

УДК 541.151

**ПРЕПАРАТИВНЫЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

И. В. Верещинский

В данном обзоре сделана попытка рассмотреть препаративные возможности воздействия ионизирующего излучения, преимущественно для синтеза труднодоступных или впервые полученных органических соединений. Библиография — 86 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	880
II. Радиационный синтез галоидзамещенных углеводородов	882
III. Радиационный синтез органических сульфидов и дисульфидов	883
IV. Радиационный синтез азотсодержащих органических соединений	884
V. Радиационный синтез фосфорорганических соединений	887
VI. Радиационный синтез оловоорганических соединений	893
VII. Радиационный синтез кислородсодержащих соединений	894
VIII. Радиационный синтез кремнийорганических соединений	897

I. ВВЕДЕНИЕ

Попытки использовать ионизирующее излучение для получения соединений более сложных, чем исходные компоненты смесей, подвергаемых радиолизу, предпринимались еще на раннем этапе развития радиационной химии. Пионерские исследования радиационного синтеза органических соединений относятся к 50-м годам. Распространение и совершенствование источников ионизирующих излучений создали реальные возможности для проведения радиационно-химического синтеза органических соединений не только в лабораторном, но и в препаративном масштабах. Однако до настоящего времени работы в области препаративного радиационно-химического синтеза все еще не получили широкого распространения. В известной мере, вероятно, это связано с тем, что органики-синтетики пока не привыкли рассматривать этот метод синтеза как сколько-нибудь обычный; внимание же радиационных химиков направлено либо к изучению механизма радиационно-химических реакций, либо к созданию многотоннажных процессов радиационно-химической технологии.

Реакции радиационного синтеза обычно проводят путем облучения жидких смесей или растворов органических соединений. Эффекты ионизирующего излучения* значительно более многообразны и сложны, чем при фотохимическом воздействии. Ионизирующее излучение действует на все компоненты смеси неселективно, поглощаемая энергия излучения распределяется пропорционально молярным (точнее электронным) долям каждого из компонентов. Зачастую, в особенности в случае присутствия ароматических соединений, имеют место эффекты переноса энергии от одного компонента к другому.

* Особенности, феноменология и теория радиационно-химических процессов освещены в ряде монографий¹⁻⁵.

Общими характерными особенностями процессов радиационного синтеза являются:

1. Возможность проведения процесса при сколь угодно низких температурах, что позволяет увеличить выход целевого продукта за счет увеличения растворимости газообразных компонентов реакционных смесей, уменьшить роли процессов деструкции и осмоляния, создавая предпосылки для получения термолабильных соединений.

2. Отсутствие в реакционных смесях загрязнений, обусловленных примесями катализаторов или инициаторов, либо продуктов их разложения.

3. Легкость безынерционной регулировки процесса, возможность весьма быстрого изменения мощности дозы или прекращения процесса.

4. Уменьшение пожароопасности и взрывоопасности вследствие возможности проводить процессы при параметрах, далеких от пределов воспламенения или взрываемости реакционных смесей.

Радиационный препаративный синтез имеет ряд выгодных специфических отличий от фотохимического: 1) процесс можно осуществлять в сильно окрашенных, непрозрачных, мутных или негомогенных системах; 2) обеспечивается постоянство поглощаемой в реакционном объеме энергии излучения независимо от возникновения на стенах внутри реакционного сосуда пленки или нагара, оказывающих экранирующее действие; 3) исключается селективное вредное действие света на те возникающие продукты реакции, которые имеют значительную величину молярного коэффициента экстинкции в спектральной области, близкой к падающему свету.

Величины радиационно-химического выхода* продуктов радиационно-химического синтеза могут быть чрезвычайно различными в зависимости от природы радиационно-химического процесса и условий его проведения. Они особенно велики в случае радиационно-химического инициирования цепных реакций, когда действие излучения практически исчерпывается стадией инициирования, поскольку при малых поглощенных дозах роль иных радиационно-химических реакций пренебрежимо мала^{1, 2}.

Для облучения жидкофазных систем с препаративными целями наиболее удобно использовать γ -излучение ^{60}Co . Весьма существенным обстоятельством в этих случаях является принципиальная невозможность возникновения наведенной радиоактивности в облучаемых объектах. Высокая проникающая способность γ -излучения изотопа ^{60}Co позволяет проводить реакции синтеза как в стеклянной, так и в металлической аппаратуре без существенного снижения мощности дозы в облучаемом объеме.

К настоящему времени в научных учреждениях создан ряд изотопных установок различной конструкции, описание которых дано в монографии⁷ и статьях научно-технического характера⁸⁻¹⁴. Установка МРХ- γ -100, предназначенная для радиационно-химических исследований, выпускается серийно¹³.

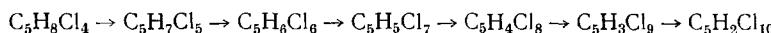
* Радиационно-химический выход — абсолютное количество частиц (молекул, ионов, свободных радикалов и т. д.), образующихся в химической системе при поглощении 100 эВ энергии ионизирующего излучения. Обозначается символом G . Радиационно-химический выход, иногда называемый энергетическим выходом, является важнейшей количественной характеристикой радиационно-химических реакций. Величину выхода рассчитывают из соотношения $G = 10^2 \times \Delta c / D$, где Δc — абсолютное изменение концентрации, т. е. абсолютное количество частиц, отнесенных к единице объема или массы, D — поглощенная доза в эВ, отнесенная к той же самой единице объема или массы. Обширная сводка величин G приведена в таблицах⁶.

Для осуществления реакций радиационного синтеза, протекающих с малыми величинами радиационно-химического выхода, целесообразно использовать ускорители электронов.

Относительно небольшая проникающая способность ускоренных электронов требует, однако, применения достаточно тонких входных окон или мембран в сосудах для облучения и практически исключает возможность проведения экспериментов при повышенных давлениях. Дополнительные затруднения связаны с интенсивным разогреванием облучаемой системы в результате поглощения значительной энергии излучения и сложностью термостатирования.

II. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Жидкофазное радиационное хлорирование 1,1,1,5-тетрахлорпентана приводит к синтезу глубокохлорированных полихлорпентанов¹⁵⁻¹⁷



Радиационно-химический выход полихлорпентанов уменьшается с увеличением глубины хлорирования. Каждый последующий атом хлора вводится в молекулу полихлорпентана труднее, чем предыдущий. Увеличение числа атомов хлора уменьшает поляризумость связи С—Н, в то время как влияние индуктивного эффекта возрастает, в соответствии с этим атака хлора на связь С—Н становится самой медленной стадией. При проведении процесса в мягких условиях при невысоких температурах (<120°) из реакционной смеси были выделены и идентифицированы соответствующие полихлорпентаны. Впервые был синтезирован декахлорпентан, изомеры которого имеют, по-видимому, следующие структурные формулы: $\text{CCl}_3\text{CHClCHClCCl}_2\text{CCl}_3$ и $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$. Выделенный изомер — белое кристаллическое вещество с камфарным запахом¹⁸.

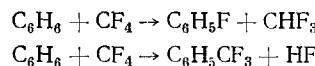
Получение тетрабромксилола путем радиационного бромирования ксилола также является многоступенчатой параллельно-последовательной реакцией⁸¹.

В отличие от процессов радиационного хлорирования и бромирования, в которых участвуют свободный хлор или бром, процесс радиационного фторирования является косвенным.

Исследования радиолиза фторуглеродов показали, что радиолитическая устойчивость связи С—F сопоставима с радиолитической устойчивостью связей в углеводородах, но величины радиационно-химического выхода продуктов радиолиза фторуглеродов несколько меньше, чем величины *G* продуктов радиолиза углеводородов.

Фторуглероды были применены в качестве фторирующих агентов для создания новых связей фтор—углерод или введения фторсодержащих групп и использованы в качестве компонентов смесей, подвергаемых воздействию ионизирующего излучения.

В ампульных экспериментах при γ-облучении смесей бензола с четырехфтористым углеродом были синтезированы примерно в равных количествах фторбензол и бензотрифторид¹⁹:



Радиационно-химический выход возрастает с увеличением содержания CF_4 в смеси и не зависит от температуры в исследованном интервале. Максимальная величина *G*($\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$) = 1,3 получена в смеси, содержащей 37% (вес.) CF_4 . В смесях $\text{CF}_3\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_6$ при повышении

температуры от 27 до 250° $G(C_6H_5F)$ возрастает от ~0,22 до ~1,5, в то время как $G(C_6H_5CF_3)$ остается ~2.

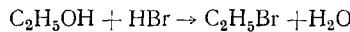
Предположено, что радиолитические превращения фторуглеродов протекают как по ионному, так и по радикальному механизму. Промежуточный продукт ионной природы, например CF_3^+ , действует на связь C—F; одновременно протекают радикальные процессы.

