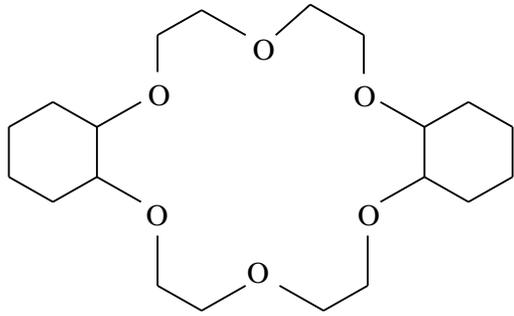


*Химический факультет, кафедра электрохимии,
лаборатория химии высоких энергий;
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН,
лаборатория радиационного модифицирования полимеров*

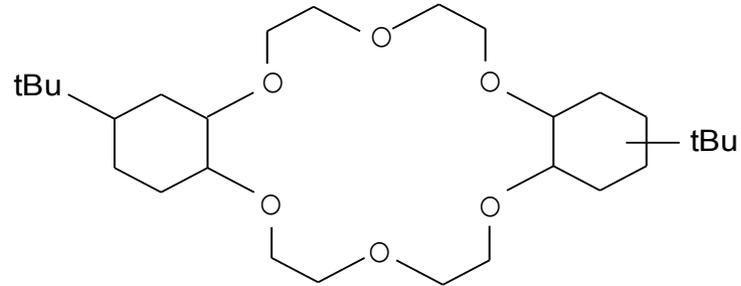
Стереοизомерные эффекты в процессах радиолиза ДЦГ18К6 и его комплексов с хлоридом бария

*О.А. Закурдаева, С.В. Нестеров, Н.А. Шмакова,
В.И. Фельдман*

Причина интереса



Дициклогексано-18-краун-6
(ДЦГ18К6)



Ди-*tert*-бутилциклогексано-18-
краун-6 (ДтБЦГ18К6)

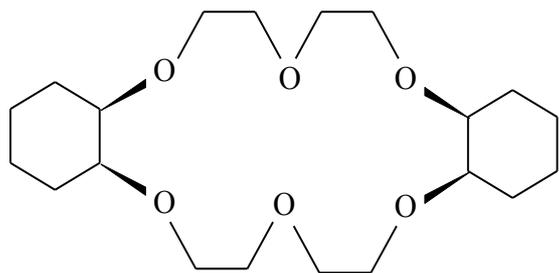
Области использования:

- экстракционные системы для селективного извлечения Sr^{90} из радиоактивных отходов (переработка ТВЭЛов)
- сорбенты для радиоаналитического определения содержания Sr^{90} в окружающей среде и биологических средах
- получение и очистка Y^{90} – ценного изотопа для ядерной медицины

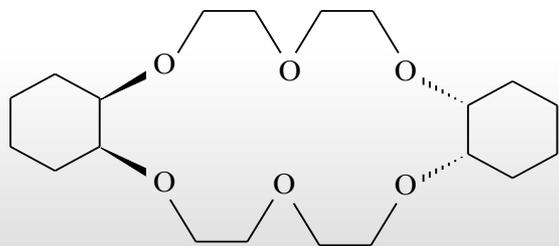
Механизм радиолиза и радиационная стойкость?

Объекты исследования

ДЦГ18К6

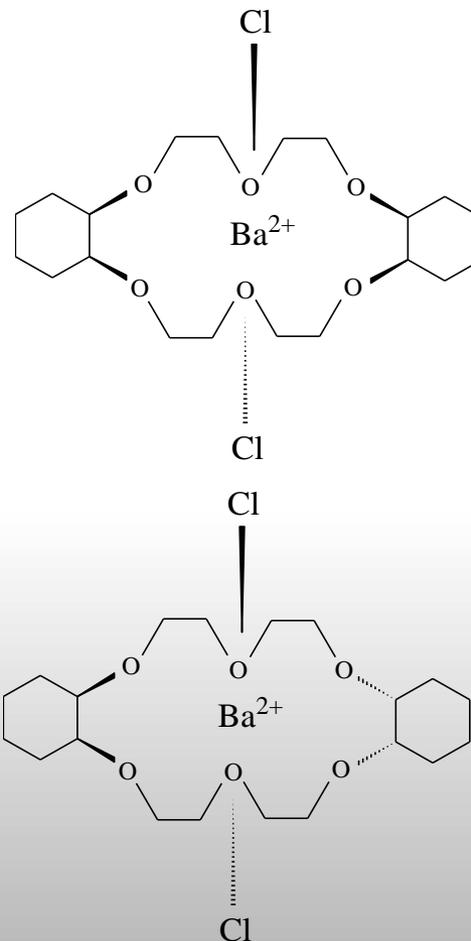


Цис-син-цис-изомер



Цис-анти-цис-изомер

Комплексы ДЦГ18К6 с хлоридом бария



Цели исследования:

Влияние Me^{2+} на радиационно-химические превращения?

Влияние стереоизомерии ? Локализация разрыва макроцикла?

