

## ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЦИКЛОГЕКСАН И БИЦИКЛИЧЕСКИЙ ДИЕН

© 2017 г. И. Ю. Шапин<sup>1, 2, \*</sup>, О. В. Махнач<sup>3</sup>, В. Л. Ключихин<sup>4</sup>, А. И. Нехаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Медико-генетический научный центр, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия

\*E-mail: shchapin@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2016 г.

Растворы 5-винил-2-норборнена (ВНБ, 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена) и родственных соединений: 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ, 5-этилиденбицикло[2.2.1]гепт-2-ена) и 2-винил-2-норборнена (ВНН, 2-винил-бицикло[2.2.1]гептана) в циклогексане облучали  $\gamma$ -лучами при 40°C. Определены начальные радиационно-химические выходы  $G_0$  убыли добавок и образования конечных продуктов  $\gamma$ -радиолиза растворителя – циклогексана. Показано, что  $G_0(-RH)$  расхода добавок и  $G_0(H_2)$  образования молекулярного водорода линейно зависят от значений первого вертикального потенциала ионизации добавок. Определены  $G_0$  молекулярного водорода, циклопентадиена (ЦПД), бутадиена и метилаллена – второстепенных продуктов  $\gamma$ -радиолиза (40°C) жидких ВНБ, ЭНБ и дициклопентадиена (ДЦПД, трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8). Показано, что значения  $G_0$  образования ЦПД линейно зависят от значений первых вертикальных потенциалов ионизации  $\gamma$ -облучаемых бициклических диенов. Сделан вывод, что при  $\gamma$ -облучении циклогексана образуются два вида катион-радикалов, обладающие разной подвижностью и реакционной способностью.

**Ключевые слова:** 5-винил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен, 5-этилиден-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен, 2-винил-бицикло[2.2.1]гептан, трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиен-3,8, циклогексан, гамма-радиолиз, радиационно-химический выход, вертикальный потенциал ионизации, катион-радикал, константа скорости, перенос положительного заряда.

DOI: 10.7868/S0028242117050136

Циклогексан ( $c-C_6H_{12}$ ), один из важнейших продуктов нефтехимического синтеза, широко используется в качестве реагента и растворителя [1, 2]. Циклогексан и его алкилпроизводные могут быть получены из органического возобновляемого сырья, рассматриваются как компоненты топливных смесей [3]. В качестве источника молекулярного водорода  $c-C_6H_{12}$  нашел применение в мембранных технологиях [4]. При температурах, близких к комнатным, он является частично структурированной жидкостью с аномально высокой для насыщенных углеводородов температурой замерзания (6.5°C). Для сравнения заметим, что у  $n$ -гексана эта температура равна –95°C. Благодаря частичной структурированности жидкого  $c-C_6H_{12}$  синтезируемые в нем структуры из  $N$ -трифторацетилованных  $\alpha$ -аминоспиртов растут вдоль одного из направлений и приобретают форму наноразмерных в диаметре одиночных удлиненных волокон-струн, которые в других растворителях в такой форме не образуются [5]. Циклогексан используют для приготовления устойчивых обрат-

но мицелярных растворов, пригодных для синтеза разнообразных наноматериалов [6, 7].

При воздействии  $\gamma$ -лучей на подобные изоктановые обратные мицелярные растворы, содержащие ионы металлов, получают наночастицы металлов [8]. Ионы металлов, имеющие положительное сродство к электрону, акцептируют свободные электроны, которые высвобождаются из молекул воды при  $\gamma$ -облучении. Молекулы воды и углеводородов имеют отрицательное сродство к электрону.

При добавлении в углеводороды акцепторов положительного заряда – веществ с меньшим, чем у них, первым вертикальным потенциалом ионизации ( $PI_1$ ), происходит передача положительного заряда от радиационно генерированных катион-радикалов (КР) углеводородов  $RH$  к молекулам добавки – акцептора.

Ранее мы установили, что при  $\gamma$ -радиолизе растворов ВНБ в  $c-C_6H_{12}$  бициклический диен выступает в качестве акцептора положительного заряда [9, 10]. Начальные радиационно-химические выходы (НРХВ) расхода ВНБ ( $G_0(-ВНБ)$ ,

мол/100 эВ) в  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  линейно зависят от начальной концентрации  $C_0(\text{ВНБ}) = 0\text{--}0.1$  моль/л (уравнение (1)) [9, 10]:

$$G_0(-\text{ВНБ}) = 620 \times C_0(\text{ВНБ}). \quad (1)$$

Полимеризация является основным процессом  $\gamma$ -радиолиза раствора ВНБ в циклогексане при  $C_0(\text{ВНБ}) \geq 0.1$  моль/л и индивидуального ВНБ [9, 10].

