

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 547.412+541.15
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-75-80>

Поступила в редакцию 31.10.2019
Received 31.10.2019

В. С. Кособуцкий

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ГИДРОЛИЗ РАДИКАЛОВ И МОЛЕКУЛ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Аннотация. Изучен радиолитический гидролиз водных растворов трибутилфосфата, бутилацетата и изобутилацетата под действием γ -излучения в атмосфере аргона. Наблюдали гидролиз радикалов этих эфиров с образованием бутанола-1, бутанола-2, изобутанола и уксусной кислоты. Изучено влияние pH на выходы указанных продуктов радиолитического гидролиза. Показано, что константы скорости гидролиза радикалов в $\sim 10^8$ раз превышают константы скорости гидролиза молекул сложных эфиров.

Ключевые слова: радикал эфира, гидролиз радикалов, константа гидролиза, нуклеофильное замещение

Для цитирования. Кособуцкий, В. С. Гидролиз радикалов и молекул сложных эфиров / В. С. Кособуцкий // Вест. Нац. акад. наук. Беларусі. Сер. хіміч. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 75–80. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-75-80>

V. S. Kosobutskii

Belarusian State University, Minsk, Belarus

HYDROLYSIS OF RADICALS AND MOLECULES OF SOME ETHERS

Abstract. The radiolysis of aqueous solutions of tributylphosphate, butylacetate and isobutylacetate under the γ -radiation in an argon atmosphere has been studied. The hydrolysis of ester radicals with the formation of butanol-1, butanol-2, isobutanol and acetic acid has been observed. The effect of pH on the yields of these radiolysis products has been studied. It has been shown that the rate constants of hydrolysis of radicals are $\sim 10^8$ times higher than the rate constants of hydrolysis of ester molecules.

Keywords: ester radical, hydrolysis of radicals, rate constants of hydrolysis, nucleophilic substitution

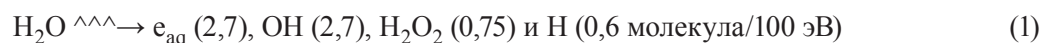
For citation. Kosobutskii V. S. Hydrolysis of radicals and molecules of some ethers. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 75–80 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-75-80>

Введение. Сложные эфиры очень распространенный класс органических соединений. Кроме широкого применения в различных сферах промышленности, они играют важную роль в живых организмах. В биологических объектах представителями сложных эфиров являются фосфолипиды и гликолипиды – эфиры глицерина, карбоновых кислот и фосфорной кислоты. Фосфолипиды и гликолипиды являются важной частью всех клеточных мембран. Не менее важными биообъектами являются молекулы ДНК и РНК – сложные эфиры на основе фосфорной кислоты. В значительных количествах присутствуют в живых организмах жиры и масла, которые относятся к природным эфирам и образованы трехатомным спиртом глицерином и высшими карбоновыми кислотами. Все живые объекты находятся под воздействием природного уровня ионизирующего излучения. В некоторых случаях эти объекты могут попадать под воздействие техногенного облучения, причем значительно большими дозами (радиационные аварии, радиотерапия и др.). Действие излучения приводит к образованию радикалов этих соединений. Свободнорадикальные процессы, протекающие при облучении живых организмов, весьма разнообразны и вызывают различные негативные последствия: повреждение клеточных мембран, разрывы молекул ДНК и РНК, накопление радиотоксинов и др. Радикалы биоэфиров (липидов) могут претерпевать окислительную деструкцию, фрагментацию [1]. Наряду с этими процессами возможно разрушение эфиров и посредством гидролиза радикалов, что также будет приводить к утрате их первоначальных свойств. Изучение механизмов различных видов деструкции радикалов представляется важным для решения задач радиационной медицины, радиобиологии, радиационной безопасности, поиска путей повышения радиационной стойкости объектов. В данной работе исследуются процессы гидролитической деструкции радикалов сложных эфиров.

