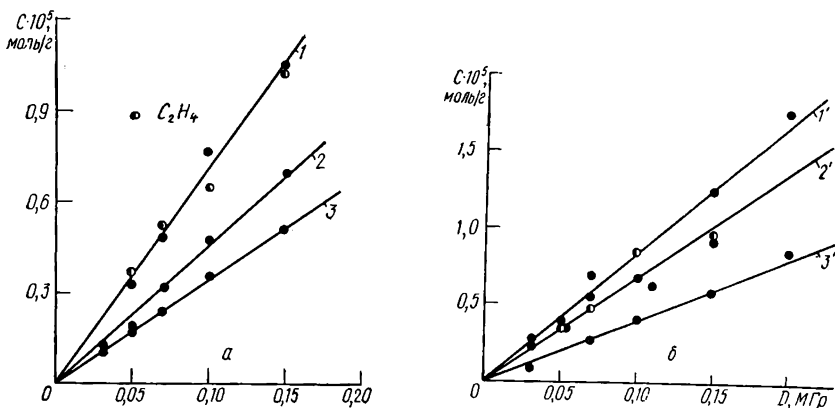


СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА
ОКСИ ЭТИЛЕНА И ОКСИ ПРОПИЛЕНА

Л. Ф. Кулиш, А. П. Мелешевич

Газообразные продукты радиолита простейших α -окисей изучены недостаточно. Были исследованы только продукты радиолита эпихлоргидрина методом газовой хроматографии [1, 2] и продукты низкотемпературного радиолита ряда алифатических α -окисей методом масс-спектрометрии [3]. Состав и механизм образования продуктов радиолита α -окисей необходимо было изучить в связи с использованием композиций на основе эпоксидных соединений для получения покрытий,



Зависимость концентрации продуктов радиолита окиси этилена (а) и пропилена (б) от поглощенной дозы излучения: 1 — H_2 , C_2H_4 , $t_{\text{об.л.}} = 0^\circ$; 2 — H_2 , $t_{\text{об.л.}} = -196^\circ$; 3 — C_3H_6 , $t_{\text{об.л.}} = -196^\circ$; 1' — C_3H_6 , $t_{\text{об.л.}} = 0^\circ$; 2' — H_2 , C_2H_4 , $t_{\text{об.л.}} = 0^\circ$; 3' — H_2 , $t_{\text{об.л.}} = -196^\circ$.

отвержденных радиационно-химическим путем. Данное исследование посвящено изучению состава газообразных продуктов радиолита простейших α -окисей методом газоадсорбционной хроматографии.

В качестве объектов исследования использовали окись этилена и окись пропилена. Последнюю перед облучением высушивали молекулярными ситами и дважды перегоняли. Окись этилена перемораживали несколько раз. Газохроматографический анализ используемых α -окисей показал отсутствие примесей в обоих соединениях. α -Окиси помещали в стеклянные ампулы, вакуумировали и подвергали действию γ -излучения ^{60}Co при мощности дозы $I = 56$ Гр/с. Поглощенная доза D составляла 0,2 МГр. Облучали окиси в жидком состоянии при 0° и в твердом состоянии при -196° . Хроматографический анализ газообразных продуктов радиолита проводили на хроматографе ЛХМ-7А с детектором по теплопроводности. Облученные образцы α -окисей перед анализом размораживали.

Качественный анализ газовой фазы окиси пропилена, выполненный на колонках с молекулярными ситами и силикагелем, показал, что в облученной смеси присутствует водород, окись углерода, насыщенные и ненасыщенные углеводороды C_1 — C_3 , в случае окиси этилена — водород, окись углерода, метан, этан и этилен. Двуокись углерода и молекулярный кислород среди продуктов радиолита не были обнаружены.

Характерные кинетические кривые накопления продуктов радиолита окиси этилена и окиси пропилена представлены на рисунке. Радиационно-химические выходы, рассчитанные из наклонов таких кривых, а также зависимость их от температуры облучения приведены в таблице. Для обоих веществ переход от жидкой фазы к твердой не изменяет качественного состава образующихся продуктов, но количество их заметно меняется. Так, при переходе к облучению из жидкой фазы в

твердую выход окиси углерода для обеих окисей уменьшается примерно в три раза. Основными продуктами радиолиза окиси этилена являются водород и этилен, а окиси пропилена — водород, этилен и пропилен. Однако выход водорода для обоих соединений существенно ниже, чем в случае других кислородсодержащих соединений, например диэтилового эфира [4]. Это можно объяснить наличием в молекулах α -окисей напряженного трехчленного гетероцикла и особенностями его строения.

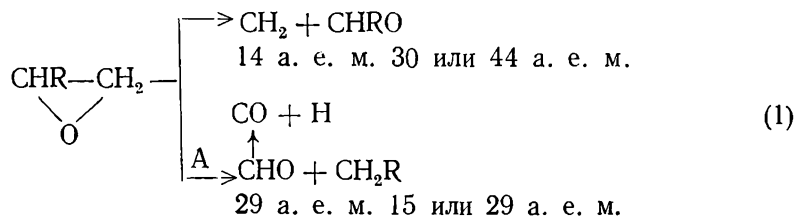
Выполненный в нашей лаборатории квантово-химический расчет молекул окиси этилена и окиси пропилена показал, что по типу гибридизации и прочности связи C—H эпоксидного кольца близки к C—H связям олефинов [5]. Это приводит к тому, что при радиолизе простейших α -окисей распадаются связи C—C и C—O кольца, а не связи C—H молекулы [2, 3], что и снижает концентрацию молекулярного водорода среди продуктов радиолиза. Уменьшение радиационно-химического выхода водорода более чем в четыре раза наблюдалось также при переходе от пропана к циклопропану [6].

Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза G в жидкой и твердой фазах при I=56 Гр/с

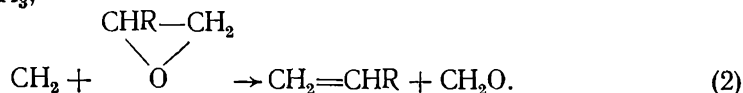
Продукт	G, мол./100 эВ		Продукт	G, мол./100 эВ	
	0°	-196°		0°	-196°
	Окись этилена			Окись пропилена	
H ₂	0,71±0,05	0,45±0,03	H ₂	0,65±0,08	0,39±0,0
CH ₄	0,37±0,09	0,34±0,02	CH ₄	0,40±0,05	0,31±0,02
CO	0,29±0,07	0,08±0,02	CO	0,27±0,04	0,08±0,01
C ₂ H ₆	0,042±0,004	0,040±0,004	C ₂ H ₆	0,10±0,01	0,14±0,02
C ₂ H ₄	0,68±0,05	0,66±0,05	C ₂ H ₄	0,68±0,15	0,59±0,12
			C ₂ H ₂	0,25±0,04	0,09±0,01
			C ₃ H ₆	0,81±0,09	0,65±0,07

Можно было предположить, что главные продукты радиолиза окиси этилена и окиси пропилена — этилен и пропилен — образуются в результате расщепления двух связей C—O кольца. Однако ранее было показано, что одновременный разрыв двух связей кольца не наблюдается, так как в полевых [7] и ударных масс-спектрах [3] отсутствуют линии с массой 16 а. е. м. или (M-16) а. е. м.

Этилен и пропилен могут образовываться, вероятно, в результате вторичных реакций активных частиц, в частности карбена, образующихся при распаде молекул под действием ионизирующего излучения:

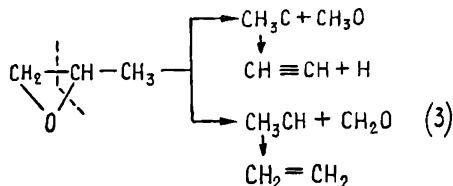


где R—H или CH₃;

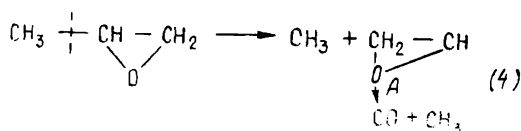


Приведенная схема подтверждается данными масс-спектрометрических исследований [7]: в автоионных масс-спектрах, где фиксируются лишь первичные ионы, присутствуют массы всех приведенных частиц.

При радиоллизе окиси пропилена среди продуктов разложения обнаружен ацетилен, который отсутствует в случае окиси этилена. Квантово-химический расчет молекул окиси этилена и окиси пропилена показал, что введение группы CH_3 в трехчленный цикл приводит к ослаблению всех связей кольца, причем наиболее существенно ослабляется связь $\text{C}-\text{O}$ замещенного атома углерода [5]. Связь $\text{C}-\text{R}$ оказывается более прочной, чем связь $\text{C}-\text{C}$ кольца. Молекулы окиси пропилена распадаются по схеме



Эта схема позволяет объяснить наличие ацетилена и этилена среди продуктов радиоллиза окиси пропилена. Хотя связь $\text{C}-\text{CH}_3$ в молекуле окиси пропилена наиболее прочная [5], тем не менее разрыв ее также возможен под действием ионизирующего излучения:



Реакция (4, А) может иметь место и в случае окиси этилена. Эта схема, наряду с реакцией (1, А), может объяснить присутствие в облученных смесях α -окисей метана и этана. Выход оксида углерода для обоих соединений резко уменьшается при переходе к облучению окисей в твердом состоянии. Это свидетельствует о том, что окись углерода, вероятно, образуется по реакциям с участием радикалов, в частности из формильного радикала, присутствие которого в облученных α -окисях доказано экспериментально [8].

1. Мелешевич А. П., Кулиш Л. Ф. Исследование газообразных продуктов радиоллиза эпихлоргидрина.— Химия высоких энергий, 1977, 11, № 5, с. 364.
2. Радиоллиз и фотоллиз хлор- и трихлормстилоксиранов в жидкой фазе / А. П. Мелешевич, Т. С. Антоновская, С. А. Габсатарова и др.— Журн. орган. химии, 1971, 7, № 5, с. 882—886.
3. Изучение твердофазного радиоллиза алифатических α -окисей масс-спектрометрическим методом / А. П. Мелешевич, Й. Табата, К. Ишигуре, Х. Кадои.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 10, с. 1013—1019.
4. Newton A. S. A survey of the radiation chemistry of some aliphatic ethers.— J. Phys. Chem., 1957, 61, N 11, p. 1485—1490.
5. Фурман Е. Г., Мелешевич А. П. Изучение влияния природы заместителя на электронное состояние эпиксидного цикла методом ППДП/2.— Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 3, с. 328—334.
6. Житнева Г. П., Кожемякина Л. Ф., Пшежецкий С. Я. О связи между строением пропана и циклопропана и направлением их превращения под действием излучения.— Химия высоких энергий, 1974, 8, № 2, с. 181—182.
7. Meleshevich A. P. Mechanism of radiolysis and photolysis of epoxy compounds.— Radiat. Chem., 1974, 8, N 18, p. 19—22.
8. Антоновская Т. С., Мелешевич А. П., Шульга С. З. Исследование γ -радиоллиза монокристаллов окиси *n*-нитростирола методом ЭПР.— В кн.: II Всесоюзная конференция по эпиксидным мономерам и эпиксидным смолам. Днепропетровск, 1974, с. 60—61.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила
6 сентября 1982 г.