

УДК 547.024 : 547.711

РЕАКЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИДУЩИЕ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

А. П. Мелешевич

В статье обобщены и систематизированы данные, относящиеся к различным способам инициирования радикальных процессов α -окисей, в том числе и реакции гомополимеризации эпоксидных соединений.

Библиография — 134 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	444
II. Образование радикалов при пиролизе эпоксидных соединений	445
III. Радикальные реакции α -окисей, инициированные перекисями	449
IV. Фотохимические превращения α -окисей, протекающие по радикальному механизму	453
V. Радикальные процессы в α -окисях, вызванные действием излучений высокой энергии	463

I. ВВЕДЕНИЕ

Химии эпоксидных соединений посвящено большое число работ. Реакции этих простейших гетероциклических соединений рассматриваются с точки зрения ионных механизмов. Все монографии, обзоры и учебники, посвященные химии эпоксидных соединений¹⁻¹³, за редким исключением^{5, 13, 14} не уделяют внимания их радикальным реакциям. Среди ряда исследователей существует мнение, что такие реакции вообще невозможны¹⁵⁻¹⁸. Подобный взгляд появился после работ Штаудингера и сотр.¹⁵⁻¹⁷, сообщивших в тридцатых годах, что инициаторы радикального типа, ультрафиолетовый и солнечный свет не влияют на α -окиси, а их превращение, в частности полимеризация, «наступает только под влиянием соответствующих катализаторов». Положение не изменилось в течение последующих десятков лет. Серенсон и Кемпбел¹⁸ утверждают, что эффективными типами инициаторов полимеризации эпоксидных соединений являются только ионные катализаторы. Время от времени это суждение подкреплялось новыми сообщениями. Хопф и Цанер¹⁹, а также Оку и сотр.²⁰ не обнаружили образования ацетофенона или полимерного продукта из окиси стирола при использовании динитрила азоизомасляной кислоты или перекисей бензоила или лаурила в качестве инициаторов. Не увенчались успехом попытки полимеризации окиси изопрена по радикальному механизму в присутствии перекисей и азосоединений²¹. Окись этилена не вступает в реакцию ни с перекисями водорода (30%) или свинца, ни с перекисью бензоила²². В недавно опубликованной монографии, посвященной полимеризации циклических окисей²³, а также в обзоре¹⁴ указано на отсутствие сообщений о гомополимеризации окисей олефинов, инициированной радикалами.

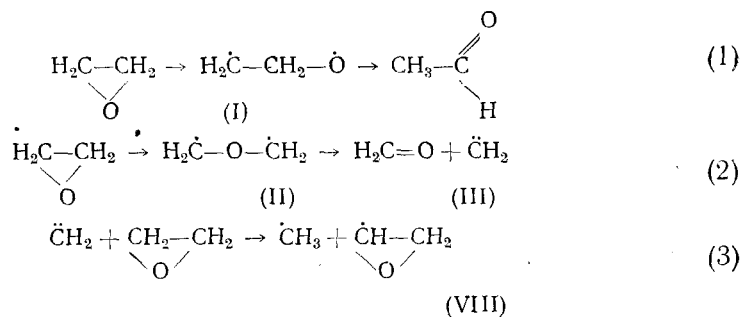
Тем не менее еще в 1918 г. Бодфорсс^{24, 25} получил данные, которые в свете современных представлений можно объяснить как реакции α -окисей, протекающие по радикальному механизму. Количество работ, в которых реакции эпоксидных соединений рассматриваются с точки зрения

радикальных процессов, в последние годы сильно возросло. Изучение химических превращений эпоксидных соединений с участием радикалов представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку они нашли применение во многих отраслях народного хозяйства.

Настоящий обзор является первой попыткой систематизации реакций окисей алкиленов, которые протекают по радикальному механизму. Наряду с описанием термического, химического и фотохимического инициирования реакций приводятся данные по радиолизу α -окисей — новому направлению в радиационной химии гетероциклов.

II. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Образование радикалов при термическом разложении α -окисей одними из первых отметили Ф. Райс и Джонстон²⁶. Ф. Райс и К. Райс²⁷ обнаружили свободные радикалы при пиролизе окиси этилена с помощью «металлического зеркала». Скорость исчезновения «металлического зеркала» при этом была выше, чем при разложении других органических соединений, в частности структурного изомера окиси этилена — ацетальдегида. Отсюда авторы сделали вывод, что при распаде окиси этилена образуется большее число радикалов, и предложили схему параллельно-последовательных реакций (1)—(3) пиролиза окиси этилена, протекающих с участием радикалов пяти типов* (см. табл. 1): этиленокси (бирадикала I), оксидиметилена (II), карбена (метилена III), радикала метила и эпоксидного радикала (VIII).



Единой точки зрения на строение и превращения пиролитически образованных свободных радикалов нет. Райс и Столибомер³⁰, Шумахер³¹, Стиси³², Зимаков^{13, 33} отдают предпочтение радикалу (II).

По мнению Зимакова³⁷, образующиеся бирадикалы (II) в синглетном состоянии оказывают на течение процесса небольшое влияние, поскольку время их жизни очень мало ($\sim 10^{-13}$ сек.), а основной вклад в реакцию пиролиза вносят относительно устойчивые метастабильные бирадикалы со временем жизни 10^{-8} сек. Для обоснования своего положения Зимаков привлекает теорию Теренина³⁸ о метастабильных бирадикалах, которые возникают в результате обращения спина одного из двух электро-

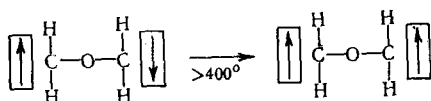
* Единая общепринятая терминология радикалов, возникающих при расщеплении эпоксидного кольца, отсутствует. В данной работе предпринята попытка систематизировать такие радикалы и дать им наименования на основе номенклатуры органических соединений, рекомендованной ИЮПАК^{28, 29}. В некоторых случаях выбраны названия радикалов, принятые отдельными авторами, и предложен ряд тривиальных наименований. При изложении материала сохранены также некоторые из названий радикалов, принятые в оригинальной литературе и не включенные в таблицу.

ТАБЛИЦА 1

Радикалы, образующиеся из α -окисей

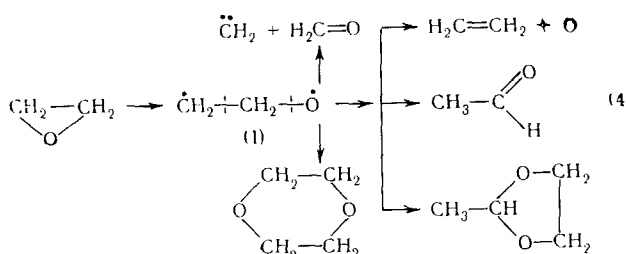
№	Формула	Наименование радикалов	Ссылки на литерат.
(I)	$\dot{C}R_1R_2-CR_3R_4-\dot{O}$ $\dot{C}H_2-CH_2-\dot{O}$	[Алкил(арил)этилен]оксил Этиленокси (бирадикал)	— 29
(II)	$\dot{C}R_1R_2-O-\dot{C}R_3R_4$ $\dot{C}H_2-O-\dot{C}H_2$	Оксиди[алкил(арил)метилен] Оксидиметилен	— 29
(III)	$\dot{C}R_1R_2$ $\dot{C}H_2$	Карбен Метилен	28, 34 28
(IV)	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \dot{C}-H \end{array}$	Формил	29
(V)	$O=\dot{C}-CH_3$	Ацетил	29
(VI)	$R-\dot{C}H-C\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ H \end{array}$	Алкилформилметил	29
(VII)	$R-C-\dot{C}H_2$ \parallel O	Кеторадикал Ацетонил, $R=CH_3$ Фенацил, $R=C_6H_5$	20, 35 29 29
(VIII)	$\begin{array}{c} \dot{C}H-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	Эпоксидный радикал 1,2-эпоксидэтил	36 29
(IX)	$\begin{array}{c} \dot{C}H-CH-CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	1,2-эпоксипропил-1	—
(X)	$\begin{array}{c} CH-\dot{C}-CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	1,2-эпоксипропил-2	—
(XI)	$\begin{array}{c} CH_2-CH-\dot{C}H_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	Глицидный радикал (глицидил) 2,3-эпоксипропил	— —
(XII)	$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2-\dot{O} \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$	Оксиглицидный радикал 2,3-эпоксипропилокси 2,3-эпоксипропоксил	— — —
(XIII)	$\begin{array}{c} OH \\ \\ CH_3-\dot{C}H-CH_2 \end{array}$	2-оксипропил	29
(XIV)	$CH_2-CH_2-\dot{O}H$	2-оксизтил	29
(XV)	$\begin{array}{c} H-C-CH_2 \\ \parallel \\ O \end{array}$	Формилметил	29

нов и переходом бирадикала из синглетного в триплетное состояние, что в случае окиси этилена можно изобразить следующей схемой:



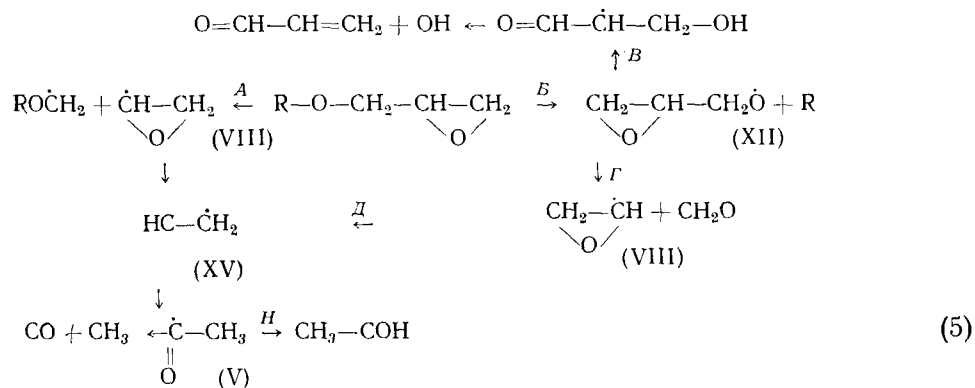
Зимаков неоднократно подчеркивал^{33, 37, 39}, что «именно образованием при пиролизе окиси этилена устойчивого бирадикала диметиленоксида II следует объяснить *все своеобразие* (курсив мой, — А. М.) пиролитических превращений» окиси этилена и различных веществ в ее присутствии.

Малиновский и Баранов показали недостаточную обоснованность определяющей роли бирадикала (II) при пиролизе окисей этилена и пропилена в присутствии катализаторов^{40, 41}. Приведя ряд доводов, основанных главным образом на изучении состава жидкофазных и газообразных продуктов распада, Малиновский и Баранов предложили другие схемы радикального механизма пиролиза указанных окисей без участия оксидиметилена. Основу предложенных ими схем составляет этиленокси- (бирадикал I):



Авторы отмечают, что в качестве промежуточного продукта термического разложения окиси этилена образуется этиленокси (бирадикал I), так как «только таким образом (курсив мой.— А. М.) можно объяснить» присутствие свободного кислорода, большое количество этилена, образование ацетальдегида и циклического ацетала. Трактовка процесса пиролиза окисей этилена и пропилена с участием этиленокси-(бирадикалов I) более убедительно объясняет образование конечных продуктов, поскольку привлечение гипотезы о бирадикале оксидиметилена (II) не может объяснить образования всех продуктов реакции.