Бициклические диены, в том числе ВНБ, интересны, прежде всего, с точки зрения вовлечения их в полимеризационные процессы. Большая часть производимого в мире ВНБ идет на изомеризацию ВНБ в ЭНБ, который используют в качестве третьего компонента для синтеза синтетического каучука этилен-пропилен-тройной (СКЭПТ) [11]. Сополимеризация ВНБ и ЭНБ с разными непредельными соединениями до сих пор остается актуальной темой нефтехимических исследований [12–14].

В данной статье сообщается анализ влияния ВНБ и родственных соединений: ЭНБ и ВНН, на НРХВ основных продуктов  $\gamma$ -радиолиза циклогексана при малых ( $10^{-3}\text{--}10^{-2}$  моль/л) концентрациях ВНБ и сообщаются данные о легких продуктах  $\gamma$ -радиолиза индивидуального ВНБ и родственных соединений: ЭНБ и ДЦПД. Оба вида данных необходимы для полной характеристики влияния реакции переноса положительного заряда на состав продуктов  $\gamma$ -радиолиза бинарной системы циклогексан и бициклический диен.

Для специалистов в области нефтехимии сведения, полученные в данной работе, могут быть полезны при интерпретации результатов разного рода химических превращений циклогексана и диенов в многокомпонентных системах в присутствии ионов переменной валентности или разных физических воздействий, т.е. в условиях, в которых могут или установлено, что образуются КР углеводородов.

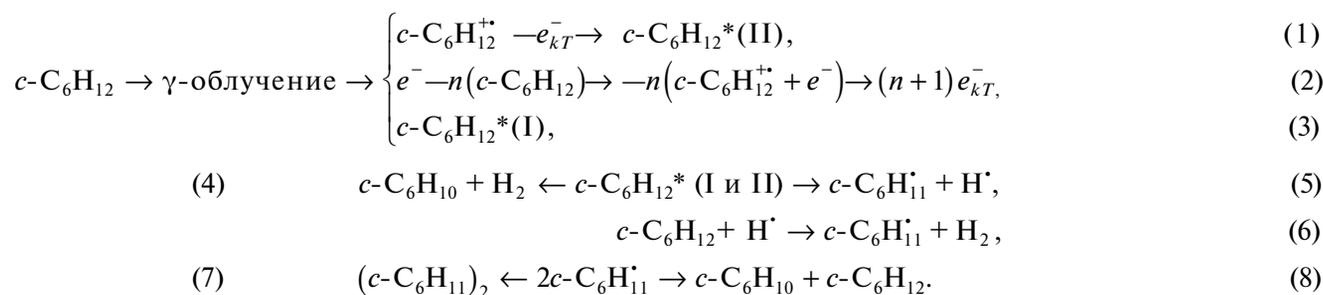
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способы очистки диенов (РН) и циклогексана, процедуры вакуумирования и  $\gamma$ -облучения при  $40^\circ\text{C}$  индивидуальных веществ и растворов, методики хроматографического определения жидких и газообразных продуктов радиолиза, вычисления НРХВ  $G_0$  расхода исходных веществ и образования продуктов описаны ранее [9, 10]. Для определения жидких и газообразных продуктов в стеклянные ампулы соответственно брали по 0.015 мл и 5 г диенов или растворов. Изомерный состав диенов ЭНБ и ВНБ был таким же, как в предыдущих наших работах [9, 10]. ДЦПД содержал только *эндо*-изомер. Значения  $G_0(-\text{РН})$  и  $G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ,  $G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$ ,  $G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{20})$  определяли из одних и тех же хроматограмм.

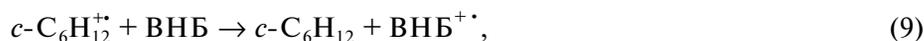
Для определения  $G_0(\text{H}_2)$  использовали двугорлые ампулы с объемом около 50 мл. Первый рожок ампулы использовали для ее вакуумирования и отпаивания, а второй — для ввода газов в хроматограф. Для этого с помощью магнита и железного груза разбивали расположенный во втором рожке полный стеклянный змеевик. Количество выделившегося при  $\gamma$ -радиолизе молекулярного водорода  $\text{H}_2$  анализировали с помощью самодельного газового хроматографа, состоящего из катарометра и колонки длиной 1 м, заполненной силикагелем марки АСК. Газ-носитель — азот. Измерения проводили при  $25^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

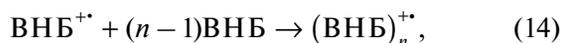
Основными продуктами радиолиза  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  являются молекулярный водород  $\text{H}_2$ , циклогексен  $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$  и дициклогексил  $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$  [15–17]. Схема их образования включает реакции (1)–(8), в которых  $e^-$  и  $e_{kT}^-$  — свободные электроны соответственно с большим избытком энергии и с энергией порядка  $k_B T$  (термализованные):



При добавлении ВНБ к циклогексану включаются реакции (9)–(12).



