

*Химический факультет, Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова
Институт Синтетических Полимерных Материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

**Роль структурных факторов в
радиационно-химической
деструкции краун-содержащих
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

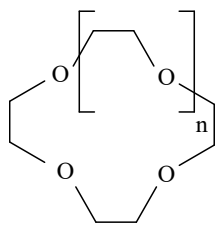
*Асаченко А.Ф., О.А. Закурдаева, С.В. Нестеров,
В.И. Фельдман*

Общие цели работы:

- ✓ Механизм образования промежуточных продуктов радиолиза КЭ?
- ✓ Влияние катиона металла на радиационно-химические превращения в комплексах?
- ✓ Влияние стереоизомерии макроцикла?
- ✓ Влияние аниона на радиационно-химические превращения в комплексах?

Рассмотрены системы в условиях «прямого» и «косвенного» действия ионизирующего излучения.

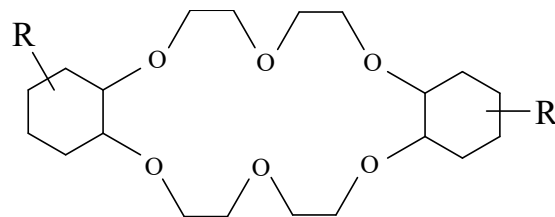
Объекты исследования:



Незамещённые КЭ:

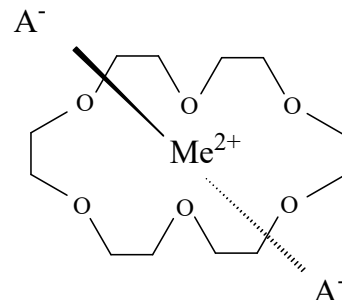
12К4 (n=1), **15К5** (n=2)

и **18К6** (n=3)



R = H \Rightarrow **ДЦГ18К6**

R = трет-бутил \Rightarrow **ДтБЦГ18К6**

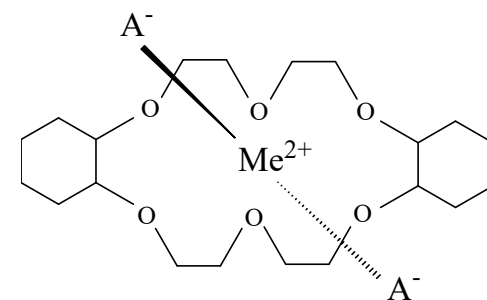


Комплексы **18К6**

с солями металлов

$Me^{2+} = Sr^{2+}, Ba^{2+}$

$A^- = Cl^-, BF_4^-, PF_6^-$



Комплексы **ДЦГ18К6**

с солями металлов

$Me^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$

$A^- = Cl^-, BF_4^-, PF_6^-$ и NO_3^-

Эксперимент:

Выделение *цис-син-цис-* и *цис-анти-цис-* изомеров **ДЦГ18К6**,

Синтез комплексов с хлоридами, тетрафторборатами, гексафторфосфатами и нитратами ЩЗМ,

Характеризация методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, ТГА/ДСК, РСА

Облучение при 77К,

ЭПР спектроскопия + термический отжиг облучённых образцов при 110-333 К.

Что будет рассмотрено?

I. Радиолиз «свободных» краун-эфиров

II. Влияние катиона металла

(комплексы ДЦГ18К6 с хлоридами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+})

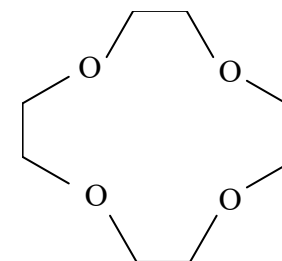
III. Влияние стереоизомерии макроцикла

(комплексы *цис-син-цис-* и *цис-анти-цис-* ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ)

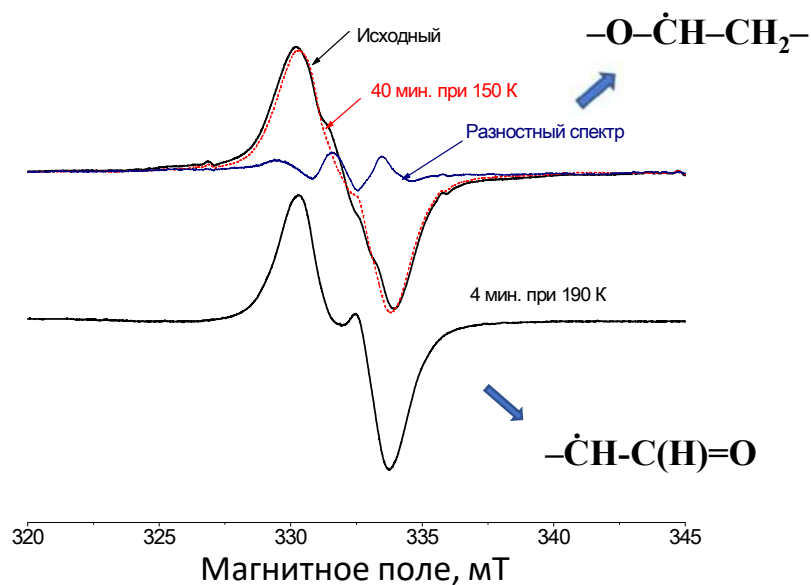
IV. Влияние аниона (хлоридные, тетрафторборатные и гексафторфосфатные комплексы ЩЗМ)

I. Радиолитиз «свободных» краун-эфиров

12-краун-4

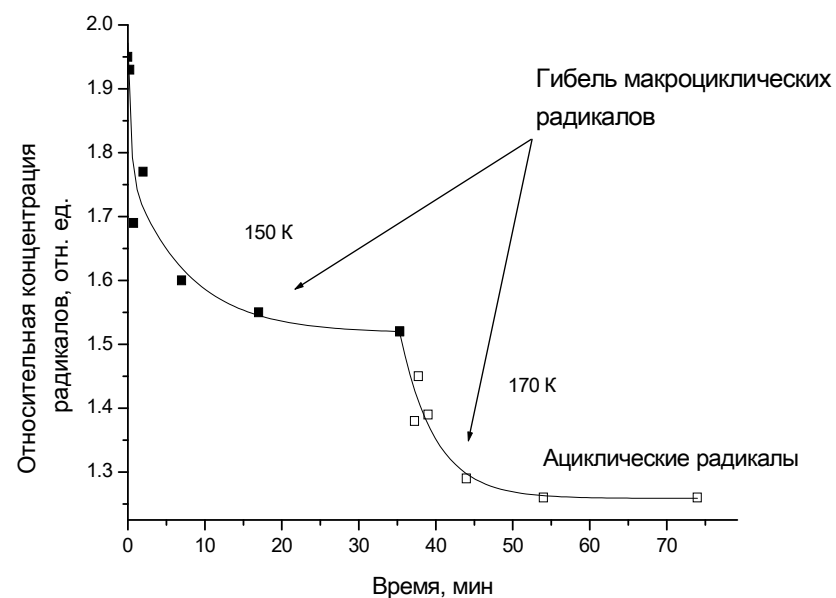


Спектры ЭПР 12К4 при разогреве образцов, D=10 кГр



Триплет \Rightarrow макроциклический $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикал
($a(H_\alpha) = 1.6$ мТ, $a(H_{\beta 1}) = 2.0$ мТ, $a(H_{\beta 2}) = 0.4$ мТл)

Кинетика гибели радикалов

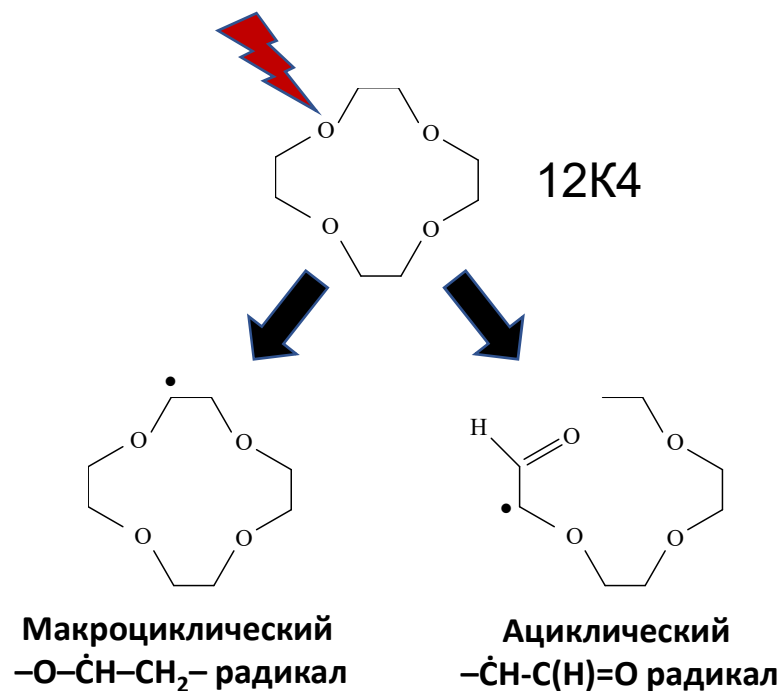


Дублет \Rightarrow ациклический $-\dot{C}H-C(H)=O$ радикал ($a(H) = 1.8-2.0$ мТ)