Облучение (77К)



Регистрация спектра (77)



Разогрев образца при $T=110\div 333\text{К}$



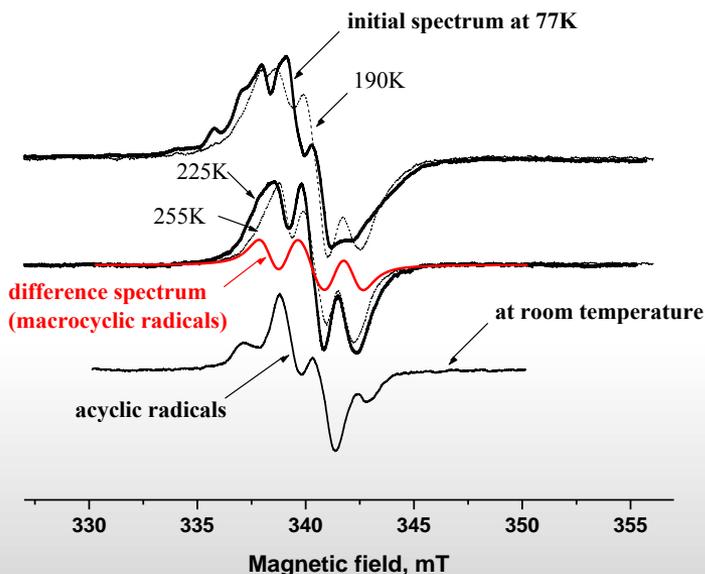
Регистрация спектра (77)



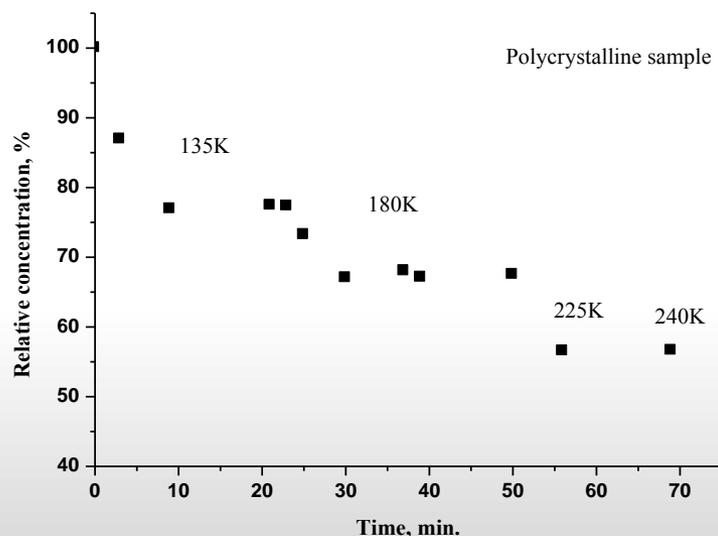
Получение и анализ разностных спектров в сочетании с количественными измерениями

Радиолиз *цис-син-цис* ДЦГ18К6 (77К)

Спектры ЭПР при разогреве образца от 77К до 250К

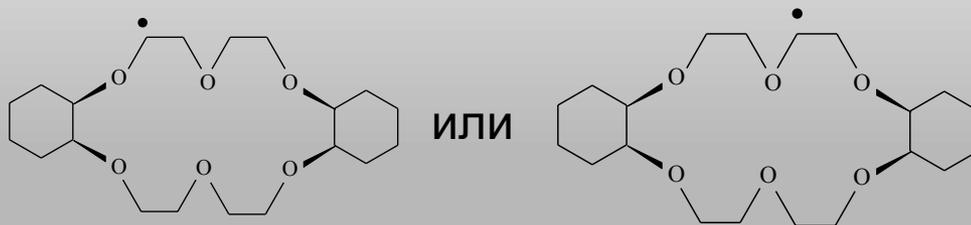


Кинетика гибели радикалов в облучённом ДЦГ18К6



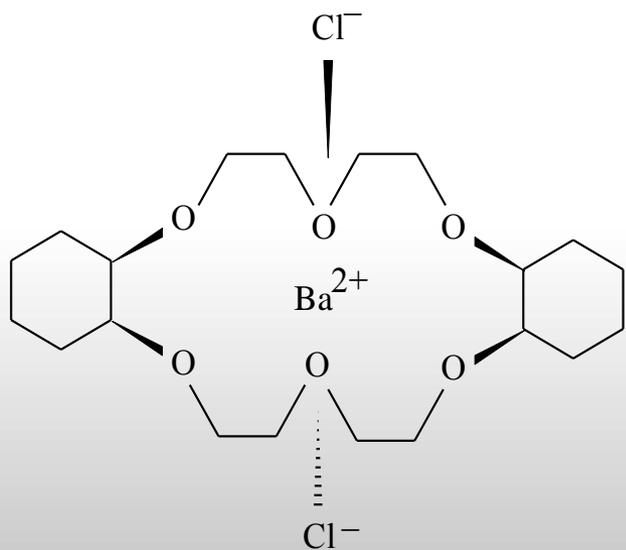
Промежуточные продукты:

- **Циклогексильные радикалы?**
- Макроциклические радикалы (доля >45-50%)
- Ациклические $-\dot{C}H-C(=O)H$ радикалы (доля ~26%)