Полимеризация ВНБ в области  $C_0(\text{ВНБ}) = 0.1$  моль/л происходит при участии нейтральных радикалов из циклогексана (реакция (13)), а в индивидуальном ВНБ по цепному катион-радикальному механизму (реакции (14) и (15)) [9, 10].



Молекулярный водород является общим продуктом  $\gamma$ -радиолиза циклогексана и ВНБ. Зависимость  $G_0(\text{H}_2)$  от  $C_0(\text{ВНБ}) = 0-7.4$  моль/л представлена на рис. 1.

НРХВ  $G_0(\text{H}_2)$  для индивидуального ВНБ ( $C_0(\text{ВНБ}) = 7.4$  моль/л,  $\rho = 0.8884$  г/см<sup>3</sup>, рис. 1а) нами определен не был, но оценен равным 0.79 мол/100 эВ, т.е. таким же, как в близком ВНБ соединении – 4-винил-циклогексене [15]. Правомочность такой оценки для соединений с одинаковой концентрацией двойных С=С-связей в растворе обоснована ранее [15].

Для  $\gamma$ -облученного индивидуального ВНБ значение  $G_0(\text{H}_2) = 0.79$  мол/100 эВ образования  $\text{H}_2$  на три порядка меньше, чем общая убыль ВНБ:  $G_0(\text{ВНБ}) = 640$  мол/100 эВ [9, 10], что указывает на малый вклад каналов образования  $\text{H}_2$  в основные полимеризационные процессы, приводящие к убыли ВНБ.

Во всем изученном диапазоне концентраций ВНБ значения  $G_0(\text{H}_2)$  (рис. 1б) имеют сильное отрицательное отклонение от аддитивной прямой (рис. 1с). В области малых концентраций ВНБ ( $10^{-3}-10^{-2}$  моль/л) происходит наиболее резкое уменьшение значений  $G_0(\text{H}_2)$ . При  $C_0(\text{ВНБ}) = 0.1$  моль/л  $G_0(\text{H}_2)$  уменьшается почти вдвое по сравнению с  $G_0(\text{H}_2) = 5.6$  мол/100 эВ в циклогексане. В области концентраций, близких к 100% ВНБ, наблюдается кривая с почти нулевым наклоном касательной к точке с  $C_0(\text{ВНБ}) = 7.4$  моль/л.

Отрицательное отклонение от аддитивной прямой ( $\epsilon$  (ВНБ) – электронная доля ВНБ) указывает на протекание реакции 9 в  $\gamma$ -облучаемых системах ВНБ/с-С<sub>6</sub>H<sub>12</sub> при малых концентрациях  $C_0(\text{ВНБ})$ . Пологий вид кривой  $G_0(\text{H}_2)$  от  $C_0(\text{ВНБ})$  при больших концентрациях ВНБ показывает, что сделанная нами оценка для  $\gamma$ -облученного ВНБ разумна, а вносимая ошибка должна быть небольшой.

При  $C_0(\text{ВНБ}) \geq 2.5$  моль/л близость  $G_0(\text{H}_2)$  к значению 0.79 мол/100 эВ при  $C_0(\text{ВНБ}) = 7.4$  моль/л можно связать с тем, что в этой области концентраций ВНБ все КР с-С<sub>6</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup> передают свой положительный заряд на молекулы ВНБ по реакции 9 и все (или почти все) количество  $\text{H}_2$  об-

разуется из электронно-возбужденных молекул ВНБ\* по реакции 12.

Растворы ВНБ и ЭНБ в циклогексане с пятью начальными концентрациями диенов  $\text{RH } 0 \leq C_0(\text{RH}) \leq 0.01$  моль/л облучали  $\gamma$ -лучами до накопления разных поглощенных доз  $D$  в диапазоне 0–8 Мрад (1 рад = 0.01 Гр). Из зависимостей концентраций исходных веществ и их основных продуктов от  $D$  были определены НРХВ  $G_0(\text{H}_2)$  молекулярного водорода,  $G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})$  циклогексена,  $G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$  дициклогексила и  $G_0(-\text{RH})$ , где  $\text{RH} = \text{ВНБ}$  и  $\text{ЭНБ}$  (рис. 2).

Видно (рис. 2а–д), что при  $C_0(\text{RH}) \leq 0.01$  моль/л  $G_0(-\text{RH})$  и  $G_0(\text{H}_2)$  линейно (уравнения (2)–(5)) зависят от  $C_0(\text{RH})$ .

