

*На правах рукописи*

Нэй Вин Тун

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОН-РАДИКАЛОВ  
ДИЦИКЛОАЛКИЛОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

**Научный руководитель:**

Кандидат химических наук

**Щапин Игорь Юрьевич**

доцент кафедры Химии высоких энергий и радиоэкологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Официальные оппоненты:**

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук

**Гехман Александр Ефимович**

заведующий лабораторией  
Металлокомплексного катализа  
Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Доктор химических наук, профессор

**Мельников Михаил Яковлевич**

заведующий кафедрой Химической кинетики  
Химического факультета Московского  
государственного университета  
им. М.В. Ломоносова

**Ведущая организация:**

Московский государственный университет  
тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 10 декабря 2013 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 8 ноября 2013 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.204.11,  
кандидат химических наук, доцент

Н.М. Мурашова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В углеводородах, содержащих циклопропановые, циклобутановые и циклопентановые кольца в разных сочетаниях, «запасается» энергия, дополнительная по сравнению с соединениями циклогексанового ряда. Эта энергия способна выделяться при сгорании углеводородов, что способствовало совершенствованию методов синтеза энергоёмких соединений с целью создания ракетных топлив. В ряду моноциклоалканов *цикло*- $C_nH_{2n}$ , где  $n = 3-10$ , структурные, физические и химические свойства существенно изменяются с изменением размера цикла. Эта особенность моноалициклоалканов позволяет в рамках одного класса соединений проследивать разные закономерности, характерные для ненасыщенных и насыщенных соединений на примере соответственно циклопропановых и циклогексановых соединений. Химические превращения моноалициклоалканов под действием  $\gamma$ -облучения изучены достаточно подробно. Структуры и химические свойства первичных частиц  $\gamma$ -радиолиза моноалициклоалканов – катион-радикалов (КР) и электронно возбуждённых молекул, вторичных частиц  $\gamma$ -радиолиза – нейтральных радикалов, также являлись предметом многих исследований.

Аналогичная информация для дициклоалкилов (ДЦА) (*цикло*- $C_nH_{2n-1}$ )<sub>2</sub>, где  $n = 3-6$ , в литературе отсутствует. В англоязычной литературе принято название 1,1'-бициклоалкилы. Наиболее полно описаны геометрическое строение ДЦА в газовой фазе, синтезы и процессы изомеризации таких соединений в присутствии кислотных катализаторов:  $AlBr_3$ ,  $AlCl_3$  и других. Было показано, что относительные скорости изомеризации в зависимости от строения углеводорода могут изменяться в широких пределах – шесть порядков величины [1,2]. Используя эти данные, мы выбрали объекты исследования, охватывающие весь диапазон способности к изомеризации.

Химические реакции в  $\gamma$ -облучаемых системах углеводород/фреон изучали совместно методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для регистрации КР и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) для определения состава конечных продуктов. Для систематических исследований процессов в  $\gamma$ -облучаемых системах углеводород/фреон такое сочетание двух методов ранее не использовали. Разработка такого подхода к изучению химических превращений углеводородов во

фреонах актуальна для радиационно-химического моделирования процессов с участием КР в разных условиях: в разных агрегатных состояниях вещества и при использовании разных способов однократной ионизации углеводородов, в том числе в масс-спектрометрии (МС) и катализе.

**Цель работы:** Совместно методами ЭПР и ГХ/МС установить, как размер цикла влияет на направления и скорость химических превращений ДЦА (*цикло*- $C_nH_{2n-1}$ )<sub>2</sub>, где  $n = 3-6$ , и родственных соединений (РС) в  $\gamma$ -облучённых жидких (298 К) и твёрдых (77 К) фреонах-11 ( $CFCl_3$ ) и -113 ( $CFCl_2CF_2Cl$ ).

**Задачи работы:**

1. Совместно методами ЭПР и ГХ/МС определить строение и направления химических реакций КР ДЦА и РС  $\gamma$ -облучённых при 77 и 298 К фреонах-11 и -113.
2. Для подтверждения экспериментальных данных провести расчёты методом MNDO-УНФ разных форм, конформаций и электронных состояний КР ДЦА и РС.
3. Учесть влияние структуры замороженных фреонов-11 и -113 и продуктов их  $\gamma$ -радиолиза на строение и химические превращения КР ДЦА и РС.
4. Проследить зависимости способности КР ДЦА и РС к изомеризации, депротонированию и фрагментации от размера их циклов.

**Научная новизна.**

Впервые совместно методами ЭПР и ГХ/МС определено строение и химические реакции ДЦА и РС в  $\gamma$ -облучённых фреонах. Полученные данные сопоставлены с геометрическим строением исходных молекул, каналами распада их КР в условиях МС и способностью к изомеризации углеводородов в присутствии  $AlCl_3$  и  $AlBr_3$ .

**Практическая значимость.**

Сформулированные и применённые в данной работе принципы и способы радиационно-химического моделирования химических реакций с участием КР ДЦА и РС во фреонах могут быть полезны для прогнозирования свойств углеводородов в разных ионизационных и каталитических условиях, разработки новых схем синтеза органических соединений. Данные по  $\gamma$ -радиолизу фреона-113 и его растворов могут быть полезны для уточнения экологически важных механизмов разложения фреона-113 в верхних слоях атмосферы нашей планеты, в каталитических и электрохимических условиях дехлорирования фреона-113.

## **Апробация работы.**

Основные материалы диссертации докладывались на научных конференциях: 1-ая Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», 1-ый Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 7-ая Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций», 5-ая Всероссийская конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий», 13-ый Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, 20-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2-ая Всероссийская молодежная конференция "Успехи химической физики".

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 1 статья в журнале из списка ВАК и 7 тезисов докладов.

## **Объём и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы с изложением и обсуждением результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 110 наименований. Работа изложена на 120 страницах, содержит 55 рисунков, 10 таблиц и 50 схем.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** сформулированы цели, научная новизна и практическая значимость работы, обоснован выбор объектов исследования.

**В первой главе** собраны литературные данные по промышленному применению, основным научным направлениям исследования, геометрическому строению, физико-химическим и химическим свойствам ДЦА и РС, фреонов-11 и -113, по  $\gamma$ -радиолизу и структуре радикалов вышеуказанных соединений.

**Во второй главе** описываются методики эксперимента. Растворы ДЦА и РС во фреонах помещали в стеклянные ампулы, дегазировали до  $10^{-2}$  мм рт.ст. (три цикла замораживание – вакуумирование – размораживание), при 298 и 77К облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  на установке РХМ- $\gamma$ -20 (РХТУ им. Д.И.Менделеева) или рентгеновскими лучами трубки 5БХВ6-6W (50 кВ, 5 кВт) (Химфак МГУ им. М.В.Ломоносова). Поглощённая доза облучения D не превышала 10 кГр. Для анализа конечных продуктов радиолиза использовали хроматограф «Кристаллюкс-4000М» и

хроматомасс-спектрометр Finnigan MAT 95 XL (ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, совместно с Р.С. Борисовым и А.И. Нехаевым). Регистрацию ЭПР спектров КР осуществляли на ЭПР спектрометрах РЭ-1301 и Bruker EMX (Химфак МГУ им. М.В. Ломоносова, совместно с А.В. Фионовым). Спектры ЭПР моделировали с помощью программы PREST WINSIM. Для подтверждения правильности отнесения спектров ЭПР конкретным структурам радикалов проводили квантово-химические расчёты методом MNDO-UHF с помощью программ MORAC 7 и HYPERCHEM 8.

