

УДК 544.542

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ МАЛОНОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Ж. Б. Лютова^{a, b}, М. А. Маркова^{a, b}, И. В. Юдин^{a, *}

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 198013 Россия,

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский Институт” —

Петербургский институт ядерной физики

Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, Ленинградская обл., 188300 Россия

*E-mail: yiv23@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

Методами УФ-спектрометрии, ВЭЖХ и химического анализа изучен процесс радиолитического разложения малоновой диальдегида (МДА) в кислых (рН 3) и щелочных (рН 11) водных растворах. Обнаружено, что в кислой среде РХВ разложения МДА при концентрациях больше 3×10^{-4} М превышает 10 молекул/100 эВ, что свидетельствует о протекании цепных процессов. Установлено, что в процессе цепного разложения МДА важную роль играет растворенный кислород. Предложена система реакций, объясняющих результаты экспериментов.

Ключевые слова: радиолитическое разложение, малоновая диальдегид, непредельные карбонильные соединения, цепные процессы

DOI: 10.31857/S0023119324020083 EDN: VRSDIU

ВВЕДЕНИЕ

Как было показано ранее, среди продуктов радиолитического разложения водных растворов углеводов и многоатомных спиртов присутствует малоновая диальдегид (МДА) и близкие к нему по химической структуре непредельные карбонильные соединения [1, 2]. По мере увеличения поглощенной образцом дозы, и концентрация этих соединений, и радиационно-химический выход (РХВ) их образования проходят через максимум [1], что свидетельствует об их разложении при больших величинах поглощенных доз, т.е. о вторичном радиолитическом разложении.

Еще одним следствием этого факта могла бы стать зависимость РХВ разложения обсуждаемых продуктов от значения их концентрации, поскольку в случае отсутствия такого влияния с увеличением поглощенной дозы либо происходило бы линейное накопление продуктов, либо они бы не успевали образоваться вовсе (в случае, когда РХВ разложения превышает РХВ образования).

С учетом высказанных выше соображений цель нашей работы сводилась к изучению влияния исходной концентрации МДА в водных растворах на РХВ его разложения.

Экспериментальные методики, в целом, не отличались от использованных ранее [1, 2]. МДА синте-

зировали по реакции периодатного окисления 2-дезоксид-Д-рибозы. Его концентрацию в растворе контролировали хроматографически, спектрофотометрически и методом химического анализа с тиобарбитуровой кислотой (ТБК). Хроматографический анализ проводили с использованием хроматографа Милихром-6 (НПАО “Научприбор”), колонка с сорбентом Силасорб Амин. В качестве элюента использовали раствор ацетонитрил–вода в соотношении 1:1. Хроматограммы регистрировали при двух длинах волн — 240 и 270 нм. Для проведения спектрофотометрических анализов использовали спектрофотометр СФ-2000 (ООО “ОКБ Спектр”). Облучение водных растворов проводили в контакте с воздухом на оригинальной бета-установке (источники типа БИС-20, ^{90}Sr – ^{90}Y), мощность дозы 150 Гр/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе предварительных экспериментов было показано, что концентрация МДА в исходных растворах остается стабильной при их хранении в обычных условиях в течение двух-трех суток после синтеза. Сам же процесс облучения растворов длился не более суток.

Приведенные на рис. 1 спектры оптического поглощения облученных растворов МДА в кислой