$$G_0(-\text{НБ}) = 623C_0(\text{ВНБ}); \quad (2)$$

$$G_0(-\text{ЭНБ}) = 660C_0(\text{ЭНБ}); \quad (3)$$

$$G_0^{\text{ВНБ}}(\text{H}_2) = 100C_0(\text{ВНБ}) + 5.60; \quad (4)$$

$$G_0^{\text{ЭНБ}}(\text{H}_2) = 122C_0(\text{ЭНБ}) + 5.60. \quad (5)$$

Напротив, зависимости  $G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})$  и  $G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$  от  $C_0(\text{RH})$  от типа  $\text{RH}$  (ВНБ или ЭНБ) не зависят, имеют вид ниспадающих кривых (рис. 2е, ф). Такой же вид имеет зависимость  $G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{20})$  от  $C_0(\text{ВНБ})$ , где  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  – 3-циклогексил-циклогексен (3-с-С<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-с-С<sub>6</sub>H<sub>9</sub>) – второстепенный продукт с наибольшим НРХВ. Значения  $G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ,

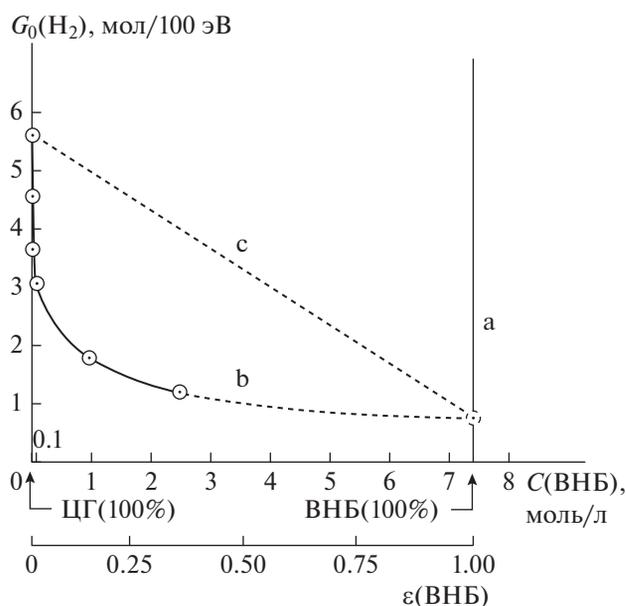


Рис. 1. Зависимости  $G_0(\text{H}_2)$  от  $\epsilon$ (ВНБ), % ВНБ и  $C_0(\text{ВНБ})$ : (а) вспомогательная линия; (б) растворы ВНБ в с-С<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; (с)  $G_0(\text{H}_2)$ , ожидаемые по аддитивной схеме радиолиза.

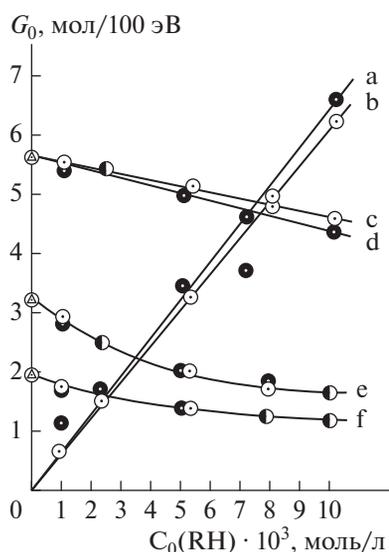


Рис. 2. Зависимости  $G_0(-\text{RH})$  расхода ЭНБ (а) и ВНБ (б) и  $G_0$  образования  $\text{H}_2$  (с и d),  $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$  (е) и  $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$  (f) при  $\gamma$ -облучении растворов диенов в  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  от  $C_0(\text{RH})$ .

$G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$  и  $G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{20})$  выходят на плато и остаются неизменными при  $0.01 \leq C_0(\text{ВНБ}) \leq 0.10$  моль/л.

Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что хотя в общем виде (рис. 1) зависимости  $G_0^{\text{RH}}(\text{H}_2)$  линейными не являются, в частном случае, а именно при  $0 \leq C_0(\text{RH}) \leq 0.01$  моль/л (рис. 1 и 2), отклонения зависимостей  $G_0^{\text{RH}}(\text{H}_2)$  от линейного закона (уравнения (4) и (5)) малы.

Ключевые значения  $G_0$  и некоторые их соотношения для четырех концентраций  $C_0(\text{ВНБ}) = 0, 0.001, 0.01$  и  $0.1$  моль/л собраны в табл. 1. Определенные нами значения для трех основных и одного второстепенного продуктов радиолитического жидкого циклогексана при  $C_0(\text{ВНБ}) = 0$  моль/л совпадают или близки к сообщенным ранее значениям  $G_0$  [15–17].

Таблица 1. Значения  $G_0$ , мол/100 эВ, основных продуктов  $\gamma$ -радиолиза растворов ВНБ в  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$

$C_0(\text{ВНБ})$	$G_0(\text{RH})$				$\frac{G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})}{G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})}$	$\Sigma G_0(\text{R}'\text{H})^*$	$\Delta G_0^{**}$	$G_0(-\text{ВНБ})^{***}$
	$\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$				
0	5.60	3.20	1.95	0.125	1.64	5.40	0.20	0
0.001	5.50	2.90	1.75	0.120	1.66	4.89	0.61	0.62
0.01	4.60	1.68	1.20	0.109	1.40	3.10	1.50	6.25
0.1	3.13	1.73	1.20	0.109	1.44	3.15	-0.02	62.0

\*  $\Sigma G_0(\text{R}'\text{H}) = G_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) + G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}) + 2G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{20})$ .