В серии исследований Неймана, Коварской, Акутина и сотр.^{36, 42-46} изучалась термическая деструкция неотвержденных и отвержденных эпоксидных смол. Состав газообразных продуктов пиролиза смол был один и тот же как в случае неотвержденных, так и отвержденных смол вне зависимости от типа применявшегося отвердителя (полиэтиленполиамин и малеиновый ангидрид). По мнению авторов^{36, 42-46}, распад смолы при 200—500° является свободно-радикальным процессом, который начинается с отрыва концевой части молекулы и образования эпоксидного радикала (VIII) (путь А) и оксиглицидного радикала (XII) (путь В) согласно схеме:



Превращение радикала (XII) возможно в двух направлениях: либо изомеризация по пути В с образованием акролеина, либо распад по пути Г на формальдегид и эпоксидный радикал VIII. Эпоксидный радикал (VIII) через радикал формилметил (XV) (путь Д) изомеризуется в ацетил (V), который в свою очередь может присоединить водород и образовать ацетальдегид или распадаться на окись углерода и метил. Предложенная^{36, 42-46} схема не предусматривает расщепление трехчленного цикла по связи С—С.

Точку зрения Неймана и сотр. на процессы изомеризации, происходящие при пиролизе эпоксидных смол, разделяет также Андерсон⁴⁷.

Из литературных данных следует, что механизм процесса термической деструкции даже простейшей α-окиси — окиси этилена — продолжает оставаться дискуссионным. Об этом свидетельствует: а) различие

в радикальных и молекулярных продуктах пиролиза, которые к тому же не воспроизводятся в полном составе в работах разных авторов; б) различная трактовка образования одних и тех же продуктов, например окиси углерода, метана, ацетальдегида, этилена, акролеина и др.; в) расхождение мнения исследователей о роли радикала метила: если одни считают, что он взаимодействует с молекулой окиси этилена, то другие отрицают это, и т. п. Большое качественное и количественное расхождение в конечных продуктах реакции, по которым в основном и судили о происходящих процессах, привело к такому положению, когда почти каждый автор предлагает свой собственный механизм пиролиза окиси этилена. Малиновский⁵ справедливо отмечал, что причина такого положения кроется в отсутствии полного учета продуктов реакции и часто в несопоставимых условиях проведения эксперимента (чистота продукта, конструкция реактора, статический или динамический режим процесса, различные давление и температура, наличие и вид катализатора и т. п.).

Кроме того, из-за серьезных методических трудностей не идентифицированы эпоксидные и другие радикалы, а мыслимое участие бирадикалов (I) и (II) в процессе пиролиза, например окиси этилена, порой неразлично. Не исключено, что они сосуществуют в различном соотношении, определяемом либо электронно-молекулярным строением α -окиси, либо условиями эксперимента.

Говоря об эпоксидных радикалах, необходимо обратить внимание на следующее. Изложенные ранее соображения^{33, 37, 39} по поводу образования бирадикала оксидиметилена основаны на том, что в молекуле окиси этилена связь C—C наименее прочная и поэтому с повышением температуры она разрывается первой:

C—H 87,3 ккал/моль

C—O 70,0 ккал/моль

C—C 58,6 ккал/моль

При этом указывается, что приведенная оценка прочностей связей отвечает данным^{48, 49}. Однако более достоверные исследования⁵⁰ прочности связи C—O, выполненные с учетом величины кольца в циклических эфирах и α -окисях, дают существенно другие результаты. Как следует из табл. 2, максимальная прочность связи C—O наблюдается в шестичленных циклических эфирах, где она составляет 71,2 ккал/моль. Именно это значение было принято в работах^{33, 37, 39} для трехчленного эпоксидного кольца. В действительности же, как показывает опыт⁵⁰, по мере уменьшения размеров кольца гетероциклических кислородсодержащих

ТАБЛИЦА 2

Энергия диссоциации связи C—O в кислородсодержащих гетероциклах

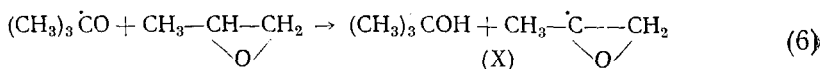
Наименование соединения	Образующийся бирадикал	Энергия диссоциации связи, ккал/моль	Число атомов в цикле
Тетрагидропиран	$\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_4\dot{\text{O}}$	71,2	6
Тетрагидрофуран	$\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\dot{\text{O}}$	68,6	5
Триметиленоксид	$\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\dot{\text{O}}$	—	4
Окись пропилена	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	51,5	3
Окись этилена	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \dot{\text{O}}\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 \end{array}$	50,5	3
	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}}$	47,7	

соединений энергия диссоциации связи С—О резко уменьшается, и в α -окисях она становится равной примерно 50 ккал/моль. Таким образом, наиболее слабой связью в эпоксидном цикле оказывается связь С—О, а не С—С, как принято в^{33, 37, 39}. В подавляющем большинстве опубликованных работ и работ, рассмотренных в настоящем обзоре, отмечается преимущественный разрыв в эпоксидном кольце связи С—О, что находится в согласии с данными Грэя и Вильямса⁵⁰.

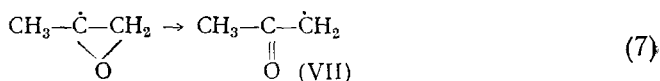
III. РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ α -ОКИСЕЙ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ПЕРЕКИСЯМИ

Вероятно, первым сообщением, где отмечалась возможность раскрытия эпоксидного цикла и образование полимера по радикальному механизму в присутствии инициаторов, была работа Конанта и Петерсона, опубликованная в 1932 г.⁵¹. Окись циклогексена даже в жестких условиях (12 000 ат, 168 час., 2% перекиси бензоила) полимеризовалась с большим трудом, давая вязкую жидкость. После дегазирования в вакууме при 100° получали твердый полимер, растворимый в бензоле, хлороформе, этиловом и аллиловом эфирах и нерастворимый в этиловом спирте, ацетоне и уксусном ангидриде.

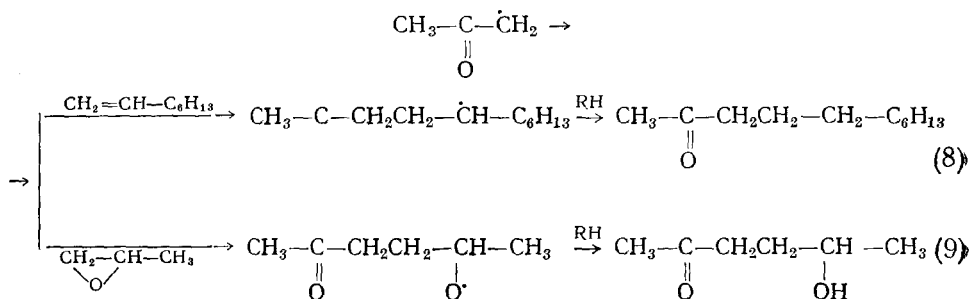
Работа Конанта и Петерсона осталась незамеченной, и только 30 лет спустя появилось описание радикальной реакции окиси пропилена с октен-1, инициированной перекисью *трет*-бутила при 150°⁵². По данным газожидкостной хроматографии, продукт реакции представляет собой смесь (~4:1) 2-ундеканона и 5-окси-2-гексанона. Образующийся при распаде перекиси *трет*-бутоксильный радикал отрывает атом водорода у второго атома углерода с образованием радикала 1,2-эпоксипропила-2 (X):



который затем изомеризуется в кеторадикал (VII)



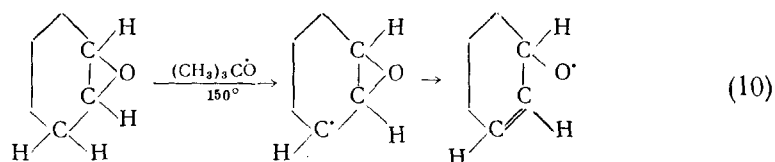
Радикал (VII) атакует как двойную связь олефина, так и эпоксидное кольцо α -окиси, начиная параллельные конкурирующие реакции (8) и (9). По реакции (8) из кеторадикала и октена-1 возникает 2-ундеканон, а по реакции (9) из кеторадикала и окиси пропилена образуется 5-окси-2-гексанон:



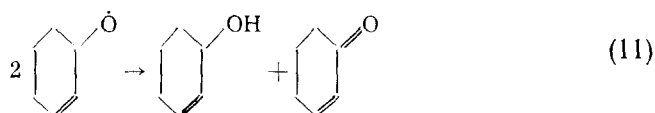
Для проверки своего предположения о пути образования оксикетона Гриттер и Уоллас исследовали реакции окиси пропилена с перекисью *трет*-бутила в присутствии соединений, содержащих активные атомы водорода и бутила. В конечных продуктах этих реакций оказались общие фрагменты — остатки радикалов (VII) и (XIII).

По реакции (8) осуществлено также присоединение к октену-1 1,2-эпоксидбутана, 1,2-эпоксидоктана, окиси стирола^{53*}. Среди продуктов реакции альдегиды отсутствуют, обнаружены только кетоны. Это говорит о преимущественном отрыве атома водорода в метиновой группе эпоксидного кольца и его последующей изомеризации в VII.

Свободные радикалы могут отщеплять от эпоксидных соединений водород не только у α -, но и β -углеродных атомов по отношению к кислороду, т. е. у атомов, находящихся в аллильном положении к трехчленному кольцу. Такое направление радикальной атаки наблюдали Сабатини и Гриттер⁵⁴ при реакции с окисью циклогексена перекиси *трет*-бутила. Вследствие дедиклизации и электронной изомеризации эпоксидного кольца, как предполагают, первоначально образующийся радикал изомеризуется в ненасыщенный радикал



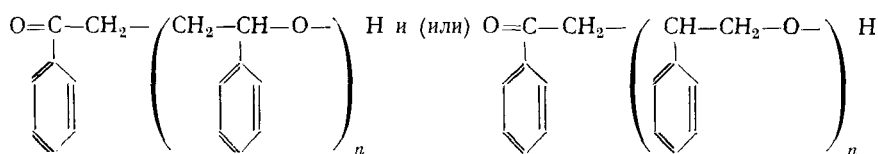
Отрыв водорода у β -углеродного атома в молекуле окиси циклогексена авторы объясняют тем, что эпоксидное кольцо действует как псевдоолефин, а реакционная способность аллильного положения олефинов к радикальной атаке известна^{55, 56}. Поскольку 2-циклогексен-1-он и 2-циклогексен-1-ол образуются в небольших, но примерно равных количествах, можно предполагать, что основной реакцией для 2-циклогексен-1-окси-радикала является реакция диспропорционирования:



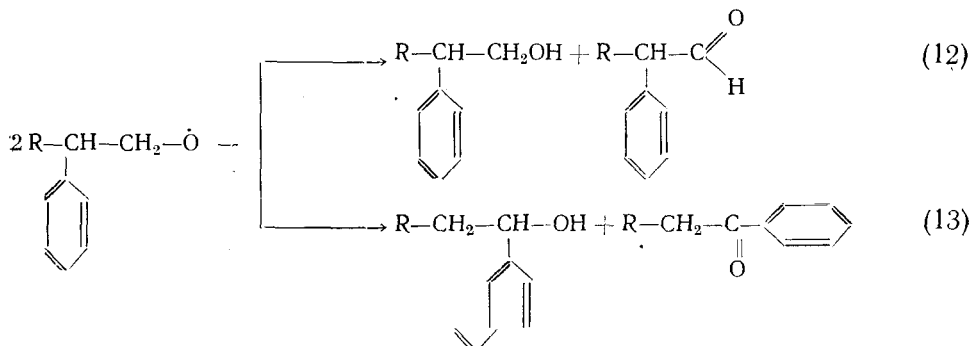
В качестве основного продукта окиси циклогексена с перекисью *трет*-бутила образуется циклогексанон.