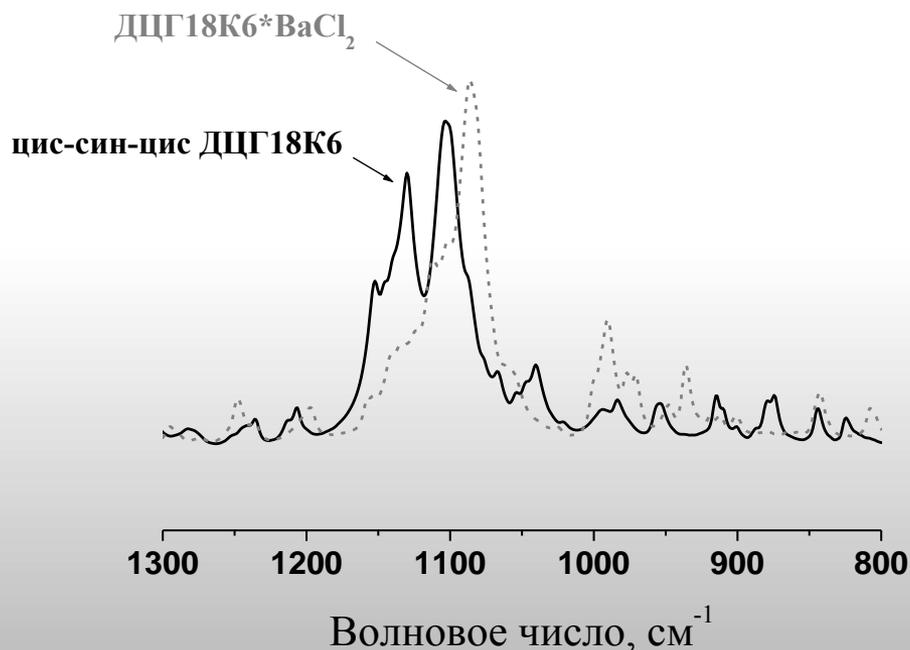


Влияние катиона металла на радиационно-химические превращения краун-эфира

Общая формула



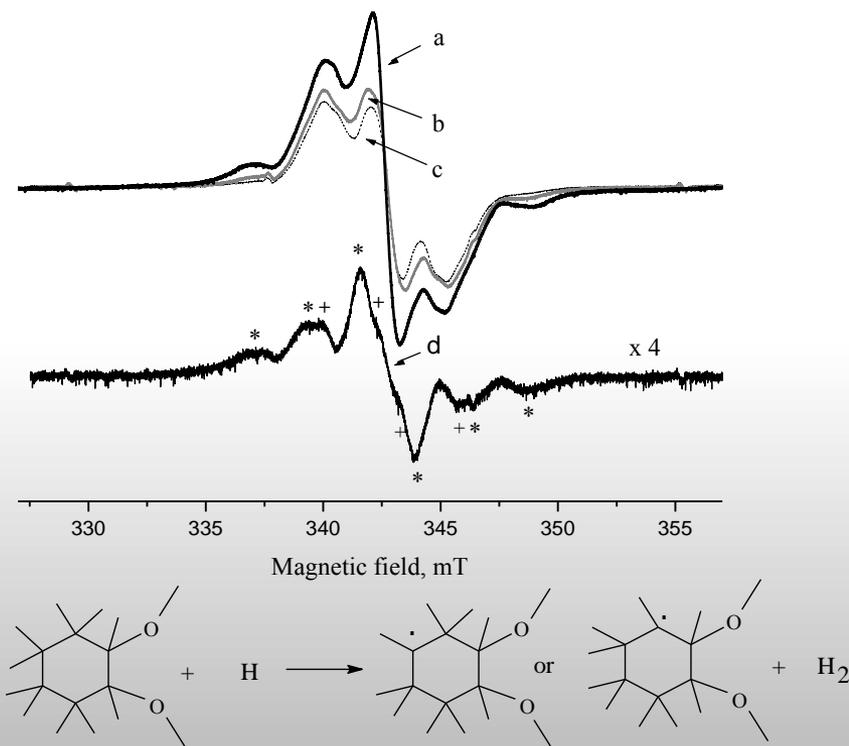
ИК-спектры ДЦГ18К6 и комплекса ДЦГ18К6·BaCl₂



Как катион Ba^{2+} влияет на радиационно-химические превращения макроцикла?

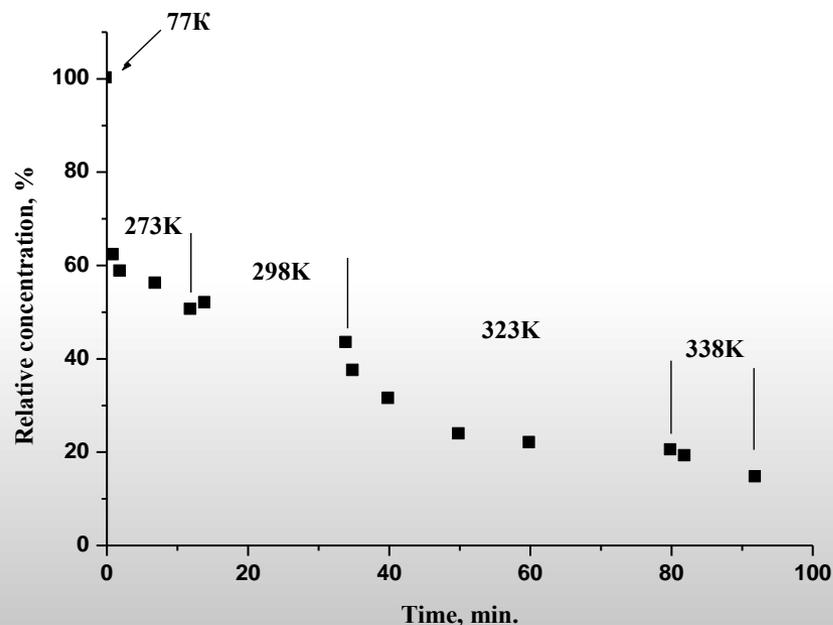
Радиолиз комплекса ДЦГ18К6*ВаСl₂ при 77К

Изменение спектров ЭПР при разогреве образцов от 77К до 273К



Изменения в спектре соответствуют гибели радикалов циклогексильных и макроциклических радикалов (MP)!