\*\*  $\Delta G_0 = G_0(\text{H}_2) - \Sigma G_0(\text{R}'\text{H})$ .

\*\*\* См. уравнение (1).

Проверка материального баланса  $\Delta G_0$  по водороду показала, что в диапазоне  $C_0(\text{ВНБ}) = 0\text{--}0.1$  моль/л реализуется зависимость с максимумом  $\Delta G_0 = 1.5$  мол/100 эВ при  $C_0(\text{ВНБ}) = 0.01$  моль/л и близкими к нулю значениями  $\Delta G_0 = 0.20$  и  $-0.02$  мол/100 эВ, соответственно при  $C_0(\text{ВНБ}) = 0$  и  $0.1$  моль/л (табл. 1). При расчете  $\Delta G_0$  учитывали образование только одного второстепенного продукта  $\gamma$ -радиолиза циклогексана с наибольшим НРХВ [15–17]. Мы полагаем, что кривая  $\Delta G_0$  с максимумом принадлежит полимеру переменного состава, состоящему из фрагментов циклогексана и ВНБ [9, 10].

Соотношение  $G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})/G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$  продуктов диспропорционирования (реакция 8) и рекомбинации (реакция (7)) циклогексильных радикалов равно 1.1 [15–17]. Образование этих радикалов сопровождается выделением молекулярного водорода по бимолекулярному механизму (реакции (5) и (6)). Отклонение значения  $G_0(\text{C}_6\text{H}_{10})/G_0(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$  в большую сторону (1.66–1.40) соответствует образованию дополнительного количества циклогексана (и молекулярного водорода) по мономолекулярной реакции (4).

Молекулы  $\text{RH} = \text{ВНН}, \text{ВНБ}$  и  $\text{ЭНБ}$  имеют первые вертикальные потенциалы ионизации  $PI_1(\text{RH})$ , равные 9.61, 8.87 и 8.55 эВ соответственно [18]. При  $C_0(\text{RH}) \approx 5 \times 10^{-3}$  моль/л значения  $G_0(\text{H}_2)$ ,  $G_0(-\text{RH})$  (табл. 2) и их  $PI_1(\text{RH})$  связаны прямой и обратной линейной зависимостями (рис. 3): уравнение (6) для  $G_0(\text{H}_2)$  и уравнение (7) для  $G_0(-\text{RH})$ .

$$G_0(\text{H}_2) = 0.42PI_1(\text{RH}) + 1.36 \quad (6)$$

$$G_0(-\text{RH}) = -0.44PI_1(\text{RH}) + 7.14 \quad (7)$$

На рис. 3 отмечены разности  $\Delta G_0$  между крайними значениями  $PI_1(\text{RH})$ . Они практически совпадают:  $\Delta G_0(\text{H}_2) = 0.45$  мол/100 эВ,  $\Delta G_0(-\text{RH}) = 0.47$  мол/100 эВ. Это означает, что уменьшение выхода  $\text{H}_2$  в данной области концентраций  $\text{RH}$  полностью обусловлено переносом положительного заряда от ионизированных молекул циклогек-

**Таблица 2.** Значения НРХВ  $G_0(\text{H}_2)$  и  $G_0(-\text{RH})$ , мол/100 эВ, от  $C_0(\text{RH})$ , моль/л

RH	$C_0(\text{RH})$	$G_0(\text{H}_2)$	$G_0(-\text{RH})$	$C_0(\text{RH})$	$G_0(\text{H}_2)$	$G_0(-\text{RH})$
ВНН	$4.91 \times 10^{-3}$	5.40	2.95	0.1	4.20	53.5
ВНБ	$5.18 \times 10^{-3}$	5.10	3.25		3.20	62.0
ЭНБ	$5.10 \times 10^{-3}$	4.95	3.42		2.80	66.0

сана к молекулам RH (реакция (9)), а расход RH по реакции 12 (вслед за реакцией (10)) происходит по мономолекулярному механизму без включения полимеризационных процессов.