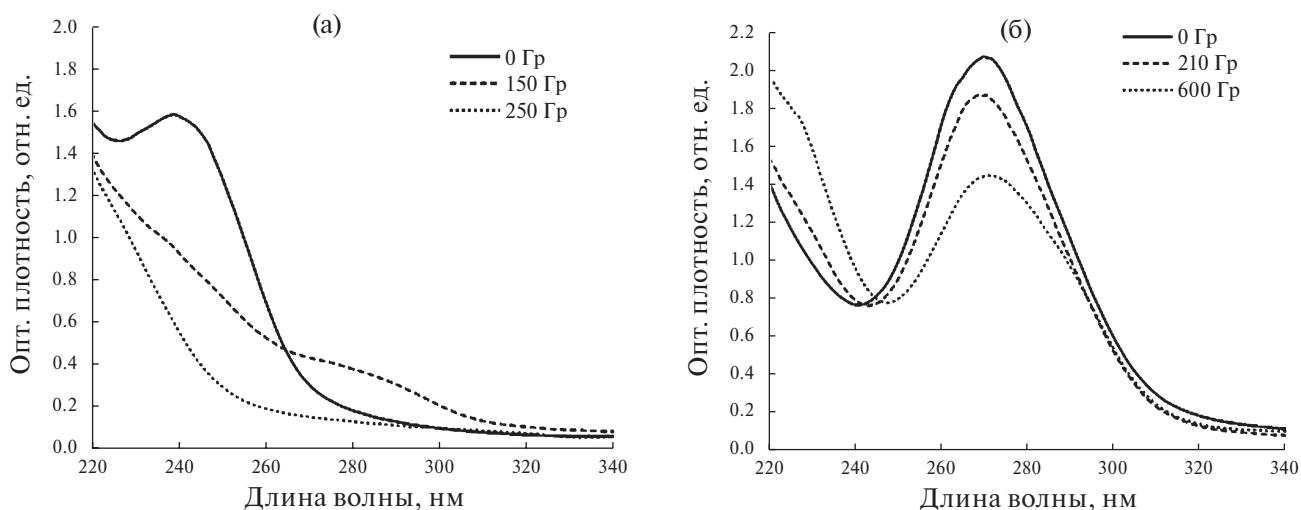


Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов МДА (рН 3; $C = 7 \times 10^{-5}$ М) (а) и (рН 11; $C = 8 \times 10^{-6}$ М) (б) при различных величинах поглощенных доз.

(рН 3) и щелочной (рН 11) средах отчетливо свидетельствуют о закономерном уменьшении интенсивности полос поглощения МДА с ростом дозы облучения.

Значительное влияние на процесс разрушения МДА оказывает растворенный кислород. При этом наибольший РХВ разрушения МДА зафиксирован в кислых растворах, насыщенных кислородом (табл. 1).

На хроматограммах исходного и облученного образцов МДА (рис. 2) видно, что рядом с пиком МДА (время удержания $\tau = 4.6$ мин) в облученном образце становится значительно более выраженным пик молекулярного продукта с большим временем удержания ($\tau = 6.2$ мин). При этом в спектрах поглощения проявляется полоса с $\lambda_{\max} = 280$ нм (рис. 1а). Поскольку в условиях проведения наших экспериментов мы можем фиксировать лишь неопредельные сопряженные продукты (т.е. молекулы с $\epsilon > 10^3$ дм³/моль·см), можно констатировать, что в результате разрушения одного вида неопредельных молекул (МДА) происходит образование соединений другого типа, также являющихся неопредельными.

На рис. 3 обобщены результаты совокупности экспериментальных данных по влиянию исходной концентрации МДА на РХВ его разрушения, полученные различными методами.

Радиолиз неопредельных карбонильных соединений может протекать по двум различным механизмам [3]: либо путем взаимодействия сольватированного электрона с карбонильной группой (реакция (1)), либо по реакции присоединения радикалов $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ (реакции (2), (3)) к двойной углерод-углеродной связи.