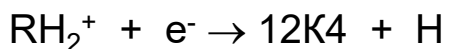
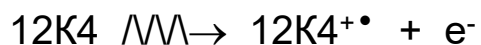
Радиолиз «свободных» краун-эфиров

Ионизирующее излучение,
77К

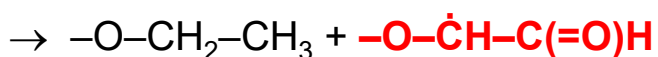
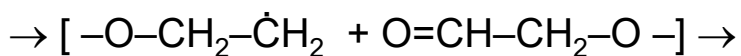
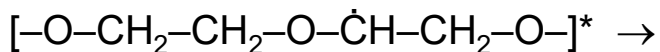
Схема радиационно-химических превращений



Макроциклические радикалы:



Ациклические радикалы:

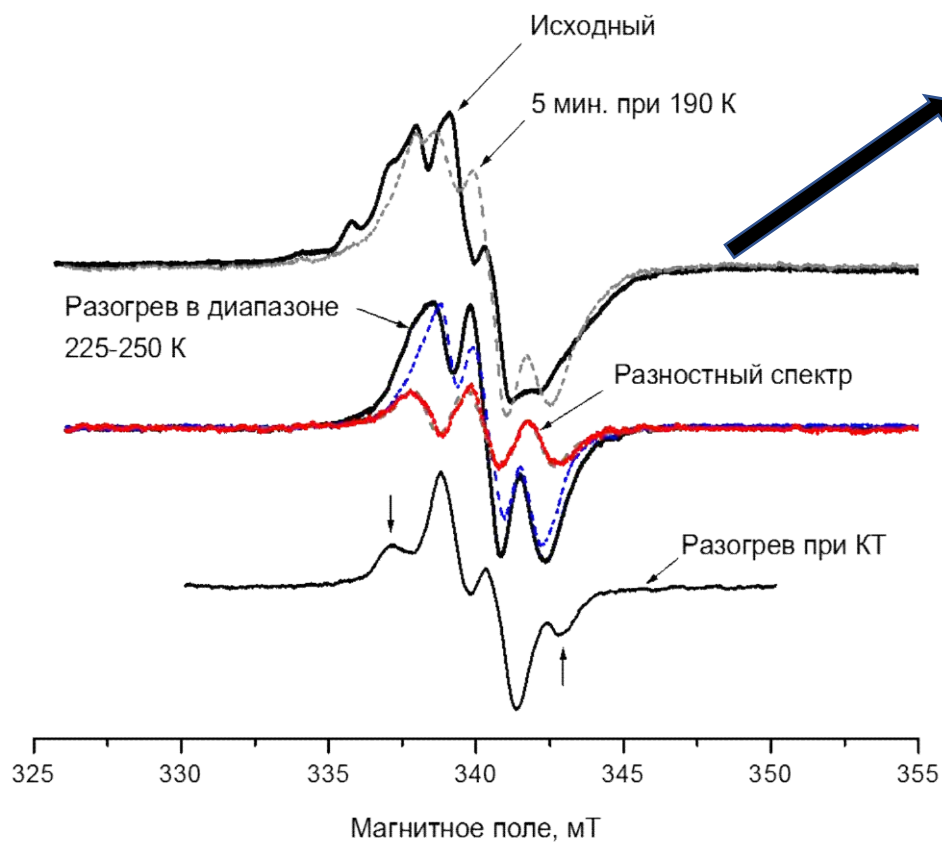


Закурдаева О.А., Нестеров С.В., Фельдман В.И. (2007). Радикальные продукты γ -радиолиза 12-краун-4 при 77. *Хим. Высок. Энергий*. Т.41, №2, стр. 95-101

Что будет при «введении» в полиэфирное кольцо циклогексильных заместителей?

Радиолиз «свободных» краун-эфиров

цис-син-цис-ДЦГ18К6



Изменения обусловлены гибелью радикалов **циклогексильного** типа ($a(H_\alpha) = 2.14$ мТ; $a(2H_{\beta ax}) = 4.14$ мТ и $a(2H_{\beta eq}) = 0.53$ мТ)



Изменения обусловлены гибелью **-O- $\dot{C}H$ -CH₂-** радикалов

- $\dot{C}H$ -C(=O)H радикал, стабилен при $T < 298$ К

Радиолиз «свободных» краун-эфиров

цис-син-цис-ДЦГ18К6

Ионизирующее излучение,
77К

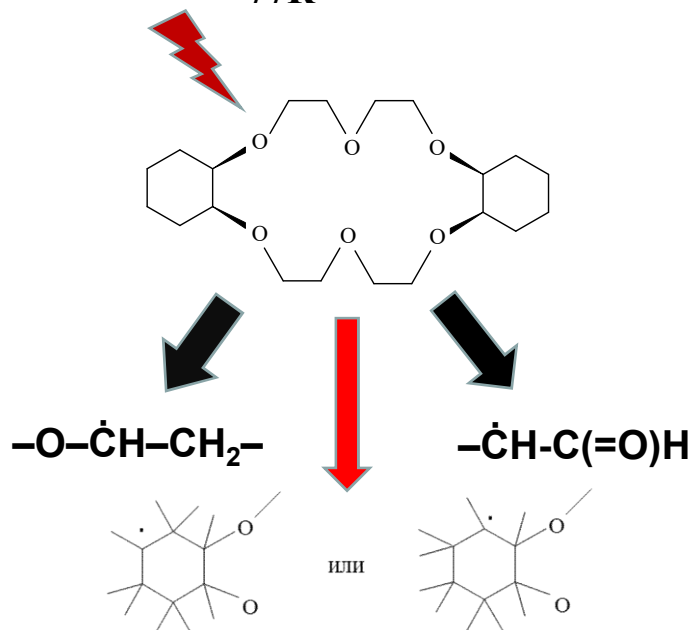
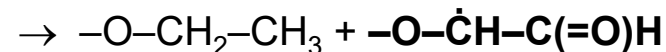
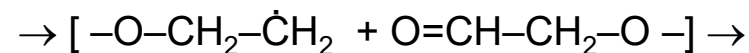
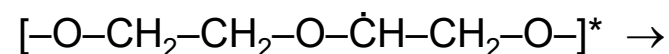
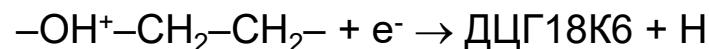
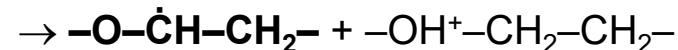
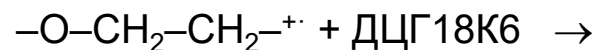
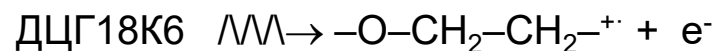
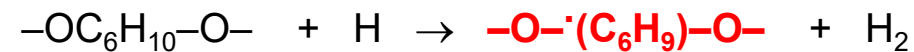