При радиолизе двухкомпонентных смесей CF_4 , SiF_4 , BF_3 , CF_6 с бензолом, нитробензолом или толуолом синтезированы фторсодержащие соединения²⁰. В смеси CF_4 — $C_6H_5NO_2$ выход *m*-фторнитробензола линейно растет с увеличением электронной доли CF_4 и не зависит от температуры облучения. При радиолизе толуолсодержащих смесей в основном образуются трифторметильные производные.

Радиационный синтез этилбромида из газообразных этилена и бромистого водорода является первым промышленным процессом радиационно-химического синтеза²¹. Реакцию проводят в растворе этилбромида, компоненты дозируются таким образом, что этилен и HBr, в основном, расходуются за время прохождения зоны облучения. Реакция осуществляется при —2° и мощности дозы ~40 рад/сек.

Цепную реакцию инициируют атомы брома, возникающие при действии излучения. Радиационно-химический выход достигает $3,9 \cdot 10^4$.

Конкурентная способность радиационного процесса в значительной мере зависит от соотношения стоимости безводного HBr, идущего для радиационно-механического синтеза, и стоимости 48% бромисто-водородной кислоты, используемой для проведения «обычной» химической реакции с этиловым спиртом:

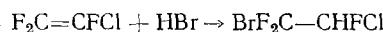


Образующаяся вода в значительной мере уносит растворенный в ней бромистый водород.

Радиационный метод, позволяющий получать этилбромид из простых исходных веществ практически без побочных продуктов, имеет преимущества перед другими способами его получения, такими, как инициирование перекисями или реакция с бромистым алюминием.

Присоединение HBr к различным α -олефинам от пропена до октена исследовалось в интервале температур от —79 до 25°. Присоединение происходит преимущественно против правила Марковникова и приводит к образованию первичных бромалканов (до 90% продуктов). Радиационно-химический выход ~10³ в газовой и ~10⁵ в жидкой фазе²².

Препаративный синтез 1,1,2-трифтор, 1-бром,2-хлорэтана, используемого в качестве ингаляционного анестетика, также является примером реакции радиационного гидробромирования галоидзамещенного этилена:



Реакцию проводят в интервале температур от —70 до +20°, в широком диапазоне мощностей дозы от 0,5 рад до 15 Мрад/час и давлениях до 20 атм. Выход целевого продукта достигает 89% от теории²³.

III. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ И ДИСУЛЬФИДОВ

В результате присоединения *n*-бутилмеркаптана к пентену-1 синтезирован соответствующий диалкилсульфид²⁴:



Реакцию проводили в циклогексановом растворе при действии рентгеновского излучения, *n*-бутиламилсульфид образовывался с выходом 75—95%, *G* достигал $8 \cdot 10^4$.

Дисульфиды могут быть получены из замещенных тиоспиртов. Введение OH-группы в молекулу тиоспирта приводит к существенному понижению радиационной устойчивости тиоспиртов и открывает возможность для препаративного получения замещенных дисульфидов. Если при γ -облучении этантиола выход продуктов разложения не превышает 5, то при облучении (мощность дозы $0,8 - 10^{15}$ эв/мл·сек) β -оксиэтантиола *G* достигает 400. Из реакционной смеси с количественным выходом (до 70%) выделяются кристаллы дисульфида ²⁵ — HOCH₂CH₂SSCH₂CH₂OH.

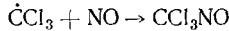
IV. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из процессов радиационного синтеза азотсодержащих соединений прежде всего необходимо выделить те процессы, в результате протекания которых синтезируются соединения с C—N-связями.

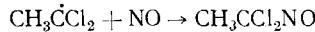
1. Синтезы на основе окислов азота

Реакции с окислами азота исследованы до настоящего времени слабо. Широко используемое в радиационно-химических экспериментах акцептирование нестабильных продуктов закисью азота не нашло препаративного применения.

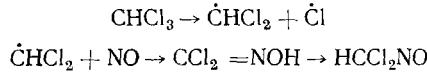
Из реакций с окисью азота препаративный интерес представляет радиационно-химический синтез нитрозопроизводных галоидзамещенных метана и этана. Они получены путем облучения потоком электронов (доза 10^8 рад) четыреххлористого углерода (или хлороформа, бромоформа, трихлорнитрометана, трихлорэтана) при комнатной температуре и пропускании NO (15 л/час) ^{26, 27}. Образующиеся при радиолизе радикалы CCl₃ или CH₃CCl₂ вступают в реакцию с NO:



или

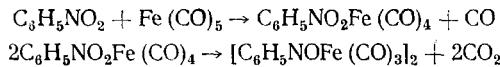


G(CCl₃NO) находится в пределах от 4,4 до 6,0; химический выход 50% при 10% конверсии. *G*(CH₃CCl₂NO) = 0,5. В реакции с хлороформом наряду с дихлорформальдоксимом синтезирован дихлорнитрозометан:



Это новое соединение, устойчивое лишь при низких температурах, получается с *G* = 0,5 и химическим выходом 20%.

Описан синтез димерного нитрозобензолтрикарбонила железа, получающегося при γ -облучении бензольного раствора нитробензола и пентакарбонила железа ²⁸:



2. Присоединение ацетонитрила к ненасыщенным соединениям

Присоединение ацетонитрила к олефинам при действии ионизирующего излучения протекает достаточно успешно²⁹, в отличие от фотоприсоединения, сенсибилизируемого ацетоном или бензофеноном. Ампульные эксперименты, проведенные со значительным избытком ацетонитрила в атмосфере аргона, приводят к образованию продуктов присоединения (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Радиационно-химический выход продуктов присоединения ацетонитрила к ненасыщенным соединениям при действии γ -излучения ^{60}Co
(мощность дозы $3,84 \cdot 10^5$ рад/час)

Олефин	Продукт	Выход, %	G
Гексен-1	Гептилцианид	35	1,2
Гептен-1	Октилцианид	36	1,2
Октен-1	Нонилцианид	45	1,2
Децин-1	Ундецилцианид	40	1,2
Додекен-1	Тридодекилцианид	42	1,2
Циклопентен	Циклопентилацетонитрил	38	1,2
Циклогексен	Циклогексилацетонитрил	45	1,2
Циклооктен	Циклооктилацетонитрил	47	1,2
Циклодецен	Циклодецилацетонитрил	43	1,2
Циклододекен	Циклододекилацетонитрил	35	1,1
Норборнен	Норборнилацетонитрил	65	1,7
Норборнадиен	Нортирициклилацетонитрил	60	1,6
Бензол	Бензилцианид	10—15	0,2

Присоединение происходит исключительно против правила Марковникова:

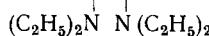
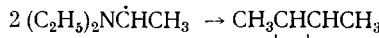
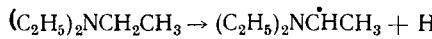


С небольшим выходом (2—3%) образуются также нитрилы — продукты присоединения радикала CN к олефинам.

3. Синтез аминов и радиационное амидирование

Алифатические и ароматические амины при воздействии γ -излучения вступают в реакции, не затрагивающие C—N-связи. В результате отрыва атома водорода в α -положении образуются радикалы, при димеризации которых получаются диамины^{30—33}.

В случае моно-, ди- и триалкиламинов, когда все алкильные группы при одном и том же атоме азота идентичны, протекают следующие реакции:



Если при воздействии излучения на амины возникают радикалы различного состава и строения, то набор диаминов — продуктов димеризации — становится более сложным (табл. 2). Низкий G в случае *трет*-бутиламина обусловлен отсутствием атома H, связанного с углеродом, находящимся в α -положении к атому азота, при радиолизе образуются радикалы $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$.