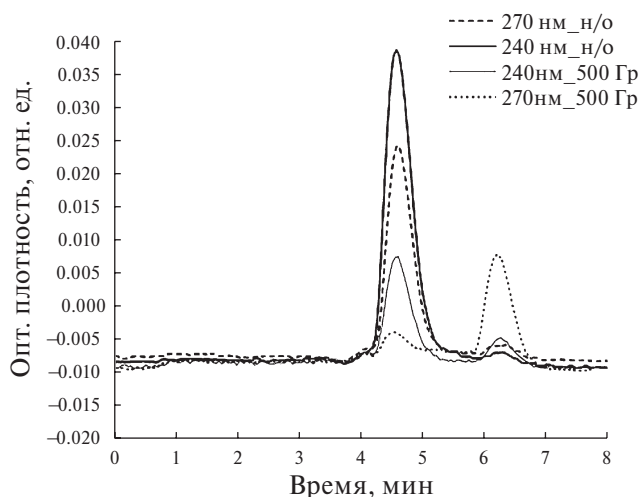
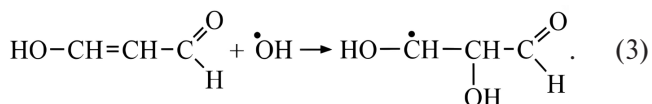
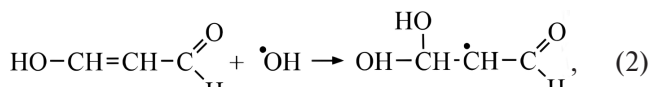
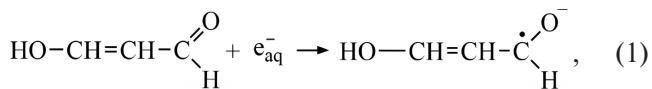


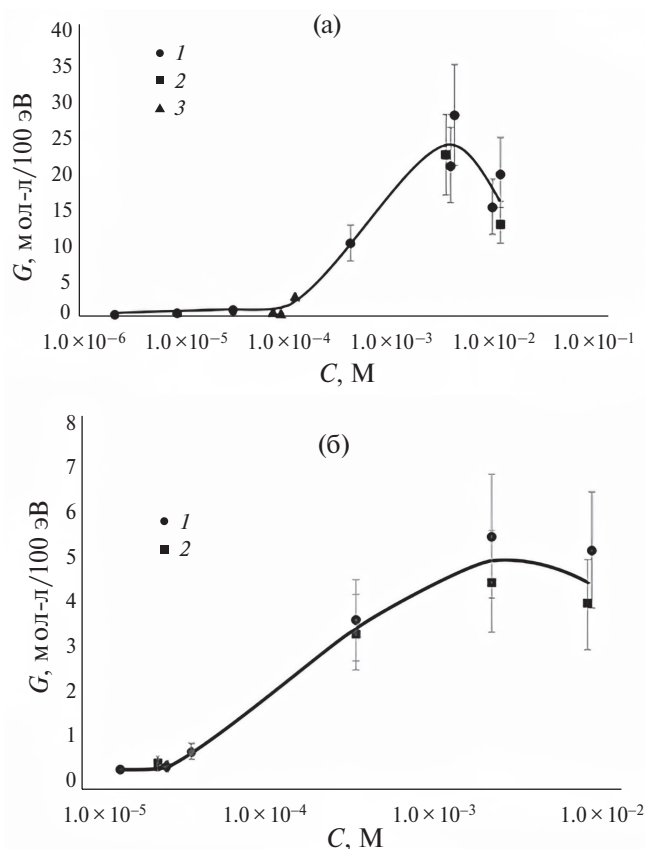
Рис. 2. Хроматограммы азированных растворов МДА (рН 3; $C = 7 \times 10^{-5}$ М).



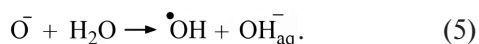
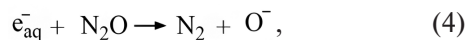
В результате дополнительного эксперимента, в котором радиолиз растворов МДА проводили в атмосфере закиси азота (N_2O), мы наблюдали почти двукратное увеличение РХВ разрушения МДА по сравнению с обычными условиями. Этот эффект однозначно свидетельствует о том, что основной реакционноспособной частицей, взаимодейству-

Таблица 1. Влияние присутствия кислорода на РХВ разрушения МДА

Растворитель	Насыщен кислородом			Насыщен воздухом		
	pH 3	pH 11	pH 11	pH 3	pH 11	pH 11
$C \times 10^4, \text{М}$	29.0	11.0	2.9	29.0	11.0	2.9
$\text{РХВ}_{(-\text{МДА})}, \text{мол-л/100 эВ}$	87.0	35.0	1.6	28.0	11.0	1.2

**Рис. 3.** Зависимость РХВ от концентрации раствора МДА в кислой (а) и щелочной (б) средах, полученная различными методами (1 – спектрофотометрическим, 2 – хроматографическим, 3 – спектрофотометрическим с ТБК).