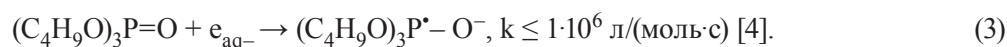
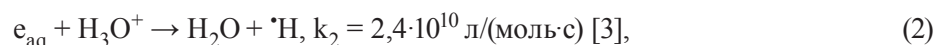
Экспериментальная часть. Действию γ -излучения Co^{60} подвергали водные 0,05 М дезаэрированные растворы БА, ИБА и 0,0015 М (насыщенный раствор) ТБФ («ч.») при различных рН. Использовали бидистиллированную воду, гидроксид натрия и серную кислоту квалификации «х.ч.». Бутилацетат и изобутилацетат квалификации «ч.» предварительно перегоняли. Перед облучением растворы дезаэрировали методом последовательного разбавления в шприце с использованием аргона высокой чистоты. Облучение проводили в запаянных стеклянных ампулах. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составила 0,11 Гр/с. Накопление образующихся при облучении продуктов от дозы облучения анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза рассчитывали по зависимостям их концентраций от поглощенной дозы. Погрешность определения выходов бутанола-2 не превышала 12 %.

Результаты и их обсуждение. Радикалы эфиров генерировали действием γ -излучения на водные растворы трибутилфосфата (ТБФ), бутилацетата (БА) и изобутилацетата (ИБА). При облучении водных насыщенных аргоном растворов трибутилфосфата с концентрацией 0,0015 моль/л наблюдали образование бутанола-1 и бутанола-2 и исследовали влияние рН раствора на их радиационно-химические выходы. На рис. 1 показаны полученные результаты.

При действии γ -излучения на воду (1) образуются активные частицы радиолиза воды с радиационно-химическими выходами, приведенными в скобках [2]:



Гидратированный электрон ($e_{\text{aq}}^{\cdot-}$) в кислых растворах быстро превращается в атом водорода (2), а в нейтральных и щелочных средах реагирует с молекулой ТБФ с образованием фосфорцентрированного радикала (3):



Радикалы OH^{\cdot} и H^{\cdot} взаимодействуют с эфиром и приводят к образованию углеродцентрированных радикалов по реакции:



Таким образом, при радиолизе водных растворов ТБФ в нейтральной среде образуются два основных типа радикалов: 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{H}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ с выходом 3,3 и 2) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}^{\cdot-} \text{O}^-$ с выходом 2,7 молекула/100 эВ. Образование непосредственно молекул бутанола-1 возможно при гидролизе радикалов второго типа:

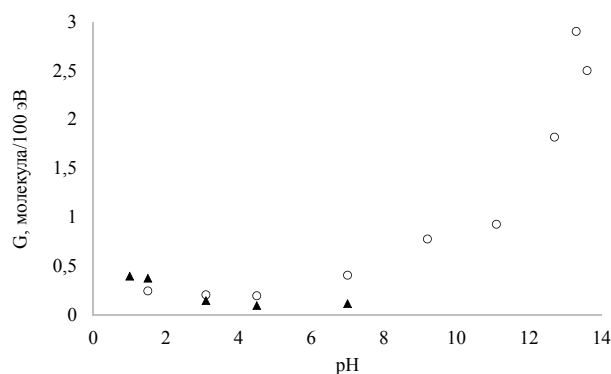


Рис. 1. Радиационно-химические выходы бутанола-1 (○) и бутанола-2 (▲) при различных рН раствора ТБФ

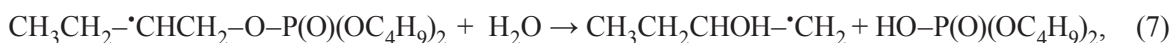
Fig. 1. The radiation-chemical yields of butanol-1 (○) and butanol-2 (▲) at different pH of TBP solution

Гидролиз радикалов первого типа приводит к образованию всего лишь радикалов бутанола



Указанный путь образования бутанола-1 (реакции (3) и (5)) подтверждается зависимостью выхода бутанола-1 от pH раствора (рис. 1). В кислых средах идет быстрая реакция (2), а реакция (3) подавляется и не происходит образование радикал-анионов $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}^-\text{O}^-$ – предшественников бутанола-1. Выход бутанола-1 падает до ~ 0,2 в кислой среде, а возрастает до 2,9 молекула/100 эВ в щелочной среде. В щелочной среде реакции (3) и (5) реализуются в полной мере и выход бутанола-1 близок к выходу гидратированных электронов. Добавление в щелочной раствор ТБФ пропанола-2 (0,1 мл), как акцептора ОН и Н радикалов, практически не снижало выход бутанола-1, который составил 2,5 молекула/100 эВ.