ТАБЛИЦА 2

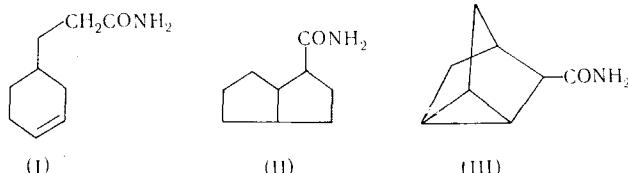
Радиационный синтез диаминов по $^{31, 32}$ γ -облучение в отсутствие воздуха, дозы $\sim 10^{21}$ эВ/мл

Исходный амин	Синтезированный диамин	Радикационно-химический выход, %
Дизтиламин	Мезо-* и Рацемич-* N'N'-диэтилбутан-2,3-диамин	0,77
Триэтиламин	мезо-* и DL-2,3-бис-диэтиламинообутан	2,9
Триметиламин	N'N'N"Н"-Тетраметилэтилендиамин	2,5
N-Метилдиэтиламин	Мезо-N'N'-диэтил-N'N'-диметилбутан-2,3-диамин* N'N'N"Н"-тетраэтилэтилендиамин	0,5
1-Метилпиперидин	1-диэтиламино-2-этилметиламинопропан*	0,37
	1,2-Дипиперидиноэтан	0,75
Бензиламин	Мезо-1',1'-диметил-2,2'-дипиперидил*	0,39
	1-Метил-2-(пиперидинометил)-пиперидин*	0,39
	Мезо-стильбендиамин	2,76
	N-бензилиденбензиламин	0,11
Trer-бутиламин	NN'-Ди-trer-бутилфориламидин*	0,026
	2-Амино-2-метил-1-trer-бутиламинопропан*	0,025
	2,5-Диметилгексан-2,5-диамин	0,008

* Синтезирован впервые,

Попытки радиационного синтеза четвертичных аммониевых солей, содержащих фенильную группу из арилгалогенида, были безуспешными³⁴. Триалкиламины реагируют с арилгалогенидами с образованием триалкил- или диалкиламмониевых солей ($G < 7$), но такая реакция не представляет интереса с точки зрения препаративного синтеза.

Амидирование олефинов формамидом при действии γ -излучения или в результате фотохимической реакции, инициированной ацетоном, приводит к синтезу продуктов 1:1 присоединения. Высокий химический выход делает оба эти метода пригодными для синтетических целей³⁵. В отличие от присоединения к олефинам фотохимическое присоединение формамида к диенам с образованием 1:1 продукта протекает с низким выходом³⁶. При действии γ -излучения присоединение к диенам протекает с заметным выходом (см. табл. 3) и может найти применение для целей синтеза.



Карбамильные радикалы CONH_2 возникают в результате прямого действия излучения на формамид, в то время как диен, концентрация ко-

ТАБЛИЦА 3

Выход и радиационно-химический выход продуктов амидирования диенов³⁷

Исходный диен	Продукт присоединения	Выход, %	G
4-Винилциклогексен	I	35	3
1,5-Циклооктадиен	II	50	3,5
Норборнадиен	III	75	5

торого в реакционной смеси невелика, мало затрагивается процессами радиолиза.

V. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К настоящему времени в области радиационного синтеза соединений со связями С—Р определились несколько направлений. Обширную группу процессов составляют радиационно-химические реакции алифатических или циклических углеводородов с треххлористым фосфором или его алкил (циклоалкил) замещенным, приводящие к синтезу соединений типа $RPCl_2$ и $RR'PCl$. Другой группой процессов является присоединение PCl_3 к ненасыщенным углеводородам. Применение γ -излучения открывает интересные препартивные возможности введения арильных групп R в четвертичные фосфониевые соли $[RP(R')_3]Hal$ и эфиры фосфониевых кислот $RP(O)(OR')_2$.

1. Синтез алкил(циклоалкил)-замещенных треххлористого фосфора

Исследованы реакции PCl_3 с рядом алифатических и циклических углеводородов^{38, 39}. В этом случае основным продуктом синтеза являются алкил- или циклоалкилфосфордихлориды — продукты замещения атома хлора на углеводородный радикал. Если в качестве исходного соединения фосфора используются уже эти алкил(циклоалкил) замещенные, то образуются дизамещенные³⁸ и различные соединения более сложного состава (табл. 4). Синтез проводят в несложной стеклянной аппаратуре в инертном газе при атмосферном давлении и комнатной температуре, выделяющийся хлористый водород пропускают через поглотитель. В качестве побочного продукта получается оранжевый мелкодисперс-

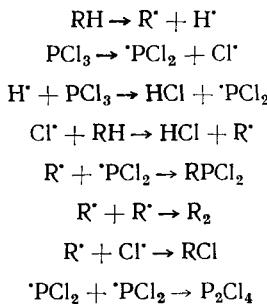
ТАБЛИЦА 4

Исходный углеводород	Исходное соединение фосфора	Молярное соотношение	Поглощенная доза, эВ/мл	Синтезированное соединение	Выход фосфорорганических соединений, синтезированных при действии γ -излучения ³⁹			
					Т. кип. (р., мм)	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	Выход, моль/л
Циклопентан	PCl_3	1,0:1,2	$3,4 \cdot 10^{20}$	Циклопентидихлорфосфин*	—	—	—	0,5
Циклогексан	PCl_3	1,0:1,2	$5,0 \cdot 10^{20}$	Циклогексидихлорфосфин	—	—	—	0,05
Циклогексан	$C_6H_{11}PCl_2$	1,3:1,0	$5,0 \cdot 10^{20}$	Диниклогексидихлорфосфин*	—	—	—	0,2
—	PCl_3 и цикло-	—	—	Диниклогексидихлорфосфин	130—135 (0,5)	1,4582	1,5865	0,2
<i>n</i> -Гексан	$C_6H_{11}PCl_2$	1,0:1,3	$5,0 \cdot 10^{20}$	Циклогексенилтетрахлорфосфин*	—	—	—	0,5
<i>n</i> -Гексан	PCl_3	1,0:1,2	$4,0 \cdot 10^{20}$	Изо-гексидихлорфосфин	141—120 (0,5)	1,3205	1,5402	0,2
<i>n</i> -Гептан	PCl_3	1,0:1,0	$5,6 \cdot 10^{21}$	Гексенилтетрахлорфосфин*	—	—	—	0,2
<i>n</i> -Гептан	PCl_3	1,0:1,2	$5,0 \cdot 10^{21}$	Дигексидихлорфосфин*	105—113 (0,2)	0,959	1,4862	0,6
<i>n</i> -Октан	PCl_3	1,0:1,2	$4,0 \cdot 10^{20}$	Изо-гептадихлорфосфины*	—	—	—	0,6

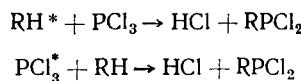
Соединение синтезировано впервые.

ный осадок, количество которого пропорционально поглощенной дозе. Этот осадок — продукт разложения тетрахлордифосфина P_2Cl_4 — представляет собою полимерное вещество переменного состава $R(H_2)ClP_n$, где $n=20-30$.

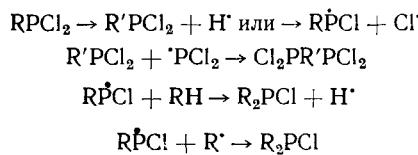
Предложена схема реакций с участием свободных радикалов и возбужденных молекул исходных компонентов:



а также



Реакционные смеси состоят в основном из $RPCl_2$, R_2PCl и $R'(PCl_2)_2$, соотношение которых зависит от поглощенной дозы. С увеличением дозы возрастает доля R_2PCl и $R'(PCl_2)_2$ в реакционной смеси. Это говорит о том, что последние в значительной степени являются продуктами превращения алкилдихлорфосфинов:



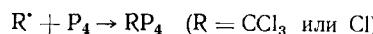
Радиационный синтез высших дихлорфосфинов, различных диалкилхлорфосфинов и других соединений на их основе представляет значительный препаративный интерес, поскольку химические методы получения через ртуть-, кадмий-, магнийорганические соединения или при окислительном хлорфосфонировании с применением кислородного дутья относительно сложны, а выход продуктов низкий.

В вышеописанных радиационных реакциях синтеза в качестве основного исходного соединения, содержащего фосфор, применяли фосфортихлорид PCl_3 . Другим возможным вариантом осуществления реакций синтеза является использование в качестве компонентов реакции свободного (элементарного) белого фосфора и алкилхлоридов. При γ -облучении растворов белого фосфора в четыреххлористом углероде образуется ряд продуктов⁴⁰, выход которых существенно зависит от температуры (см. табл. 5).

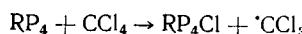
ТАБЛИЦА 5

емпера тура, °C	Радиационно-химический выход, G						Расход	
	P красн.	PCl ₃	CCl ₄ PCl ₂	C ₂ Cl ₆	Полимер (CCl ₂) _n			
25	22	1,4	4,5	3,1	1	40	28	
130	<0,5	9,5	41	3,1	12	100	51	

С точки зрения получения соединений с С—Р-связью наибольший интерес представляет синтез трихлорметилфосфордихлорида. Образование красного фосфора и низкомолекулярных продуктов являются конкурирующими процессами, по-разному зависящими от температуры. Если при комнатной температуре преимущественно образуется красный фосфор, то при температурах, превышающих 100°, получаются почти исключительно PCl_3 и CCl_3PCl_2 . Механизм происходящих реакций обусловлен присоединением свободных радикалов R^* , возникающих при радиолизе CCl_4 , к растворенному фосфору P_4 :



Дальнейшие реакции этого продукта присоединения приводят либо к образованию полимера красного фосфора ⁴¹, либо к синтезу низкомолекулярных продуктов

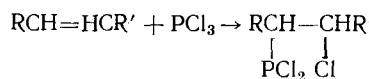


Энергия активации этой реакции роста цепи 8,2 ккал/моль.