ющей с молекулой МДА является радикал $\cdot\text{OH}$, поскольку в условиях описываемого эксперимента происходит почти количественная конверсия сольватированных электронов в эти частицы (реакции (4), (5)).

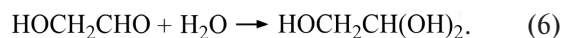


Однако даже если предположить, что все образовавшиеся при радиоллизе воды гидроксильные радикалы израсходуются на взаимодействие с молекулами МДА, то РХВ разрушения объектов ис-

следования не превысит 2.7 молекул/100 эВ. В действительности же, при радиоллизе кислых растворов МДА с концентрациями порядка 10^{-3} – 10^{-2} М экспериментально зафиксированный нами выход разрушения в разы превышает это значение, достигая 20–30 молекул/100 эВ. Это свидетельствует о протекании в реакционной системе короткоцепных реакций.

Похожую ситуацию наблюдали авторы работы [4], изучавшие радиоллиз глицеринового альдегида в водном растворе. Для объяснения зафиксированного ими аномально большого значения РХВ образования уксусной кислоты ($G = 12$ молекул/100 эВ) они предложили такую последовательность процессов.

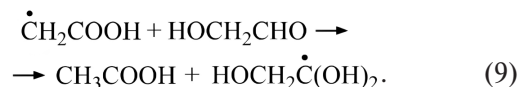
В водном растворе часть молекул глицеринового альдегида существуют в гидратированной форме (реакция (6)).



Взаимодействие этих молекул с гидроксильным радикалом приводит к образованию углеродцентрированного радикала с двумя гидроксильными группами. Именно эти радикалы могут быть источником молекул уксусной кислоты после протекания реакции дегидратации с миграцией валентности (реакции (7), (8))



Регенерация исходных радикалов при этом осуществляется путем взаимодействия дегидратированных радикалов с неповрежденными молекулами глицеринового альдегида. Таким образом реализуется цепной процесс (реакция (9)).



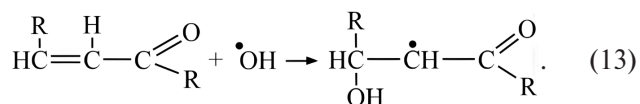
На основании данных по выходам конечных продуктов радиолиза и литературных сведений по превращениям возникающих промежуточных радикальных частиц показано, что гидратированная и свободная формы гликолевого альдегида приводят к качественно различным продуктам радиолиза. Свободная форма гликолевого альдегида преимущественно реагирует с гидратированным электроном с образованием ацетальдегида. Радиационно-химические превращения гидратированной формы гликолевого альдегида приводят к образованию карбоновой кислоты. Аналогичный процесс может реализовываться и для МДА.

Однако имеются два обстоятельства, которые заставляют усомниться в реализуемости такого процесса в изучаемой нами системе. Во-первых, авторы [4] наблюдали проявление цепного процесса лишь при достаточно больших концентрациях альдегида (децимолярных), на порядки выше использованных в нашей работе. Аналогичные результаты были получены и при радиоллизе этиленгликоля при повышенной температуре и высоких концентрация его в растворах [5]. Во-вторых, радиолиз глицеринового альдегида проводили в деаэрированных растворах. В наших же экспериментах эффективность разрушения объектов исследования увеличивалась в присутствии кислорода, что указывает на его непосредственное участие в цепном процессе. Поэтому мы предполагаем, что процессом разрушения молекул объектов исследования при их высоких концентрациях является их цепное окисление (последовательность реакций (10)–(12)).