Применяя в качестве радикальных инициаторов перекись *трет*-бутила и перекись бензоила, Оку, Окано и Ода²⁰, вопреки данным Хопфа и Цанера¹⁹, осуществили полимеризацию окиси стирола и фенилглицидного эфира. Единственным выделенным низкомолекулярным продуктом при полимеризации окиси стирола был ацетофенон, что указывало на образование кеторадикала (VII) в качестве промежуточного продукта. Полиокись стирола имела молекулярный вес 1500—2000. В ИК спектрах полимера проявились полосы поглощения при 3500 см^{-1} (гидроксил), 1720 и 1680 см^{-1} (карбонил) и 1030—1100 см^{-1} (простая эфирная связь). Эти данные позволяют приписать полимеру структуру продуктов, образующихся по реакции (9).

* Радикальная сополимеризация α -окисей рассмотрена в обзоре¹⁴.

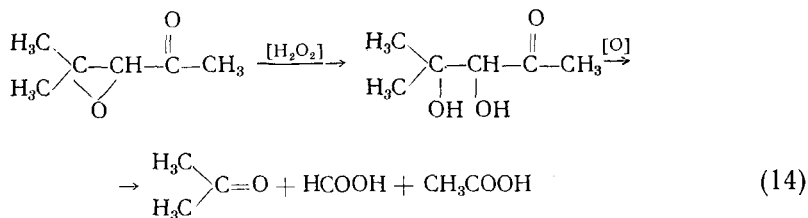


Однако установлено, что на молекулу полимера приходится ~ 2 гидроксильных и 1,5 карбонильных группы. Вероятно, эти отличия объясняются не только разветвленностью молекул полиокси стирола, но и реакциями диспропорционирования 1-фенил-этилен-окси-радикала

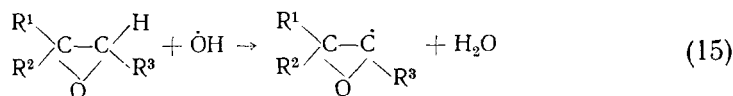


Аналогичный механизм радикальной полимеризации в присутствии перекиси *трет*-бутила предполагается для фенилглицидного эфира.

Разуваев и Этлис с сотр. исследовали взаимодействие гидроксильных радикалов с рядом окисей алкиленов⁵⁷⁻⁶⁰. Поскольку карбонильная группа снижает активность атома водорода эпоксидного кольца, перекись *трет*-бутила реагирует с 3,4-эпокси-4-метилпентаном-2 с трудом. Однако реакция 3,4-эпокси-4-метилпентанона-2 с перекисью водорода идет легко. Механизм реакции в этом случае предполагается иной: первоначально происходит раскрытие окисного цикла с образованием кетогликоля, который затем окисляется до ацетона, муравьиной и уксусной кислот:

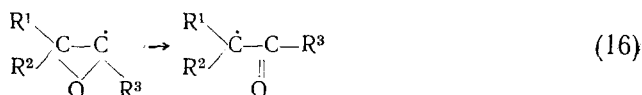


Однако в большинстве случаев⁵⁷⁻⁵⁹ реакции α -окисей с перекисью водорода протекают только при облучении УФ-светом, который разлагает перекись на гидроксильные радикалы. Образующийся гидроксильный радикал отрывает атом водорода с образованием триалкиларилзамещенного эпоксидного радикала:

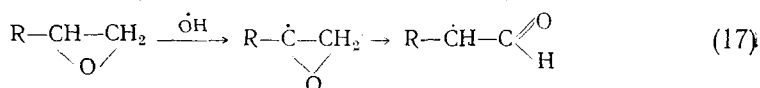


Последний может изомеризоваться в кеторадикал. При использовании окиси олефина, у которой все заместители различны, было установлено⁵⁷,

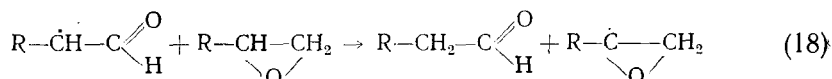
что изомеризация не сопровождается перемещением R^1 - или R^2 -групп к другому атому углерода кольца, а происходит за счет раскрытия кольца:



К сожалению, авторы не рассматривают влияние делокализации неспаренного электрона, которая в значительной степени может изменяться с природой заместителей, на процесс изомеризации. Так, взаимодействие гидроксильных радикалов с однозамещенными 1,2-эпоксидолефинами также приводит к образованию эпоксидных радикалов, но такие монозамещенные эпоксидные радикалы изомеризуются в алкил(арил)-формилметил радикалы (VI) с переносом атома водорода в кольцо



В отличие от трехзамещенных окисей в этом случае возникают не кетоны, а альдегиды, вероятно, по реакции

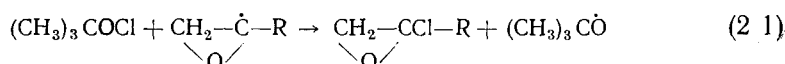
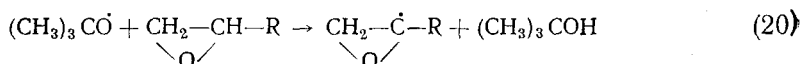
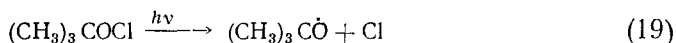


Кроме того, интересно отметить, что в продуктах реакций однозамещенных α -окисей, у которых заместители содержат атомы кислорода (простая эфирная связь), не содержится ни кетонов, ни альдегидов.

Возможно, альдегиды образуются при изомеризации эпоксидных радикалов, а не самих окисей, поскольку при облучении УФ-светом водного раствора окиси пропилена не наблюдалось образования пропионового альдегида⁵⁹.

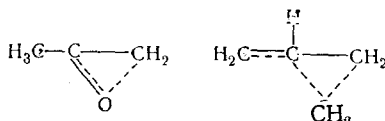
Окисление альдегида и (или) α -оксиальдегида, возникающего в результате присоединения гидроксила к VI, вероятно, приводит к образованию соответствующей кислоты, реакция последней с окисью алкена приводит к сложному эфиру.

Фотохимическое жидкофазное хлорирование окисей этилена и пропилена трет.-бутилгипохлоритом описали Уоллинг и Фредрикс⁶¹, а окиси триметилэтилена и эпихлоргидрина — Разуваев и сотр.⁶². Окиси этилена, пропилена и триметилэтилена превращаются в этих условиях соответственно в монохлорокись этилена, окись 2-хлорпропилена и хлорокись триметилэтилена.



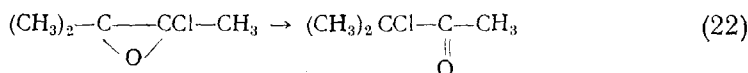
При фотохлорировании указанных окисей трет.-бутилгипохлоритом происходит преимущественная атака на трехчленное кольцо, отрыв атома водорода у кольца и образование α -хлорокисей, в то время как при хлорировании метилциклопропана атом хлора идет в метильную группу. Предполагается⁶¹, что атака эпоксидного кольца происходит из-за неподеленных электронов соседнего эфирного кислорода. Кроме того, обра-

зующийся при этом α -эфирный радикал (1,2-эпоксипропил-2), очевидно, обладает большей стабильностью, чем изомерный глицидный радикал.



Однако при фотохлорировании *трет.*-бутилгипохлоритом эпихлоргидрина последний повел себя подобно метилциклопропану, поскольку в этом случае основным продуктом реакции был 3,3-дихлорпропиленоксид⁶², т. е. здесь возникал не эпоксидный, а глицидный радикал (XI).

Далее, в противоположность наблюдениям Гриттера и Уоллеса⁵², возникающий по реакции (20) радикал (X) не изомеризовался в кеторадикал, а взаимодействуя с *трет.*-бутилгипохлоритом либо продуктами его распада, образовывал α -хлорокиси. α -Хлорокиси далее легко изомеризуются в карбонильные соединения с перемещением атома хлора к соседнему атому углерода: хлорокись этилена — в хлоральдегид, хлорокись пропилена — в хлорацетон и хлорокись триметилэтилена — в хлоризопропилметилкетон⁶²:



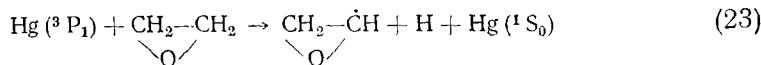
Эти данные еще раз подтверждают мнение о том, что механизм изомеризации α -окисей в первую очередь определяется их электронной структурой.

Из рассмотренных экспериментальных данных следует, что свободно-радикальные реакции α -окисей в присутствии инициаторов можно разделить на три типа: 1) реакции с раскрытием кольца в результате атаки свободного радикала, 2) реакции отщепления атома водорода от α -атома углерода кольца, 3) реакции отщепления атомов водорода, находящихся в аллильном положении к атому кислорода эпоксидного кольца, т. е. в β -положении к циклу.

В молекулах образующихся соединений присутствуют гидроксильные и карбонильные группы. Появление карбонилсодержащих соединений из α -окисей связано с изомеризацией эпоксидных радикалов.

IV. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α -ОКИСЕЙ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Фотохимический распад окиси этилена в газообразном состоянии изучали Фиббс и сотр.⁶³. Поскольку окись этилена в газовой фазе имеет лишь одну полосу поглощения при 1713 Å^{64, 65}, ее разложение сенсбилизировалось парами ртути. Основными продуктами реакции оказались водород, окись углерода, ацетальдегид и полимер; в меньшем количестве обнаружены метан, формальдегид и углеводороды C₂. Учитывая состав продуктов фотолиза и малую зависимость их выхода от давления, авторы⁶³ считают, что процессы изомеризации и разложения основаны на превращениях возбужденных молекул окиси этилена,



а процесс полимеризации имеет свободнорадикальный механизм. Гомер и Нойес⁶⁶ провели прямое фотохимическое разложение окиси этилена при длине волны <2000 Å в газовой фазе (10—100 мм рт. ст., 27—250°)

и в смеси с диметилртутью. Продукты реакции: водород, окись углерода, метан, этан, в меньших количествах — формальдегид, ацетальдегид и более сложные альдегиды. Первичными продуктами распада являются, по-видимому, метильный и формильный радикалы:

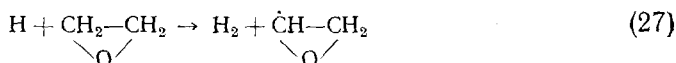


(IV)

Так как теплота диссоциации формила (IV) близка к нулю и, следовательно, его термодинамическая стабильность почти не зависит от температуры, то должен происходить его распад



Метильный радикал преимущественно отрывает атом водорода, образуя метан и в меньшей степени димеризуется, давая этан. С увеличением интенсивности освещения и температуры соотношение метан — этан возрастает. С повышением температуры увеличивается также и вклад реакции



(VIII)

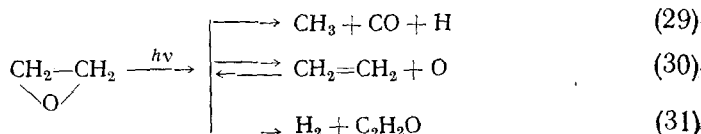
Эпоксидный радикал (VIII) частично разлагается с отщеплением CO



и частично стабилизируется, соединяясь с другими радикалами и атомами.

Сенсибилизированный ртутью фотохимический распад окиси этилена⁶⁷ сопровождался образованием водорода, метана, этана, пропана, этилена, окиси углерода, ацетальдегида, его высших гомологов и небольших количеств кетона. Цветанович⁶⁷ считает основным первичным актом распад возбужденной молекулы окиси этилена по реакциям (23) — (25). Он допускает также незначительный молекулярный распад окиси этилена на водород и кетен.