Интересные препартивные возможности открывает обработка активированного действием излучения красного фосфора, содержащего концевые CCl_3 -группы, хлором, бромом или другими реагентами, разрушающими Р—Р-связи ⁴⁰. При растворении такого активированного фосфора в броме синтезирован трихлорметилфосфордибромид $\text{CCl}_3\text{PBBr}_2$, ранее не описанный в литературе.

2. Синтез продуктов присоединения треххлористого фосфора к ненасыщенным углеводородам

При облучении смесей жидких олефинов с треххлористым фосфором идет радикально-цепное присоединение:



Из не склонных к полимеризации по свободно-радикальному механизму (циклоолефины, *n*-олефины) образуются в основном 1:1 продукт присоединения (табл. 6), α -хлоралкилфосфордихлориды; с олефинами другого типа образуются продукты теломеризации ^{42, 43}.

Для выяснения оптимальных условий радиационно-химического синтеза 1:1 продукта присоединения было исследовано накопление хлорциклогексилдихлорфосфина (ХЦГДХФ) в зависимости от трех основных параметров — температуры в интервале 33—140°, мощности дозы в интервале от 1,5 до 55 рад/сек и соотношения исходных компонентов в реакционной смеси ⁴⁴.

Линейная зависимость выхода ХЦГДХФ от поглощенной дозы наблюдается только при небольших степенях превращения. При больших поглощенных дозах, и, следовательно, больших глубинах превращения накапливается продукт реакции — ХЦГДХФ, и соотношение компонентов начинает заметно отличаться от оптимального. Из температурной зависимости радиационно-химического выхода определена эффективная энергия активации 5,9 ккал/моль. Скорость накопления ХЦГДХФ пропорциональна квадратному корню из мощности дозы, порядок реакции

ТАБЛИЦА 6

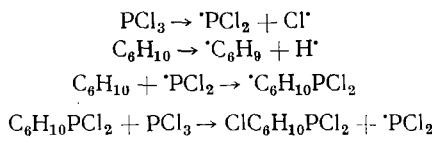
Выход и радиационно-химический выход продуктов присоединения треххлористого фосфора к ненасыщенным углеводородам. Облучение γ -лучами ^{60}Co при комнатной температуре

Исходный углеводород	Соотношение углеводород : PCl_3 об. %	Поглощенная доза, эв./мл	Синтезированное вещество	Выход, моль/л	G^* молекул 100 эв	Ссылки на литературу
Циклопентен	1:2**	$7 \cdot 10^{18}$	(цикло- $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}$) PCl_2	0,6	173	44
	1:1					43
Циклогексен	1:2**	$8,2 \cdot 10^{18}$	(цикло- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}$) PCl_2	0,6	240	44
	1:1					43
Циклогептен	1:2**	$1,2 \cdot 10^{22}$	цикло- $\text{C}_6\text{H}_9\text{PCl}_2$	0,8	44	44
		$1,0 \cdot 10^{22}$	(цикло- $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClPCl}_2$) $\text{PCl}(\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_9)$	0,07		44
<i>n</i> -Гептен-1	1:1		(цикло- $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}$) PCl_2		103	43
<i>n</i> -Гептен-2			$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHClCH}_2\text{PCl}_2$			45
<i>n</i> -Гептен-3			$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHClCH}_2\text{PCl}_2$		45	45
<i>n</i> -Пентен-1	1:1		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHClCH}_2\text{PCl}_2$			45
<i>n</i> -Гексен-1	1:1		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHClCH}_2\text{PCl}_2$		278	43
<i>n</i> -Децен-1	1:1		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHClCH}_2\text{PCl}_2$			43
<i>n</i> -Октен-2	1:1		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHClCH}_2\text{PCl}_2$		192	43
Изобутен	1:1		$\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{PCl}_2$			43
2-Этилбутен	1:1		$(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{PCl}_2$		89	43
2-Метилбутен-1	1:1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CClCH}_2\text{PCl}_2$			43
2-Метилбутен-2	1:1		$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CClCH}_2\text{PCl}_2$		252	43
			$(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$			43
					430	43
					270	43
					195	43
					245	43
					350	43

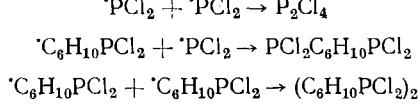
* Мощность дозы $7 \cdot 10^{-3}$ р/час.

** Соотношение в молях.

по каждому из компонентов равен единице. Радикально-цепное присоединение PCl_3 к циклогексену описывается следующей схемой реакции:



Обрыв цепей осуществляется по реакциям:



При больших поглощенных дозах наблюдается образование алкенилдихлорфосфина и алкилдихлорфосфина, что, по-видимому, связано с протеканием реакций диспропорционирования и дегидрохлорирования.

Весьма близкие кинетические закономерности получены при исследовании радиационно-химического присоединения PCl_3 к линейнымmonoолефинам в жидкой и газовой фазах⁴⁵. Образование двух изомеров основного продукта и увеличение реакционной способности олефинов при перемещении двойной связи от концевого углеродного атома к внутреннему объяснено с помощью образования на стадии инициирования реакции мостикового дихлорфосфинального радикала.

Радиационно-химические выходы хлоралкилдихлорфосфинов, достигающие 10^4 молекул/100 эв, позволяют считать γ -инициирование реакции треххлористого фосфора с ненасыщенными соединениями перспективными для осуществления в укрупненных масштабах^{46, 47}.

3. Синтез фосфониевых солей из арилгалогенидов

В то время как синтез фосфониевых и других четвертичных ониевых солей из алкилгалогенидов легко протекает при нагревании, синтез ониевых солей из арилгалогенидов достаточно осложнен. Действие γ -излучения на соответствующие смеси, содержащие галоидзамещенные ароматических углеводородов, оказалось весьма эффективным методом синтеза ряда четвертичных фосфониевых солей (табл. 7). Радиационно-химический выход арсониевых солей значительно ниже, а стибониевая соль образуется с ничтожным G .

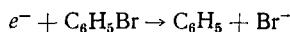
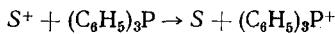
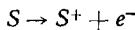
ТАБЛИЦА 7

Свойства и выход четвертичных ониевых солей, синтезированных при действии γ -излучения ^{60}Co (мощность дозы $6 \cdot 10^3$ — $8 \cdot 10^5 \text{ p/час}$)^{48,49}

Исходные вещества	Мол. %	Фосфониевая соль	G	Относит. вх.жд. фосфина (арсина)		Т. пл., °C, свойства вещества
				%	$\cdot 10^{-7} \text{ p}$	
Хлорбензол	76	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \text{Cl}$	1,4	15	25	274—278
Трифенилфосфин	24					белые кристаллы
Бромбензол	73,5	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}]$	3,4	43	25	286—294
Трифенилфосфин	26,5					белые кристаллы
Иодбензол	91,7	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PI}]$	6,5	78	5,6	335—343
Трифенилфосфин	8,3					прозрачные иглы
Фторбензол	90	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PF}]$	0,2	2,1	5,6	277—282
Трифенилфосфин	10					белые иглы
1,3-Дихлорбензол	90	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{Cl}] \text{Cl}$	2,0	80	10	207—208
Трифенилфосфин	10					белые кристаллы
1,4-Дихлорбензол	71,5	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{Cl}] \text{Cl}$	3,9	90	20	157—158
Трифенилфосфин	28,5					белые кристаллы
1,4-Дибромбензол	79,7	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{Br}] \text{Br}$	5,1	25	2	134—150
Трифенилфосфин	20,3					белые кристаллы
1-Хлор-4-иодбензол	74,8	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{Cl}] \text{I}$	4,4	55	3,5	219—222
Трифенилфосфин	25,2					желтые кристаллы
<i>p</i> -Хлортолуол	92	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_7] \text{Cl}$	2,0	21	6	215—223
Трифенилфосфин	8					белые кристаллы
<i>o</i> -Хлортолуол	85	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_7] \text{Cl}$	1,4	3	1,6	260—262
Трифенилфосфин	15					белые кристаллы
<i>o</i> -Бромтолуол	85	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_7] \text{Br}$	2,4	7	1,6	228—237
Трифенилфосфин	15					белые кристаллы
<i>p</i> -Бромтолуол	64	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_7\text{H}_7] \text{Br}$	2,1	41	4	228—237
Трифенилфосфин	36					белые кристаллы
1-Хлорнафталин	82	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_{10}\text{H}_7] \text{Cl}$	0,3	4	14	288—291
Трифенилфосфин	18					белые кристаллы
1-Бромнафталин	82	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_{10}\text{H}_7] \text{Br}$	1,0	23	14	243—248
Трифенилфосфин	18					белые кристаллы
2-Бромтиофен	80	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_4\text{H}_3\text{S}] \text{Br}$	6,2	13	1,2	250—253
Трифенилфосфин	2					желтые кристаллы
Бромбензол	78	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3] \text{Br}$	5,8	13	2,3	162—164
Трибутилфосфин	22					белые кристаллы
Иодбензол	78	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3] \text{I}$	2,1	13	4	151—152
Трибутилфосфин	22					белые блестящие кристаллы
Хлорбензол	92	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{Cl}$	0,06	2,5	19	256—260
Трифениларсцин	8					белые кристаллы
Бромбензол	92	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{Br}$	0,25	5,5	7,5	272—281
Трифениларсцин	8					длинные бесцветные иглы
Иодбензол	88	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}] \text{I}$	0,08			228—230
Трифениларсцин	12					темно-красные кристаллы
Бромбензол	90	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}] \text{Br}$	~0,005	—	25	212—218
Трифенилстибин	10					