**В третьей главе** излагаются и обсуждаются результаты работы.

В третьей главе сообщаются результаты по совместному применению методов ЭПР и ГХ/МС для изучения химических превращений КР ДЦА и РС в  $\gamma$ -олучаемых при 77 и 298 К фреонах-11 и -113, преимущественно во фреоне-113.

В использованных условиях КР углеводородов RH образовывались по механизму косвенной ионизации (реакции 1-3). Необходимым условием для реализации реакции (3) является меньшее значение первого потенциала ионизации углеводорода, чем фреона:  $\text{ПИ}_1(\text{RH}) < \text{ПИ}_1(\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}) = 11,99 \pm 0,02$  эВ (приведено значение для газовой фазы) [3].



### **3.1. Сопоставление радиационно-химических выходов и состава продуктов радиолиза систем циклогексан/фреон при 298 и 77 К.**

Методы ЭПР и ГХ/МС совместно были использованы для определения состава радикальных и конечных продуктов  $\gamma$ -радиолиза растворов циклогексана (ЦГ) во фреонах-113 и -11 в диапазоне концентраций от 100 % фреона до 100 % ЦГ.

При переходе от жидкого (298 К) к твёрдому (77 К) состоянию состав продуктов радиолиза фреона-113 (чистота не менее 99,99 %) сохранялся, но радиационно-химические выходы (РХВ,  $G_0$ , молекул/100 эВ) сильно уменьшались, для димера фреона-113 ( $\text{C}_4\text{F}_6\text{Cl}_4$ ) в 30 раз: с 0.7 до 0.02 мол/100 эВ, соответственно.

Согласно нашей оценке после  $\gamma$ -облучения при 77 К и нагрева ампулы до 298 К РХВ хлорциклогексана (ХЦГ) - основного продукта радиолиза системы 1.1 мольн. % ЦГ/фреон-113 примерно равен 50 мол/100 эВ (см. рис.1). Это значение в 18 раз ниже

значения  $G_0(\text{ХЦГ}) \approx 900$  мол/100 эВ, которое было определено методом ЯМР для  $\gamma$ -облучённого при 298 К 1 %-ного раствора ЦГ/фреон-113 [4].

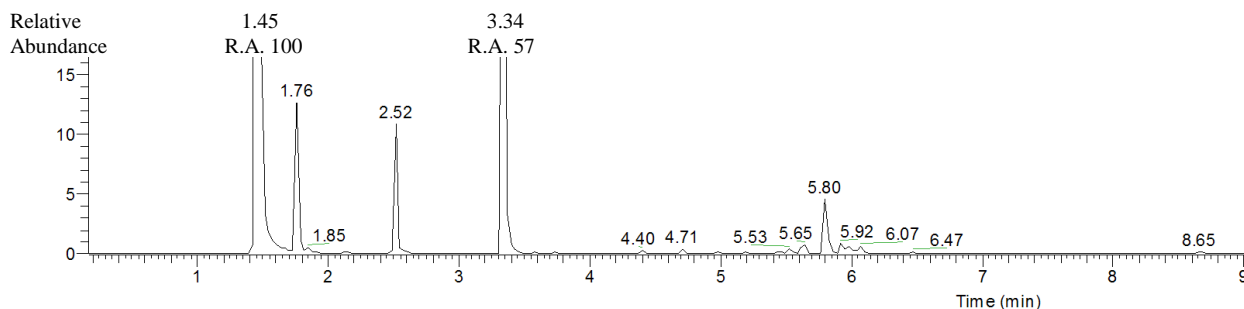
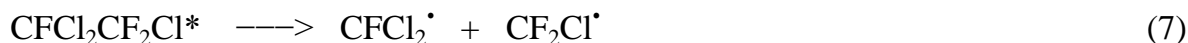
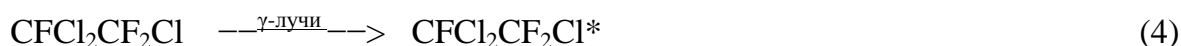


Рис. 1. Хроматограмма  $\gamma$ -облучённого ( $D = 10$  кГр) при 77 К 1.1 мольн. % раствора ЦГ во Фреоне-113 после разогрева ампулы до 298 К. Характеристика основных пиков (Соединение (время удерживания (мин); содержание (%))): фреон-113 (1.45; 55), ЦГ (1.76; 6), ХЦГ (3.34, 27), димер фреона-113 ( $\text{C}_4\text{F}_6\text{Cl}_4$ ) (2.52; 2.7), ЦГ-фреон-113 (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CFClCF}_2\text{Cl}$ ) (5.80; 2.7). Другие идентифицированные по МС и времени удерживания пики: 1,1-дихлорциклогексан (1,1- $\text{Cl}_2$ -цикло- $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) (5.20 мин), 1,1- $\text{Cl}$ ,  $\text{CFCl}_2$ - (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) (5.92 мин), дициклогексил (ДЦГ, (цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $_2$ ) (8.65 мин).

Из хроматограммы (рис.1) можно сделать несколько выводов. Во-первых, полученное значение  $G_0(\text{ХЦГ})$  является большим, характерно для цепных процессов. При таком значении  $G_0(\text{ХЦГ})$  и исходной концентрации  $7.73 \cdot 10^{-2}$  моль/л ЦГ (соответствует 1.1 мольному % ЦГ во фреоне-113) малой поглощённой дозы  $\gamma$ -облучения (10 кГр) достаточно для почти полного расходования ЦГ. Во-вторых, большое количество минорных пиков, особенно в районе 4-7 мин означает, что в реакциях рекомбинации участвуют несколько типов радикалов, которые образовались при разрыве С-Cl и С-С связей фреона-113 (реакции 4-7) и С-Н связи ЦГ.



В-третьих, в химические реакции вовлекается ХЦГ.

В спектрах ЭПР  $\gamma$ -облучённого при 77К раствора 1.1 % ЦГ во фреоне-113 (рис. 2) присутствуют линии радикалов фреона-113, КР ЦГ (есть расщепление на двух атомах водорода с большой константой:  $a(\text{H}) = 85$  Гс (2Н) (1 Гс = 0.1 мТл), линии отмечены стрелками) и нейтральных циклогексильных радикалов *цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$*  (6 Гс (2Н $_{\beta}$ ), 21 Гс (1Н $_{\alpha}$ ), 42 Гс (2Н $_{\beta}$ )). После разогрева ампулы до 117 К все КР ЦГ и радикалы фреона-113 расходуются с образованием радикалов *цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$* .