Схема радиационно-химических превращений



+

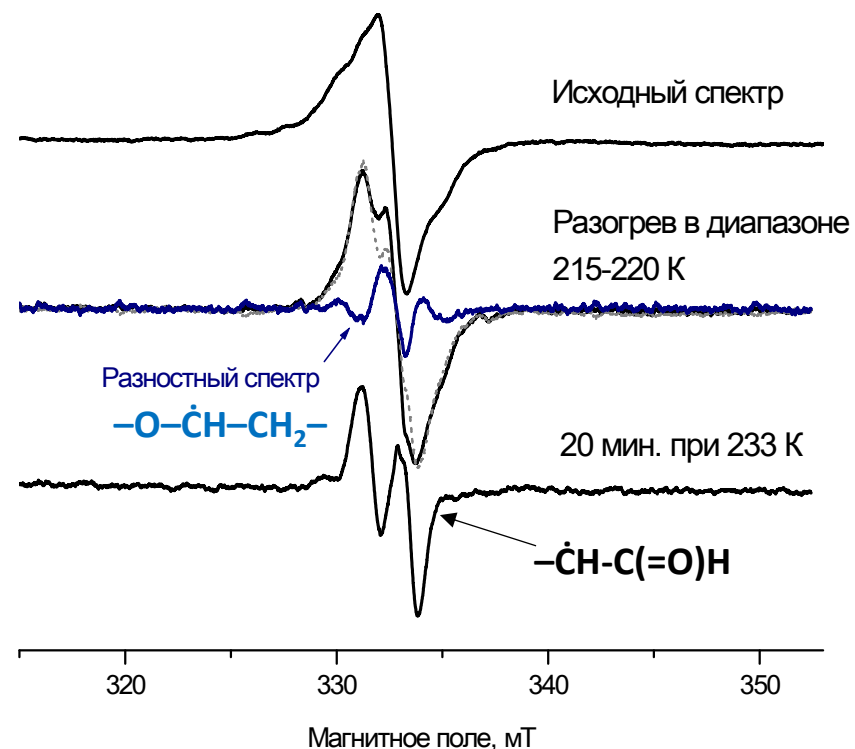
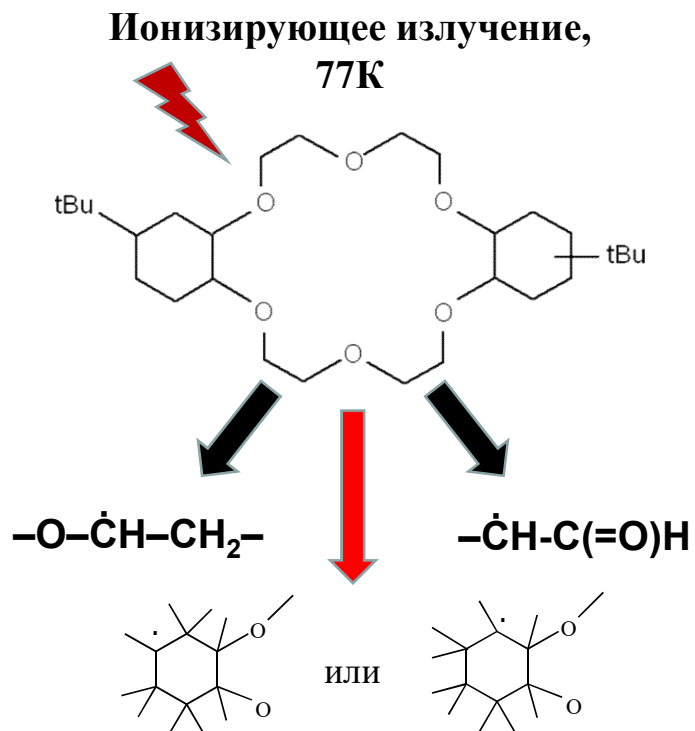


радикалы циклогексильного
типа

O. A. Zakurdaeva, S. V. Nesterov, V. I. Feldman. (2013). Localization of radiation damages in X-rays irradiated cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 and its inclusion complex with BaCl₂. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 87, pp. 40-45

Радиолиз «свободных» краун-эфиров

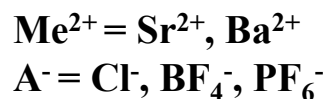
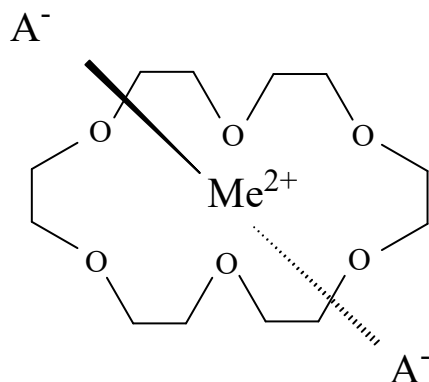
ДТБЦГ18К6



Влияние трет-бутильных групп на механизм радиационно-химических превращений не обнаружено!

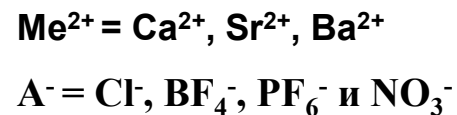
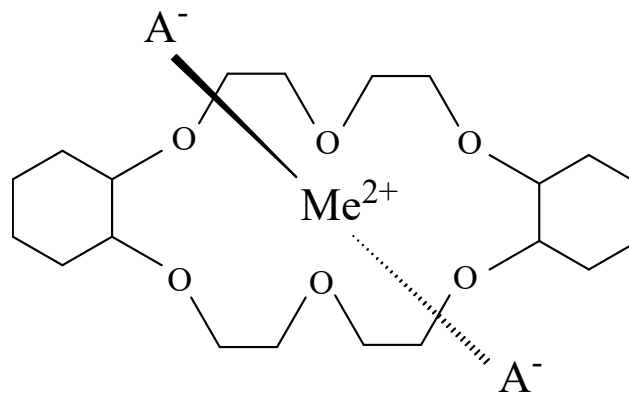
O. A. Zakurdaeva, S. V. Nesterov, V. I. Feldman (2013). Radical intermediates of low temperature radiolysis of di-tert-butylcyclohexano-18-crown-6/1-octanol extractant. *Radiochimica Acta*. Vol. 101, №1, pp. 51-56

II. Влияние катиона металла



Фундаментальный интерес

Включение катиона металла в полость КЭ приводит к перестройке макроцикла \Rightarrow как это сказывается на механизме радиационно-химических превращений?



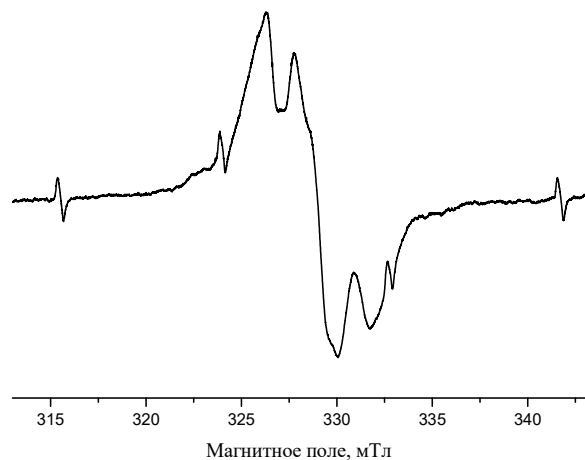
Прикладной интерес

При экстракции существенная часть КЭ связана в виде комплекса \Rightarrow информация о радиационной стойкости и механизме превращений таких соединений представляет интерес.