Особенностями радиационно-химического синтеза являются: 1) сильная зависимость величины G ониевой соли от молярной доли арилгалогенида в смеси; максимум смещен в область больших содержаний арилгалогенида; 2) существенное увеличение процента вхождения трифенилфосфина при добавлении в реакционную смесь растворителей различной природы; кривые зависимости процента вхождения от количества добавленного растворителя имеют тенденцию к насыщению.

Для разбавленных растворов предложен механизм с участием положительных ионов и электронов из растворителя (S):



4. Синтез фенилфосфонатов

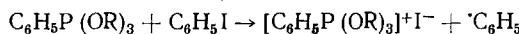
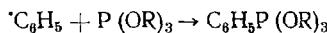
Триалкиловые эфиры фосфористой кислоты реагируют с алкилгалогенидами с образованием диалкиловых эфиров алканфосфониевой кислоты (перегруппировка Арбузова):



Осуществить аналогичную термическую реакцию с арилгалогенидами не удается. Применение γ -излучения позволяет осуществить промышленный синтез ряда фенилфосфонатов (табл. 8).

Из приведенных в табл. 8 данных видно, что величины радиационно-химического выхода фенилфосфитов имеют наибольшее значение при использовании иодбензола в качестве одного из компонентов реакции. Дополнительными особенностями реакции в этом случае являются: убыль G пропорционально корню квадратному из мощности дозы и отрицательный температурный коэффициент реакции.

Предположено, что в данном случае процесс протекает по цепному механизму:



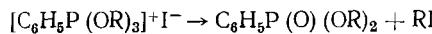
Образовавшаяся в результате присоединения атома иода к свободному радикалу четырехвалентного фосфора квазифосфониевая соль рас-

ТАБЛИЦА 8

Выходы фенилфосфонатов, синтезируемых при действии γ -излучения
 ^{60}Co (м. д. $2,6 \cdot 10^5$ р/час) 50

Исходные вещества	Мол. %	Сбразующийся фосфонат	G	Доза $10^{-7} p$	Т. кип., °C
$(CH_3O)_3P + C_6H_5F$	50:50		0,25	9,5	
$(CH_3O)_3P + C_6H_5Cl$	50:50		2,6	5,8	
$(CH_3O)_3P + C_6H_5Br$	50:50		4,9	5,4	247
$(CH_3O)_3P + C_6H_5I$	50:50		250	0,1	
$(C_2H_5O)_3P + C_6H_5Br$	50:50		4,0	8,0	
$(C_2H_5O)_3P + C_6H_5I$	50:50		28	0,6	267
$(i-C_3H_7O)_3P + C_6H_5I$	50:50	$C_6H_5P(O)(O-i-C_3H_7)_2$	11	0,7	—
$(CH_3O)_3P + p-ClC_6H_4I$	70:30	$(CH_3O)_2P(O)C_6H_4Cl$	68	0,6	264—268
$(CH_3O)_3P + p-BrC_6H_4CH_3$	70:30	$(CH_2O)_2P(O)C_6H_4$	2,5	1	262—265
$(CH_3O)_3P + m-C_6H_4Cl_2$	70:30	$(CH_3O)_2P(O)C_6H_4Cl$	1,9	1,5	265—268
$(CH_3O)_3P + 2\text{-бромтиофен}$	50:50	$(CH_3O)_2P(O)C_4H_3S$	9,7	1	248—255

падается с образованием целевого продукта:



Квадратичный обрыв может осуществляться по реакциям фенильных радикалов друг с другом или с промежуточными фосфорсодержащими радикалами. Скорость процессов, по-видимому, определяет реакция обрывования квазифосфониевой соли, зависящая от прочности связи C—H в арилгалогениде, сродства галоида к электрону и сольватации возникающих ионов.

VI. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Радиационно-химический синтез оловоорганических соединений типа R_2SnBr_2 и R_3SnBr основан на реакции бромистого галогена RBr с металлическим оловом под действием γ -излучения. Наиболее обстоятельно исследован процесс синтеза дибутилоловодибромида (ДБОДБ)⁵¹⁻⁵⁶.

Синтез ДБОДБ проводили на стендовой установке, описанной в работе⁵⁶. В экспериментах использовали *n*-бутилбромид с чистотой 99% и оловянный порошок, содержащий не менее 99,5% олова. Опыты проводили преимущественно при 85—90°, в атмосфере давления и интенсивном перемешивании. Средняя мощность поглощенной дозы ~ 100 рад/сек.

Для взаимодействия *n*-бутилбромида с оловом при действии γ -излучения характерна довольно четко выраженная направленность. В реакции преимущественно образуется ДБОДБ, а также некоторое количество трибутилоловобромида и бромистого олова.

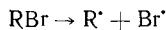
Одной из особенностей радиационно-химического процесса синтеза ДБОДБ является индукционный период. Использование различных приемов позволило найти оптимальные условия протекания реакции, при которых индукционный период практически не обнаруживался. Весьма эффективным оказалось введение в реакционную смесь различных активирующих реакцию соединений, например, *n*-бутилового спирта или воды⁵⁷.

Исследование параметров реакции, проводимой практически без индукционного периода, позволила обнаружить ее основные макрокинетические закономерности⁵⁸. Очень важным фактором радиационно-химического процесса оказалась температура. Из кинетических кривых накопления ДБОДБ в интервале температур 20—95° была определена эффективная энергия активации, составляющая 12 ккал/моль. Скорость образования ДБОДБ пропорциональна корню квадратному из мощности дозы в интервале 175—2,5 рад/сек.

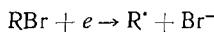
Реакция образования ДБОДБ протекает, по-видимому, по цепному механизму. В пользу этого предположения говорят: 1) величина радиационно-химического выхода, достигающая 10^3 — 10^4 молекул/100 эв при высокой степени конверсии; 2) характерное поведение реакционной системы при введении активирующих добавок; 3) зависимость скорости реакции от квадратного корня из мощности дозы. При прекращении действия излучения реакция сразу же останавливается, но она возобновляется с прежней скоростью после введения источника излучения. Дополнительным доводом в пользу цепного механизма являются наблюдения о влиянии ингибирующих добавок на скорость образования ДБОДБ. Специальными экспериментами было показано, что присутствие кислорода в реакционной системе или введение в нее таких акцептирующих добавок, как бензохинон, гидрохинон или *m*-динитробензол, вызывает заметное торможение реакции. Автором обзора предложена следующая вероятная схема цепного процесса, основной особенностью

которой является протекание всех стадий развития цепи на поверхности олова.