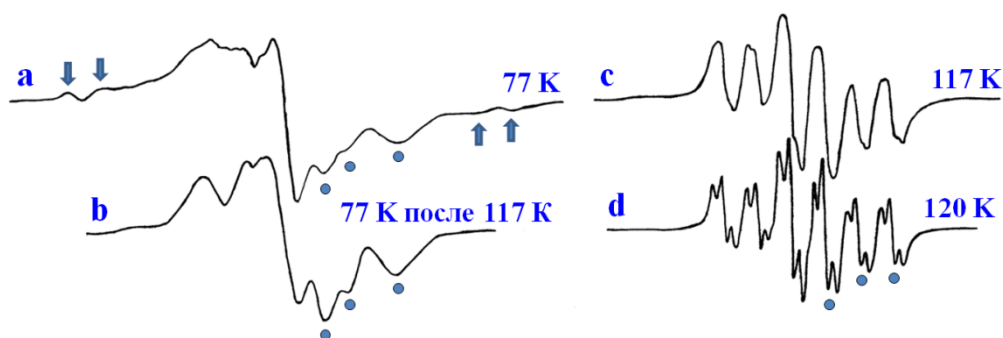
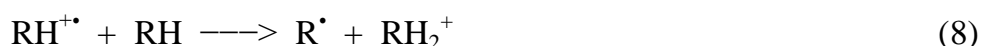


Рис. 2. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облучённого ( $D = 10$  кГр) при 77 К 1.1 % раствора ЦГ во фреоне-113.

Линии этих радикалов полностью исчезают при разогреве ампулы до 150 К без образования новых парамагнитных частиц. Температура плавления фреона-113 равна 238 К. Значит, при разогреве ампулы от 77 до 298 К все радикальные химические превращения происходят в твёрдом, а не в жидком фреоне-113. Следовательно, в системе 1.1 % ЦГ/фреон-113,  $\gamma$ -облучённой при 77 К и разогретой до 298 К, цепной механизм образования ХЦГ, который ранее был обнаружен при  $\gamma$ -облучении (298 К) такого же жидкого раствора [4], реализуется в замороженном твёрдом растворе.

При 77 К образование радикалов *цикло*- $C_6H_{11}^{\bullet}$  связано с селективной ион-молекулярной реакцией (8) депротонирования КР ЦГ. Селективно разрывается та С-Н связь, на атоме водорода которой сосредоточена наибольшая плотность неспаренного электрона (константа изотропного сверхтонкого взаимодействия с атомом водорода  $a(H)$  равна 40 Гс и более) [5]. Такой селективный механизм образования  $R^{\bullet}$  мы называем «внутренним».



На Схеме 1 изображено образование основных продуктов функционализации ЦГ.

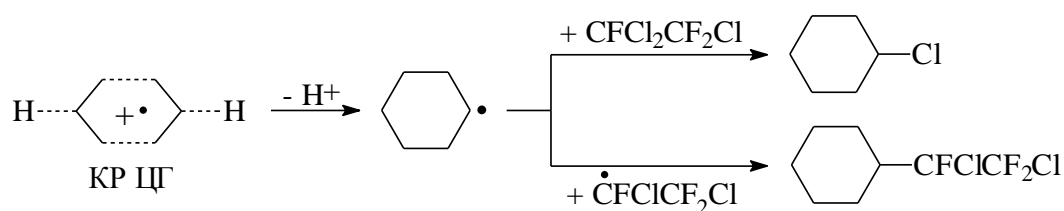
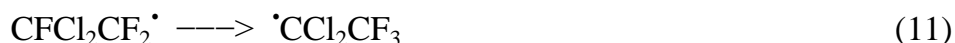


Схема 1.

При разогреве ампулы выше 77 К также реализуется неселективный механизм образования  $R^{\bullet}$  по реакции (9) с участием молекул RH и нейтральных радикалов фреона-113 (указан один из основных радикалов). Такой неселективный механизм



образования  $R^\bullet$  мы называем «внешним». Хлор-производные углеводородов RH, в том числе ХЦГ, образуются по реакции (10). С помощью методов ЭПР и ГХ/МС мы показали, что, по крайней мере, часть радикалов фреона-113  $CFCl_2CF_2^\bullet$  изомеризуется в радикалы  $^\bullet CCl_2CF_3$  фреона-113а ( $CCl_3CF_3$ ) по реакции (11) 1,2-сдвига атома фтора. Все три типа радикалов фреона-113  $C_2F_3Cl_2^\bullet$  участвуют в реакции димеризации (12).

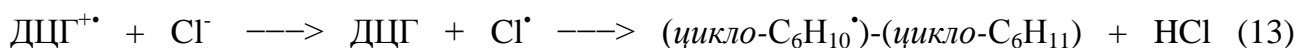


В масс-спектре димера фреона-113 есть фрагментарные ионы трёх типов концевых групп:  $CF_3^+$  ( $m/z = 69$ ),  $CF_2Cl^+$  ( $m/z = 85, 87$ ),  $CFCl_2^+$  ( $m/z = 101, 103, 105$ ). В ЭПР спектре гамма-облучённого 1 % раствора адамантана во фреоне-113 есть линии радикалов  $^\bullet CFCICF_2Cl$  (56 Гс (1F)) и  $^\bullet CCl_2CF_3$  (4.1 Гс (2Cl), 18.3 Гс (3F)).

Обнаружено, что состав радикалов фреона-113 при 77 К, которые генерировали рентгеновскими лучами, в интервале 30 мин – 3 часа зависит от времени, прошедшего с момента быстрой заморозки ампулы до начала её облучения. Этот эффект мы связываем с релаксационными процессами аморфной структуры фреона-113.

### 3.2. Дициклогексил.

В случае дициклогексила (ДЦГ) данные ГХ/МС (рис.3) и ЭПР (рис.4) также дополняют друг друга. Расход ДЦГ (рис.3) существенно меньше, чем был расход ЦГ (рис.1) в тех же условиях. В конечных продуктах радиолиза нет ХЦГ (3.34 мин), значит, нет распада КР ДЦГ по центральной С-С связи. Наличие четырёх изомеров хлорДЦГ мы связываем с неселективной «внешней» генерацией нейтральных радикалов ДЦГ. Действительно, согласно ЭПР (рис.4а) в КР ДЦГ все константы  $a(H)$  имеют малые значения, не превышают 5-10 Гс. При разогреве ампулы до 109К КР ДЦГ нейтрализуются, а нейтральные радикалы циклогексильного типа образуются (в том числе) по схеме реакции (13). С учётом данных ГХ/МС по реакциям типа (9) и (13) образуется не один, а четыре дициклогексильных радикала (*цикло-С<sub>6</sub>Н<sub>10</sub>*<sup>•</sup>)-(цикло-С<sub>6</sub>Н<sub>11</sub>) с параметрами спектра ЭПР: 3 Гс (2Н<sub>β</sub>), 21 Гс (1Н<sub>α</sub>), 40 Гс (2Н<sub>β</sub>).



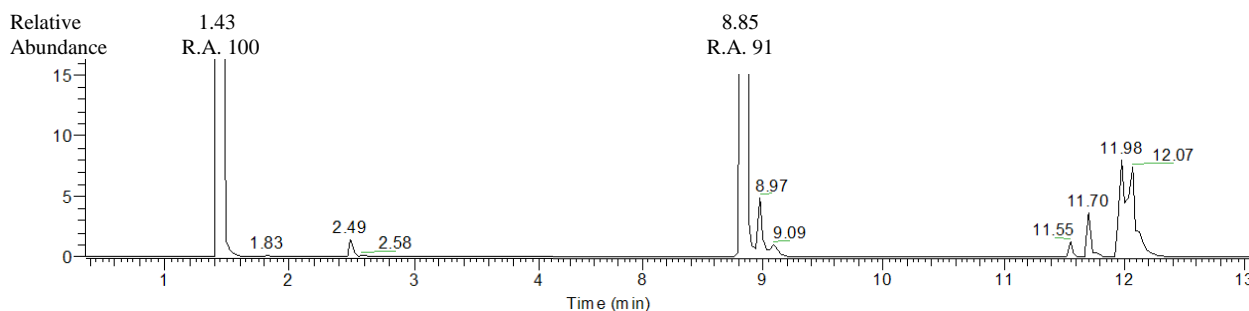


Рис.3. Хроматограмма  $\gamma$ -облучённого дозой 10 кГр при 77 К 1 % раствора ДЦГ во фреоне-113 после разогрева ампулы до 298 К. Характеристика основных пиков (Соединение (время удерживания (мин))): фреон-113 (1.43), димер фреона-113 (2.49), ДЦГ (8.85), циклогексен-циклогексан (8.97), фенил-циклогексан (9.09), четыре изомера хлорДЦГ (11.55–12.07).