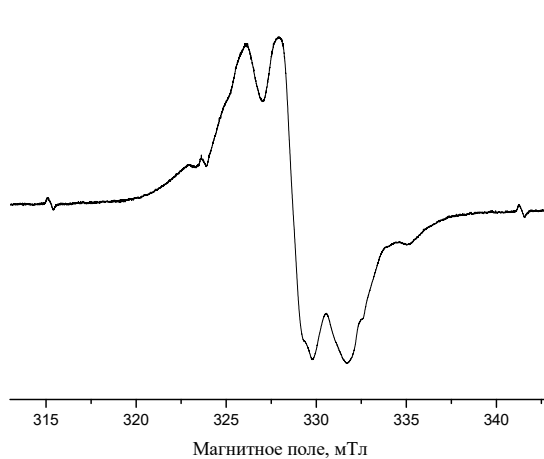
Влияние катиона металла

Исходные спектры ЭПР

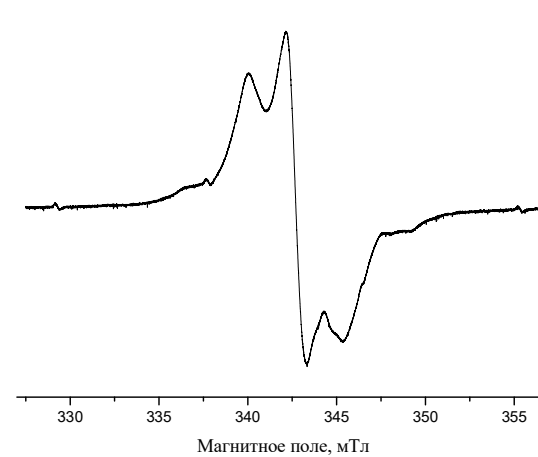
цис-син-цис-ДЦГ18К6·CaCl₂



цис-син-цис-ДЦГ18К6·SrCl₂

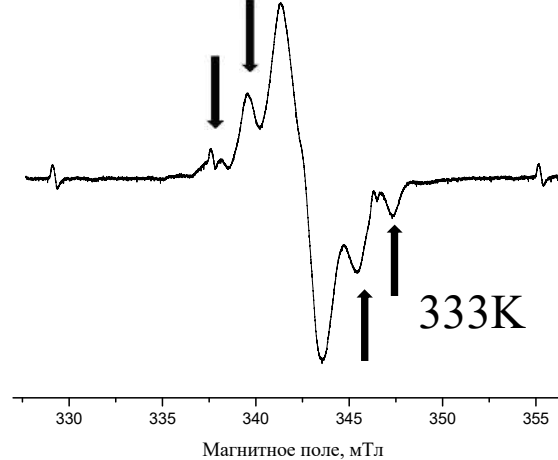
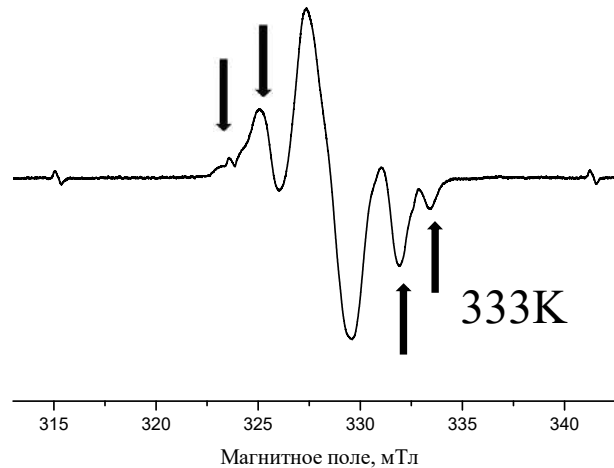
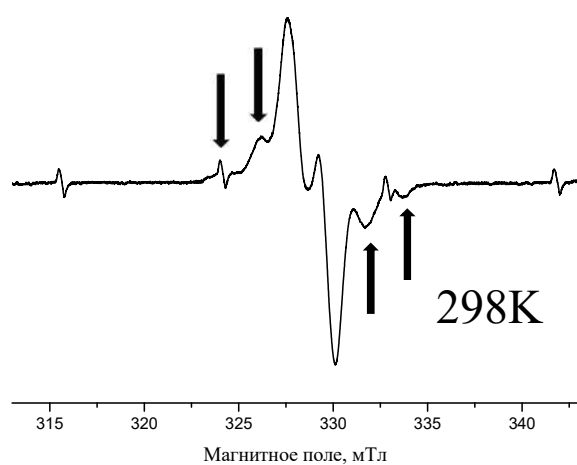


цис-син-цис-ДЦГ18К6·BaCl₂

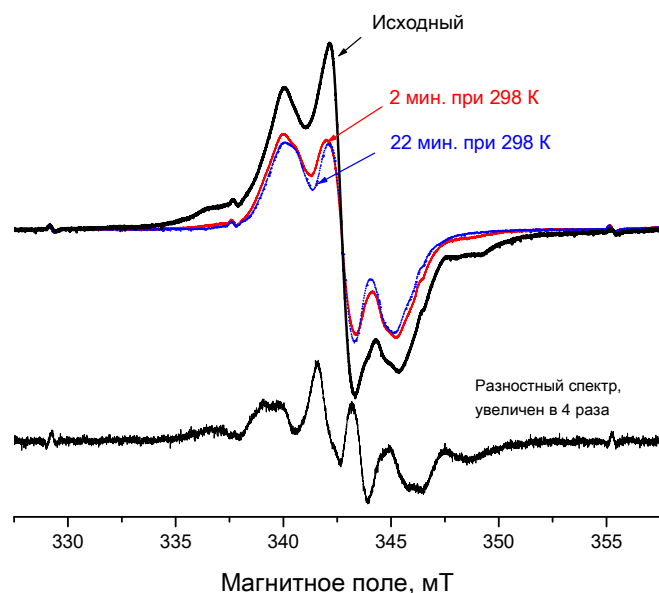


Спектры после термического отжига

Стрелки - новый продукт

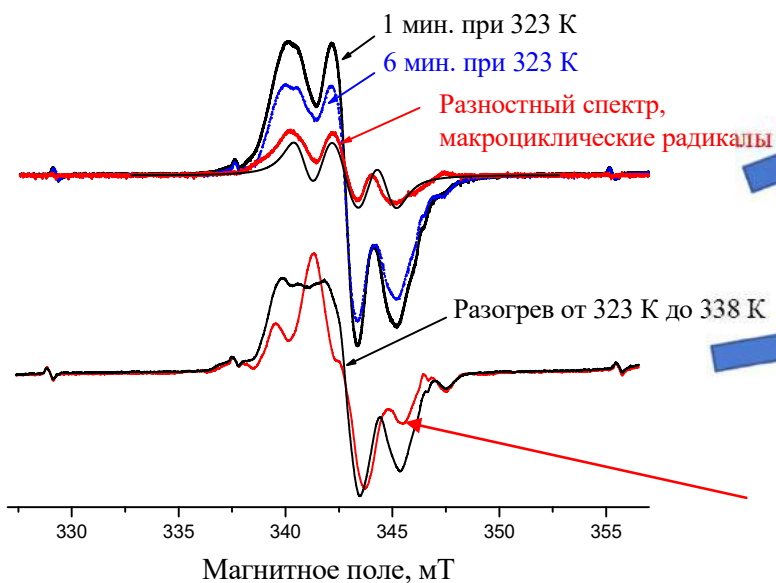


Влияние катиона металла



Изменения спектров ЭПР при разогреве облученных комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂

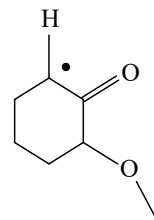
Гибель $-\text{O}-\dot{\text{C}}_6\text{H}_9-\text{O}-$ радикалов



Гибель $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$

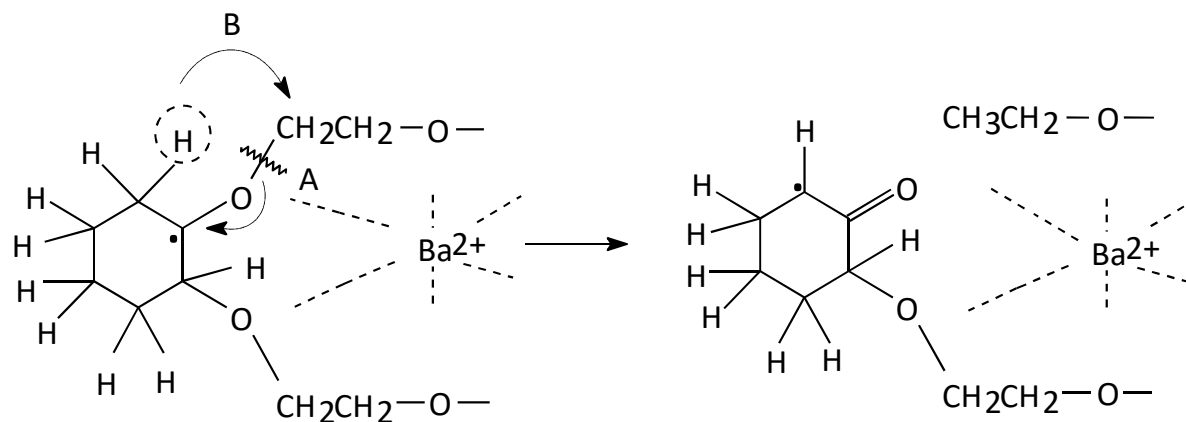
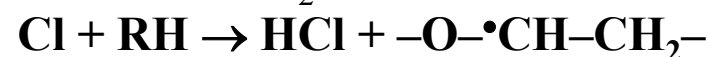
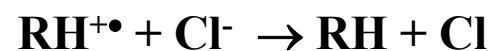
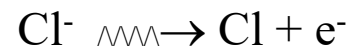
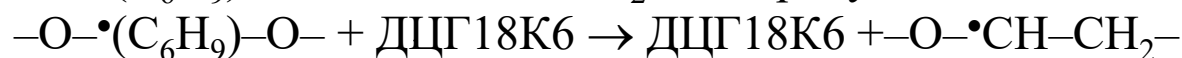
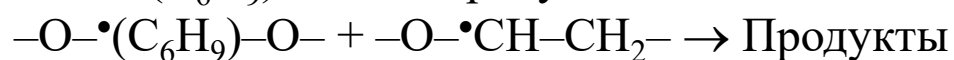
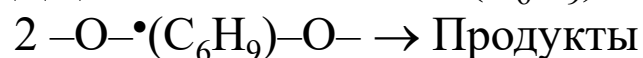
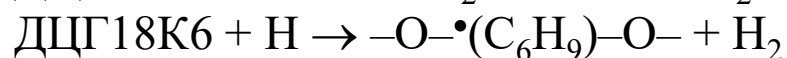
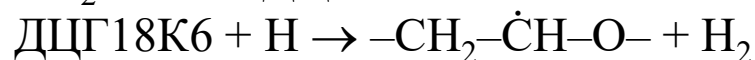
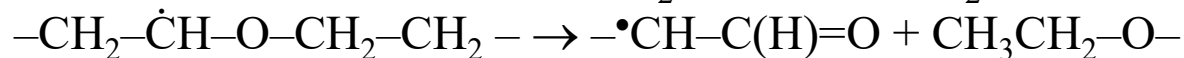
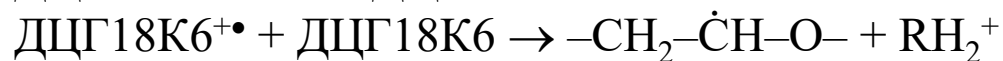
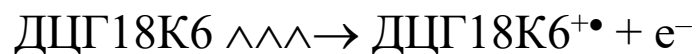
Образование циклогексанонильных радикалов

($a(\text{H}_\alpha)=1.80$ мТл, $a(2\text{H}_\beta)=3.30$ мТл)