Основной особенностью такого процесса в наших объектах исследования оказывается то, что на стадии зарождения цепи взаимодействие гидроксильного

радикала с молекулой должно происходить путем его присоединения по двойной связи (реакция (13)).



Дальнейшее развитие цепи может происходить в соответствии с реакциями (11), (12).

Рассматривая возможные механизмы реакций обрыва цепи, т.е. реакций рекомбинации образующихся в системе радикалов (реакции (14)–(16)) мы проанализировали структуры продуктов реакции (16) и (17), протекающей через образование цикла Рассела (реакция (18)).

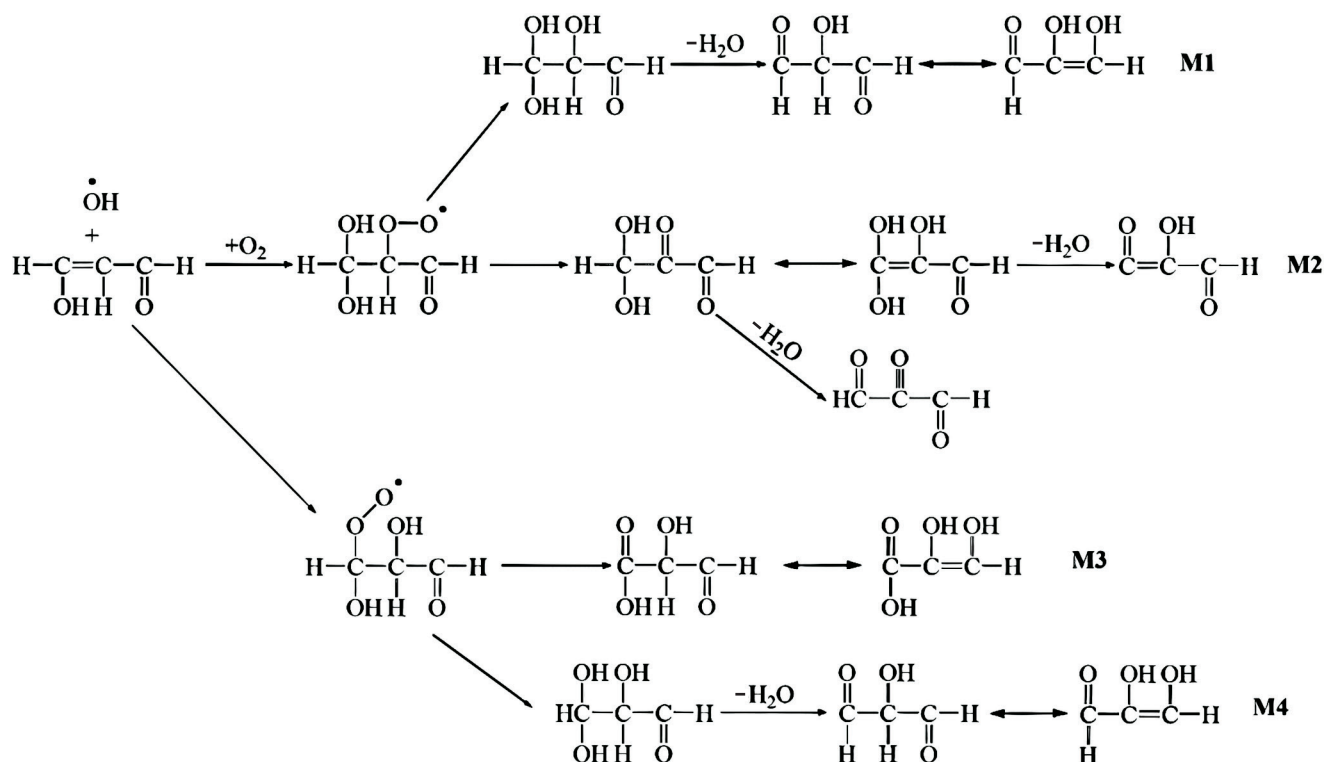
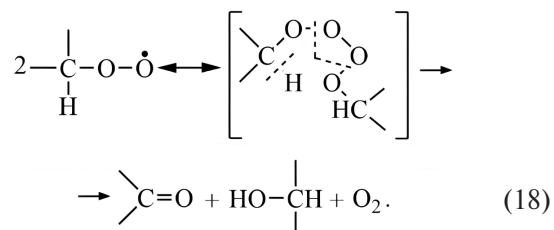
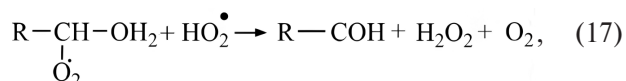