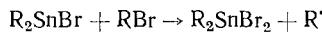
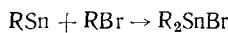
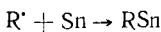
Инициирование:



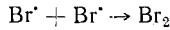
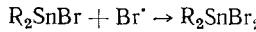
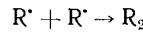
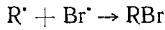
и (или)



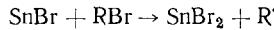
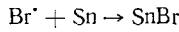
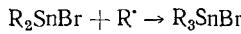
Развитие цепи:



Обрыв цепи:



Образование трибутилоловомонобромида и $SnBr_2$, возможно, происходит по реакциям:



Исследование радиационного синтеза гомологов ДБОДБ (от C_3 до C_9) показало, что макрокинетические закономерности всех реакций весьма близки друг к другу, диалкилоловодибромиды образуются с достаточно высокими радиационно-химическим (500—1000 молекул/100 эВ) и химическим (80—85 %) выходами⁵⁹. Получение ряда диалкилоловодибромидов в значительных количествах позволило определить их константы, ранее не описанные в литературе (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Свойства диалкилоловодигалогенидов, синтезированных радиационно-химическим методом⁵⁹

Диалкилоловодибромид	n_D^{20}	d^{20}	Т. пл., °С
$(C_3H_7)_2SnBr_2$	1,5480	1,87	43
$(C_9H_{19})_2SnBr_2$	1,5270	1,537	8,3
$(C_7H_{15})_2SnBr_2$	1,5230	1,4720	20,5
$(C_8H_{17})_2SnBr_2$	1,5180	1,4157	20,2
$(C_9H_{19})_2SnBr_2$	1,5147	1,383	20,1

Радиационно-химический метод синтеза диалкилоловодибромидов обладает рядом ценных особенностей: это одностадийный направленный процесс, целевой продукт образуется с высоким выходом, процесс пожаро- и взрывобезопасный и легко регулируется.

VII. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Радиационное окисление углеводородов при умеренных температурах не представляет интереса с точки зрения направленного синтеза продуктов окисления из-за отсутствия селективности и невысоких величин радиационно-химического выхода продуктов.

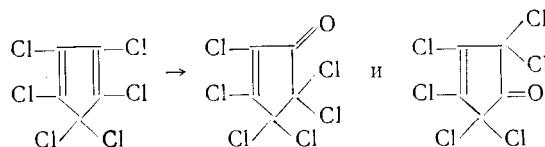
Определенное значение имеет окисление галоидолефинов, в частности хлорэтиленов, для синтеза ценных органических веществ, применяемых в качестве полупродуктов для различных синтезов. Лабораторными исследованиями было установлено, что жидкий тетрахлорэтилен в интервале температур 20—120° окисляется газообразным кислородом при γ -облучении до окиси тетрахлорэтилена и хлорангидрида трихлоруксусной кислоты⁶⁰. Были определены оптимальные условия проведения процесса на стендовой установке⁶¹. Окисление проводили в цилиндрическом радиационно-химическом аппарате с линейным источником излучения, расположенным в центре реакционного объема по оси, средняя мощность дозы по аппарату ~ 100 рад/сек. Скорость продувания газообразного кислорода при атмосферном давлении составляет 1—2 л/мин на 1 л взятого для окисления тетрахлорэтилена при интенсивном перемешивании реагирующих компонентов. Процесс ведут при температуре 120° и выше, периодически, продолжительность одной операции 5—10 часов. Трихлоруксусная кислота, полученная радиационно-химическим методом, в 4—5 раз дешевле кислоты, обычно получаемой окислением хлораля смесью азотной и серной кислот⁶².

Жидкий трихлорэтилен окисляется газообразным кислородом при γ -облучении до окиси трихлорэтилена и хлорангидрида дихлоруксусной кислоты. Окись трихлорэтилена была получена впервые; из 146 г трихлорэтилена при пропускании кислорода в течение 150 мин. с расходом 0,3 л/мин и нагревании до 72° и γ -облучении (мощность дозы 0,4 рад/сек) была получена смесь, содержащая 60% окиси трихлорэтилена⁶³. Оптимальными параметрами синтеза хлорангидрида в условиях вышеупомянутой стендовой установки при средней мощности дозы по аппарату ~ 25 рад/сек являются: окисление при 50—60° и атмосферном давлении кислорода, скорость продувания которого 1—2 л/мин на 1 л трихлорэтилена. Процесс проводят периодически, продолжительность окисления ~ 10 часов.

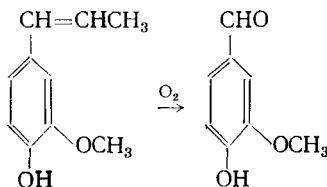
Радиационно-химический способ получения продуктов окисления трихлорэтилена имеет значительные преимущества. Так, при получении метилового эфира дихлоруксусной кислоты из хлорангидрида себестоимость его примерно в 3 раза меньше, чем по обычному химическому методу синтеза эфира через хлораль⁶⁴.

Радиационное окисление хлорэтиленов и тетрафторэтилена⁶⁵, приводящее к синтезу карбонилфторида COF_2 , тетрафторэтиленоксида $(\text{CF}_2)_2\text{O}$ и жидкой полиперекиси $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-)_n$, является типичным цепным процессом, протекающим со значительным радиационно-химическим выходом.

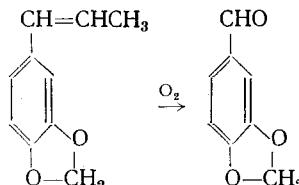
Радиационно-химическое окисление гексахлорцикlopентадиена приводит к синтезу гексахлорцикlopентенона⁶⁶:



Весьма направлению протекает радиационное окисление по двойной связи, находящейся в α -положении к громатическому ядру^{67—70}. Так, из изоэвгенола при радиационном окислении синтезирован ванилин:



из изосафрола получен гелиотропин

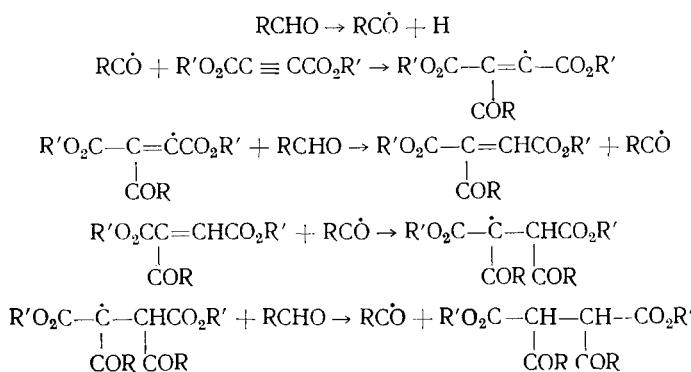


Присоединение альдегидов к ацетилендикарбоновым эфирам ранее не было описано⁷¹. При γ -облучении эвакуированных ампул (мощность дозы $4 \cdot 10^5$ — $4,5 \cdot 10^5$ фэр/час) и 22° , масляный, изомасляный и уксусный альдегид присоединяются к диметил- или диэтилацетилендикарбоксилатам с образованием диацилсукцинатов (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

Исходные компоненты	Поглощенная доза · 10^5 фэр	Продукт присоединения	Выход, %	G , молекул 100 эв
Масляный альдегид ($0,264 M$)	10,4	Диметил-2,3-дибутирилсукцинат	23	54
Диметилацетилендикарбоксилат ($0,06 M$)				
Ацетальдегид ($0,30 M$)	18,8	Диметил-2,3-диацетилсукцинат	31	54
Диметилацетилендикарбоксилат ($0,072 M$)				
Ацетальдегид ($0,304 M$)	18,8	Диэтил-2,3-диацетилсукцинат	2	46
Диэтилацетилендикарбоксилат ($0,072 M$)				
Изомасляный альдегид ($0,225 M$)	17,4	Диэтил-2,3-дизобутирилсукцинат		
Диэтилацетилендикарбоксилат ($0,051 M$)				

Присоединение протекает по свободнорадикальному механизму:



VIII. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ КРЕМНИИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Присоединение силанов к этилену при действии излучения приводит к образованию продуктов теломеризации⁷².

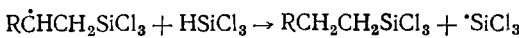
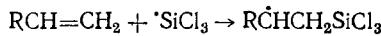
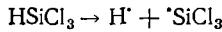
В газовой фазе метилсилан и диметилсилан образуют теломеры, содержащие 1 или 2 молекулы таксогена. При соотношении силан : этилен, равном 3:1, и 50° радиационно-химический выход $G(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3) = 38$ и $G(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3) = 15$. При температурах, приближающихся к 250°, величина $G(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3)$ достигает нескольких сотен. Механизм цепной реакции теломеризации, по-видимому, ионного типа.

При действии γ -излучения трифенилсилан присоединяется к двойной связи октена-1 и циклогексена⁷³. Облучение в течение 63 часов смеси 0,15 M трифенилсилана и 0,05 M октена в запаянной ампуле в атмосфере азота при 65° и мощности дозы 810 000 фэр/час приводит к синтезу трифенил-1-октилсилана (700 мг) и гексафенилдисилоксана (210 мг). Из смеси трифенилсилана с циклогексеном образуется трифенилциклогексилсилан и гексафенилдисилоксан.