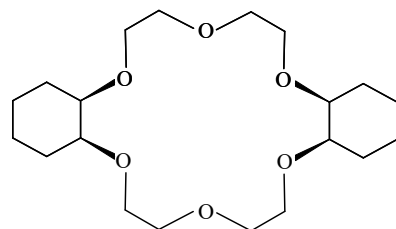
Влияние катиона металла

цис-син-цис-ДЦГ18К6·BaCl₂

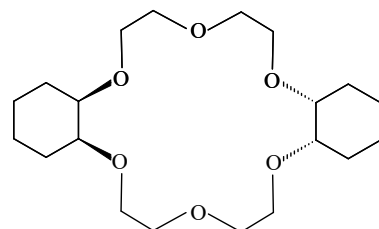


O. A. Zakurdaeva, S. V. Nesterov, V. I. Feldman. (2013). Localization of radiation damages in X-rays irradiated cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 and its inclusion complex with BaCl₂. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 87, pp. 40-45

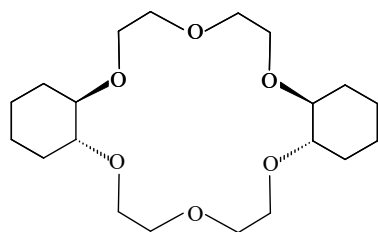
III. Влияние стереоизомерии



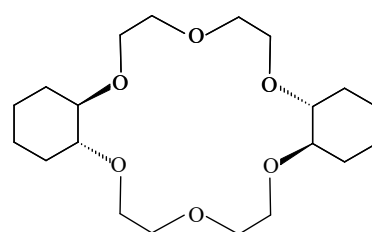
Цис-син-цис
 $T_{пл} = 61-62^{\circ} \text{C}$



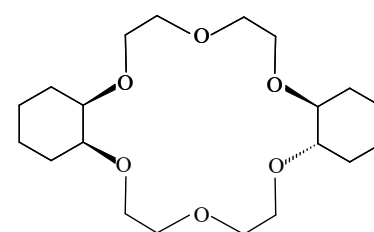
Цис-анти-цис
 $T_{пл} = 69-70^{\circ} \text{C}$



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



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



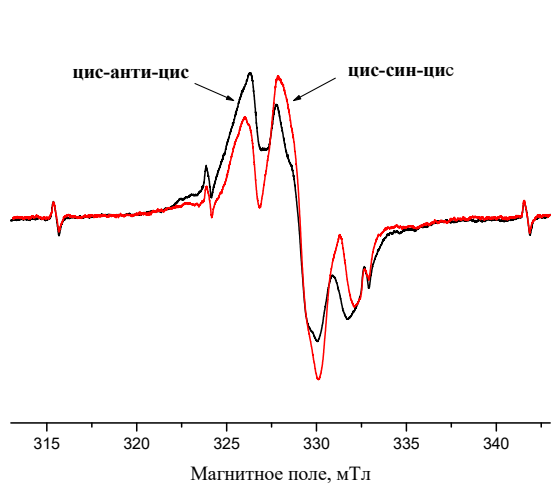
Цис-транс
жидкий при $T_{комн}$

В зависимости от типа стереоизомера коэффициент распределения при экстракции может измениться в несколько раз, влияет ли стереоизомерия на радиоллиз?

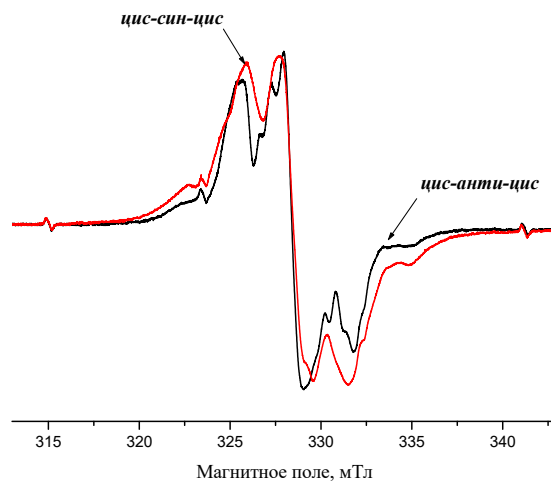
Влияние стереоизомерии

Исходные спектры ЭПР

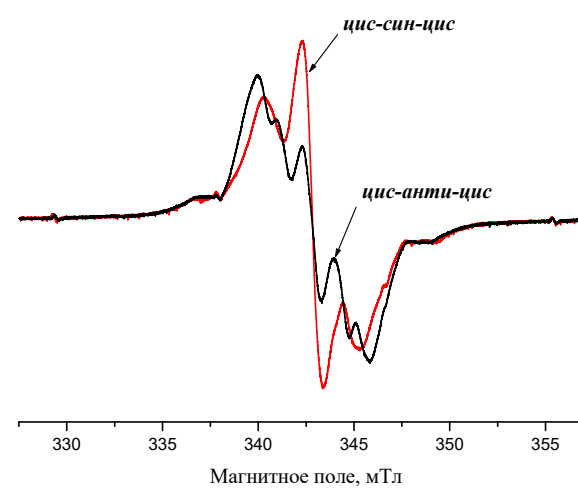
ДЦГ18К6·CaCl₂



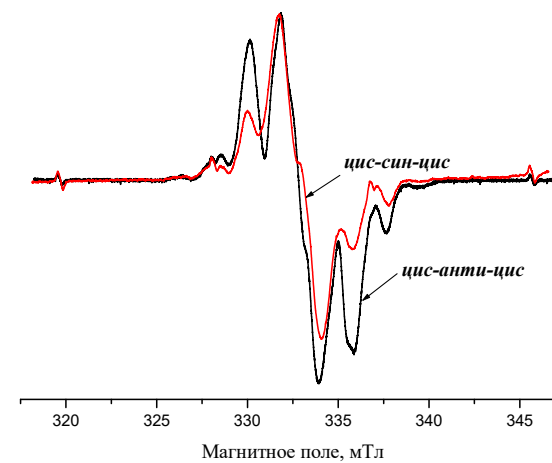
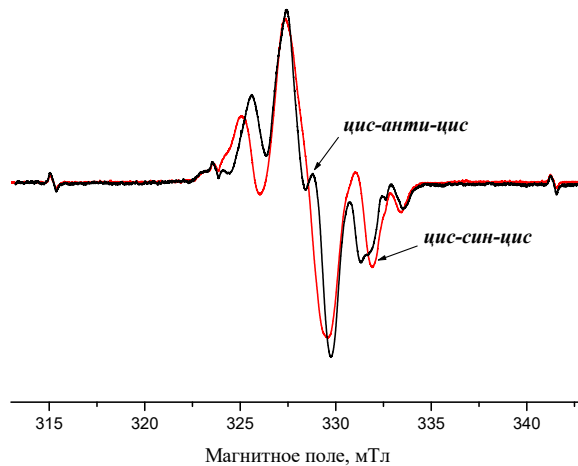
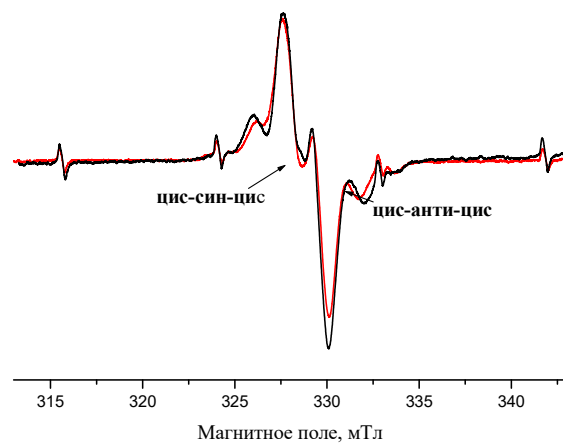
ДЦГ18К6·SrCl₂