При увеличении концентрации  $C_0(\text{RH})$  в 20 раз (до 0.10 моль/л) вид зависимостей  $G_0(\text{H}_2)$  и  $G_0(-\text{RH})$  от  $PI_1(\text{RH})$  сохраняется линейным (уравнения (8) и (9)), однако  $\Delta G_0(\text{H}_2) = 1.40$  мол/100 эВ соотносится с почти в девять раз большим значением  $\Delta G_0(-\text{RH}) = 12.50$  мол/100 эВ (табл. 2), т.е. каждая ионизованная молекула RH в среднем полимеризует еще восемь таких же молекул.

$$G_0(\text{H}_2) = 1.33PI_1(\text{RH}) - 8.55; \quad (8)$$

$$G_0(-\text{RH}) = -11.74PI_1(\text{RH}) + 166.27. \quad (9)$$

Для оценки констант скоростей  $k$  реакции (9) переноса положительного заряда от  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}^+$  к ВНБ и ЭНБ мы сопоставили известные из литературы значения  $k$  реакции (16) и  $PI_1(\text{S})$  для ряда добавок S в циклогексане (табл. 3):



Из восьми точек (табл. 3) шесть ложатся на одну прямую линию (10). Вторую прямую линию (11) мы провели через две точки “выброс”.

$$k \times 10^{-10} = -12.384PI_1(\text{S}) + 114.02, \quad (10)$$

$$R^2 = 0.9684$$

$$k \times 10^{-10} = -12.308PI_1(\text{S}) + 142.92. \quad (11)$$

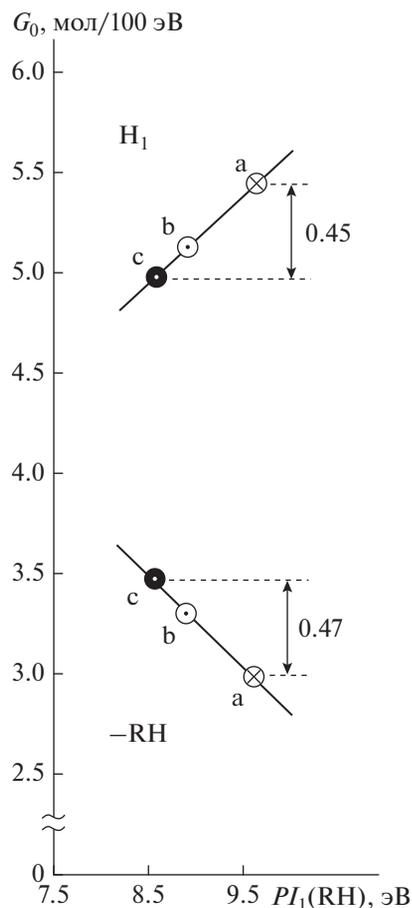
Уравнения (10) и (11) с почти равными коэффициентами пропорциональности для реакции (16) дают по две оценки значений  $k = 4.2 \times 10^{10}$ ;  $3.4 \times 10^{11}$  л/(моль с) для ВНБ и  $8.1 \times 10^{10}$ ;  $3.8 \times 10^{11}$  л/(моль с) для ЭНБ. Так как все значения  $k$  получены для одного растворителя, то на основании уравнения (10) можно предположить, что  $k$  реакции (16) и (9) контролируется энергетическим фактором – разностью между  $PI_1$  молекул растворителя и добавки.

Ранее уже отмечалось, что в  $\gamma$ -облученном циклогексане генерируются два типа положительных зарядов, обладающие разной подвижностью: контролируемой диффузией частиц и на порядок большей [15–17]. Аномально быструю миграцию положительного заряда в циклогексане объясняли миграцией  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}^+$ ,  $c\text{-C}_6\text{H}_{13}^+$ , не-

сольватированной дырки, ридберговского состояния и ионизованного полярона [15–17, 19].

Вне зависимости от интерпретации можно полагать, что в  $\gamma$ -облучаемом жидком циклогексане генерируются два типа носителей положительного заряда, которые сильно различаются по своей подвижности. Поэтому для каждого диена: ВНБ и ЭНБ, мы сделали по две оценки констант скоростей  $k$ , которые далее можно использовать в расчетах кинетики.

В области малых (около  $5 \times 10^{-3}$  моль/л) концентраций RH (RH = ВНН, ВНБ и ЭНБ) после передачи положительного заряда от  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}^+$  к RH



**Рис. 3.** Корреляции  $G_0(-\text{RH})$  и  $G_0(\text{H}_2)$  для  $\gamma$ -облученных растворов ВНН (а), ВНБ (b) и ЭНБ (с) в  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  и  $PI_1(\text{RH})$  при  $C_0(\text{RH}) \approx 5 \times 10^{-3}$  моль/л.

**Таблица 3.** Значения  $k$  – констант скоростей реакции (16) в циклогексане [16] и  $PI_1(S)$  – первых потенциалов ионизации добавок S [18, 19]

S	$k$ , л/(моль с)	$PI_1(S)$ , эВ
NH <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{11}$ (“выброс”)	10.15
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$2.7 \times 10^{10}$	9.25
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	$4 \times 10^{10}$	8.94
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$3.1 \times 10^{10}$	8.82
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{11}$	8.03
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	$1.7 \times 10^{11}$	7.58
<i>n</i> -((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$4 \times 10^{11}$	6.18
Пирен	$5 \times 10^{11}$ (“выброс”)	7.55
ВНБ	$4.2 \times 10^{10}$ *; $3.4 \times 10^{11}$ **	8.87
ЭНБ	$8.1 \times 10^{10}$ *; $3.8 \times 10^{11}$ **	8.55

\* – оценка по уравнению (1) (без учета двух точек “выброса”); \*\* – оценка по уравнению (2) (по двум точкам “выброса”).