Присоединение хлорсиланов к олефинам легко осуществляется при воздействии УФ-излучения⁷⁴. При действии ионизирующего излучения на смеси различных производных этилена с трихлорсиланом, дихлорсиланом, метилдихлорсиланом или этилдихлорсиланом синтезировано значительное число соединений, некоторые из которых получены впервые^{75, 76}. Реакция теломеризации протекает при температуре, не превышающей 120°.

Препартивные возможности метода, позволяющего синтезировать соединения $\text{R}'\text{SiCl}_2$ и $\text{R}'\text{R}'\text{SiCl}_3$ из фторолефинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-m}\text{F}_m$, иллюстрирует табл. 11, в которой приведены некоторые впервые синтезированные соединения.

Инициирование цепной реакции осуществляется радикалами SiCl_3 , образующимися из трихлорсилана при действии излучения



Аналогично протекает реакция с другими замещенными хлорсиланами.

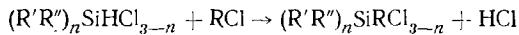
Радиационным путем могут быть прохлорированы группы CH_3 и C_6H_5 в фенилметилдихлорсилане и диметилхлорсилане⁷⁷.

ТАБЛИЦА 11

Радиационно-синтезированные фторсодержащие хлорсиланы⁷⁵

Исходные компоненты	Продукт синтеза	d^{20}	n_D^{20}	Т. кип., °C/м.м. рт. ст	Процент использова- ния исход- ных ком- понентов	G моле- кул 100 эз
$\text{C}_3\text{F}_6 + \text{HSiCl}_3$	$(\text{C}_3\text{HF}_6)\text{SiCl}_3$	1,6170	1,3610	84/756,5	95	190
$\text{C}_3\text{F}_6 + \text{H}_2\text{SiCl}_2$	$(\text{C}_3\text{HF}_6)_2\text{SiCl}_2$	1,7202	1,3413	160	80	100
$\text{C}_3\text{F}_6 + \text{CH}_3\text{HSiCl}_2$	$(\text{C}_3\text{HF}_6)\text{CH}_3\text{SiCl}_2$	1,4610	1,3338	94/749	85	225
$\text{C}_3\text{F}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{HSiCl}_2$	$(\text{C}_3\text{HF}_6)\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$	1,4342	1,3710	110—112/752	95	180
$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{HSiCl}_3$	$(\text{C}_2\text{HF}_4)\text{ClSiCl}_2$	1,5138	1,3645	--	11	1,6

Другой метод синтеза ряда органохлорсиланов является реакцией конденсации гидрид(органогидрид)хлорсиланов $(R'R'')_nSiHCl_{3-n}$, в молекуле которых непременно имеется подвижный атом водорода, с галогенированными алкильными и арильными соединениями⁷⁹⁻⁸²:

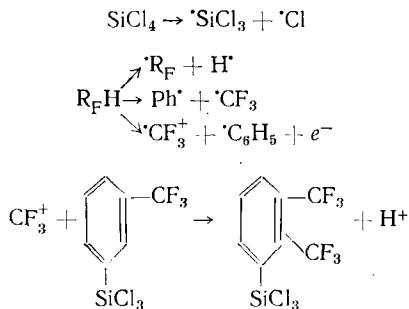


В результате реакции в молекулу гидрид(органогидрид)хлорсилана вводят новый радикал R. Таким образом со значительными величинами радиационно-химического выхода синтезирован обширный ряд хлорсиланов с разнообразными заместителями (табл. 12). Регенция конденсации протекает при температуре не выше 360°. Установлено, что радиационно-химический синтез перфторорганохлорсиланов протекает при более низких температурах, чем синтез нефтотирированных органохлорсиланов⁸².

ТАВЛИЦА 12
Радиационно-химический синтез замещенных хлорсиланов⁸¹

Хлорсилан	Галоидарил	Соотношение компонентов	Температура, °C	Продукт синтеза	G
HSiCl ₃	C ₆ H ₅ Cl	1:1	175	C ₆ H ₅ SiCl ₃	300
HSiCl ₃	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	1:3	170	p-C ₆ H ₄ (SiCl ₃)Cl	100
HSiCl ₃	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	2:1	300	p-C ₆ H ₄ (SiCl ₃) ₂	100
HSiCl ₃	o-C ₆ F ₄ Cl ₂	4:1	250	o-C ₆ F ₄ (SiCl ₃) ₂	60
HSiCl ₃	1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃	1,2:1	175	C ₆ H ₃ Cl ₂ (SiCl ₃)	70
CH ₃ SiHCl ₂	C ₆ H ₅ Cl	1:2	300	CH ₃ (C ₆ H ₅)SiCl ₂	300
C ₆ H ₅ SiHCl ₂	C ₆ H ₅ Cl	1:1	300	(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	150
(CH ₃) ₂ SiHCl	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	4:1	300	p-C ₆ H ₄ [Si(CH ₃) ₂ Cl]Cl	80
(CH ₃) ₂ SiHCl	m-C ₆ H ₄ Cl ₂	4:1	300	m-C ₆ H ₄ [Si(CH ₃) ₂ Cl] ₂	87
CH ₃ (C ₆ H ₅)SiHCl	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	2:1	300	p-C ₆ H ₄ [SiCH ₃ (C ₆ H ₅)Cl] ₂	80
(C ₆ H ₅) ₂ SiHCl	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	2:1	300	p-C ₆ H ₄ [(C ₆ H ₅) ₂ SiCl] ₂	15

Интересный пример радиационного синтеза фторарильного замещенного хлорсилана представляет получение 2,3-бис-(трифторометил)-фенилтрихлорсилана, до этого не описанного⁸³. В результате облучения эвакуированных ампул со смесью, состоящей из равных объемов бензо-трифторида и тетрахлорсилана, при средней мощности дозы 87 rad/сек синтезируется целевой продукт с $G \sim 3$. Совокупность процессов, приводящих к синтезу, возможно, включает следующие радикальные и ионные реакции:



Хотя приведенный в обзоре материал еще носит, несомненно, фрагментарный характер, вряд ли можно сомневаться в том, что препара-

тивный радиационный синтез многих органических соединений является наиболее простым и целесообразным.

Наряду с вышеизложенными препартивными радиационными синтезами известны происходящие при воздействии излучения реакции карбонилирования, карбоксилирования, гидроксилирования, нитрования, нитрозирования, синтеза гликолей, присоединения к олефинам ряда телогенов, например спиртов, альдегидов, меркаптанов и др. (см. обзоры⁸⁴⁻⁸⁶). Не исключено, что в некоторых случаях отдельные из перечисленных реакций могут найти препартивное применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Изд. АН СССР, М., 1963.
2. Дж. Спинкс, Р. Вудс, Введение в радиационную химию, Атомиздат, М., 1967.
3. А. Своллоу, Радиационная химия органических соединений, ИЛ, М., 1963.
4. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, «Химия», М., 1968.
5. Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. Ed. by T. Gäumann and J. Hoigné. N. Y., Academic Press, 1968.
6. Tables of Constants and Numerical Data, Vol. 13, Selected Constants Radiolytic Yields, Oxford, Pergamon Press, 1963.
7. А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Н. П. Сыркус, В. А. Гольдин, А. В. Чепель, Основы радиационно-химического аппаростроения, Атомиздат, 1967, гл. V.
8. А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, В сб. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР, т. 1. Гостоптехиздат, М., 1961, стр. 227.
9. А. С. Кузьминский, Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, Л. А. Окуневич, Л. С. Суница, Н. И. Витушкин, Труды II Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, т. 4, Атомиздат, М., 1959, стр. 266.
10. А. Х. Брегер, В. А. Белянский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин. В сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 379.
11. В. И. Затуловский, Н. И. Витушкин, Д. И. Нарядчиков, В. И. Петровский. Труды I Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 315.
12. А. Х. Брегер, В. А. Белянский, С. Д. Прокудин, Атомная энергия, **1**, 131 (1956).
13. Д. А. Каушанский, Там же, **23**, 475 (1968).
14. Д. Каушанский, Г. Претчнер, Там же, **26**, 573 (1969).
15. D. D. Lebedev, I. V. Vereshchinsky, Proc. of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Akadémiai kiado, Budapest, 1967, стр. 365.
16. Д. Д. Лебедев, И. В. Верещинский, Химия высоких энергий, **3**, 267 (1969).
17. I. V. Vereshchinsky, D. D. Lebedev, V. Y. Miretsky, A. T. Podkalyuzin, Advan. Chem. Ser., **82**, 475 (1968).
18. Д. Д. Лебедев, И. В. Верещинский, ЖОРХ, **3**, 2247 (1967).
19. Р. Feng, L. Matula, J. Chem. Phys., **28**, 507 (1958).
20. Р. Feng, Proc. 4th Conf. Radioisotopes, Tokyo, Oct., 1961, стр. 445.
21. D. E. Hartger, J. S. Beale, C. T. Rimpell, B. W. Wilkinson, Industrial Uses of Large Radiation Sources, IAEA, 1963, т. 2, стр. 205.
22. J. L. McFarling, J. F. Kircher, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **18**, 345 (1967).
23. J. Zahalka, M. Hudlicky, Пат. ЧССР 116341 (1965).
24. A. Fontijn, J. W. T. Spinks, Canad. J. Chem., **35**, 1384 (1957).
25. Е. М. Нанобашвили, Г. Г. Чиракадзе, Г. А. Мосашвили, Химия высоких энергий, **2**, 403 (1968).
26. A. Henglein, Proc. Ind. Conf. Warsaw, 1959, т. 2, стр. 139.
27. A. Henglein, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **8**, 149 (1960).
28. E. Koerner, Gustorf, H.-J. Jun, Naturforsch., **20b**, 521 (1965).
29. J. Rokach, C. H. Krauch, Naturwiss., **54**, 166 (1967).
30. G. Smith, G. A. Swann, J. Chem. Soc., **1962**, 886.
31. G. Smith, G. A. Swann, Chem. Ind., **1961**, 1221.
32. G. A. Swann, P. S. Timmons, D. Wright, Proc. Sec. UN Intern. Confer. Genf. 1958, т. 29, стр. 115.
33. G. A. Swann, P. S. Timmons, J. Chem. Soc., **1959**, 9.