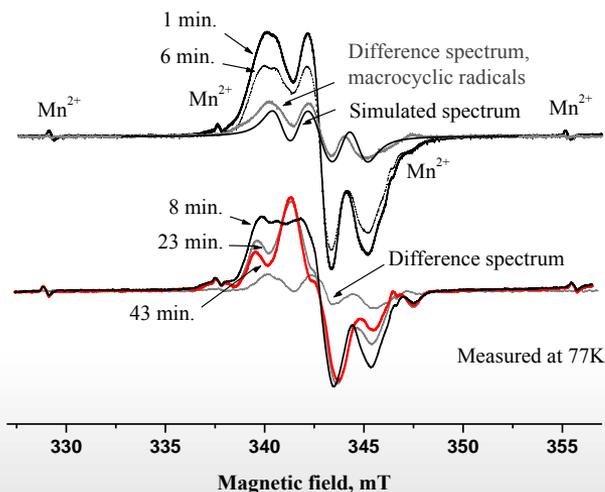
Кинетика гибели радикалов в облучённом комплексе ДЦГ18К6·ВаСl₂ в диапазоне 77-338К



Доля сигналов циклогексильных (+ незначительная часть MP) в исходном спектре составляет ~ 40%

Гибель радикалов в ДЦГ18К6·BaCl₂, облучённом при 77К

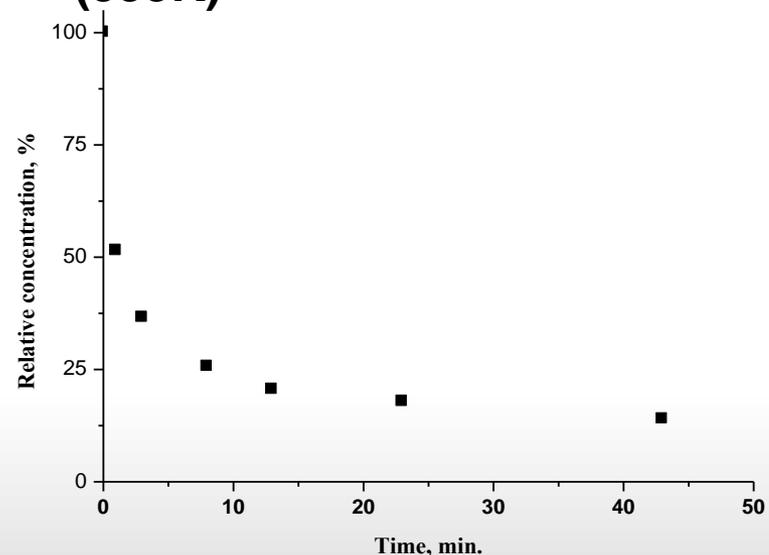
Превращения в спектрах ЭПР при разогреве образцов (333К)



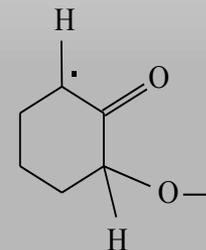
Верхний спектр - исчезновение макроциклических радикалов;
Нижний спектр – реакция $R_1 \rightarrow R_2$,
а не $R_1 \rightarrow$ конечный продукт

Новые промежуточные продукты – радикалы циклогексанонильного типа

Гибель радикалов при разогреве (333К)



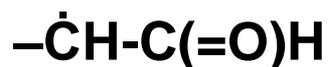
Доля радикалов, образовавшихся в результате разрыва макроцикла, составляет примерно 18%



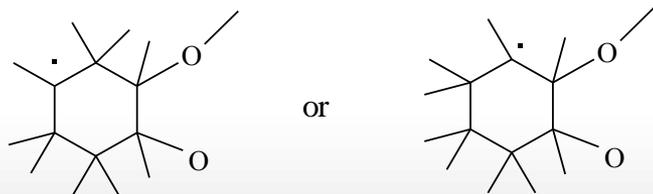
Радикальные продукты в облучённом ДЦГ18К6·BaCl₂



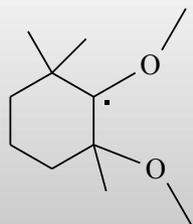
макроциклические радикалы ($a(\text{H}_\alpha) = 1.6$ мТ, $a(\text{H}_{\beta 1}) = 2.2$ мТ и $a(\text{H}_{\beta 2}) = 0.4$ мТ)



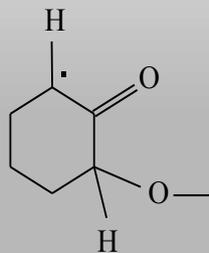
ациклические радикалы $a(\text{H}_\alpha) = 1.8$ мТ



циклогексильные радикалы $a(\text{H}_\alpha) = 2.14$ мТ;
 $a(2\text{H}_{\beta \text{ax.}}) = 4.14$ мТ и $a(2\text{H}_{\beta \text{eq.}}) = 0.53$ мТ



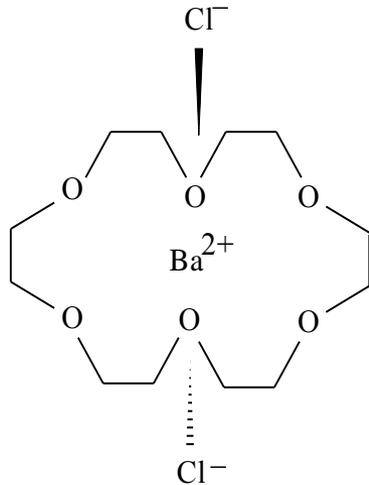
α -алкоксициклогексильные радикалы ?