При радиолизе растворов ТБФ наблюдалось образование с небольшим выходом и бутанола-2. Зависимость его выхода от pH раствора приведена на рис. 1. Выход бутанола-2 при переходе от нейтральной к кислой среде возрастал от 0,1 до 0,4 молекула/100 эВ. Бутанол-2 образуется при гидролизе радикалов (7) с неспаренным электроном у второго атома углерода $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, которые образуются в значительно меньших количествах в реакции ТБФ с ОН и Н радикалами:



Кислая среда облегчает элиминирование фосфаталкоксильной группы в реакции (7). Такой тип реакции гидролиза углеродцентрированных β-радикалов описан в работах [5–7]. При радиолизе водных 0,05 М растворов БА и ИБА наблюдали образование уксусной кислоты и соответствующего спирта. Зависимости их выходов от pH растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Радиационно-химические выходы бутанола-1 ($G_{\text{Б1}}$), изобутанола ($G_{\text{ИБ}}$) и уксусной кислоты ($G_{\text{УК}}$), полученные при радиолизе растворов БА и ИБА при различных pH
Table 1. Radiation-chemistry yields of butanol-1 ($G_{\text{Б1}}$), isobutanol ($G_{\text{ИБ}}$) and acetic acid ($G_{\text{УК}}$) were obtained under the radiolysis of aqueous solutions of butylacetate and isobutylacetate at various pH

pH	БА		ИБА	
	$G_{\text{Б1}}$, молекула/100 эВ	$G_{\text{УК}}$, молекула/100 эВ	$G_{\text{ИБ}}$, молекула/100 эВ	$G_{\text{УК}}$, молекула/100 эВ
3	0,21±0,02	2,92±0,31	0,30±0,03	3,61±0,38
4,3	0,31±0,03	1,65±0,18	0,37±0,04	1,76±0,19
5	0,35±0,03	1,41±0,16	0,51±0,04	1,05±0,12
7	0,60±0,05	0,91±0,11	0,72±0,06	0,96±0,09
9,18*	2,83±0,22			
7**	0,94±0,08			

* В буферном растворе; ** в присутствии 2 М метанола.

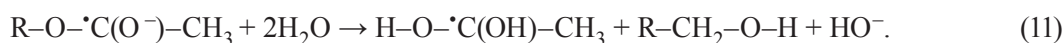
При радиолизе этих эфиров также образуется два типа радикалов (8) и (9)



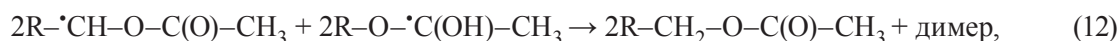
Наличие уксусной кислоты среди продуктов радиолиза бутилацетата и изобутилацетата указывает на протекание гидролиза радикалов первого типа (10):



Бутанол-1 и изобутиловый спирт образуются преимущественно при гидролизе радикал-анионов:



Рекомбинация и диспропорционирование исходных радикалов эфиров не приводит к образованию спирта и кислоты, в то время как диспропорционирование радикалов, образовавшихся в результате гидролиза, дает кислоту и спирт в соотношении 1:1 (реакции (12) и (13)), выход кислоты значительно превышает выход спирта:



Предложенный механизм образования кислоты и спиртов подтверждается влиянием pH раствора. В кислых средах гидратированный электрон реагирует по реакции (2), радикал-анион $R-O-\dot{C}(O^-)-CH_3$ не образуется, выход спиртов падает. При этом в больших количествах получается радикал $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$, который при гидролизе дает кислоту. В кислой среде выход кислоты возрастает, а выход спиртов падает (табл. 1). В щелочной среде по реакции (9) образуются анион-радикалы, гидролиз которых приводит к образованию спирта. Так, выход бутанола-1 при pH 9,18 составил $2,83 \pm 0,22$ молекула/100 эВ. Добавление метилового спирта в исходный раствор также подтверждает предложенный механизм. Так, при радиоллизе раствора бутилацетата (0,05 М) с добавкой метанола (2 М) в нейтральной среде выход бутанола не снизился, а возрос до $0,94 \pm 0,08$ молекула/100 эВ. В присутствии метанола радикалы $\dot{O}H$ и H реагируют с метанолом (14) и не приводят к образованию радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$. Следовательно, эти радикалы не являются ответственными за образование бутанола:



Радикалы $\dot{C}H_2OH$ преимущественно гибнут в реакциях рекомбинации или диспропорционирования.