Как видно, механизм фотолиза окиси этилена является сложным и недостаточно изученным. Чтобы избежать влияния вторичных реакций, Рокьют⁶⁸ провел фотолиз окиси этилена, окиси этилена — d_4 и их смесей под действием импульсного освещения при эффективной длине волны 1900 Å и энергии светового импульса вплоть до 2160 джоулей со временем жизни единичного пульса 44 мксек. Среди продуктов фотолиза обнаружены водород, метан, этан, этилен, окись углерода и двуокись углерода, но альдегиды отсутствовали. По мнению автора, в этих условиях протекают три параллельных конкурирующих процесса:

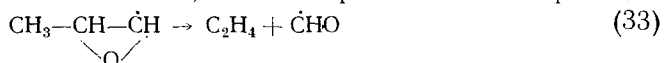


Основной составляющей процесса является реакция (29), так как наблюдается большой выход окиси углерода и его рост с увеличением

интенсивности света. Кроме того, 70% водорода также образуется согласно процессу (29), а 30% — в результате первичной молекулярной реакции (31). Влияние реакции (30) мало, как полагают авторы, из-за ее обратимого характера. Количественный вклад в импульсный фотолиз окиси этилена реакций (29), (30), (31) оценивается как 2,3 : 1 : $\ll 1$ соответственно. Реакция (29) аналогична процессу, описанному при фотолизе с низкой интенсивностью освещения⁶⁶, а реакции (30) и (31) обсуждались Цветановичем^{67, 69}. При фотолизе эквимольной смеси $C_2H_4O + C_2D_4O$ установлено⁶⁸, что метан на 82% образовался за счет метильных радикалов (реакция 29) и на 17,5% он возникает с участием метилена. Появление метилена объясняется распадом возбужденной молекулы кетена, возникающей по реакции (31)



Карбонильные соединения, окись углерода, водород, этилен и парафины были продуктами фотохимического распада *транс*-2,3-эпоксибутана в газовой фазе⁷⁰. При добавлении кислорода (~0,5 мм рт. ст.) основным продуктом фотолиза оказался метанол. Повышение давления при облучении чистого *транс*-2,3-эпоксибутана резко снижает выход окиси углерода, этилена, пропана и особенно карбонильных соединений. Предполагается, что с ростом давления осколок C_3H_5O теряет избыток энергии при столкновениях и стабилизируется в IX, а при низком давлении он может изомеризоваться в VI, в VII или разложиться по реакции

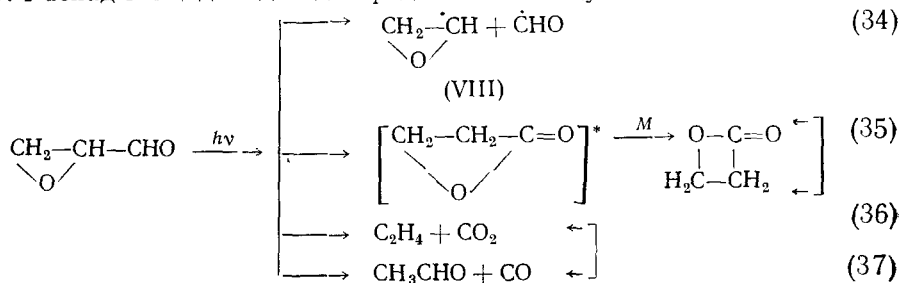


и далее по реакции (25), либо при взаимодействии с $\dot{C}H_3$ и \dot{C}_2H_5 образовывать $CH_3-\underset{\substack{| \\ O}}{C}=\dot{N}$ и $C_2H_5-\underset{\substack{| \\ O}}{C}=\dot{N}$ ⁶⁷.

С увеличением давления снижается квантовый выход основного продукта фотолиза, который образуется при низком давлении — изомаляльного альдегида (VI + $\dot{C}H_3$), так как в этих условиях уменьшается концентрация радикала (VI). Цветанович и Дойль постулировали разрыв связи C—O в эпоксидном кольце при фотолизе окиси *транс*-2,3-эпоксибутана и образование «триплетных бирадикалов» (I), подобных тем, которые возникали при реакции атомов кислорода с изомерами бутена-2 $CH_3-\underset{\substack{| \\ O}}{CH}-\dot{C}H-CH_3$ ⁷¹. Такой радикал претерпевал внут-

римолекулярную перегруппировку и почти не разлагался. Разрыва связей C—H в молекуле испытанной окиси при фотолизе не наблюдали.

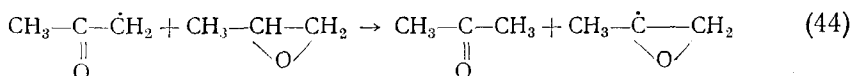
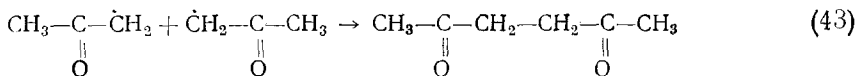
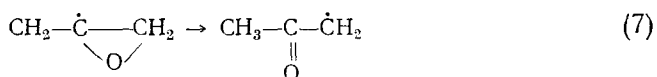
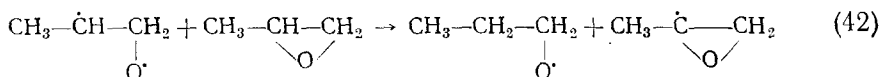
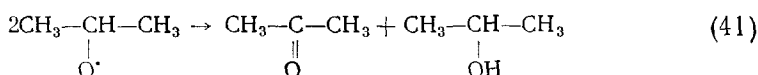
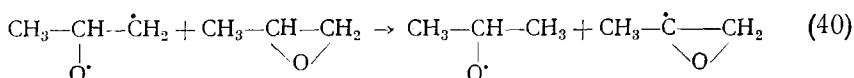
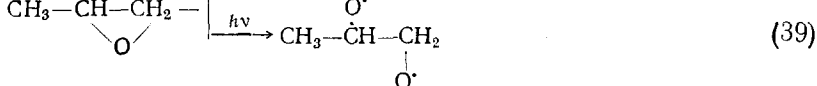
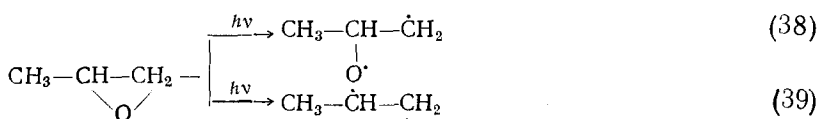
Фотолиз глицидальдегида, одной из простейших бифункциональных α -окисей, изучали в газовой фазе Гудспид и Блэкет⁷² (облучение производили при длине волны 3130 и 2654 Å, давление 16—27 мм рт. ст., 77—127°). Распад глицидальдегида представлен следующей схемой:



Радикал (VIII) распадается по реакции (28), метил и формил, реагируя с глицидальдегидом, приводят к появлению метана, окиси углерода, CH_3CO и водорода, окиси углерода и CH_3CO соответственно. Установлено, что при 3130 Å на осуществление процесса (36) приходится 75% поглощенной энергии, 5% — на процесс (37) и 10% — на (34). Предполагаются также реакции фотодиссоциации (36) и (37) жидкого пропио- лактона.

В отличие от предыдущих работ, где фотолиз эпоксидных соединений проводился в газообразном состоянии, Гриттер и Сабатино⁵⁴ инициировали свободнорадикальные реакции ряда α -окисей в жидкой фазе при длине волны 2537 Å. Импульсный режим и низкая степень конверсии, по мнению авторов, снижали вероятность вторичных реакций. Окись пропилена облучали в присутствии октена-1 и без него; окиси циклогексена и стирола — в чистом виде. Для всех окисей, на основании продуктов реакции, обнаружен один и тот же тип распада.

Наиболее важным моментом Гриттер и Сабатино, как и Цветанович⁷⁰, считают первичную реакцию гомолитического разрыва либо одной, либо другой С—О-связи в кольце с образованием бирадикалов типа (I). Для описания радикального механизма фотолиза, например окиси пропилена и образования кетона, альдегидов, спирта и димера, они считают возможным принять следующую последовательность стадий:



Ссылаясь на Уоллинга⁷³, авторы указывают, что перегруппировка первоначально образующихся бирадикалов в кетон и альдегид, связанная с перемещением атома водорода, происходит исключительно быстро. Ацетонил-радикал с октенем-1 взаимодействует по реакции (8). Хотя авторы пытались исключить протекание вторичных реакций, при фотолизе окиси пропилена, как видно из табл. 3, полностью это осуществить не удалось. Высокое содержание ацетона в продуктах фотолиза (с учетом ацетонилацетона в переводе на ацетон ~70%) вносит дополнитель-

ТАБЛИЦА 3

Состав продуктов фотолиза окисей пропилена, циклогексена и стирола

Реагент	Продукты реакции	Место разрыва	Конверсия, %
Окись пропилена	Ацетон	C—1—O	0,28
	Изопропиловый спирт	C—1—O	0,21
	Ацетонилацетон	C—1—O	0,22
	Пропионовый альдегид	C—2—O	0,01
	Пропиловый спирт	C—2—O	0,01
Окись циклогексена	Циклогексанон	C—O	0,23
	Циклогексано́л	C—O	0,14
Окись стирола	Ацетофенон	C—1—O	0,03
	2-Фенилэтанол	C—1—O	0,14
	1-Фенилэтанол	C—2—O	0,13

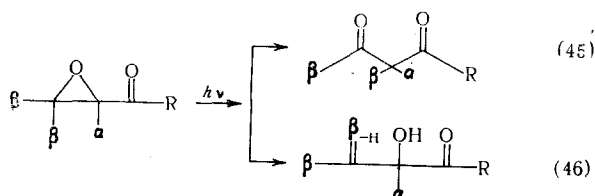
ные трудности в расшифровку механизма фотолиза, поскольку ацетон может расходоваться на фотосинтез ацетонилацетона^{74, 75}. В условиях эксперимента, когда облучение проводилось в полосе поглощения кетонов, источником ацетонил-радикала мог служить также ацетон, однако это обстоятельство не учтено; неясно влияние кислорода на различные радикалы и процесс в целом (из статьи не следует, что фотолиз проводился в вакууме).

Хотя предложенный механизм, как и во множестве других случаев, является умозрительным и спорным и требует экспериментального подтверждения, все же следует отметить важную роль в нем ацетонил-радикалов и преимущественный разрыв связей C—O. В случае разрывов C—1—H- или тем более C—2—H-связей (не влекущих за собой изомеризации кольца), трудно объяснить образование спиртов, а разрыв C—C связи исключает образование хотя бы одного продукта реакции.

Ранее отмечалось, что полоса поглощения эпоксидной группы в электронном спектре находится в далекой УФ-области, не сильно отличаясь от положения максимума поглощения двойной связи этилена. Сопряжение этиленовой связи с карбонильной группой в молекуле α, β -ненасыщенного карбонильного соединения приводит к большому смещению полос поглощения обеих групп в сторону длинных волн⁷⁶. Подобный эффект может наблюдаться в α, β -эпоксикетонах, когда этиленовая связь заменена эпоксидной группой^{72, 77}, что позволяет вести фотолиз более длинноволновыми УФ-квантами.