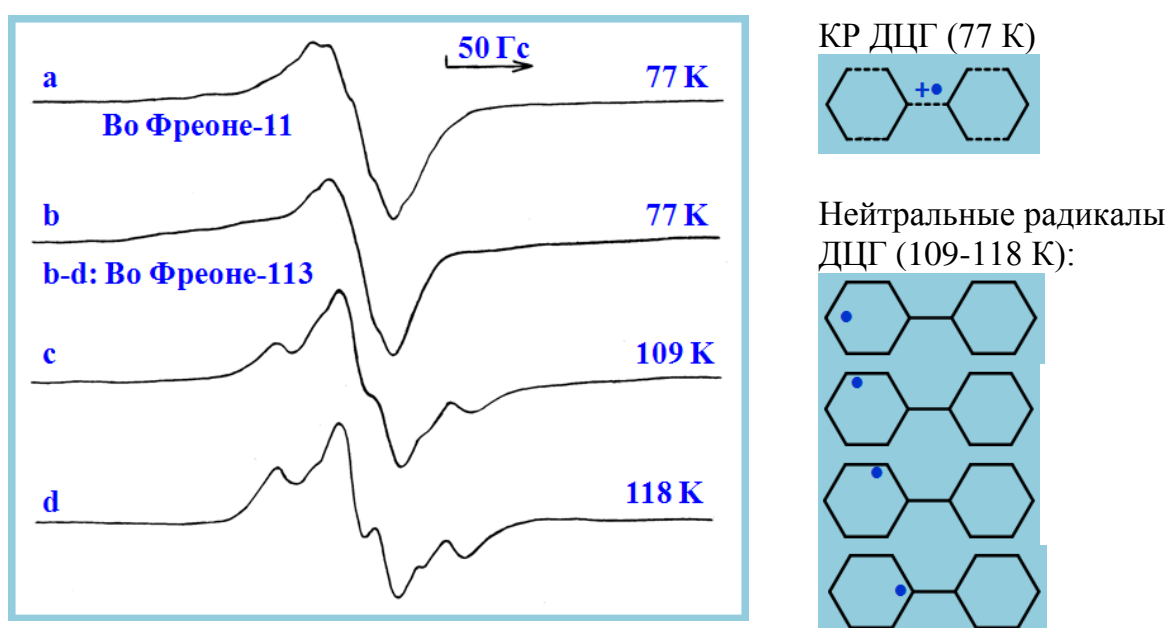
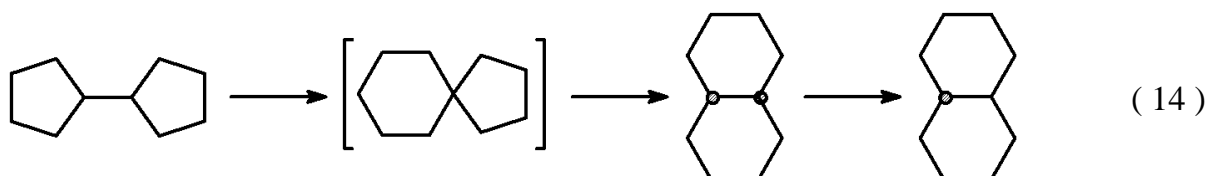


Рис.4. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облучённых ( $D=10$  кГр) при 77К растворов 1 % ДЦГ во фреонах.

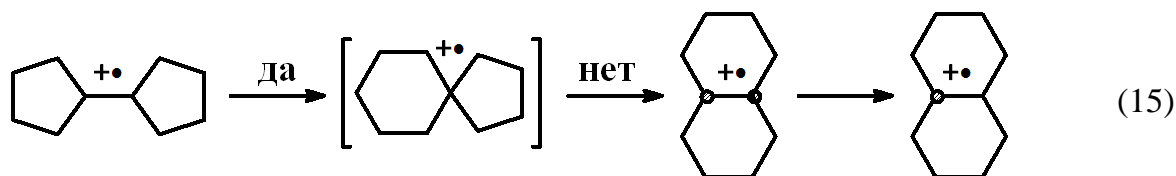
### 3.3. Дициклопентил.

По отношению к скорости изомеризации этилциклогексана в смесь диметилциклогексанов ( $K_{отн} = 1$ ) в присутствии  $AlBr_3$  дициклопентил (ДЦП) изомеризуется в *цис*- и *транс*-декалины (*цис*- и *транс*-ДЛ) с  $K_{отн} = 100$  (реакция (14)). Такие же продукты образуются при изомеризации спиро[5.4]декана (СД).



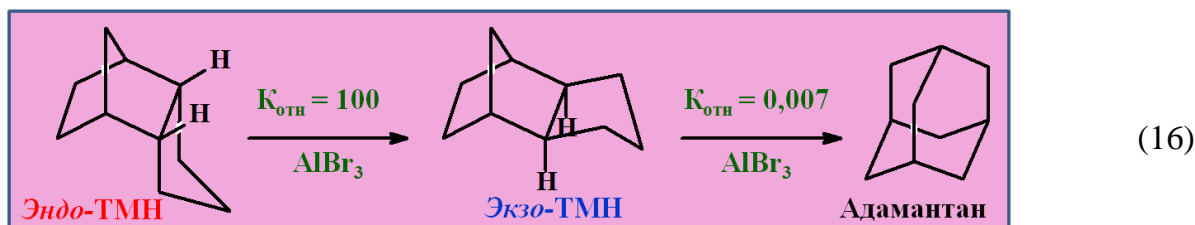
При 77–150К были записаны спектры ЭПР КР ДЦП, *цис*- и *транс*-ДЛ в  $\gamma$ - и рентгеновски облучённых при 77 К замороженных фреонах-11 и -113. При 77К

спектры ЭПР не изменялись в течение от 30 мин до одних суток с начала облучения. В спектрах ЭПР присутствовали линии от КР ДЦП и, по-видимому, КР СД. Линий от КР *цис*- и *транс*-ДЛ в спектрах ЭПР не было. Предположено, что при 77К во фреонах быстро протекала только первая стадия реакции (15). Эти данные требуют уточнения.



### 3.4. Триметиленнорборнан.

Триметиленнорборнан (ТМН) при 25 °С в присутствии  $AlBr_3$  изомеризуется в адамантан с наименьшей относительной скоростью  $K_{отн} = 0.007$ . В тех же условиях *эндо*- в *экзо*-ТМН перегруппировка происходит с  $K_{отн} = 100$  (реакция 16).