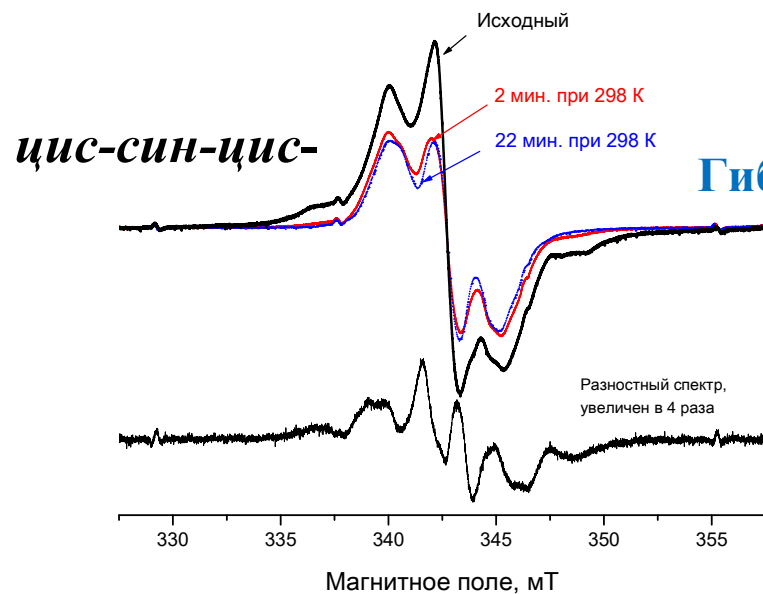
ДЦГ18К6·BaCl₂



Спектры после термического отжига

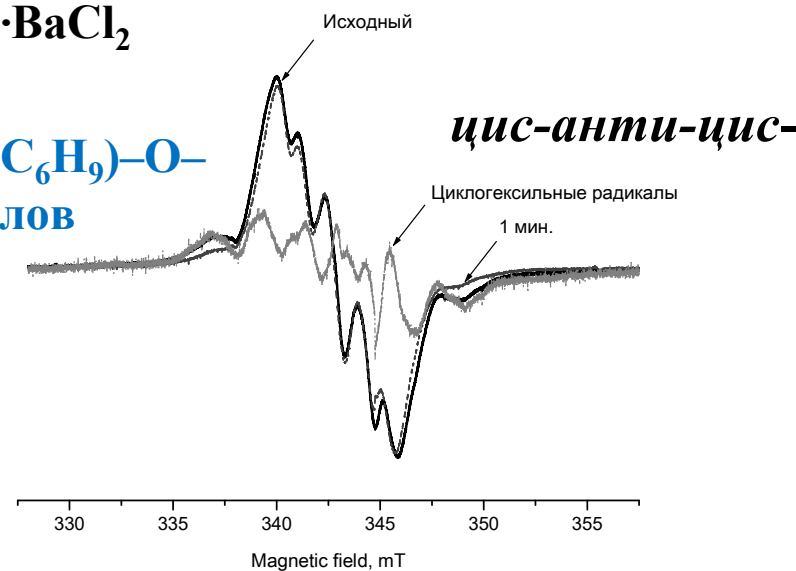


Влияние стереоизомерии

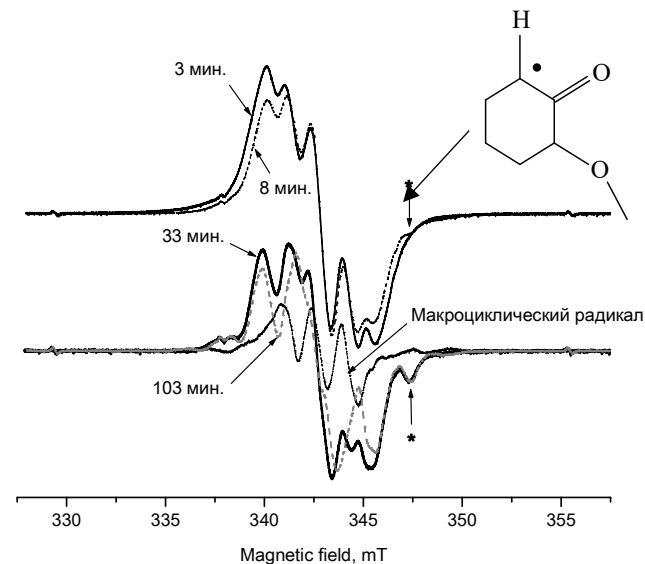
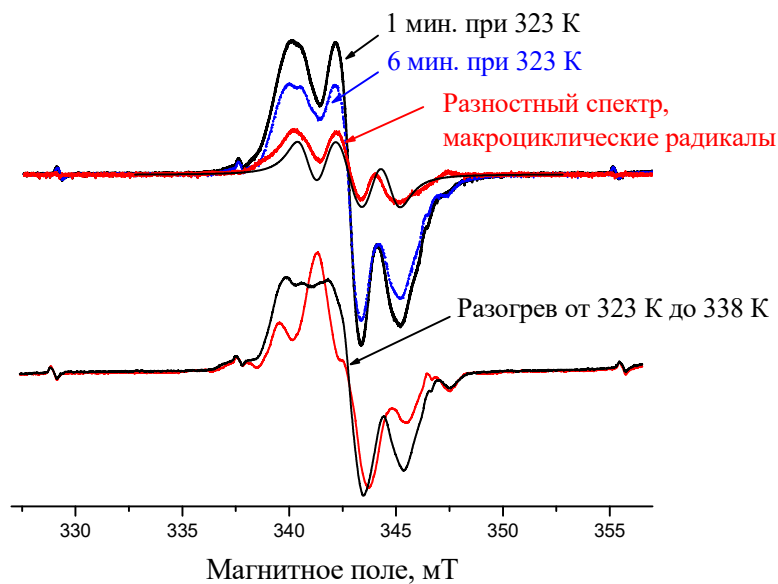


ДЦГ18К6·BaCl₂

Гибель $-\text{O}-\dot{\text{C}}_6\text{H}_9-\text{O}-$ радикалов

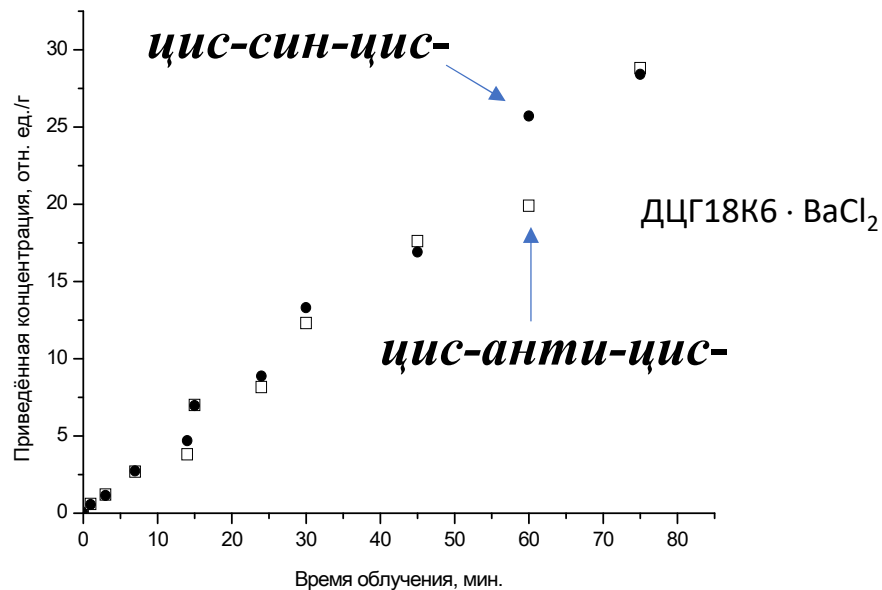


Гибель $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ и образование циклогексанонильных радикалов



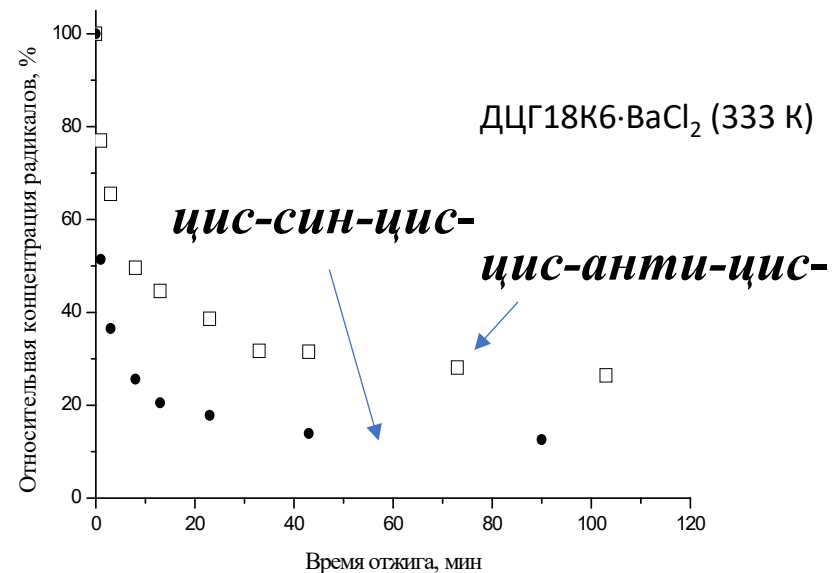
Влияние стереоизомерии

Кинетика накопления радикалов



Существенных отличий в кинетике накопления радикалов не наблюдается.