Рис. 4. Реакционная схема образования молекулярных продуктов при радиоллизе МДА.

Таблица 2. Спектральные характеристики для обсуждения непредельных соединений

Шифр	Структурная формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Примечания
M1, M4	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	280	$\lambda_{\text{макс}} = 245 + 35 = 280$
M3	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	262	$\lambda_{\text{макс}} = 197 + 30 + 35 = 262$
M2	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	—	Сведения о спектральных характеристиках отсутствуют

Отметим, что основным источником гидроперекисных радикалов $\text{HO}_2^\bullet$ при радиолизе водных кислых растворов, насыщенных кислородом, является последовательность реакций (19) и (20).



На рис. 4 изображена реакционная схема образования и дальнейших превращений свободных радикалов МДА. Среди приведенных на ней молекулярных продуктов присутствуют соединения, содержащие непредельные группировки, сопряженные с карбонильными М1, М2, М4 и карбоксильными М3 фрагментами. Наличие такого сопряжения приводит к интенсивному поглощению света в УФ-области спектра, и выражается в больших значениях молярного десятичного коэффициента поглощения (ϵ), который достигает значений более $10^4 \text{ дм}^3/\text{моль} \times \text{см}$. Следовательно, велика вероятность того, что именно такие молекулярные продукты мы регистрируем в наших экспериментах.

Используя полуэмпирическое правило Вудворда-Физера, мы рассчитали спектральные характеристики для обсуждаемых непредельных соединений (табл. 2).

Молекулярные продукты М1 и М4 оказались идентичными и представляют собой α -гидроксималоновый альдегид в его енольной форме. Расчетная длина волны максимального поглощения такой молекулы в недиссоциированной форме (т.е. в кислой среде) – 280 нм. Продукт М3 – α, β -дигидроксипропеновая (или дигидроксиакриловая) кислота должен характеризоваться значением $\lambda_{\text{макс}} = 262 \text{ нм}$.

С учетом изложенных выше соображений, появление в спектрах облученного МДА оптического поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 280 \text{ нм}$ (рис. 1а) служит реальным подтверждением того, что промежуточным продуктом радиолиза МДА в кислом растворе, содержащем кислород, является α -гидроксималоновый альдегид, образование которого, вероятнее всего, происходит по предложенным механизмам.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты однозначно указывают на наличие влияния исходной концентрации МДА на эффективность его радиолиза, причем зависимость РХВ разрушения МДА от его концентрации оказалась экстремальной, достигая максимальных значений при концентрации около $C_0 = 8 \times 10^{-3} \text{ М}$. При указанной концентрации МДА значения выхода разрушения в кислой среде достигают величин около 30 молекул/100 эВ, что свидетельствует о протекании в системе цепных реакций, возможный механизм которых предложен выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Е.В., Суворов О.А., Юдин И.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 4. С. 314–319.
2. Лютова Ж.Б., Панасюк С.Л., Юдин И.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 295–300.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз жидкостей и газов. М.: Наука, 1986. 440 с.
4. Глушенок Г.К., Петряев Е.П., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 5. С. 406–410.
5. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.