по реакции (9) ионизованная молекула  $RH^{+ \cdot}$  не участвует в полимеризационных процессах, а нейтрализуется термализованным электроном

$e_{kT}^-$  и переходит в электронно-возбужденное состояние  $RH^*$  по реакции 10. Одним из продуктов разложения  $RH^*$  по мономолекулярной реакции (12) является молекулярный водород. Второй канал образования легких продуктов разложения  $RH^*$  обнаружен при изучении продуктов  $\gamma$ -радиолиза индивидуальных ЭНБ, ВНБ и ДЦПД. “Легкими” называют продукты  $\gamma$ -радиолиза, имеющие меньшую молекулярную массу, чем исходные молекулы, из которых они образуются путем фрагментации.

При  $\gamma$ -облучении ЭНБ, ВНБ и ДЦПД происходит распад молекул бициклических диенов на молекулы циклопентадиена (ЦПД, *c*-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) и диена: метилаллена (CH<sub>2</sub>=C=CH–CH<sub>3</sub>) из ЭНБ, бутадиена (CH<sub>2</sub>=CH–CH=CH<sub>2</sub>) из ВНБ и ЦПД из ДЦПД. На рис. 4 приведены данные по накоплению ЦПД от дозы D  $\gamma$ -облучения. Значения  $G_0(\text{ЦПД})$  для ДЦПД уменьшали вдвое для сопоставления с данными по ЭНБ и ВНБ.

Из кривых, изображенных на рис. 4а, для ЭНБ, ВНБ и ДЦПД были определены значения  $G_0(\text{ЦПД})$  соответственно: 0.27, 1.93 и 2.50 мол/100 эВ. Сопоставление с  $PI_1(RH)$  этих соединений соответственно: 8.55, 8.87 и 9.00 эВ [18, 20, 21], показало, что значения  $G_0(\text{ЦПД})$  располагаются вдоль одной прямой линии (рис. 4б, уравнение (12)). Заметим, что не входивший в состав изучаемого нами образца *экзо*-ДЦПД имеет  $PI_1 = 9.2$  эВ [21]:

$$G_0(\text{ЦПД}) = 5.00PI_1(RH) - 42.5. \quad (12)$$

Согласно уравнению (12) при значении  $PI_1(RH) = 8.50$  эВ образование ЦПД полностью прекращается ( $G_0(\text{ЦПД}) = 0$  мол/100 эВ). Инте-

ресно отметить, что  $PI_1(\text{ЦПД}) = 8.566 \pm 0.005$  эВ [21], т.е. имеет почти такое же значение, что  $PI_1(\text{ЭНБ})$ .

При  $\gamma$ -радиолизе ВНБ одновременно с ЦПД образуется такое же количество БД:  $G_0(\text{БД}) = 1.95$  мол/100 эВ. В случае  $\gamma$ -радиолиза ЭНБ примерно половина олефиновой компоненты обратной реакции Дильса–Альдера – метилаллена перегруппировывается в БД:  $G_0(\text{БД}) = 0.13$  мол/100 эВ по сравнению с  $G_0(\text{ЦПД}) = 0.27$  мол/100 эВ.

При  $\gamma$ -облучении ЭНБ в ВНБ перегруппировывается,  $G_0(\text{ВНБ}) = 0.48$  мол/100 эВ, а ВНБ в ЭНБ нет, хотя именно такая перегруппировка происходит под воздействием тепла и разных реагентов [11]. Возможно, что ЭНБ перегруппировывается в ВНБ через КР ЭНБ<sup>+·</sup>.

Таким образом, сопоставлением  $G_0$  расхода RH и образования основных продуктов  $\gamma$ -радиолиза бинарной системы циклогексан и бициклический диен с  $PI_1$  растворителя и добавок подтверждено, что при  $\gamma$ -облучении *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> образуются два вида КР *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub><sup>+·</sup> (I и II), обладающие разной подвижностью и показано, что эти два вида КР имеют разную реакционную способность. КР I движется с диффузионно контролируемы, а КР II – с на порядок большими скоростями. После нейтрализации термализованным свободным электроном КР I распадается на *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>·</sup> и H<sup>·</sup>, а КР II – на *c*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> и H<sub>2</sub>. Положительный заряд на молекулы ВНБ передается только от КР II при  $C_0(\text{ВНБ}) \approx 5 \times 10^{-3}$  моль/л и от КР I и II при  $C_0(\text{ВНБ}) \approx 0.01 - 0.1$  моль/л и больших концентрациях. ВНБ расходуется мономолекулярно при  $C_0(\text{ВНБ}) \approx 5 \times 10^{-3}$  моль/л и полимеризуется преимущественно с участием *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>·</sup> и H<sup>·</sup> при