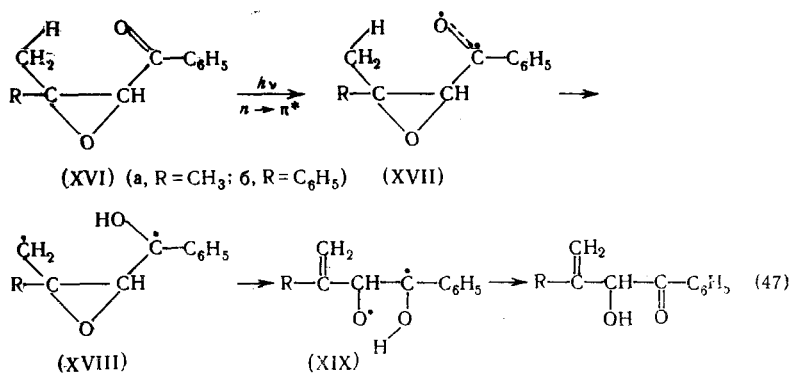
Одно из первых исследований фотохимических превращений α, β -эпоксикетонов провел Бодфорсс^{24, 25}.

Фотохимическая перегруппировка α, β -эпоксикетонов может привести к образованию β -дикетона (реакция (45))^{24, 78–81} или кетоспирта (реакция (46))⁷⁹.



Образование β -дикетонов влечет за собой миграцию заместителя от β -углеродного атома по отношению к карбонильной группе к α -углерод-

ному атому. Возможность поглощения УФ-света эпоксидным кольцом не принимается во внимание и его расщепление приписывается влиянию карбонильной группы^{79, 81}. Размыкание эпоксидного кольца в окиси диметилакрилофенона (XVIa) и окиси дипнона (XVIb) идет за счет $n \rightarrow \pi^*$ возбуждения карбонильной группы и последующей перестройки молекул по схеме (47)⁷⁹. В результате внутримолекулярного фотодегидрирования, когда возбужденная карбонильная группа (XVII) отнимает атом водорода у метильной группы, образуется бирадикал (XVIII). Наличие неспаренного электрона на метиленовой группе, связанной с эпоксидным кольцом, способствует гомолитическому разрыву C—O-связи, приводя к бирадикалу (XIX), у которого семихинон >C=O фотодегидрирующей карбонильной группы остался без изменения. На последней стадии внутримолекулярное диспропорционирование приводит к конечным продуктам превращения



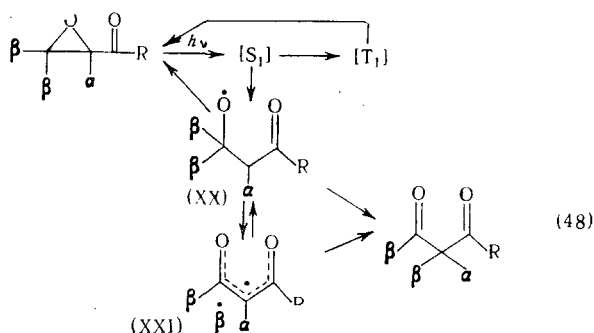
Наряду с ранее известными межмолекулярными реакциями фотохимического дегидрирования⁸² реакция (47) может быть использована для препаративного внутримолекулярного фотохимического дегидрирования α,β -эпоксикетонов⁷⁹.

В результате фотохимической реакции, протекающей с возбуждением несвязанных электронов кислорода карбонильной группы, 3,4-эпокси-4-фенил-2-пентанон и 3,4-эпокси-4-метил-2-пентанон, в противоположность реакции (47), перегруппировываются в β -дикетон (реакция (45)) с миграцией метильной группы^{78, 79, 83}. При обсуждении реакционной способности карбонильной группы в возбужденном состоянии $n \rightarrow \pi^*$ отмечается^{79, 84, 85}, что группы, присоединенные к углероду, примыкающему к возбужденной C=O-группе, могут испытывать гомолитический разрыв. Очевидно, реакция (45) и начинается с такого разрыва. Проявление разрыва связи C—O в эпоксидном кольце по сравнению с отщеплением водорода у γ -углеродного атома в XVI приписывают⁷⁹ возбужденному π^* электрону, более локализованному в карбонильной группе 3,4-эпокси-4-метил-2-пентанона и 3,4-эпокси-4-фенил-2-пентанона и большей вероятности C—O-разрыва, поскольку в XVI возбужденный электрон распределяется как по карбонильной, так и по фенильной группам и его влияние снижается.

При исследовании фотохимических перегруппировок α,β -эпоксикетонов в β -дикетоны обнаружен необычный порядок миграционной способности различных β -групп^{78, 79, 81, 86, 87}: бензгидрил и бензил > водород > метилен > метил > фенил.

Важный аспект механизма фотохимической перегруппировки эпоксикетонов установили Маркос и Реуш (реакция (48))⁸¹. Они обнаружили,

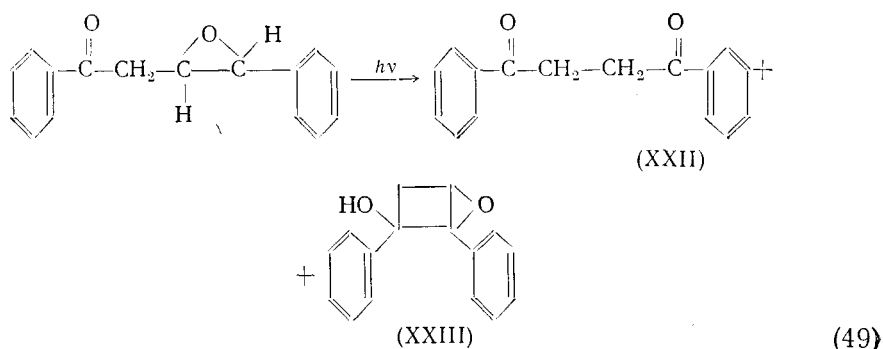
что фотохимические превращения α,β -эпоксикетонов идут через синглетные возбужденные молекулы [S] и промежуточное состояние XX, минуя



триплетное состояние [T], поскольку перегруппировка эпоксикетонов оказалась не чувствительной к присутствию кислорода, изменению растворителей и добавкам тушителей триплетных состояний. Для объяснения аномальной миграционной способности и образования продуктов фрагментации принимали, что мигрирующая группа имеет характер радикала и радикальная пара в клетке XXI возникает из промежуточного состояния XX.

Ненасыщенные α,β -эпоксикетоны много стабильнее к $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждению карбонильных групп, чем их насыщенные аналоги⁸⁷.

Фотоперегруппировка β,γ -эпоксикетонов, например *транс*-1,4-дифенил-3,4-эпоксипутан-1-она, ведет к образованию γ -дикетона (XXII) и спирта, которому приписывают строение (XXIII):



Предполагают⁸⁸, что образование эпоксициклобутана возможно по реакции (47), с той лишь разницей, что семихинон реагирует с неспаренным электроном γ -углеродного атома с возникновением новой C—C-связи.

Темникова и сотр.⁸⁹⁻⁹³ и группа американских ученых⁹⁴⁻¹⁰⁰ получили новые оригинальные данные о радикальном механизме фотолиза α -оксисей. Был установлен интересный факт промежуточного образования карбенов при облучении УФ-светом ряда производных окиси этилена (табл. 4). Стрелками отмечены химические связи трехчленного цикла, которые преимущественно рвутся в процессе фотолиза, т. е. стрелкой отделен образующийся карбен. Оставшийся фрагмент молекулы очень быстро претерпевает перестройку в соответствующее карбонильное со-

ТАБЛИЦА 4

 α -Окислы, которые при фотолизе дают карбены

Формула	Название окиси	Растворитель, концентрация	Путь распада	Ссылки на литературу
1	Окись 1-метокси-1,2,2-трифенилэтилена	метилловый спирт, три-метилэтилен	Б	89
2	Окись 1-метокси-1,2-дифенилэтилена	триметилэтилен, тетра-метилэтилен	Б	91
3	Окись 1-метокси-1-фенил-2,2-диметилэтилена	триметилэтилен	Б	89
4	Окись 1-карбометокси-1,2-дифенилэтилена	метилловый спирт, три-метилэтилен	А	93,99
5	Окись 1-циан-1,2-дифенилэтилена	триметилэтилен, тетраметилэтилен, метилловый спирт (0,1 М), 2,3-диметил-2-бутен (0,5 М)	А	91,94 98,99
6	Окись 1,2-дициан-1,2-дифенилэтилена	триметилэтилен, тетраметилэтилен	А, Б	92
7	Окись 1-циан-1,2,2-трифенилэтилена	метилловый спирт (0,3 М), 2,3-диметилбутен-2 (0,3 М), 2-метилбутен-2	А	94,98 99
8	Окись 1-фенил-1-циан-2,2-пентаметилэтилена	метилловый спирт (0,3 М), 2,3-диметилбутен-2 (0,3 М)	А	99
9	Окись <i>транс</i> -1,2-дифенилэтилена (<i>транс</i> -окись стильбена)	2-метилбутен-2	А, Б	94
10	Окись трифенилэтилена	метилциклогексан (10 ⁻⁴ М), 2-метилбутен-2 + бензол, 2-метилбутен-2	А	94,100
11	Окись тетрафенилэтилена	метилловый спирт + бензол и метилциклогексан (10 ⁻⁴ М)	А, Б	94,100
12	Окись 1,2-диметил-1,2-дифенилэтилена		А, Б	96

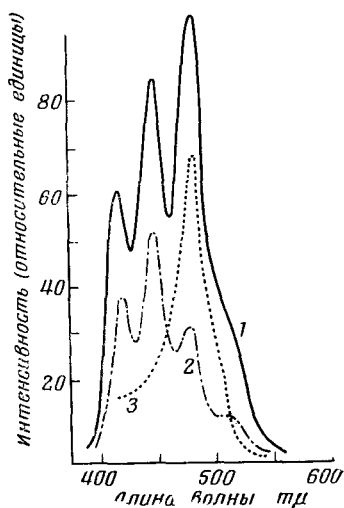
единение. Все окиси, как правило, облучались в метиловом спирте или олефинах. Выбор растворителей, вероятно, был обусловлен стремлением доказать существование карбенов по составу продуктов, возникающих в результате характерных вторичных реакций. Действительно, при облучении окисей I и II (табл. 4) в метаноле образуется почти количественно метиловый эфир бензгидрола^{89, 94}, а при облучении раствора окиси 5— α -метоксифенилацетонитрил⁹⁹. В присутствии олефинов фотолитическое разложение α -окисей протекает с образованием соответствующих производных циклопропанов, что служит общепринятым доказательством присутствия карбенов. Так, фотолизом цианоокиси 6 (табл. 4) в три- и тетраметилэтилене получены с хорошими выходами (80%) производные циклопропана с нитрильной группой у трехчленного кольца. Этот процесс предложен в качестве препаративного способа получения фенилцианметилена⁹².

Недавно получено убедительное прямое доказательство образования карбенов при фотолизе α -окисей. Они идентифицированы с помощью люминесцентной техники и методом ЭПР в облученных окисях 10 и 11 (табл. 4) при -196° в растворе метилциклогексана. На рисунке представлен спектр люминесценции облученной окиси 11 (табл. 4). Авторы¹⁰⁰ показали, что часть общего спектра люминесценции соответствует фосфоресценции бензофенона (карбонилсодержащий фрагмент молекулы 11 после ее фотораспада), а часть — флуоресценции бирадикала дифенилкарбена (III). Последний спектр полностью соответствовал спектру люминесценции дифенилкарбена, полученному другим способом^{101, 102}. Согласно спектрам ЭПР облученного раствора 11, основное состояние дифенилкарбена триплетное (спины свободных электронов параллельны), т. е. его можно рассматривать как бирадикал.

Таким образом, наряду с фотолитическим расщеплением диазосоединений и кетона найден новый источник двухвалентных радикалов с разнообразными заместителями — эпоксидные соединения. Фотохимический способ генерирования карбенов из α -окисей открыт недавно и потому не отражен в монографии Кирмсе³⁴.