В растворе при облучении ионизирующим излучением устанавливается стационарная концентрация радикалов, величина которой пропорциональна мощности поглощенной дозы излучения. Используя метод стационарных концентраций, можно рассчитать минимальную величину константы скорости реакции гидролиза радикалов. Условие стационарности предполагает равенство скоростей образования (V_o) и гибели радикалов (V_r). В условиях радиационного генерирования радикалов в водном растворе $V_o = G_R P / (N100)$, где G_R – радиационно-химический выход радикальных продуктов радиолиза воды, которые приводят к образованию радикалов эфиров одного типа; P – мощность поглощенной дозы излучения; N – число Авогадро. Скорость гибели радикалов эфира определяется, как минимум, реакцией их рекомбинации (диспропорционирования) и $V_r \geq 2k_p [R]_{ст}^2$, где k_p – константа скорости реакции рекомбинации (диспропорционирования); $[R]_{ст}$ – стационарная концентрация радикалов эфира.

Тогда $G_R P / (N100) \geq 2k_p [R]_{ст}^2$, откуда рассчитаем стационарную концентрацию радикалов эфира по выражению:

$$[R]_{ст} \leq [G_R P / (N100 \cdot 2k_p)]^{0,5}. \quad (15)$$

Поскольку данные k_p для радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$ и $(C_4H_9O)_3P^{\cdot-} O^-$ в литературе отсутствуют, то в расчете использовалась величина $k_p = 5 \cdot 10^8$ л/(моль·с), как для радикалов $CH_3CH_2\dot{C}HCOOH$ [9].

В расчетах $[R]_{ст}$ для БА и ИБА по выражению (15) $G_R = G_{OH} + G_H + G_e = 6$ молекула/100 эВ, так как при pH 3 все эти частицы приводят к образованию радикалов типа $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$. Мощность дозы $P = 6,88 \cdot 10^{17}$ эВ/(л·с). Получаем $[R]_{ст} \leq 0,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Константы гидролиза радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$ эфиров ($k_{гп}$) БА и ИБА при pH 3 далее рассчитывались по уравнению:

$$k_{гп} [R]_{ст} [H_3O^+] = G_{ук} P / (N100). \quad (16)$$

В уравнении (16) $[R]_{ст}$ – стационарная концентрация радикалов $R-\dot{C}H-O-C(O)-CH_3$ для БА и ИБА, а $G_{ук}$ – радиационно-химический выход уксусной кислоты при pH 3 для БА и ИБА, 2,9 и 3,6 молекула/100эВ соответственно.

В расчетах $[R]_{ст}$ радикалов $(C_4H_9O)_3P^{\cdot-} O^-$ $G_R = G_e = 2,7$ молекула/100 эВ, так как только гидратированные электроны приводят к образованию таких радикалов в щелочной среде. Мощность дозы P составляла $2,75 \cdot 10^{17}$ эВ/(л·с). $[R]_{ст} \leq 1,1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Константу гидролиза радикалов $(C_4H_9O)_3P^{\cdot-} O^-$ при pH 12,7 далее рассчитывали по выражению

$$k_{гп} [R]_{ст} [HO^-] = G_{сп} P / (N100). \quad (17)$$

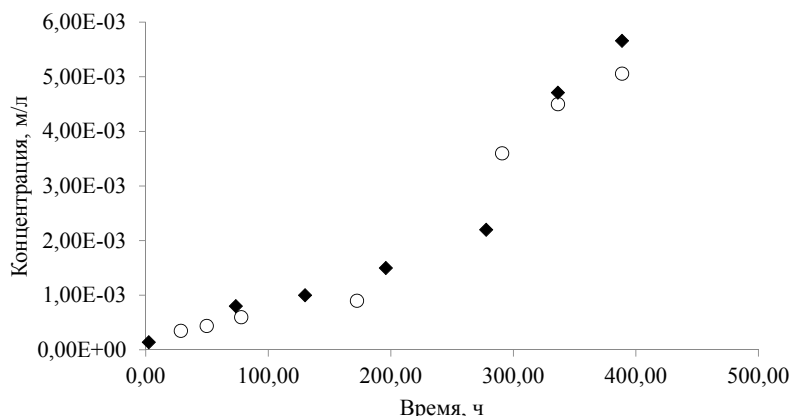


Рис. 2. Кинетика гидролиза БА и ИБА при pH 3. Бутанол-1 (○), изобутанол (■)
 Fig. 2. Kinetics of hydrolysis of BA and IBA at pH 3. Butanol-1 (○), isobutanol (■)