34. G. Caspargi, H. Drawe, *Naturforsch.*, **22b**, 574 (1967).
35. J. Rohach, C. H. Krauch, D. Elad, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3253.
36. D. Elad, *Israel J. Chem.*, **2**, 233 (1964).
37. A. Henglein, *Ind. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **8**, 156 (1960).
38. Э. И. Бабкина, И. В. Верещинский, *ЖХХ*, **37**, 513 (1967).
39. Э. И. Бабкина, И. В. Верещинский, Там же, **38**, 1772 (1968).
40. D. Rerpel, A. Henglein, *Naturforsch.*, **17b**, 703 (1962).
41. K. D. Asmus, A. Henglein, G. Meissner, D. Rerpel, Там же, **19b**, 549 (1964).
42. K. Wunder, H. Drawe, A. Henglein, Там же, **19b**, 999 (1964).
43. M. Renz, K. Wunder, H. Drawe, Там же, **22b**, 486 (1967).
44. Э. И. Бабкина, И. В. Верещинский, *Химия высоких энергий*, **3**, 430 (1969).
45. А. Г. Шостенко, П. А. Загорец, А. М. Додонов, А. А. Грейш, Там же, **4**, 4 (1970).
46. Э. И. Бабкина, И. В. Верещинский, Всес. научно-техн. конф. «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР», Секция Радиационная химия. Тезисы докладов, Атомиздат, 1968, стр. 34.
47. А. Г. Шостенко, П. А. Загорец, А. М. Додонов, Тезисы докладов (см. ⁴⁶), стр. 27.
48. H. Drawe, G. Caspargi, *Angew. Chem.*, **78**, 331 (1966).
49. G. Caspargi, H. Drawe, *Naturforsch.*, **22b**, 574 (1967).
50. G. Caspargi, H. Drawe, A. Henglein, *Radiochimica Acta*, **8**, 102 (1967).
51. Л. В. Абрамова, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, *ДАН*, **123**, 681 (1958).
52. Л. В. Абрамова, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, Труды II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 394.
53. Л. В. Абрамова, И. В. Верещинский, К. А. Кочешков, В. Ю. Мирецкий, В. В. Поздеев, Ю. С. Рябухин, Н. И. Шевердина, *Indust. Uses of Large Radiation Sources*, IAEA, Vienna, 1963, т. 1, стр. 88.
54. A. F. Fentiman, R. E. Wyant, D. A. Jeffreys, J. E. Kircher, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 302 (1965).
55. A. F. Fentiman, R. E. Wyant, J. L. McFarling, J. F. Kircher, Там же, **6**, 645 (1966).
56. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, А. Ю. Иванов, К. А. Кочешков, В. В. Поздеев, Н. И. Шевердина, *Хим. пром.*, **1968**, № 4, 258.
57. И. В. Верещинский, В. В. Поздеев, В. Ю. Мирецкий, А. Ю. Иванов. Авт. свид. СССР 181104 (1965); *Бюлл. изобр.*, **1966**, № 9.
58. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, А. Ю. Иванов, *Химия высоких энергий*, **3**, 231 (1969).
59. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, Н. Е. Николаев, Е. А. Рябов, Тезисы докладов (см. ⁴⁶), стр. 26.
60. В. А. Полуэктов, И. В. Добров, Н. Г. Агеев, С. А. Ляпина, М. Е. Ерошов, Авт. свид. СССР 176286 (1965); *Бюлл. изобр.*, **1965**, № 22.
61. В. А. Полуэктов, И. В. Добров, С. А. Ляпина, *Химия высоких энергий*, **2**, 536 (1968).
62. И. В. Добров, В. А. Полуэктов, С. А. Ляпина, Б. И. Конобеев, М. А. Фандеев, Тезисы докладов (см. ⁴⁶), стр. 32.
63. В. А. Полуэктов, И. В. Добров, Ю. Я. Мехрюшев, С. А. Ляпина, Авт. свид. СССР 196772 (1967); *Бюлл. изобр.*, **1967**, № 12.
64. В. А. Полуэктов, И. В. Добров, Ю. Я. Мехрюшев, С. А. Ляпина, Г. Н. Лисов, Д. М. Торговицкий, С. Г. Стоенко, А. В. Чертогорский, Ф. З. Райчук, А. Х. Брегер, В. А. Зорин, Тезисы докладов (см. ⁴⁶), стр. 33.
65. V. Caglioti, M. Lenzi, A. Mele, *Nature*, **201**, 610 (1964).
66. А. Т. Подхалюзин, А. Е. Тришкин, Авт. свид. СССР 197560 (1966); *Бюлл. изобр.*, **1967**, № 13.
67. С. Киносита, Т. Сунада, Японск. пат. 22463 (1965); РЖХим, **1967**, 12Р470П.
68. S. Kinoshita, T. Sunada, The 9th Symposium on Perfume, Terpene and Essential Oil in the Chem. Soc. of Japan, 1965.
69. S. Kinoshita, The Koryo, **71**, 45 (1963).
70. S. Kinoshita, T. Sunada, The 17th General Congress of the Chem. Soc. of Japan, 1964.
71. R. H. Wiley, J. R. Harell, *J. Org. Chem.*, **25**, 903 (1966).
72. F. W. Lampe, J. S. Snyderman, W. H. Johnston, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3934 (1966).
73. А. М. El-Abbad, *J. Chem. UAR*, **9**, 281 (1966).
74. А. Шёнберг, Препаративная органическая фотохимия, ИЛ, М., 1963, стр. 155.
75. А. В. Зимин, А. Д. Верина, Л. П. Сидорова, А. В. Губанова, *ДАН*, **144**, 576 (1962).

76. A. M. El-Abbady, L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1737 (1958).
77. Р. В. Джагацпаниян, В. И. Зеткин, М. П. Максимов, Авт. свид. СССР 118560, Бюлл. изобр., 1959, № 6.
78. А. В. Зимин, Л. П. Сидорова, М. Н. Хасидович, Авт. свид. СССР 134690 (1960); Бюлл. изобр., 1961, № 1.
79. А. В. Зимин, А. Д. Верина, А. В. Губанова, Авт. свид. СССР 173229 (1962); Бюлл. изобр., 1965, № 15.
80. А. В. Зимин, Л. П. Сидорова, А. Д. Верина, А. В. Губанова, В. И. Савушкина, Авт. свид. СССР 138360, 1963; Бюлл. изобр., 1961, № 10. Пат. ФРГ 1232579 (1967); Франц. пат. 1415110 (1965).
81. E. Plander, V. Formásek, J. Zahálka, Пат. ЧССР, 119713 (1965).
82. А. В. Зимин, В. И. Вайнштейн, Тезисы докладов (см. ⁴⁶, стр. 24).
83. В. Ф. Евдокимов, И. Я. Поддубный, М. А. Соколова, И. А. Кузин, Н. Б. Зайцев, И. Ю. Церетели, Химия высоких энергий, **1**, 46 (1967).
84. J. Kučera, B. Chutný, Radiation Syntheses of Organic Compounds, UJV 925/63, Informační Středisko pro Jadernou energii, Řež-Praha, 1965.
85. И. В. Верещинский, Химия высоких энергий **4**, № 4 (1970).
86. C. D. Wagner, Adv. in Radiation Chem., **1**, 199 (1969).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
Москва