Растворы ТМН во фреонах готовили с изомерным составом: (I) 74 % *экзо*- , 26 % *эндо*-ТМН и (II) 98,5 % *экзо*-ТМН, 1 % адамантан, 0,5 % *эндо*-ТМН. После  $\gamma$ -облучения при 77 К эти растворы дали почти одинаковые спектры ЭПР (рис.5а), которые свидетельствуют о быстрой изомеризации КР *эндо*-ТМН в КР *экзо*-ТМН и отсутствии дальнейшей изомеризации КР ТМН в КР адамантана. Для сравнения были записаны спектры ЭПР  $\gamma$ -обучённых при 77 К растворов адамантана во фреонах.

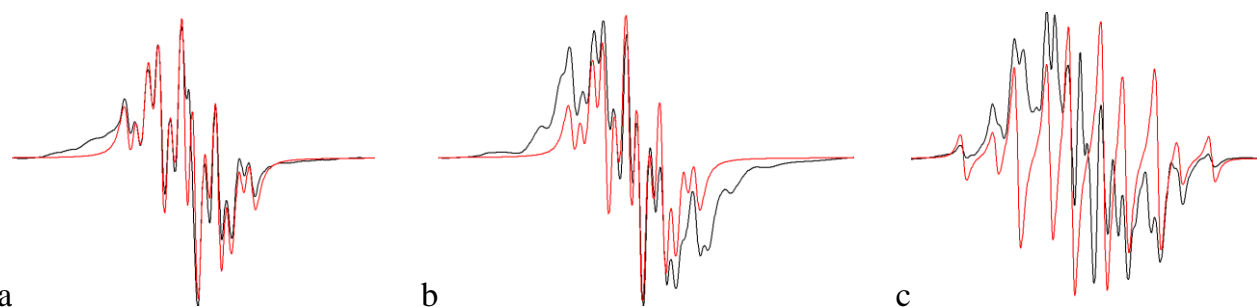
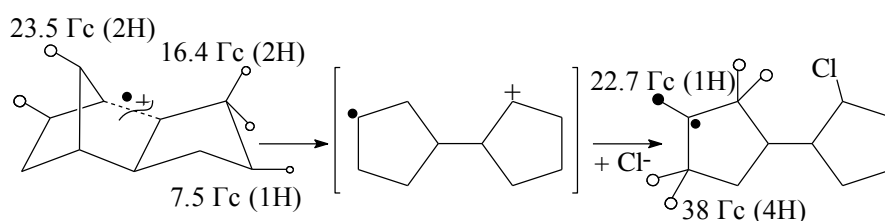


Рис. 5. Экспериментальные (чёрный цвет) и симулированные (красный цвет) спектры ЭПР  $\gamma$ -облучённых при 77 К 1 % растворов *экзо*-ТМН во фреоне-11 (а) и смеси *экзо*-, *эндо*-ТМН во фреоне-113 (б, с), записанные при 140, 117 и 125 К, соответственно. Используемые для симуляции наборы констант  $a(H)$ , Гс, для КР (а и б) и нейтрального радикала (с) изображены на схеме реакции (18). В спектрах ЭПР рис. 5 присутствуют линии от других радикалов, которые в автореферате не обсуждаются.



(17)

Во фреоне-113 при 117-125 К присутствуют линии КР ТМН (рис. 5b,c). В этой температурной области (выше  $110 \pm 3\text{K}$ ) обычно присутствуют спектры ЭПР только от нейтральных радикалов. На рис.5с показан симулированный спектр одного из таких радикалов (см. реакцию 18). Повышенная стабильность КР ТМН соотносится с наименьшей способности ТМН к изомеризации в присутствии  $\text{AlBr}_3$ .

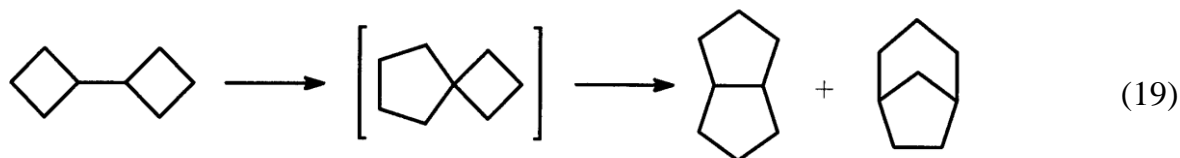


(18)

По данным ГХ/МС при переходе от 77 к 298 К температуры γ-облучения появляются продукты дегидрирования ТМН и новые монохлорпроизводные ТМН, появление которых связано с неселективными реакциями нейтральных радикалов.

### 3.5. Дициклобутил и родственные соединения.

Дициклобутил (ДЦБ) в присутствии  $\text{AlBr}_3$  при 25 °С перегруппировывается в бицикло[3.3.0]октан (пенталан, ПЛ) и бицикло[3.2.1]октан (БЦО), соотношение изомеров 44 и 56 %, соответственно (реакция 19), предположительно по карбокатионному многостадийному механизму с промежуточным образованием спиро[4.3]октана. Относительная скорость изомеризации ДЦБ равна 120 [2].



(19)

Спектры ЭПР КР ДЦБ во фреоне-113 при 77К оказались нестабильными. На рис.6а приведён спектр ЭПР КР ДЦБ, записанный за максимально короткое время. Необратимые изменения в спектрах ЭПР КР ДЦБ (рис.6b-e) происходили за времена 30 мин – 3 часа. Структуры КР ДЦБ (I) и его изомеры (II и III) изображены на схеме 2. Нейтральный радикал IV, содержащий фрагмент  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$  - это радикал ДЦБ или продукт депротонирования КР БЦО (в другом электронном состоянии).

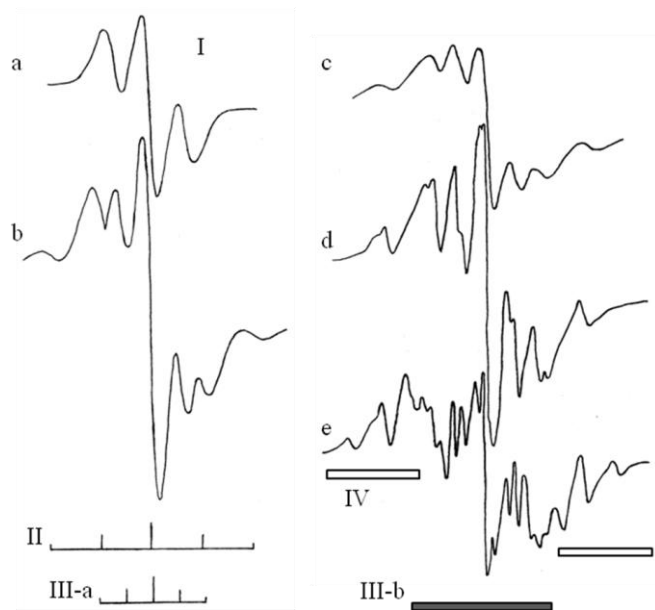
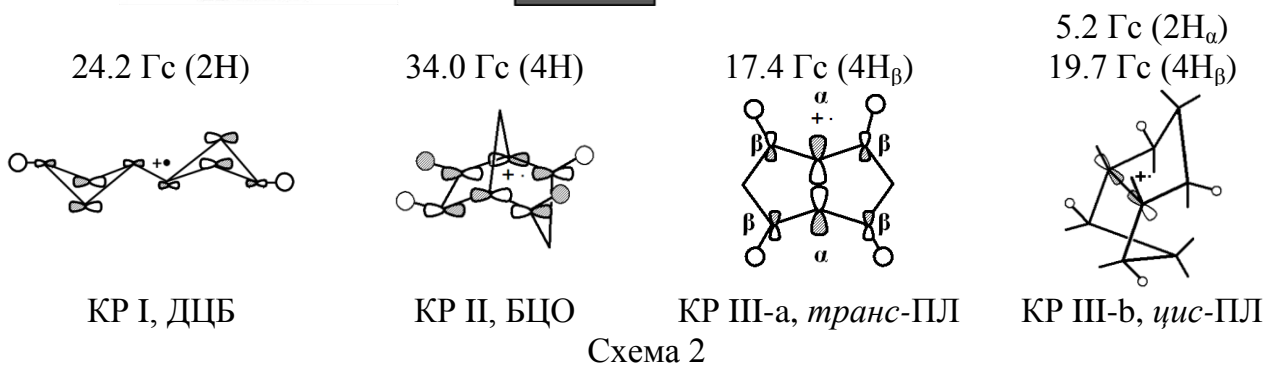


