (2), а также радикальных реакций Н-абстракции, генерируется 2,4-диоксо-3-амильный радикал, являющийся предшественником 3,4-диацетилгексан-2,5-диона, 3-ацетил-2,4-пентандиона и 3-ацетил-2,5-гександиона (на рис. 1 эти продукты обозначены как “димер+”). Выход димера в режиме БР почти вдвое выше, чем в режиме АР. Отщепление Н происходит преимущественно от гидроксильной группы енола с образованием 4-оксоамил-2-ен-2-окси-радикала ($\cdot\text{O}(2)$). Однако из-за сопряжения связей большая часть этих алкокси-радикалов со временем превращается в $\cdot\text{C}(3)$:



и, как следствие, преобладает димер радикалов $\cdot\text{C}(3)$. В то же время турбулентность и низкая вязкость в режиме БР способствуют образованию эфира (3-[(4-оксопент-2-ен-2-ил)окси]пентан-2,4-диона), который представляет собой сочетание $\cdot\text{O}(2)$ и $\cdot\text{C}(3)$. В режиме БР примерно 20%

участвующих в димеризации радикалов находятся в форме $\cdot\text{O}(2)$, а остальные в форме $\cdot\text{C}(3)$. Из-за меньшей подвижности интермедиатов в режиме АР, большая часть 4-оксоамил-2-ен-2-гидроксирадикалов успевает перейти в 2,4-диоксо-3-амильную форму до димеризации и, следовательно, выход димера эфирного типа становится относительно низким. Высокий выход радикала $\cdot\text{C}(3)$ обеспечивает ему высокую вероятность рекомбинации с другими радикалами, в первую очередь с ацетил- и ацетонил-радикалами. Продуктами этой рекомбинации являются 3-ацетил-2,4-пентандион и 3-ацетил-2,5-гександион соответственно.

Таким образом, более сильный эффект “клетки” (механизм Франка–Рабиновича), высокая структурная жесткость, обеспечиваемая сопряженными связями и внутримолекулярной водородной связью, и различия в содержании енольной формы служат причиной контрастных отличий радиолитических превращений ацетилацетона при 295 К по сравнению с 413 К. Наиболее существенные различия касаются стабильности связи С–ОН и первичных процессов, состоящих в переносе протона. По-видимому, важная роль донорно-акцепторных взаимодействий, таких как внутримолекулярные водородные связи, присуща процессам химии высоких энергий (радиолиз, фотолиз, плазмолиз и т.п.) в органическом веществе. Понимание этой роли открывает возможности управления механизмом превращений и составом получаемых продуктов.

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 Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belova N.V., Oberhammer H., Trang N.H., Girichev G. V. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 5412–5419. <https://doi.org/10.1021/jo402814c>
2. 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. 5472–5490. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04640>
3. Imatdinova D.N., Vlasov S.I., Ponomarev A.V. // Mendeleev Commun. 2021. V 31. P. 558–560. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.041>
4. Howard D.L., Kjaergaard H.G., Huang J., Meuwly M. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 7980–7990. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01863>

5. Curran H.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 250–275.
<https://doi.org/10.1002/kin.20153>
6. Ponomarev A.V., Kholodkova E.M. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 375–377.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.011>
7. Wang H., Bozzelli J.W. // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 1983–1992.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201600152>
8. Yoon M.-C., Choi Y.S., Kim S.K. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 11850–11855.
<https://doi.org/10.1063/1.479126>
9. Messaadia L., El Dib G., Ferhati A., Chakir A. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 626. P. 73–79.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.032>
10. Ji Y., Qin D., Zheng J., Shi Q., Wang J., Lin Q., Chen J., Gao Y., Li G., An T. // Sci. Total Environ. 2020. 720. 137610.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137610>
11. Ponomarev A.V., Ershov B.G. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 5331–5344.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00545>

INFLUENCE OF INTRAMOLECULAR DONOR-ACCEPTOR INTERACTIONS ON RADIOLYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS: EFFECTS IN ACETYLACETONE

S. I. Vlasov^a, A. V. Ponomarev^{a, #}, and Corresponding Member of the RAS B. G. Ershov^a

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Using acetylacetone as an example, it was shown that the intramolecular hydrogen bond significantly affects the radiolytic transformations of organic compounds, suppressing the transfer of a proton from the primary radical cation to the molecule, and also contributing to the cleavage of the C–OH bond in the enol form. Due to these effects, the main heavy product of radiolysis at 295 K is 4-oxopent-2-en-2-yl acetate. Under boiling conditions (413 K), hydrogen bonds are eliminated, leading to the predominant formation of 4-hydroxy-2-pentanone, which is not detected at 295 K.

Keywords: acetylacetone, tautomers, hydrogen bond, radiolysis, proton transfer, radical recombination