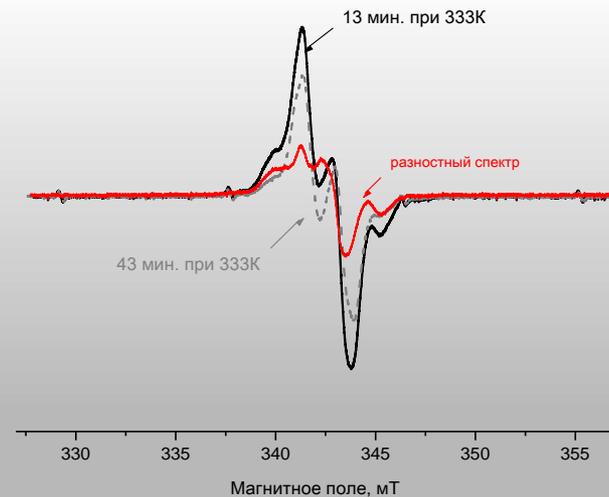
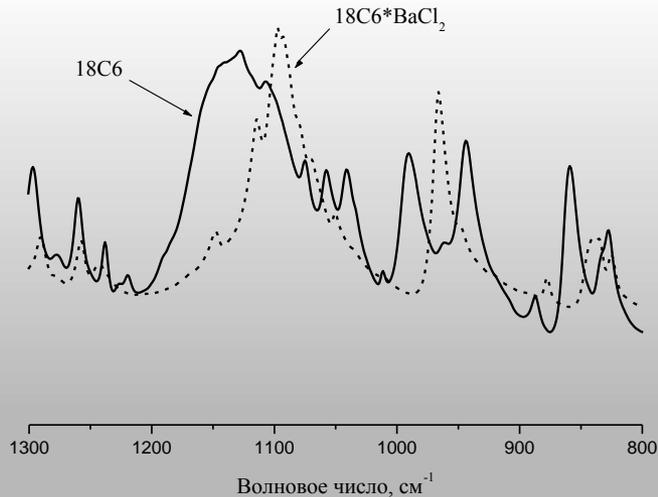
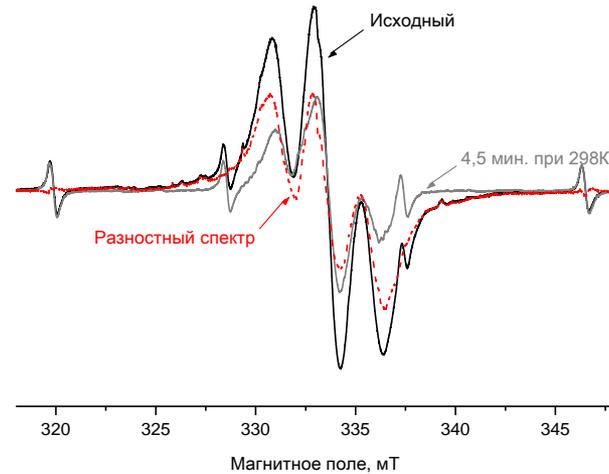
циклогексанонильные радикалы
($a(\text{H}_\alpha) = 1.80$ мТ и $a(2\text{H}_\beta) = 3.30$ мТ)

Радиолиз комплекса 18C6·BaCl₂

Общая формула



Изменение спектров ЭПР при разогреве в диапазоне от 77К до 333К

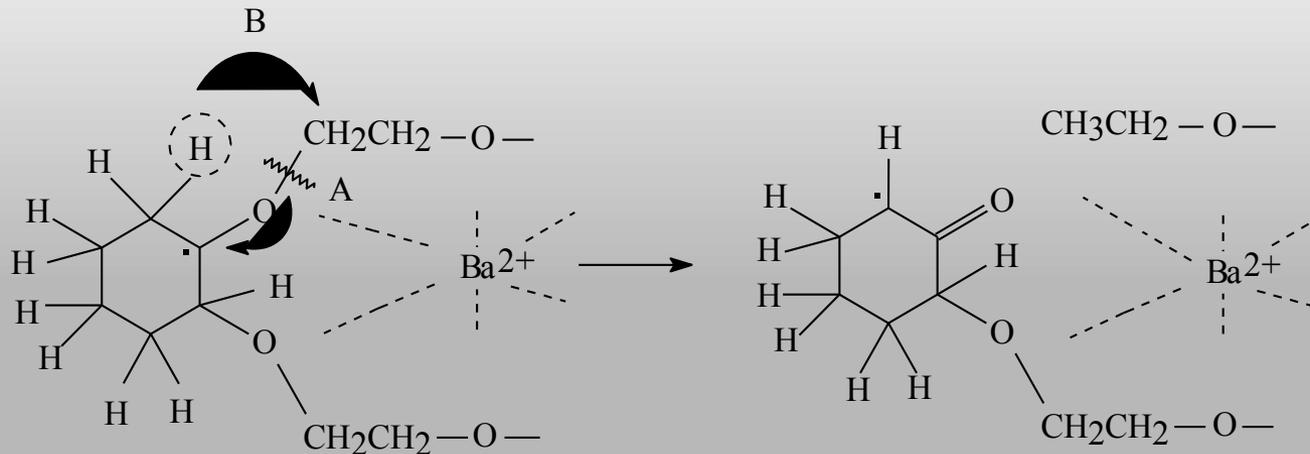


Сигналы ЭПР от циклогексильных и циклогексанонильных радикалов отсутствуют!