Рис. 6. Спектры ЭПР облучённого рентгеновскими лучами (10 мин) при 77 К 1 % (мольн.) ДЦБ во фреоне-113. Регистрация спектра: а) 77 К сразу после облучения (не позднее, чем через 10 мин), б) 77 К через 3 часа после облучения, с) 77 К после разогрева до 102 К, d) 102 К, е) 111 К.



Компьютерное моделирование спектра ЭПР на рис. 6б показало, что содержание КР II и III-a в смеси равно соответственно 43 и 57 %. Эти значения могут быть сопоставлены с содержанием *гош*- и *анти*- конформеров ДЦБ в газовой фазе: 40 и 60 %, соответственно (схема 3). Исходя из близости содержаний выше указанных двух форм КР и двух форм молекул ДЦБ, мы полагаем, что при 77 К во фреоне-113 реализуется конформационно селективное превращение КР ДЦБ (реакции 20 и 21).

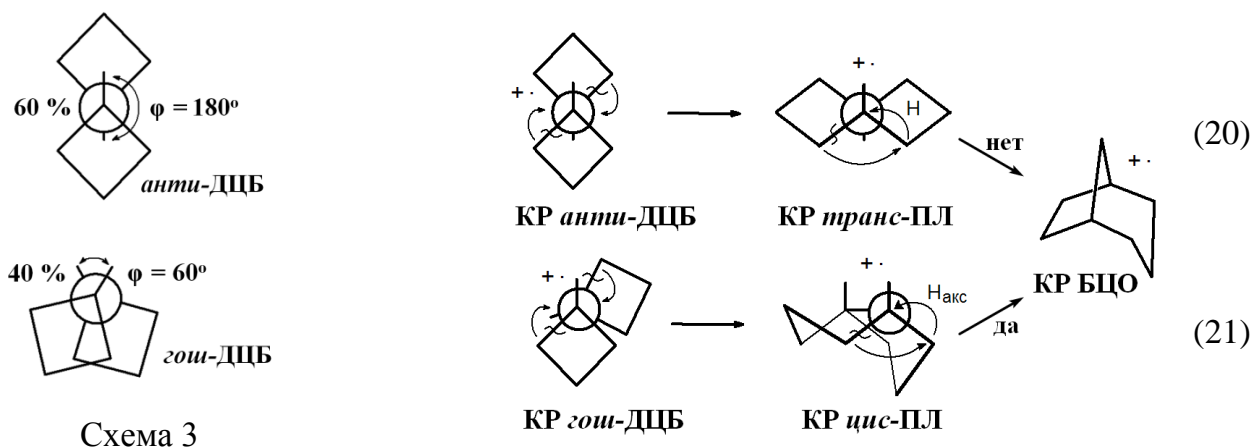
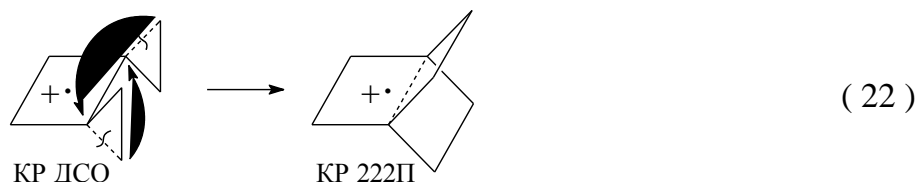


Схема 3

### 3.6. Дициклопропил и родственные соединения.

По аналогии с другими ДЦА мы ожидали, что КР дициклопропила будут изомеризоваться с расширением циклов. В качестве представителя такого ряда соединений был выбран диспиро[2.0.2.2]октан (ДСО) для его изомеризации в катион-радикальной форме (реакция 22) в структуру [2.2.2]пропеллана (222П).



Согласно литературным и нашим расчётам КР 222П стабильнее КР ДСО. Склонность КР олефинов к димеризации с исходными нейтральными молекулами, в результате чего образуются 1,4-дистонические КР, способствует стабилизации КР 222П. В молекулярной форме направление реакции обратное, поэтому 222П до сих пор не синтезирован, он перегруппировывается в 1,4-диметиленциклогексан.

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облучённого при 77 К 1 % (об.) растворов ДСО при 107 К содержат линии трёх типов КР: ДСО в циклической и дистонических формах (а или б) и 222П (см. рис. 7 и реакцию 23), что указывает на то, что КР ДСО перегруппировываются в КР 222П не по одностадийному согласованному механизму (реакция 22), а по двухстадийному механизму с промежуточным образованием дистонической формы КР (реакция 23). Модельный спектр на рис. 7б отвечает относительному содержанию 0.8:0.1:0.1 КР ДСО:*дист*-ДСО:222П, соответственно. Результаты расчётов MNDO-UHF (рис. 8) согласуются с данными ЭПР (рис. 7).

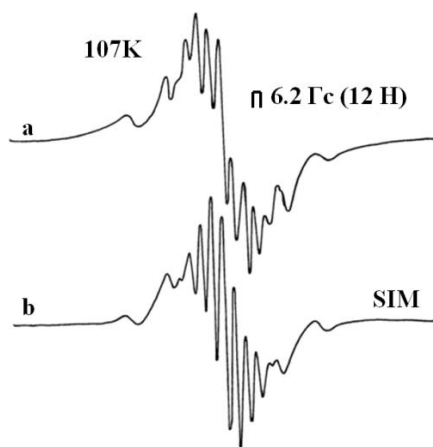


Рис.7. ЭПР спектр 1 % раствора ДСО во фреоне-113, облучённого рентгеновскими лучами при 77 К (а) и симулированный спектр (б).