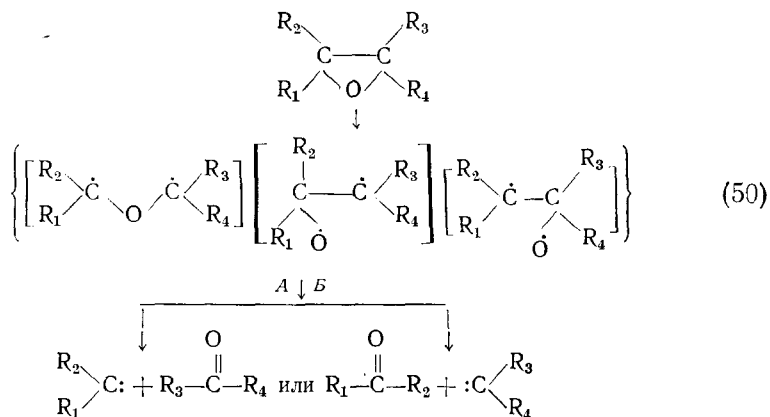
Экспериментальные данные обсуждавшихся работ^{89–99} позволяют сделать некоторые заключения о радикальном механизме фотолиза α -окисей. Хотя во всех без исключения работах^{89–99}, начиная с первого сообщения Кристианссона и Гриффина⁹⁴, при фотолизе окисных циклов предполагается разрыв C—C-связи в качестве первичного акта, убедительных доводов в пользу развития реакции по такому пути нет. Представляется целесообразным изобразить реакцию фотолиза α -окисей схемой (50). Заметим также, что в работе¹⁰⁰ Гриффин и Кристианссон изменили свое мнение относительно первичной стадии процесса.

Решающее значение для протекания реакции (50) по пути А и Б и на саму возможность осуществления процесса образования карбена



Спектры люминесценции продуктов фотолиза окиси тетрафенилэтилена: 1—общий спектр люминесценции; 2—спектр фосфоресценции; 3—спектр флуоресценции (разница между общей люминесценцией и фосфоресценцией). Условия фотолиза: раствор окиси тетрафенилэтилена (10^{-4} М) в метилциклогексане; температура 77° К; время облучения 20 сек., длина волны 2537 Å

оказывают природа и число заместителей у окисного кольца. Рассмотрение данных по фотохимическим превращениям α -окисей показывает, что карбены не образуются в случае окиси этилена и ее однозамещенных производных. Появление же метилена при фотолизе окиси этилена не является продуктом непосредственного распада окиси (реакция (32)), а представляет собой результат последующих реакций⁶⁸.



Весьма сложная задача по определению очередности разрыва связей С—С или одной из связей С—О под действием УФ-света в эпоксидном кольце требует своего решения и теоретического обоснования. Направление фотохимического распада окисного цикла обусловлено электромерным эффектом заместителей у цикла^{89-91,93} и степенью ослабления в нем связей. Кроме того, необходимо учитывать изомерное строение молекул^{90,94,99} и роль реакционноспособных растворителей, например ацетона⁷² или метилового спирта, как на ход реакции, так и на поляризацию связей С—О в трехчленном цикле, что почти не изучено. О влиянии метанола на эпоксидную группу высказывались различные мнения. В одном случае¹⁰³ такое влияние отмечалось (сдвиг полосы водородной связи в ИК спектре того же порядка, как у пары метанол—ациклический эфир,—80—99 см⁻¹), в другом¹⁰⁴ отрицалось (в ИК спектрах смесей окисей алкенов и спиртов не обнаружено какого-либо взаимодействия между ними). В третьем сообщении¹⁰⁵ отмечается, что взаимодействие ОН-группы с кольцом происходит с использованием электронов С—О-связи и что оно имеет место, когда ОН-группа подходит не с вершины кольца, а к плоскости его. Необходим учет также эффектов величин падающего кванта, времени облучения и сенсibilизаторов. Хотя 10 и 11 (табл. 4) не поглощают свет с длиной волны больше 3000 Å, однако их облучение светом 2537 Å в течение лишь 5 сек. оказывается достаточным, чтобы вызвать дальнейший фотолиз при облучении светом с длиной волны 3500 Å, что говорит о сенсibilизирующем влиянии продуктов фотораспада¹⁰⁰. Введение в реакционную среду фотосенсibilизаторов, например бензофенона (продукт распада 11, табл. 4), приводит к увеличению выхода дифенилкарбена по сравнению с несенсibilизированным фотолизом. Возможно, фотосенсibilизатор, возникающий при фотохимическом распаде α -окисей, способствует переводу дифенилкарбена, равно как и других карбенов, в триплетное состояние, подобно образованию треплетного метилена в присутствии бензофенона¹⁰⁶, и тем самым существенно влияет на ход реакции.

V. РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В α -ОКИСЯХ, ВЫЗВАННЫЕ ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ

Радиационно-химические превращения эпоксидных соединений—наименее изученная область химии трехчленных гетероциклов. Это объясняется тем, что радиоллиз α -окисей стали изучать лишь в последние годы, а радиационные процессы чрезвычайно сложны, так как здесь одновременно могут протекать реакции с участием радикалов, ион-радикалов, ионов и т. д. Эти обстоятельства затрудняют расшифровку механизмов радиационно-химических реакций α -окисей.

Одна из первых задач по радиационным превращениям эпоксидных соединений заключалась в изучении их полимеризации. С этой целью была облучена окись этилена. Однако она не полимеризовалась ни в жидкой^{107, 108} ни в твердой фазах^{109, 110}, ни в растворе хлористого метилена¹⁰⁷. Полимер с выходом 0,22% был получен при облучении окиси этилена в массе (доза 8 Мрад, мощность дозы 15,5 рад/сек,—80°, вакуум)¹¹¹. Изменение условий облучения (41,6 Мрад, 50 рад/сек, комнатная температура) позволило увеличить выход полимера до 1,37%. Добавка неорганических окислов (ZnO, SiO₂, MgO, As₂O₃) мало влияла на выход полимера.

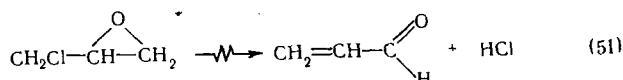
Хосино и сотр.¹¹² наблюдали образование полимера и ацетальдегида из окиси этилена и определили их выход. Выделившиеся газообразные продукты анализировались. Авторы пришли к заключению, что реакция радиационного разложения окиси этилена протекает как по радикальному, так и по молекулярному механизмам, причем доминирует реакция полимеризации.

Неоднократные попытки осуществить радиационную полимеризацию чистой окиси пропилена по радикальному механизму не увенчались успехом^{107, 109, 110, 113—115}. Тем не менее отсутствие полимерного продукта в облученной окиси пропилена не может служить доказательством невозможности радикальных процессов. Изучение методом ЭПР радиоллиза окиси пропилена (—140÷—170°) позволило установить образование двух типов радикалов и их структуру. Трофимов и Чхеидзе¹¹⁶ показали, что спектр ЭПР облученной окиси пропилена представляет собой наложение триплета $\Delta H_T = 18$ э и спектра шириной $\Delta H_{\text{полн}} = 82$ э. Основную долю составляет глицидный радикал (XI) ($\Delta H_\alpha = 18,5$ э, $\Delta H_\beta = 0$) и небольшую часть — эпоксидный радикал (VIII) (расщепление СТС 82 э). Радикалов, образованных в результате раскрытия трехчленного цикла, не обнаружено.

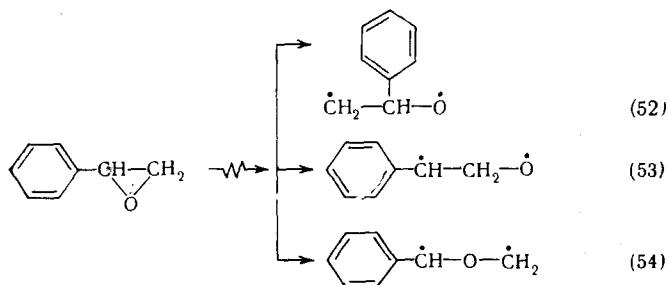
Табата¹¹⁴ и Табата и Собеу^{117, 118} описали получение гомополимера окиси пропилена в жидкой и твердой фазах в смеси с окисью стирола. Если раньше радиационную полимеризацию окиси пропилена в присутствии окиси стирола авторы рассматривали с точки зрения радикального механизма, то в последней публикации¹¹⁵ они пришли к заключению, что этот процесс протекает по ионному механизму (низкая энергия активации, отсутствует влияние ингибиторов радикалов).

Радиационная полимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) в массе в жидком^{119, 120} и в твердом состояниях¹¹⁰ не наблюдалась. В ИК спектрах облученного ЭХГ появляется полоса 3450 см⁻¹ (гидроксильные группы) и 1720 см⁻¹ (карбонильные группы) (⁶⁰Со, 400 Мрад). В работе¹²¹ отмечалось, что при радиоллизе ЭХГ раскрывается эпоксидный цикл и образуются карбонильные и гидроксильные группы и, вероятно, простые эфирные связи (полоса с максимумом 1065—1120 см⁻¹). Вязкость ЭХГ по мере облучения растет. Среди продуктов радиоллиза обнаружены ди-

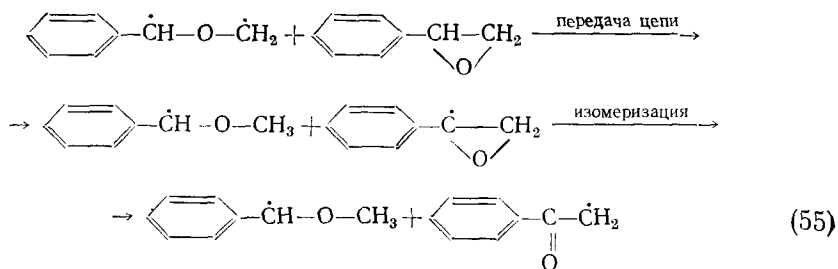
хлоргидрин, акролеин, вода (жидкая фаза), водород, метан, этан, пропан, неустановленное вещество (газовая фаза). Один из возможных вариантов образования дихлоргидрина состоит в следующем. В ходе радиолиза отщепляются радикалы $\dot{\text{H}}$ или $\dot{\text{Cl}}$, которые рекомбинируют в HCl , или же эти радикалы отрывают от молекулы ЭХГ хлор и водород соответственно. Далее реакция хлористого водорода с ЭХГ идет по известной схеме¹²². Акролеин может возникнуть из ЭХГ в результате отщепления хлористого водорода.