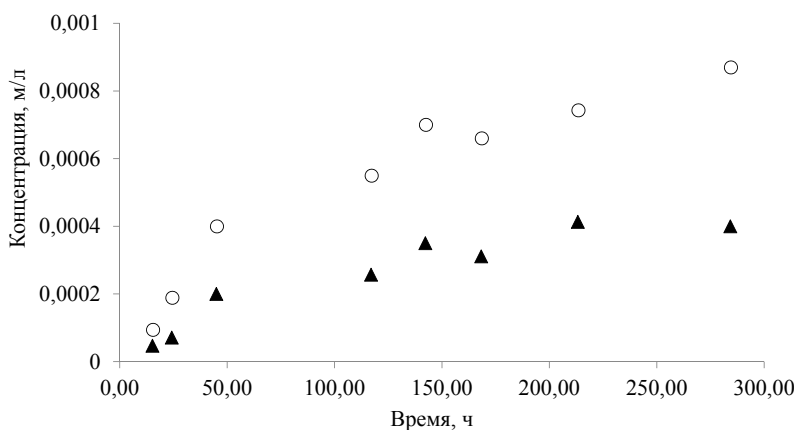


Рис. 3. Накопление бутанола-1 при гидролизе ТБФ; pH 12,7 (▲), pH 13,3 (○)
 Fig. 3. Accumulation of butanol-1 during TBP hydrolysis; pH 12.7 (▲), pH 13.3 (○)

В уравнении (17) $[R]_{ст}$ – стационарная концентрация радикалов $(C_4H_9O)_3P^{\bullet}-O^-$, а $G_{сп}$ – радиационно-химический выход бутанола-1 при pH 12,7, равный 1,8 молекула/100 эВ. Рассчитанные значения констант гидролиза радикалов приведены в табл. 2.

Для сравнения эффективности гидролиза радикалов и молекул эфиров изучены кинетики гидролиза БА, ИБА в кислой и ТБФ в щелочной средах. На рис. 2 и 3 показаны полученные результаты по гидролизу молекул эфиров. При гидролизе сложных эфиров в кислой среде образуется кислота. За счет этого идет дополнительное подкисление раствора и скорость гидролиза возрастает, т. е. имеет место автокатализ. При гидролизе в щелочной среде образующаяся кислота нейтрализуется щелочью, щелочность раствора снижается и уменьшается скорость гидролиза, что и отражается на кинетиках гидролиза (рис. 3). По начальным участкам приведенных зависимостей концентрации продукта гидролиза от времени рассчитаны константы гидролиза эфиров. Полученные величины приведены также в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение констант гидролиза радикалов ($k_{гр}$) и молекул ($k_{гм}$) сложных эфиров при различных pH
 Table 2. Comparison of the constants of hydrolysis of radicals ($k_{гр}$) and molecules ($k_{гм}$) of esters at different pH

Эфир	pH	$k_{гр}$, л/(моль·с)	$k_{гм}$, л/(моль·с)	$k_{гр}/k_{гм}$
БА	3	≥ 3680	$1,59 \pm 0,39 \cdot 10^{-5}$	$\geq 2,3 \cdot 10^8$
ИБА	3	≥ 4530	$1,57 \pm 0,40 \cdot 10^{-5}$	$\geq 2,9 \cdot 10^8$
ТБФ	12,7	≥ 150	$5,6 \pm 1,2 \cdot 10^{-6}$	$\geq 2,6 \cdot 10^7$

Результаты показывают, что радикалы гидролизуются намного более эффективно по сравнению с молекулами. Константы гидролиза радикалов сложных эфиров превышают константы гидролиза молекул более чем в 10^8 раз. Такое различие в константах связано с наличием в радикалах низкоэнергетической вакантной орбитали с неспаренным электроном, которая атакуется нуклеофильной молекулой (H_2O , HO^-), а также меньшими стерическими препятствиями. При гидролизе молекул эфира нуклеофил атакует разрыхляющую орбиталь, более высокоэнергетическую и менее доступную.