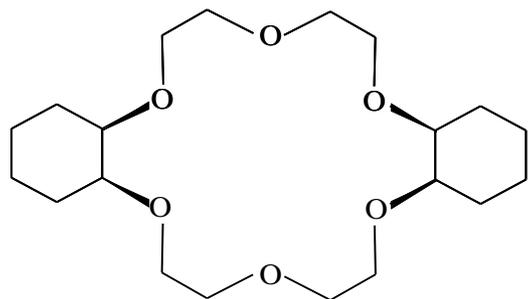
Схема радиационно-химических превращений



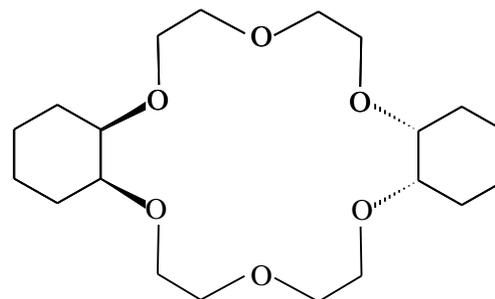
В комплексе ДЦГ18К6·BaCl₂ (дополнительный канал):



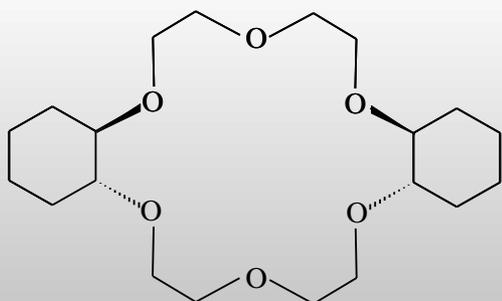
Влияние стереоизомерии



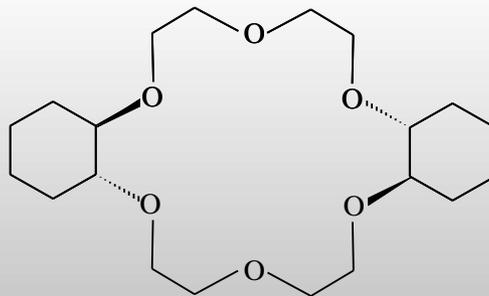
Цис-син-цис
 $T_{пл} = 61-62^\circ \text{C}$



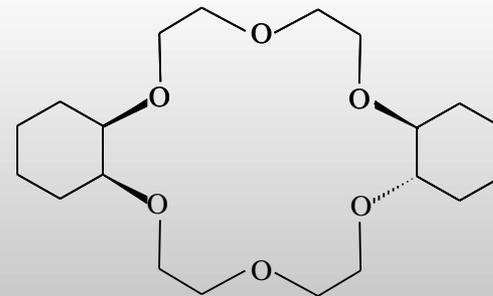
Цис-анти-цис
 $T_{пл} = 69-70^\circ \text{C}$



Транс-син-транс
 $T_{пл} = 118-121^\circ \text{C}$



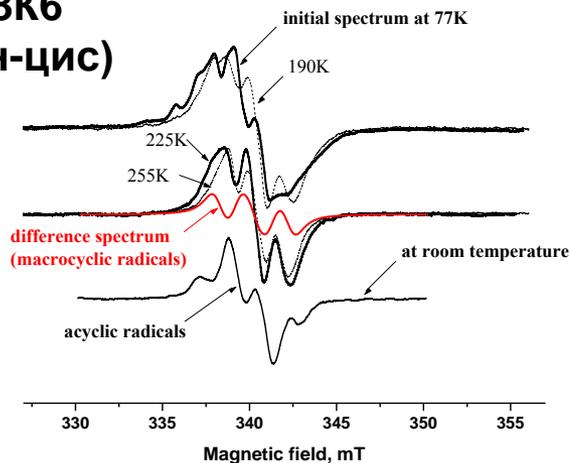
Транс-анти-транс
 $T_{пл} = 76-77^\circ \text{C}$



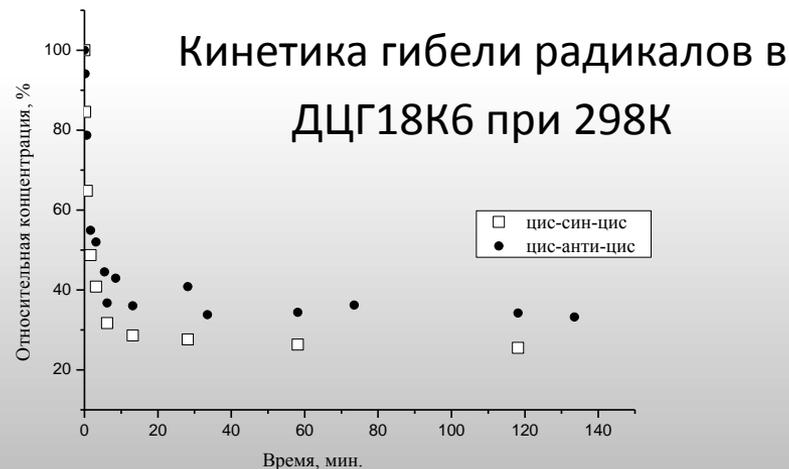
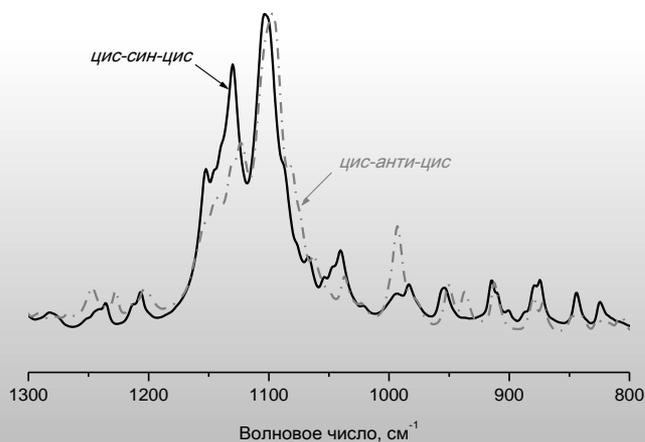
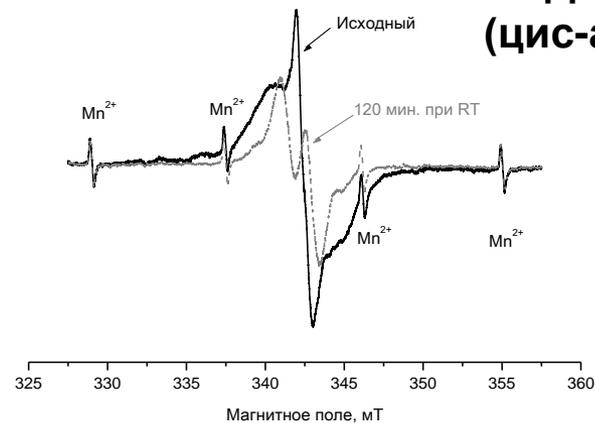
Цис-транс
жидкий при $T_{комн}$