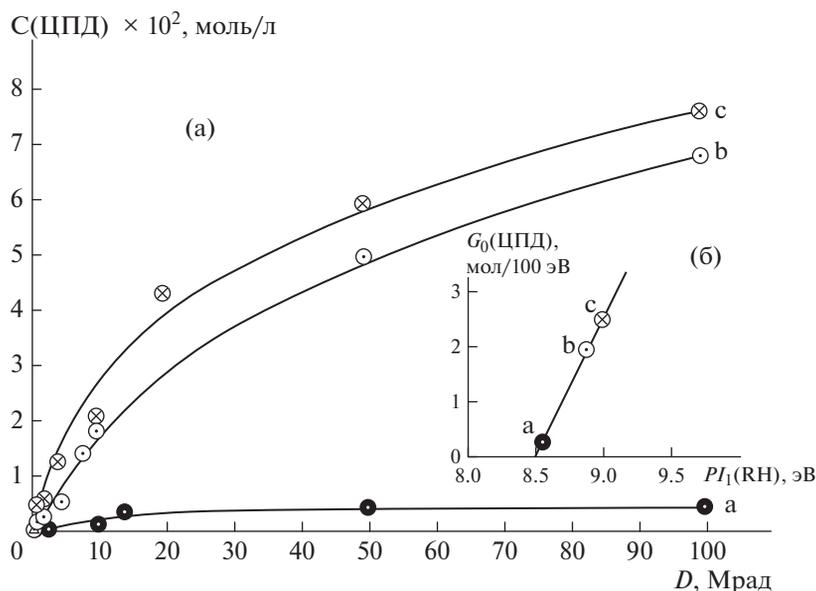


Рис. 4. а) Зависимость накопления ЦПД при  $\gamma$ -облучении индивидуальных ЭНБ (а), ВНБ (б) и ДЦПД (с) от дозы облучения  $D$ ; б) корреляция  $G_0$ (ЦПД) и  $PI_1$ (RH) для тех же RH.

$C_0$ (ВНБ)  $\approx$  0.1 моль/л и только с участием КР ВНБ<sup>+</sup> при  $C_0$ (ВНБ)  $\geq$  2.5 моль/л.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shul'pin G.B.* // Catalysts. 2016. V. 6. № 4. P. 50.
2. *Rahman A., Mupa M., Mahamadi C.* // Catalysis Letters. 2016. V. 146. № 4. P. 788.
3. *Kim M., Ha J.M., Lee K.Y., Jae J.* // Catalysis Communications. 2016. V. 86. P. 113.
4. *Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Krol O.V., Likhonobov V.A.* // Appl. Catalysis A: General. 2016. V. 516. P. 153.
5. *Zlenko D.V., Stovbun S.V.* // Computer Research and Modeling. 2013. V. 5. № 5. P. 813 (Russian).
6. *Phukon A., Ray S., Sahu K.* // Langmuir. 2016. V. 32. № 26. P. 6656.
7. *Bashir A., Ahad S., Pandith A.H.* // Ind. and Eng. Chem. Research. 2016. V. 55. № 17. P. 4820.
8. *Sergeev M.O., Revina A.A., Busev S.A., Zolotarevskiy V.I., Zhavoronkova K.N., Voeva O.A.* // Nanotechnology Reviews. 2014. V. 3. № 5. P. 515.
9. *Щапин И.Ю., Махнач О.В., Клочихин В.Л., Осокин Ю.Г., Нехаев А.И.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 446 [Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 6. P. 415].
10. *Щапин И.Ю., Махнач О.В., Клочихин В.Л., Осокин Ю.Г., Нехаев А.И.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 484 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 6. P. 476].
11. *Osokin Yu.G.* // Petrol. Chemistry. 2007. V. 47. № 1. P. 1.
12. *Cao K., Liu X., Zhang Y., Shi J.L., Song Y.X., Yao Z.* // Ind. and Eng. Chem. Research. 2015. V. 54. № 31. P. 7565.
13. *Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Genaev A.M., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Finkelshtein E.S.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 16. P. 5470.
14. *Naskar K., Gohs U., Heinrich G.* // Polymer. 2016. V. 91. P. 203.
15. Радиационная химия углеводородов. Под ред. Фёльдиака Г. М.: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
16. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения. Радиолит газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
17. *Сараева В.В.* Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 256 с.
18. *Вороненков В.В., Осокин Ю.Г., Байдин В.Н., Русаков А.И.* // Теоретическая и экспериментальная химия. 1985. № 4. С. 472.
19. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потанов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 351.
20. *Shkrob I.A., Liu A.D., Sauer M.C., Schmidt K.H., Trifunac A.D.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 18. 3363.
21. *Momose T., Shida T., Kobayashi T.* // Tetrahedron. 1986. V. 42. № 22. P. 6337.