Выводы. Таким образом, гидролиз радикалов сложных эфиров протекает в $\sim 10^8$ раз более эффективно, чем гидролиз молекул. Гидролиз радикалов будет вносить существенный вклад в общий процесс деструкции радикалов образованных из молекул сложных эфиров.

Список использованных источников

1. Shadyro, O. I. Radiation-induced peroxidation and fragmentation of lipids in a model membrane / O. I. Shadyro, I. L. Yurkova, M. A. Kisel // *Int. J. Radiat. Biol.* – 2002. – Vol. 78, N 3. – P. 211–217. <https://doi.org/10.1080/09553000110104065>
2. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей / А. К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
3. Bugaenko, V. L. Quantitative Model for the Radiolysis of Liquid Water and Dilute Aqueous Solutions of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide: I. Statement of the Model / V. L. Bugaenko, V. M. Byakov // *High Energy Chemistry.* – 1998. – Vol. 32, N 6. – P. 365–368.
4. Khaikin, G. L. Reactions of Trialkyl Phosphates with Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons / G. L. Khaikin // *High Energy Chemistry.* – 1998. – Vol. 32, N 5. – P. 287–290.
5. Кособуцкий, В. С. Нуклеофильное замещение в радикалах / В. С. Кособуцкий, Е. П. Петряев // *Журн. орг. химии.* – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 235–241.
6. Кособуцкий, В. С. О нуклеофильном замещении в радикалах 1,2-дихлорэтана / В. С. Кособуцкий, Е. П. Петряев // *Журн. орг. химии.* – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 470–473.
7. Kosobutskii, V. S. Formation of Isomers in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Alcohols / V. S. Kosobutskii, I. P. Edimecheva // *High Energy Chemistry.* – 2017. – Vol. 51, N 4. – P. 317–318. doi:10.1134/S0018143917040087
8. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in Aqueous Solution / G. V. Buxton [et al.] // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – Vol. 17, N 2. – P. 513. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
9. Neta, P. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids / P. Neta, M. Simic, E. Hayon // *J. Phys. Chem.* – 1969. – Vol. 73, N 12. – P. 4207–4213.

Referens

1. Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A. Radiation-induced peroxidation and fragmentation of lipids in a model membrane // *Int. J. Radiat. Biol.*, 2002, vol. 78, no 3, pp. 211–217. <https://doi.org/10.1080/09553000110104065>
2. Pikaev A. K. *Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids.* Moscow, Science Publ., 1986. 440 p. (in Russian).
3. Bugaenko V. L. Quantitative Model for the Radiolysis of Liquid Water and Dilute Aqueous Solutions of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide: I. Statement of the Model // *High Energy Chemistry*, 1998, vol. 32, no 6, pp. 365–368.
4. Khaikin G. L. Reactions of Trialkyl Phosphates with Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons // *High Energy Chemistry*, 1998, vol. 32, no 5, pp. 287–290.
5. Kosobutskii V. S., Petryaev E. P. Nucleophilic substitution in radicals // *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian journal of organic chemistry*, 1993, vol. 29, no 2, pp. 235–241.
6. Kosobutskii V. S., Petryaev E. P. Nucleophilic substitution in 1,2-dichloroethane radicals // *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian journal of organic chemistry*, 1993, vol. 29, no 3, pp. 470–473.
7. Kosobutskii V. S. Formation of Isomers in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Alcohols // *High Energy Chemistry*, 2017, vol. 51, no 4, pp. 317–318. doi: 10.1134/S0018143917040087
8. Buxton G. V. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, vol. 17, no 2, pp. 513. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
9. Neta P. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids // *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, no 12, pp. 4207–4213.

Информация об авторе

Кособуцкий Вячеслав Станиславович – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kasabutski@bsu.by

Information about the author

Viachaslau S. Kosobutskii – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasabutski@bsu.by