Влияние син-анти стереоизомерии полиэфирного кольца

ДЦГ18К6
(цис-син-цис)



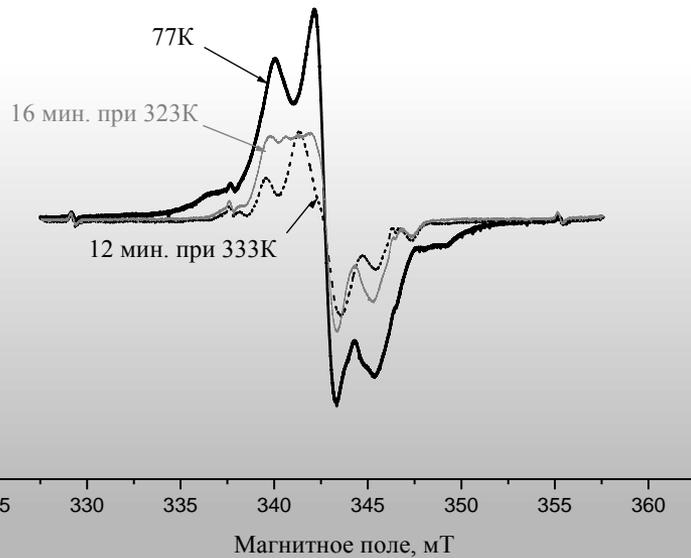
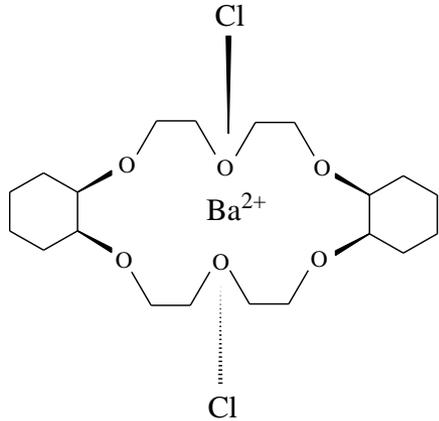
ДЦГ18К6
(цис-анти-цис)



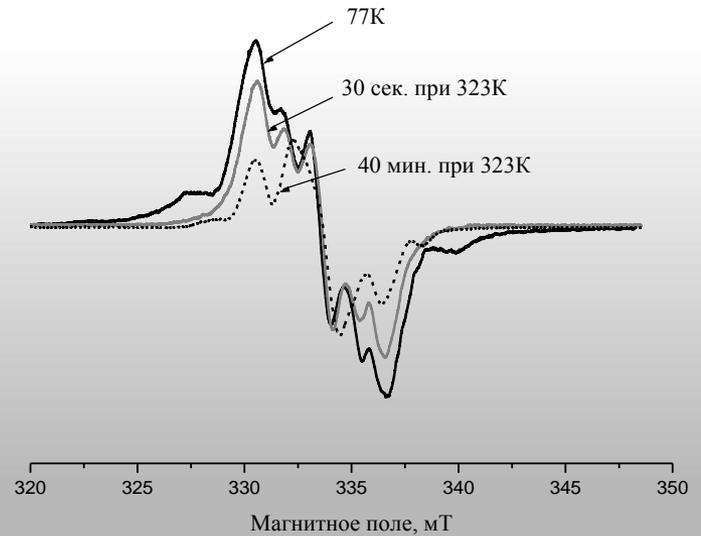
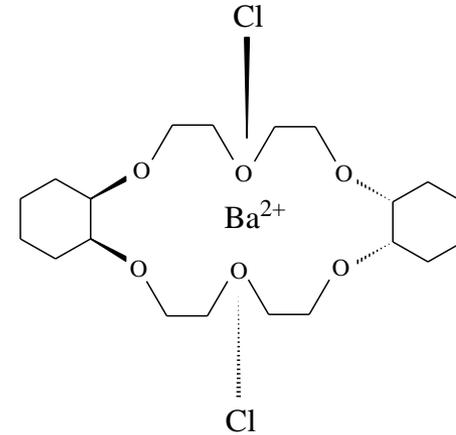
Доля радикалов, образовавшихся в результате разрыва полиэфирного кольца, составляет 26 и 35 % от исходного количестве радикальных продуктов в цис-син-цис и цис-анти-цис изомере, соответственно.