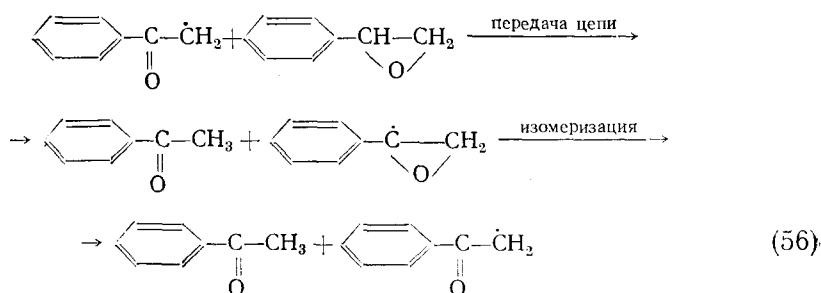


Окись стирола полимеризуется при облучении ^{60}Co (8—54 рад/сек), или ускоренными электронами ($8 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$ рад/сек), в интервале температур -196° — $+140^\circ$ в твердой и жидкой фазах^{114, 115, 117}. Скорость радиационной полимеризации окиси стирола и степень ее превращения возрастают с ростом температуры. Радиационно-химический выход при 140° $G_M = 1000$. Общая энергия активации процесса в жидкой фазе составляет 6,25 ккал/моль. Увеличение дозы повышает выход полимера и степень полимеризации. Бензохинон (2%, 20° , мощность дозы 23,8 рад/сек) ингибирует реакцию в течение 150 часов. Все эти данные свидетельствуют в пользу радикального цепного механизма радиационной полимеризации окиси стирола. Обсуждая механизм процесса, авторы допускают образование трех видов бирадикалов, возникающих при разрыве основных связей эпоксидного цикла:



и предполагают, что реакция протекает одновременно по нескольким направлениям. По одному из них взаимодействие первичного радикала с мономером с учетом реакций повторяющейся передачи цепи (отрыв водорода) и изомеризации изображается следующей схемой



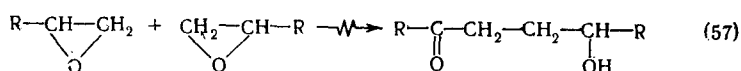


Важная роль быстрых реакций передачи цепи и изомеризации в данной схеме представляется существенной причиной как низкой скорости реакции роста, так и отнесения этой реакции к типу ступенчатых¹¹⁸.

Колихман и Стронг¹²³ не обнаружили изменений в эпоксидной смоле после облучения (⁶⁰Co, 100 Mr, 55 рад/сек, 38°) и решили, что радиация не может промотировать реакции взаимодействия смол по эпоксидным группам. Не наблюдалось образования полимера и при облучении чистого диглицидидного эфира *p,p*-диоксидифенил-2,2-пропана¹¹⁹.

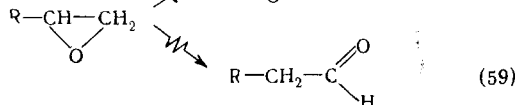
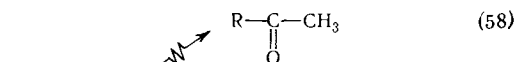
С другой стороны, было показано, что эпоксидно-диановые смолы (ЭДС) марок ЭД-5, ЭД-6, ЭДП и ЭДЛ не только полимеризуются, но и сшиваются под влиянием излучений высокой энергии при комнатной температуре без применения отвердителей¹²⁴⁻¹²⁸. Исследование радиационно-химических превращений ЭДС показало, что наиболее чувствительным звеном в их молекулах является эпоксидная группа. Скорость разрушения α-окисных циклов у всех марок смол была одинакова, пропорциональна дозе как в вакууме, так и в присутствии кислорода воздуха. Она не зависит от фазового состояния (смолы ЭД-5 и ЭД-6 в обычных условиях жидкие, а ЭДП и ЭДЛ — твердые), от величины молекулярного веса смол в пределах 370—1200, от начального содержания эпоксидных групп в смолах (9—22%), от мощности дозы. Радиационно-химический выход превращения эпоксидных групп оказался равным 2,66 групп/100 эв. Скорость распада эпоксидных групп растет с увеличением температуры. Увеличение плотности, коэффициента преломления и молекулярного веса линейно зависит от дозы. Эти изменения убедительно свидетельствуют о протекании радиационной полимеризации неотвержденных ЭДС.

О характере радиационно-химических превращений α-окисных циклов судили, в частности, по изменению ИК спектров. Уменьшалась интенсивность полосы 915 см⁻¹ (эпоксидные группы), расширялась полоса и росла ее интенсивность в области 3500 см⁻¹ (гидроксильные группы и, как установлено, межмолекулярная водородная связь), появилась новая полоса при 1720 см⁻¹ (карбонильные группы). Образование карбонильных и увеличение концентрации гидроксильных групп нельзя приписать процессам радиационного окисления. Между распадом эпоксидных и образованием карбонильных групп, а также увеличением концентрации гидроксильных групп существует генетическая связь. Возможно, она проявляется при взаимодействии эпоксидных групп двух молекул ЭДС:

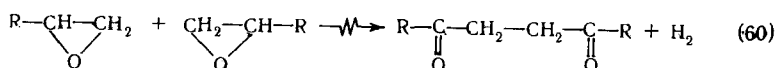


Как уже отмечалось, образование карбонильных групп из эпоксидных циклов является доказательством протекания радикальных процессов.

Одной из причин низкой скорости радиационной полимеризации смол являются реакции внутримолекулярных перегруппировок, которые хотя и ведут к расходу эпоксидных групп, но к росту молекулярного веса не приводят. В зависимости от места гомолитического разрыва кольца возможно образование кетонов и альдегидов:



Образование карбонильных групп, которое в то же время сопровождается разрушением эпоксидных групп и линейным ростом молекул смол, может иметь место также в результате следующей реакции:

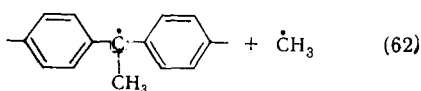
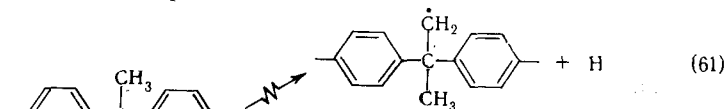


Радиационно-химический выход суммарного газообразного продукта почти в 36 раз меньше выхода распада эпоксидных групп и составляет 0,074 мол/100 эв. Газовая смесь состоит в основном из водорода,

но поскольку $\frac{G_{\text{--эп.гр.}}/2}{G_{\text{газ.}}} \ll 1$, то реакция (60) протекает в относи-

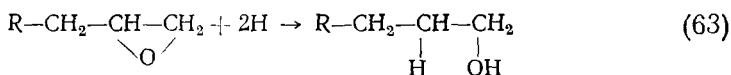
тельно небольшом числе случаев, даже если допустить, что эта реакция является единственным источником водорода.

Молекулярно-структурные изменения твердой ЭДС исследовали Бакаева и сотр. (^{60}Co , 1500 Mrad, 84—2100 рад/сек)¹²⁰. Из подобия спектров ЭПР облученных *p,p*-диоксифенил-2,2-пропана и смолы авторы считают первичными радиационно-химическими актами в смолах следующие радикальные реакции:

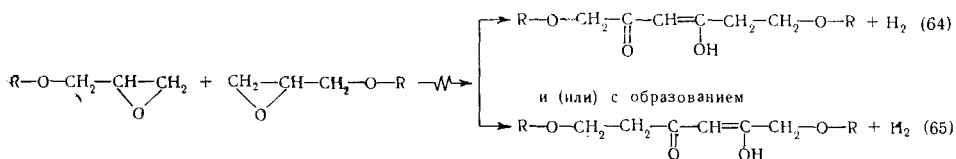


Образование связей между молекулами смолы, как принято в¹²⁰, идет только за счет взаимодействия радикалов, образующихся по реакциям (61) и (62). Но такая реакция осложнена жесткостью звена *p*-фенилена^{129, 130} и всей молекулы смолы¹²⁶, резким снижением подвижности и заторможенности вращения всех звеньев молекулярной цепи при переходе смолы из жидкого в твердое состояние¹³¹. Кроме того, изменение типа заместителя или увеличение длины боковой цепи у центрального атома диана при достаточной концентрации новых связей могло бы привести к изменению УФ-спектра соединения¹³². Однако УФ-спектры смол после дозы 500 Mrad оказались полностью идентичными спектрам необлученных смол. Это указывает, во-первых, на малую вероятность реакций указанных выше радикалов друг с другом, во-вторых, на отсутствие реакций присоединения к бензольному кольцу в *o*- и *m*-положения, в третьих — на высокую радиационную стойкость связей четвертичного атома углерода с фенильными ядрами в молекулах смол¹²⁸.

В работе ¹²⁰, как и в ¹²³, не предусматривается линейный рост молекул смолы и участие эпоксидных групп в этом процессе. Согласно ¹²⁰, эпоксидные группы распадаются по реакции (58) или в результате гидрирования образуют первичный спирт:



Радиационно-химические превращения диглицидного эфира этиленгликоля (ДЭГ) подчиняются в основном тем же закономерностям, что и ЭДС ^{125, 127, 128}. Отсутствие в ДЭГ ароматических колец способствует более интенсивному газовыделению $G_{\text{газ.}} = 0,95 \text{ мол/100 эв}$ и распаду эпоксидных групп $G_{\text{эп.гр.}} = 5,66 \text{ групп/100 эв}$. На основании химических анализов, УФ- и ИК-спектров высказано предположение, что при облучении ДЭГ наряду с реакцией (57) происходит образование енола β-дикетона:



Определенный интерес представляют полифункциональные α-окиси, в молекулах которых помимо эпоксидных циклов содержатся другие реакционноспособные группы, например двойные связи. Глицидилметакрилат (ГМА) полимеризуется в массе (⁶⁰Co, 0,4 Мрад, 3—600 рад/сек) по цепной радикальной реакции с бимолекулярным обрывом цепей ¹³³. После 10—15% превращения образуется гель-фракция. Появление трехмерной структуры принимается за доказательство участия в реакции обеих функциональных групп, так как хорошо известно, что монофункциональные мономеры, например ближайшие аналоги ГМА — метилметакрилат и бутилметакрилат — под облучением не сшиваются, а разрушаются. На начальной стадии процесса полимеризация ГМА идет главным образом по двойным связям. Вместе с тем и на этой стадии в ней участвуют эпоксидные группы.

В эпоксидных соединениях, как следует из приведенных данных, под действием излучений высокой энергии идут радикальные процессы, в результате которых α-окиси могут полимеризоваться за счет эпоксидных групп, изомеризоваться в карбонильные соединения, образовывать простые эфирные связи и гидроксильные группы. Трехчленный окисный цикл, несмотря на известную аналогию с двойной связью ¹³⁴, обладает относительно меньшей реакционной способностью.

* * *

Рассмотренный материал показывает, что эпоксидные соединения в определенных условиях могут реагировать по радикальному механизму. Несмотря на различные способы иницирования радикальных реакций α-окисей, результаты в большинстве случаев одинаковы — разрыв С—О-связи кольца. На место диссоциации химической связи мало влияет форма активации: колебания ядер (пиролиз), возбуждение электронов (фотохимия), радикальная атака (химическое иницирование) и радиационные превращения. Решающую роль в направленности скорости реакций эпоксидных соединений играет электронная структура их молекул. Естественно ожидать, что расщепление эпоксидного цикла может происходить в разных местах, так как прочность связей в нем зависит от за-