Кинетика гибели радикалов при разогреве

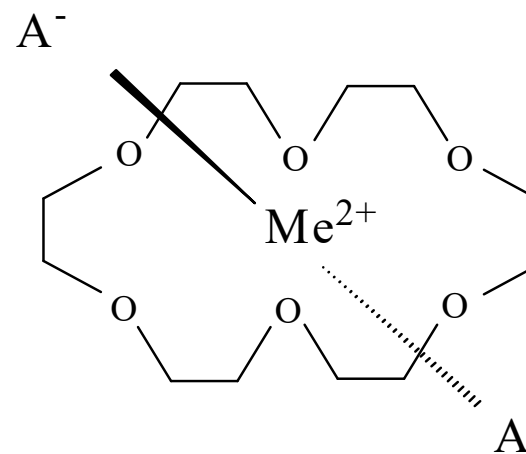
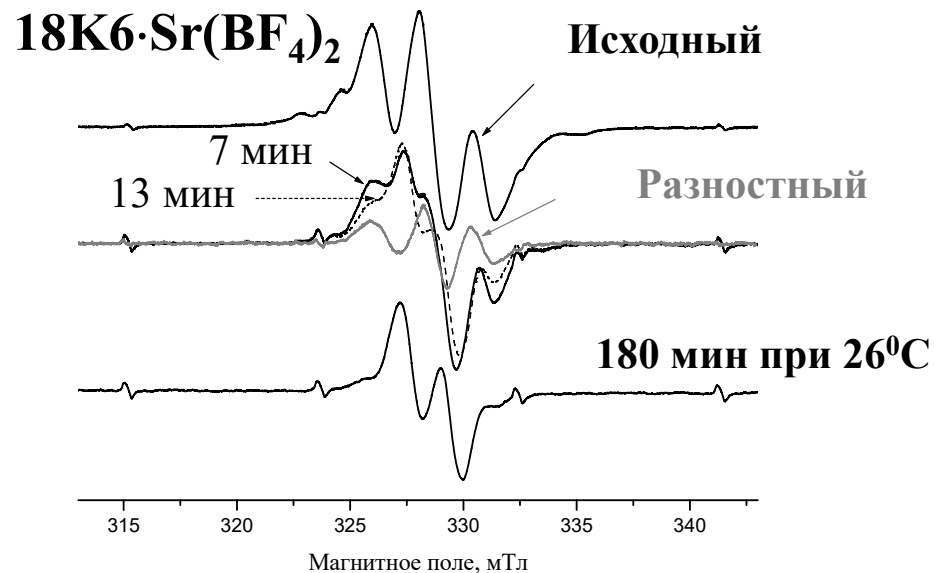


Р/х выход разрыва макроцикла выше в случае цис-анти-цис-изомера!

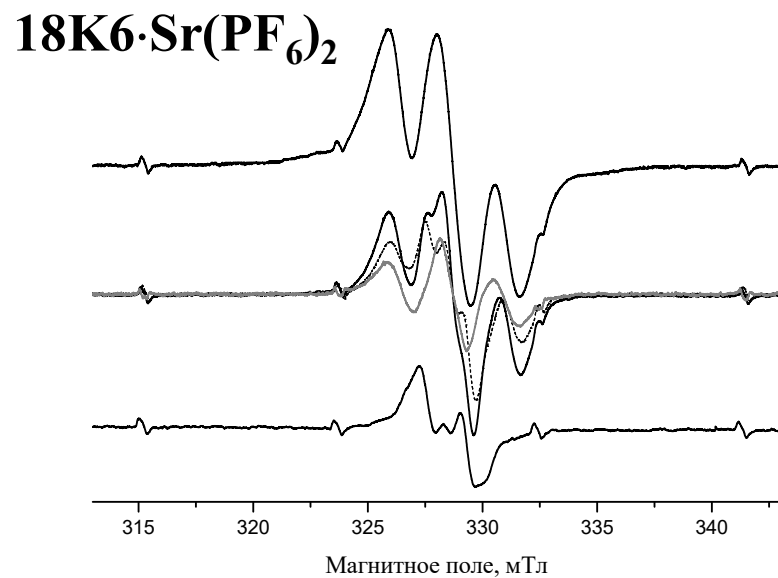
Радиационная стойкость цис-анти-цис-изомера существенно ниже – это следует учитывать!

O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman. (2017). Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with BaCl₂. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol.130, pp. 379–384.

IV. Влияние аниона: **катионный обмен**



Потенциалы ионизации A^- :
 $BF_4^- = 7,3$ эВ, $PF_6^- = 8,0$ эВ



➡ Гибнет $-CH_2-\dot{C}H-O-$

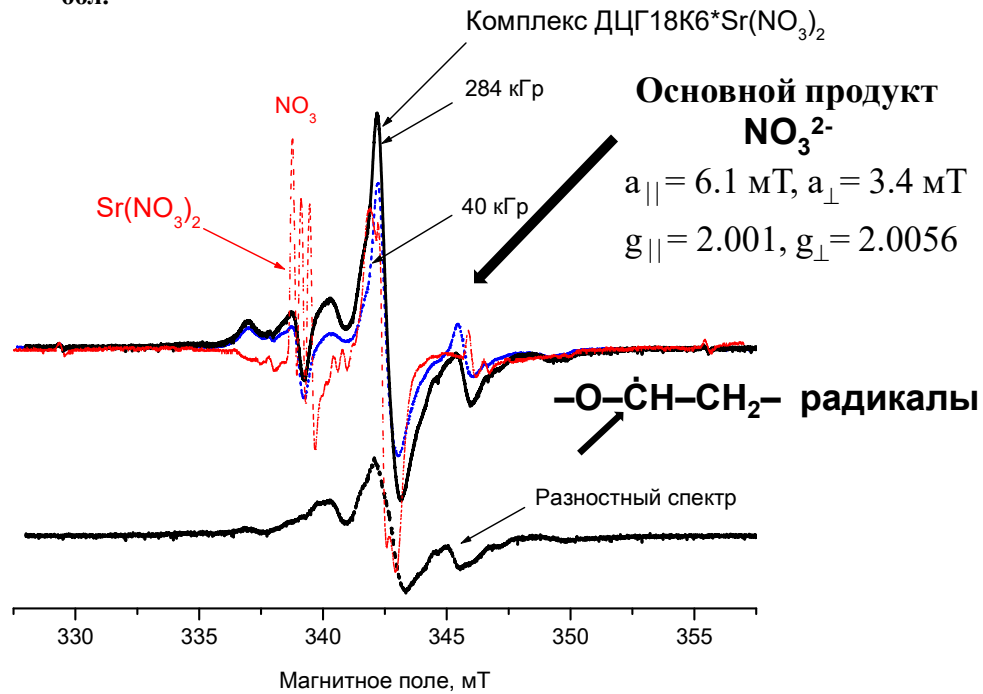
➡ Остается $-\dot{C}H-C(H)=O$

В спектрах ЭПР отсутствуют сигналы продуктов радиолиза аниона!

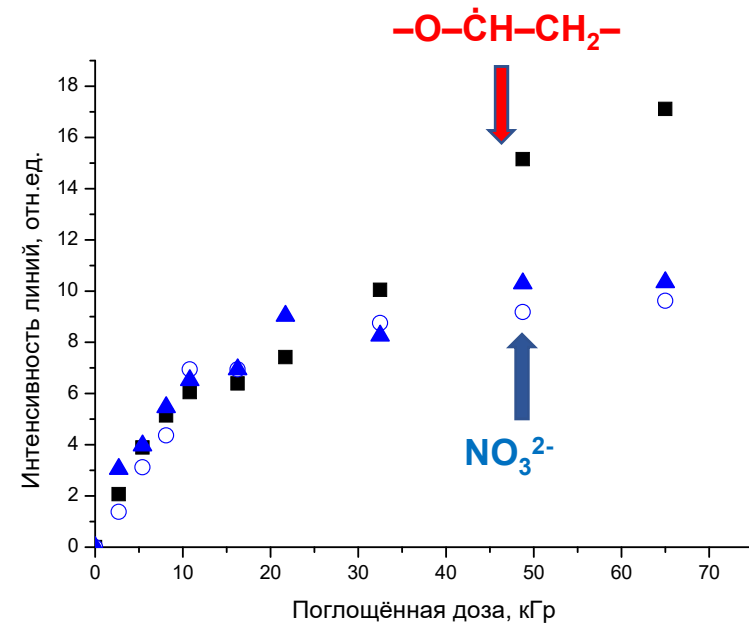
Влияние аниона: **комплексообразование**

Радиолиз комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с нитратами ЩЗМ

Спектр ЭПР облучённого ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂
T_{обл.} = 77K



Накопление парамагнитных продуктов



Где радикалы •NO₃?

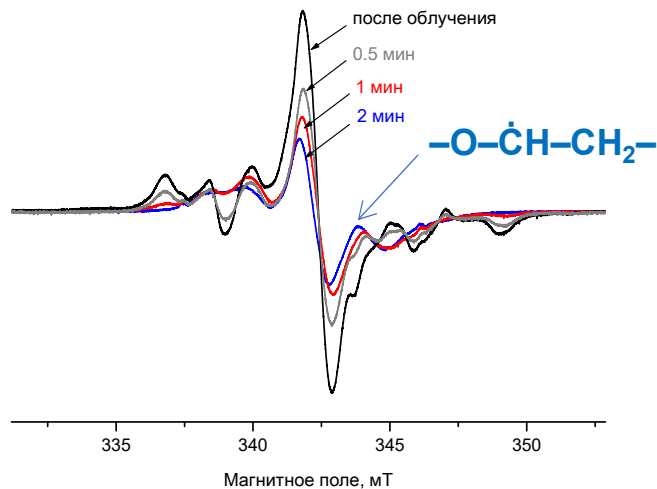
Где радикалы из макроцикла (при D < 40 кГр)?