Влияние стереоизомерии

ДЦГ18К6·BaCl₂ (цис-син-цис)



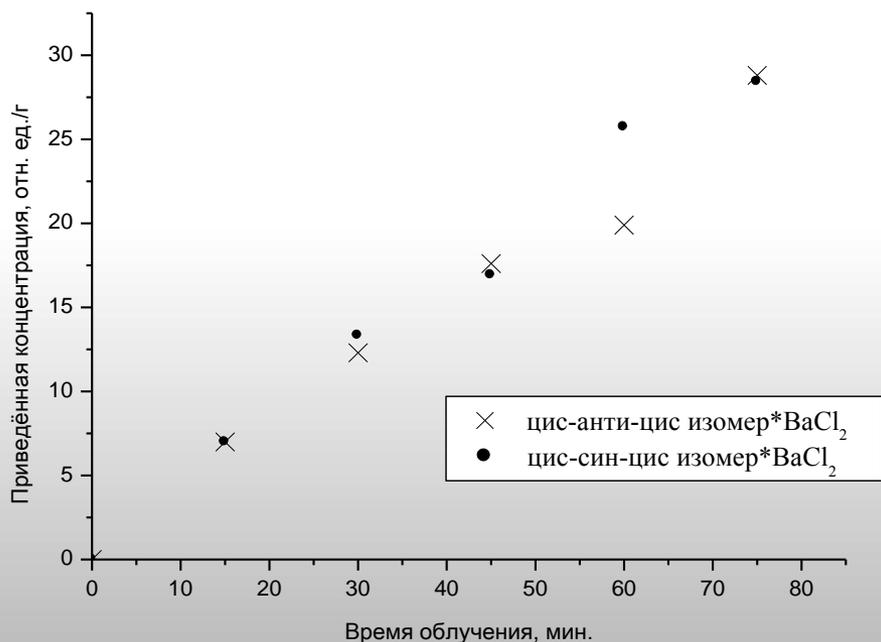
ДЦГ18К6·BaCl₂ (цис-анти-цис)



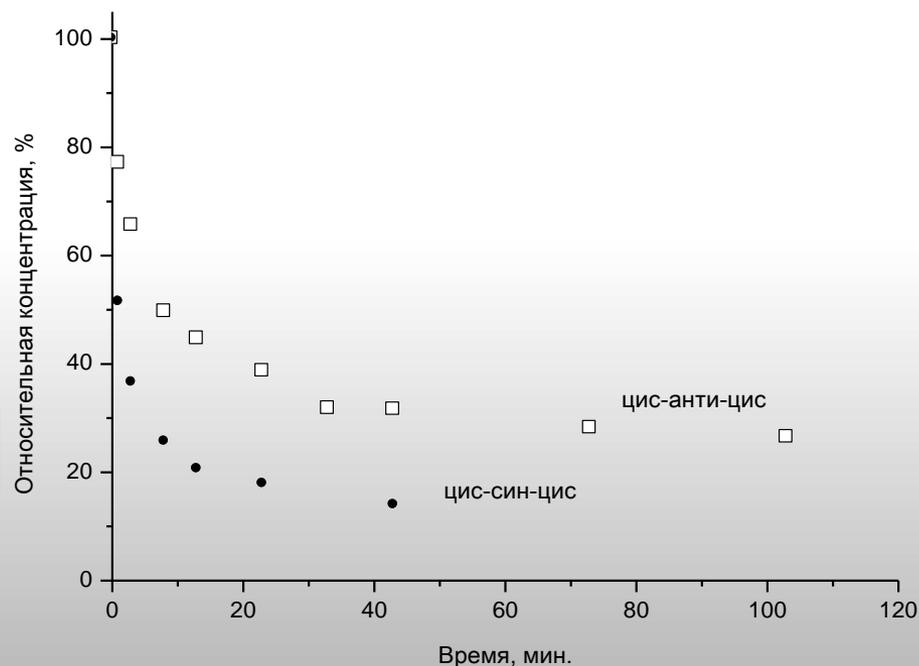
Наблюдаются существенные отличия в составе радикальных продуктов!

Влияние стереоизомерии КЭ при радиоллизе комплексов

Кинетика накопления радикальных продуктов радиолиза (77К) в комплексах ДЦГ18К6·BaCl₂



Кинетика гибели радикалов в облученных комплексах ДЦГ18К6·BaCl₂ при разогреве 333К



Доля ациклических радикалов составляет 18 и 28 % от исходного количестве радикальных продуктов в комплексе с цис-син-цис и цис-анти-цис изомером, соответственно.

Выводы:

Как полиэфирное кольцо, так и циклогексильные фрагменты подвергаются радиационно-химическим (р/х) превращениям в ДЦГ18К6 и ДЦГ18К6·BaCl₂ - макроциклические и ациклические радикалы образуются из первичных продуктов, генерированных на ранних стадиях радиолиза, а циклогексильные – в результате реакций H-атомов.

Введение Ba²⁺ в полость макроцикла приводит к образованию радикалов циклогексанонильного типа на пост-радиационной стадии – новый канал р/х превращений.

Стереоизомерия макроцикла влияет на состав радикальных интермедиатов, образующихся на стадии облучения при 77К. Выходы продуктов разрыва макроцикла, существенно меньше для *цис-син-цис* изомера ДЦГ18К6 и его комплекса с хлоридом бария.

При радиолизе систем на основе “свободного” ДЦГ18К6 и его комплекса с хлоридом бария можно ожидать определённые различия в составе конечных продуктов радиолиза и радиационной стойкости в зависимости от стереоизомерного состава.