местителей. Следовательно, одной из наиболее важных задач в изучении механизма радикальных процессов α -окисей является идентификация промежуточных продуктов с целью установления места разрыва химических связей в эпоксидном кольце и влияния на разрыв числа и природы заместителей у атомов углерода цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетероциклические соединения. т. 1, под ред. Р. Эльдерфилда, ИЛ, 1953, стр. 5.
2. А. А. Петров, в сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 778.
3. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959, стр. 418.
4. Г. Шампетье, Г. Рабатэ, Химия лаков, красок и пигментов, т. 1, Госхимиздат, М., 1960, стр. 408.
5. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, М., 1961.
6. Л. В. Бакало, Б. А. Кренцель, Усп. химии, **31**, 675 (1962).
7. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, Л., 1962.
8. А. Катрицкий, Дж. Лаговская, Химия гетероциклических соединений, ИЛ, М., 1963, стр. 249.
9. К. И. Черняк, Эпоксидные компаунды и их применение, Судпромгиз, Л., 1963.
10. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 660.
11. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», М., 1965.
12. Н. В. Макаров, С. М. Леви, А. М. Гураева, О. К. Смирнов, А. И. Рыбникова, А. В. Борин, Т. М. Мошкина, М. В. Мишакова, Усп. научн. фотогр., **11**, 85 (1966).
13. Сб. Окись этилена, под ред. П. В. Зимакова и О. Н. Дымента, «Химия», М., 1967.
14. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Усп. химии, **37**, 1600 (1968).
15. H. Staudinger, O. Schweitzer, Ber., **62**, 2395 (1929).
16. H. Staudinger, H. Lehmann, Ann., **505**, 41 (1933).
17. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Химтеорет, Л., 1935, стр. 285.
18. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 300.
19. Хопф, Цанер, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 145.
20. А. Оку, М. Окано, R. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 370 (1964).
21. А. Ф. Николаев, Н. В. Мейя, Г. А. Балаев, Высокомол. соед., **7**, 2122 (1965).
22. См. 13, стр. 85.
23. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», М., 1965, стр. 273.
24. S. Bodfors, Ber., **51**, 214 (1918).
25. E. Weitz, A. Scheffer, Там же, **54**, 2344 (1921).
26. F. O. Rice, W. R. Johnston, J. Am. Chem. Soc., **56**, 214 (1934).
27. Ф. Райс, К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, М., 1937.
28. Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A and B, Second Edition, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London, 1966.
29. Nomenclature of Organic Chemistry, Sections C, Second Edition, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London, 1965.
30. F. O. Rice, A. L. Stalibaumer, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1527 (1942).
31. H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Bd. III, Leipzig, 1938.
32. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, Ottawa, 1946.
33. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 31—37.
34. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
35. R. J. Gritter, E. C. Sabatino, J. Org. Chem., **29**, 1965 (1964).
36. Э. Г. Гинцберг, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, Пласт. массы, **1961**, № 4, 11.
37. П. В. Зимаков, ЖФХ, **29**, 76 (1955).
38. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 78—83.
39. См. 13, стр. 28.
40. М. С. Малиновский, С. Н. Баранов, Сб. статей по общей химии, вып. 2, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 1674.
41. М. С. Малиновский, С. Н. Баранов, Укр. хим. ж., **20**, 57 (1954).

42. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, В. Д. Мойсеев, *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 1531 (1959).
43. М. Б. Нейман, М. Б. Коварская, И. И. Левантовская, А. С. Стрижкова, М. С. Акутин, *Пласт. массы*, **1960**, № 7, 17.
44. В. Д. Мойсеев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, И. Е. Зенова, В. В. Гурьянова, Там же, **1962**, № 6, 11.
45. М. В. Neiman, B. M. Kovarskaya, L. I. Golubencova, A. S. Strizhko, I. I. Levantovskaya, M. S. Akutin, *J. Polymer Sci.*, **56**, 383 (1962).
46. Б. М. Коварская, «Деструкция и стабилизация некоторых гетероцепных полимеров», Автореф. докт. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965.
47. H. C. Anderson, *Polymer*, **2**, 451 (1961).
48. Г. Г. Гельман, *Квантовая химия*, ОНТИ, М.—Л., 1937, стр. 261.
49. Л. Паулинг, *Усп. химии*, **7**, 1312 (1938).
50. P. Gray, A. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 760 (1959).
51. J. B. Conant, W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 628 (1932).
52. R. J. Gritter, T. J. Wallace, *J. Org. Chem.*, **26**, 282 (1961).
53. T. J. Wallace, R. J. Gritter, *Tetrahedron*, **19**, 657 (1963).
54. E. G. Sabatino, R. J. Gritter, *J. Org. Chem.*, **28**, 3437 (1963).
55. Ч. Уоллинг, *Свободные радикалы в растворе*, ИЛ, М., 1960.
56. E. H. Farmer, C. G. Moor, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 131.
57. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Е. П. Морозова, *ЖОрХ*, **1**, 1567 (1965).
58. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Е. П. Морозова, Там же, **2**, 256 (1966).
59. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Е. П. Бешенова, Там же, **2**, 2041 (1966).
60. В. С. Этлис, Л. М. Дегтярева, Там же, **3**, 1430 (1967).
61. C. Walling, P. S. Fredricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3326 (1962).
62. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Н. Н. Трофимов, *ЖОрХ*, **1**, 2128 (1965).
63. M. K. Phibbs, B. Darwent, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **16**, 39 (1948).
64. G. Fleming, M. Anderson, A. Harrison, L. Pickett, Там же, **30**, 35 (1959).
65. Ta-Kong Lin, A. B. F. Duncan, Там же, **17**, 241 (1949).
66. R. Homer, W. A. Noyes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 101 (1950).
67. R. J. Cvatanovic, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1684 (1955).
68. B. C. Roquette, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2699 (1966).
69. R. J. Cvatanovic, *Adv. Photochem.*, **1**, 117 (1963).
70. R. J. Cvatanovic, L. C. Doyle, *Canad. J. Chem.*, **35**, 605 (1957).
71. R. J. Cvatanovic, Там же, **25**, 376 (1956).
72. T. C. Goodspeed, F. E. Blacet, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2501 (1963).
73. C. Walling, *Molecular Rearrangements*, vol. 1, P. D. Mayo Ed., N. Y., 1963, стр. 416.
74. D. B. Peterson, G. J. Mains, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3510 (1959).
75. J. G. Calvert, J. N. Pitts, M., *Photochemistry*, J. Wiley and Sons, N. Y., London, Sydney, 1967, стр. 393.
76. Ч. Н. Р. РАО, *Электронные спектры в химии*, «Мир», М., 1964, стр. 95.
77. M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2544 (1947).
78. C. K. Johnson, B. Dominy, W. Reusch, Там же, **85**, 3894 (1963).
79. H. E. Zimmerman, B. R. Cowley, Ching-Yuan Tseng, J. W. Wilson, Там же, **86**, 947 (1964).
80. J. C. Calvert, J. N. Pitts, мл., *Photochemistry*, J. Wiley and Sons, N. Y., London, Sydney, 1967, стр. 413.
81. C. S. Markos, W. Reusch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3363 (1967).
82. А. Шёнберг, *Препаративная органическая фотохимия*, ИЛ, М., 1963, стр. 203.
83. См. 75, стр. 400.
84. H. E. Zimmerman, D. I. Schuster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4527 (1962).
85. H. E. Zimmerman, *Tetrahedron, Suppl.*, **2**, 19, 393 (1963).
86. O. Jeger, K. Schaffner, H. Wehrli, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 55 (1964).
87. H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J. J. Bonet, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. chim. acta*, **49**, 2218 (1966).
88. См. 75, стр. 387.
89. Т. И. Темникова, И. П. Степанов, *ЖОрХ*, **2**, 1525 (1966).
90. И. П. Степанов, О. А. Иконописцева, Т. И. Темникова, Там же, **2**, 2259 (1966).
91. Т. И. Темникова, И. П. Степанов, Л. А. Доценко, Там же, **3**, 1707 (1967).
92. Т. И. Темникова, И. П. Степанов, Л. О. Семенова, Там же, **3**, 1708 (1967).
93. Т. И. Темникова, И. П. Степанов, Там же, **3**, 2253 (1967).
94. H. Kristinnsson, G. W. Griffin, *Angew. Chem.*, **77**, 859 (1965).
95. H. Kristinnsson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1579 (1966).
96. H. Kristinnsson, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2343.

97. H. Kristinnsson, R. A. Waleer, G. W. Griffin, Chem. Commun., 1966, 415.
98. H. Kristinnsson, G. W. Griffin, J. Am. Chem. Soc., 88, 3259 (1966).
99. P. C. Petrellis, H. D. E. Meyer, G. W. Griffin, Там же, 89, 1967 (1967).
100. A. M. Trozzolo, W. A. Yager, G. W. Griffin, H. Kristinnsson, I. Larkar, Там же, 89, 3357 (1967).
101. W. A. Gibbous, A. M. Trozzolo, Там же, 88, 172 (1966).
102. A. M. Trozzolo, W. A. Gibbous, Там же, 89, 239 (1967).
103. S. Scarles, M. Tamres, Там же, 73, 3704 (1951).
104. Г. И. Шилов, Е. Н. Зильберман, Э. Г. Померанцева, ЖОрХ, 3, 1735 (1967).
105. M. Oki, T. Murayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1997 (1967).
106. K. R. Koresky, G. S. Hammond, P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1015 (1962).
107. K. Hayashi, H. Watanabe, S. Okamura, The annual meeting of the Society of High Polymer of Japan, Nagoya, May, 1962.
108. А. В. Фокин, Е. В. Волкова, А. Д. Сорокин, ЖВХО им. Менделеева, 5, 120 (1960).
109. S. Okamura, K. Hayashi, H. Watanabe, Isotopes and Radiation, 3, 512 (1960).
110. Сб. Успехи химии полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Химия», М., 1960, стр. 42.
111. Сб. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», М., 1966, стр. 508.
112. T. Hoshino, K. Araki, M. Ishino, Annual Report of the Japanese Association for Radiation Research in Polymer, vol. 1, 1958—1959, стр. 525—533; NSA, 18, 29755 (1964).
113. С. Окамура, К. Хаяси, Х. Ватанабэ, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 54, 720, A-50 (1962); РЖХим, 1963, 7С35.
114. И. Табата, Гэнсирёку когё, 10, 58 (1964).
115. Y. Tabata, Makromol. Chem., 105, 50 (1967).
116. В. И. Трофимов, И. И. Чхеидзе, Химия высоких энергий, 1, 324 (1967).
117. Y. Tabata, H. Sobue, Proc. of 5-th Japanese Radioisotopes Conference, A/h-15, 1963, стр. 243.
118. Y. Tabata, H. Sobue, Intern. Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, Preprint: P 210.
119. S. Penczek, J. Wieteska, P. Kubisa, Makromol. Chem., 97, 225 (1966).
120. В. П. Бакаева, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, ДАН, 170, 868 (1966).
121. А. П. Мелешевич, Т. С. Антоновская, М. С. Дяминов, М. А. Ржавинская, С. А. Габсатарова, 8-я Укр. республ. конф. по физической химии, тезисы докладов, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 80.
122. А. М. Пакец, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, Л., 1962, стр. 200.
123. E. S. Colichman, J. D. Strong, Mod. Plast., 35, 180 (1957).
124. Ж. В. Скляренко, А. П. Мелешевич, Н. А. Рындич, Е. И. Иванова, 6-я Укр. республ. конф. по физической химии, тезисы докладов, Киев, 1964, стр. 104.
125. А. П. Мелешевич, А. М. Кабакчи, Е. И. Иванова, XX Междунар. конгресс по теоретической и прикладной химии, М., 1965, доклад В 75.
126. А. П. Мелешевич, Н. А. Рындич, Ж. В. Скляренко, Е. И. Иванова, в сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 139.
127. А. П. Мелешевич, Действие излучений высокой энергии на эпоксидные соединения различного строения, Автореферат кандид. диссерт., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1966.
128. Г. Н. Пьянков, А. П. Мелешевич, Е. Г. Ярмилко, А. М. Кабакчи, С. И. Омельченко, Радиационная модификация полимерных материалов, «Техника», Киев, 1969.
129. А. Паквин, Химия и технол. полимеров, 1958, № 6, 20.
130. А. Паквин, Там же, 1959, № 2, 33.
131. A. Lösche, Kolloid.-Ztschr., 165, 116 (1959).
132. М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина, Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 31, 206—233.
133. А. П. Мелешевич, И. П. Федорова, Х. Т. Лодос, Л. И. Шуляк, Ю. В. Вишев, 1-я республ. конф. по высокомолек. соед., тезисы докладов, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 42.
134. A. D. Wolsh, Trans. Faraday Soc., 45, 179 (1949).

Институт физической химии АН УССР, Киев