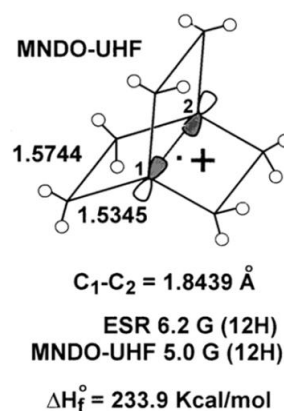
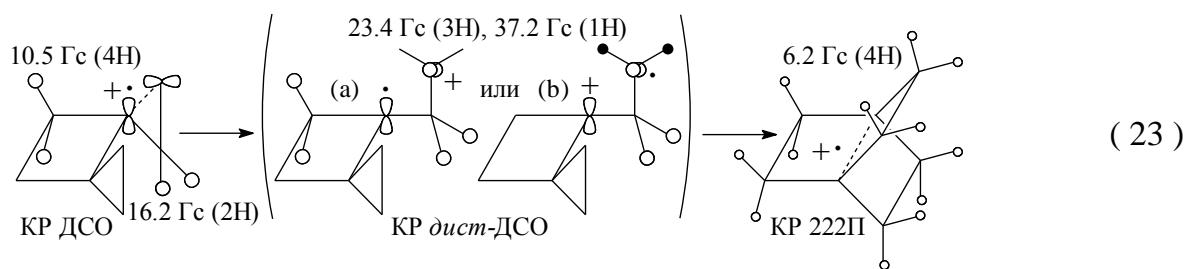


Рис.8. Теоретически рассчитанная структура и константа  $a(H)$ , Гс, КР 222П.



### 3.7. 5-Этилиден-2-норборнен.

Для расширения круга изучаемых химических реакций КР углеводородов в  $\gamma$ -облучаемом фреоне-113 провели эксперименты с 5-этилиден-2-норборненом (ЭНБ). Определили, что в КР ЭНБ ОЗМО сосредоточена на двух двойных С=С связях: спектр ЭПР хорошо моделируется с параметры:  $a(H) = 11$  Гс (2Н) и 17 Гс (2Н) (рис.9а,b). Выше 110 К образуются радикалы алкильного и аллильного типа (рис.9с,d).

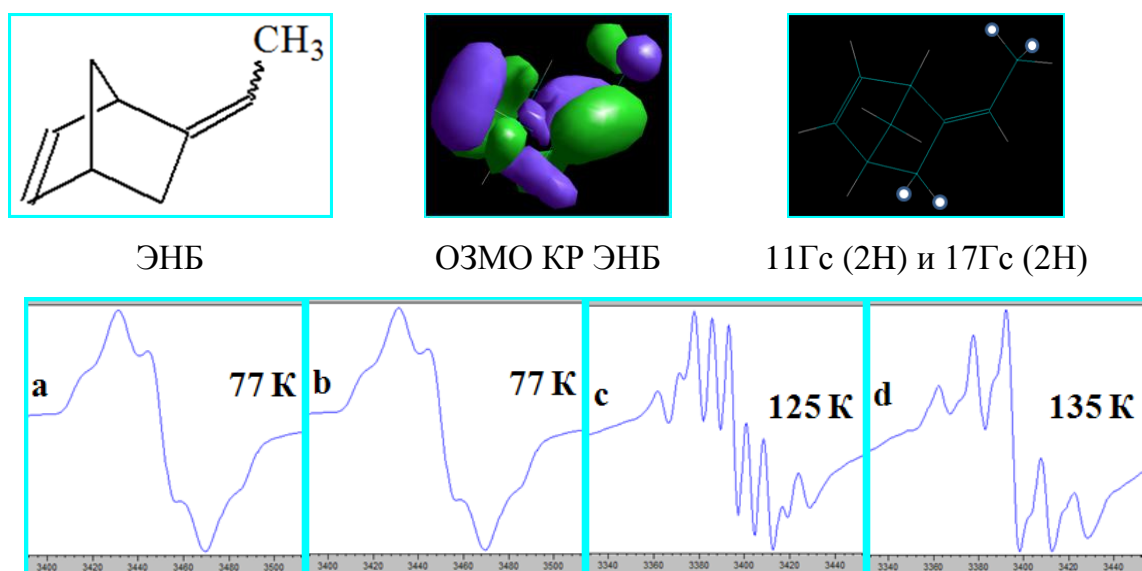


Рис.9. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облучённых ( $D=10$  кГр) при 77 К растворов 1 % ЭНБ во фреоне-11 (а) и во фреоне-113 (b-d).

Методом ГХ/МС были определены восемь групп соединений, которые образовались при  $\gamma$ -облучении жидкого (298 К) 1 %-ного раствора ЭНБ во фреоне-113. На рис.10 и в табл.1 показано их положение на хроматограммах и химический состав. Образование некоторых продуктов функционализации ЭНБ фрагментами молекулы фреона-113 в изученной системе приведено на схеме 4. В случае ГХ/МС того же раствора,  $\gamma$ -облучённого при 77 К и разогретого до 298 К (после ЭПР-эксперимента), количество пиков и их интенсивность резко уменьшились.

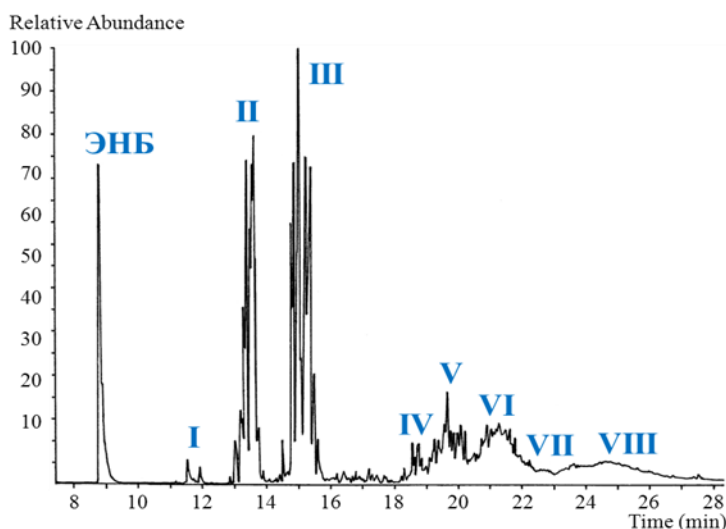


Рис. 10.  
Хроматограмма  
1 % раствора ЭНБ  
во фреоне-113,  
 $\gamma$ -облучённого при  
298 К ( $D = 10$  кГр).  
Использована  
процедура «слип»-  
фреон-113 удалён,  
ЭНБ и продукты  
 $\gamma$ -радиолиза  
сконцентрированы  
в приборе до их  
разделения.

Таблица 1. Характеристики пиков хроматограммы, изображённой на рис. 10.