ε(КЭ) = 0.67, ε(Sr(NO₃)₂) = 0.33

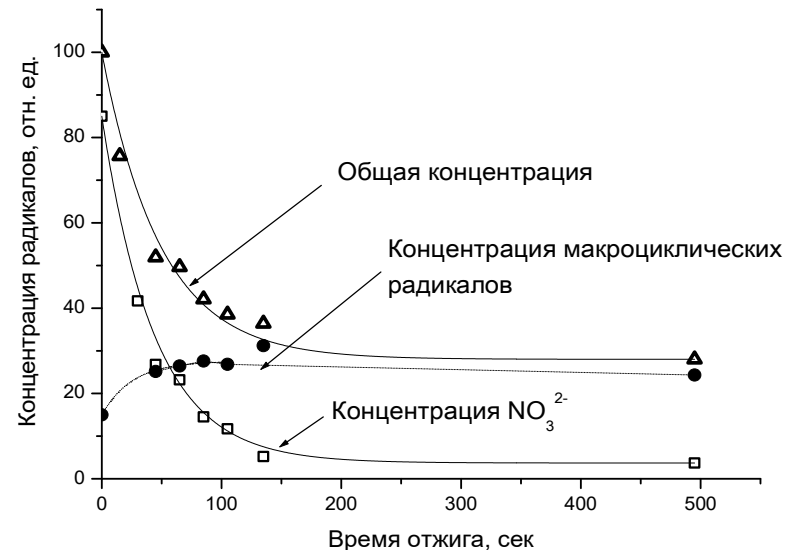
Влияние аниона: **комплексобразование**

Пост-радиационные превращения в нитратных комплексах

Изменение спектров ЭПР при отжиге образца (T=298K)



Кинетика гибели радикалов при 298K



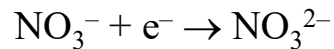
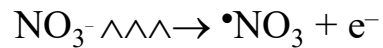
**Наблюдается гибель дианионов NO_3^{2-} и образование макроциклических радикалов.
Заметное влияние природы катиона металла на кинетику гибели радикалов отсутствует.**

Протонирование NO_3^{2-} ?

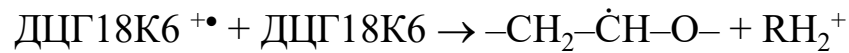
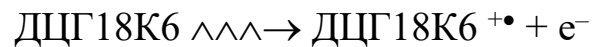
Влияние аниона: **комплексобразование**

Радиационно-химические превращения комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с нитратами ЩЗМ

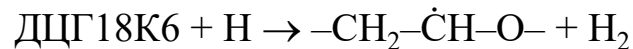
Стадия облучения:



Поглощенная доза <40 кГр – защита КЭ нитрат анионом



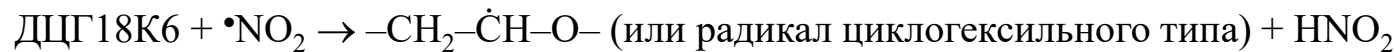
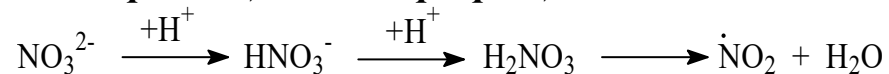
Увеличение поглощенной дозы:



Гибель $\bullet\text{NO}_3$ радикалов:

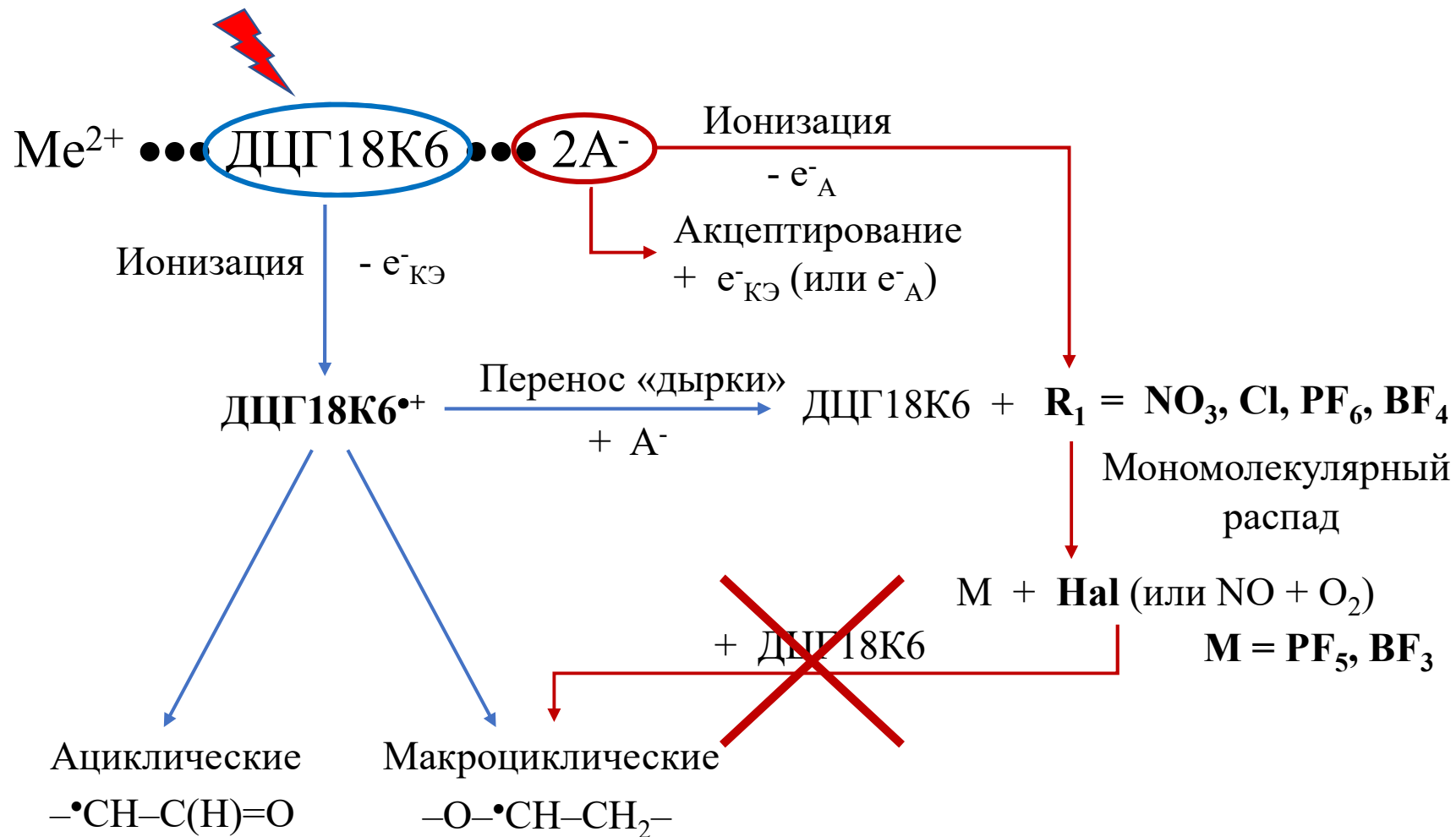


Пост-радиационные превращения:



О.А. Zakurdaeva et al. (2015). The low temperature radiolysis of cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal nitrates: An evidence for energy transfer to the macrocyclic ligand. *Radiat. Phys. Chem.* V.115, pp.183–188.

Ионизирующее излучение



Выводы:

- Определена структура радикальных продуктов радиолиза свободных КЭ и их комплексов с хлоридами и нитратами ЩЗМ, и предложены механизмы их образования.
- Включение катиона металла в макроциклическую полость в случае комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ даёт новый канал разрыва полиэфирного кольца на пост-радиационных стадиях радиолиза.
- Стереоизомерия ДЦГ18К6 влияет на выход разрыва макроцикла как в свободных КЭ, так и в их комплексах с хлоридами ЩЗМ.
- Превращения нитратных комплексов ДЦГ18К6 – это радиационная химия нитрат-аниона:
 - вклад макроциклических $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ радикалов заметен при дозах >40 кГр;
 - в пост-радиационных процессах NO_3^{2-} дианион протонируется, инициируя, в конечном счёте, образование макроциклических радикалов;
 - разрыв макроцикла в облучённых нитратных комплексах не наблюдается.