Время удерживания, мин	Молекулярный пик ( $M^+$ ), m/z	Отнесение пика	№ группы соединений
1.72	[186, 188, 190, 192]	$CFCl_2CF_2Cl$	-
8.80	120	ЭНБ	-
11.56	154, 156	ЭНБ - H + Cl	I
11.96	156, 158	ЭНБ + H + Cl	I
12.05–13.35	270, 272, 274	ЭНБ - H + $CFClCF_2Cl$	II
13.41–13.78	272, 274, 276	ЭНБ + H + $CFClCF_2Cl$	II
14.51–15.57	306, 308, 310, 312	ЭНБ + $CFClCF_2Cl$ + Cl	III
18.52	274, 276	2ЭНБ - H + Cl	IV
18.76	276, 278	2ЭНБ + H + Cl	IV
19.25–20.30	390, 392, 394	2ЭНБ - H + $CFClCF_2Cl$	V
20.30–22.40	542, 544, 546, 648, 550	2ЭНБ + 2 $CFClCF_2Cl$	VI
22.40–23.00	394, 396	3ЭНБ - H + Cl	VII
23.00–23.88	396, 398	3ЭНБ + H + Cl	VII
23.88–25.36	510, 512, 514	3ЭНБ - H + $CFClCF_2Cl$	VIII

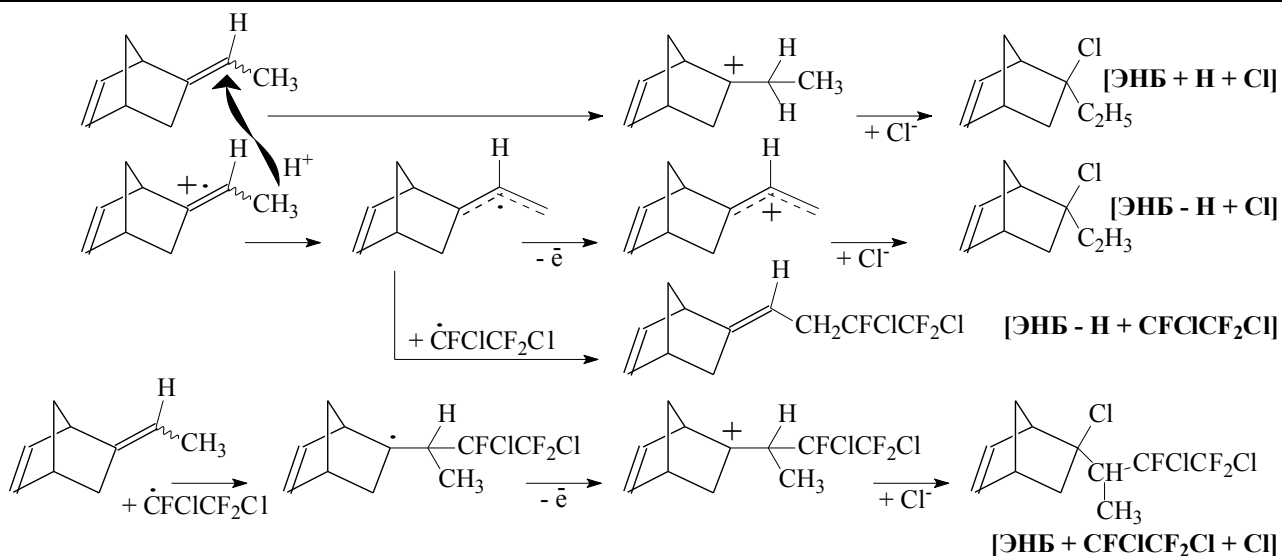


Схема 4. Реакции образования продуктов, содержащих один, два и три атома хлора.



### 3.8. Система циклогексен, бензол, $AlBr_3$ .

Получены новые данные ЭПР и ГХ/МС о промежуточных радикальных и конечных продуктах алкилирования бензола циклогексеном в присутствии  $AlBr_3$ .

#### Основные результаты и выводы

1. Методами электронного парамагнитного резонанса и газовой хромато-масс-спектрометрии определены структуры и реакции катион-радикалов дициклогексила дициклопентила, триметиленнорборнана, дициклобутила, диспиро[2.0.2.2]октана, 5-этилиден-норборнена и родственных соединений во фреонах-11 и -113.
2. Во фреонах катион-радикалы дициклогексила не изомеризуются, центральная С-С связь сохраняется как и у других дициклоалкилов с меньшим размером циклов.
3. Катион-радикалы триметиленнорборнана имеют повышенную стабильность во фреоне-113 при температурах 77-125 К.
4. Во фреоне-113 катион-радикалы дициклобутила конформационно селективно изомеризуются при 77 К.
5. Во фреоне-113 катион-радикалы диспиро[2.0.2.2]октана изомеризуются в катион-радикалы [2.2.2]пропеллана с участием дистонической формы катион-радикалов.

#### Список процитированных работ других авторов:

- [1]. Петров Ал.А. Химия нафтенев. М.: Наука. 1971. 388 С.
- [2]. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Вдовин В.М. и др. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 5. С. 667.
- [3] <http://webbook.nist.gov>, Watanabe K., Nakayama T., Mottl J. // J. Quant. Spectry. Radiative Transfer. 1962. Vol. 2. P. 369.
- [4] Toriyama K., Okazaki M., Nunome K. // Radiat.Phys.Chem. 1990. Vol.36, No.3, P.445.
- [5] Numome K., Toriyama K., Iwasaki M. // Tetrahedron. 1986. Vol. 42. No. 22. P. 6315.

#### Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Нэй Вин Тун, Щапин И.Ю., Нехаев А.И. О согласованном одностадийном механизме перегруппировки катион-радикалов дициклобутила во фреоне-113 при 77 К // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 5. С.378-383 .
2. Нэй Вин Тун, Самойлов В.О., Борисов Р.С., Щапин И.Ю. Энергоёмкие алициклические молекулы в поле ионизирующих излучений // Тезисы докладов

- Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики», Черногловка, 21-23 июня 2011, С. 101.
3. Нэй Вин Тун, Самойлов В.О., Борисов Р.С., Щапин И.Ю., Максимов А.Л. Поведение катион-радикалов дициклобутана в ионизационных и каталитических условиях // Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Москва, 3-7 октября 2011, С. 67-68.
  4. Нэй Вин Тун, Щапин И.Ю., Борисов Р.С., Фионов А.В., Нехаев А.И., Максимов А.Л. О применении хроматомасс-спектрометрии и ЭПР для изучения реакций в гамма-облучаемых при 77 и 298 К системах фреон/углеводород // Тезисы докладов Седьмой Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций», 15–17 октября 2012 года, Московская обл., пансионат «Юность», С. 43.
  5. Нэй Вин Тун, Щапин И.Ю., Фионов А.В., Нехаев А.И., Максимов А.Л. Химические превращения катион-радикалов дициклобутила в облученных при 77К фреонах: данные ЭПР и полуэмпирических расчетов // Тезисы докладов Пятой Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий», Москва, РХТУ (Тушинский комплекс), 23-24 октября 2012 года, С. 138.
  6. Нэй Вин Тун, Щапин И.Ю., Борисов Р.С., Фионов А.В., Нехаев А.И., Бобылёва А.А., Максимов А.Л. Катион-радикальные перегруппировки углеводородов в модельных радиационно-химических условиях // Тридцатый всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике 19-22 ноября 2012 года, Московская область пансионат "Берёзки", С. 26.
  7. Нэй Вин Тун. Образование и превращение нейтральных радикалов циклогексана и дициклогексила при  $\gamma$ -облучении (77 К) фреонового (F113) раствора // 20-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 8-12 апреля 2013 года, на диске DVD, ISBN 978-5-317-04429-9.
  8. Нэй Вин Тун, Щапин И.Ю., Нехаев А.И., Борисов Р.С., Фионов А.В. Радикальные продукты гамма-облучения при 77 К растворов циклогексана и дициклогексила во фреоне-113 // 2-ая Всероссийская молодежная конференция "Успехи химической физики", Черногловка, 19-24 мая 2013, С. 60.

Подписано в печать: 07.11.2013  
Объем: 1,0 п.л.  
Тираж: 100 экз. Заказ № 2  
Отпечатано в типографии «Реглет»  
119526, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 39  
(495) 363-78-90; [www.reglet.ru](http://www.reglet.ru)