

УДК 531.1

Кинетические, спектральные и квантово-химические исследования термических превращений перфторолефинов

Ю. А. Колбановский, Ю. А. Борисов, Б. Ц. Гарретт, Н. Н. Буравцев, И. В. Билера

КОЛБАНОВСКИЙ ЮЛИЙ АБРАМОВИЧ – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: кинетика и механизм газофазных реакций, химическая технология, процессы технологического и экологического горения.

БОРИСОВ ЮРИЙ АНДРЕЕВИЧ – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией компьютерной химии Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: квантовая химия органических соединений.

БУРАВЦЕВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: кинетика и механизм газофазных реакций, математическое моделирование сложных процессов.

БИЛЕРА ИГОРЬ ВАСИЛЬЕВИЧ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: кинетика и механизм газофазных реакций, процессы технологического и экологического горения.

119071 Москва, Ленинский проспект, д. 29, ИНХС РАН, тел. (095)955-48-97, E-mail kolbanovsky@ips.ac.ru

Проведено рассмотрение результатов экспериментальных и теоретических исследований термических превращений низших перфторолефинов. Установлено, что при достижении определенного уровня (порога) колебательно-вращательного возбуждения в пределах основного электронного состояния плоская структура молекул C_nF_{2n} меняется на *анти*-конфигурацию. Молекулы перфторолефинов в *анти*-конфигурации приобретают свойства бирадикалоидов, что сопровождается качественными изменениями их спектров поглощения и реакционной способности.

Впервые обнаружено, что отношение заселенностей по Малликену σ - и π -составляющих $C=C$ связи фторолефинов предопределяет спиновое состояние карбенов, образующихся при ее разрыве.

Рассмотрены механизмы термического синтеза высших фторолефинов из низших, получены энергетические диаграммы для этих процессов. Проведен анализ бирадикальных стадий ряда реакций с участием *анти*-конфигураций перфторолефинов.

Предложены три возможных направления совершенствования технологии пиролизического синтеза C_3F_6 из C_2F_4 .

Термические превращения низших перфторолефинов C_nF_{2n} , в первую очередь тетрафторэтилена, составляют предмет постоянного внимания исследователей. Это обусловлено ролью этих процессов в промышленности фторполимеров и фторкаучуков, мономеры которых получают именно таким способом.

В настоящей статье мы впервые представляем результаты экспериментальных исследований термических превращений в системах $2C_4F_6$, $3C_6F_8$ и $4C_8F_{16}$ с

анализом и теоретическим обоснованием выдвигаемых представлений с помощью самых современных расчетных неэмпирических квантово-химических методов.

Мы стремились дать по возможности подробные сведения, каким образом и почему получаются при термических превращениях перфторолефинов те или иные продукты и какие условия можно считать благоприятными для практических целей.

анти-Конфигурации перфторолефинов — предшественники их термических превращений

Кинетика термических превращений низших перфторолефинов хорошо изучена в статических и трубчатых реакторах [1–9], а также в реакторах, обеспечивающих протекание процесса в строго гомогенных условиях (влияние стенок практически отсутствует, ударные трубы [10–13], адиабатическое сжатие [14–16]). Результаты, полученные в различных реакторах, во многом совпадают. Для всех низших перфторолефинов C_nF_{2n} в условиях пиролиза характерно отщепление синглетного дифторкарбена CF_2 . Он рекомбинирует в тетрафторэтилен или участвует в реакциях присоединения по двойной связи.

Следует отметить, что до наших исследований не было ясности относительно того, какие соединения являются интермедиатами в термических превращениях перфторолефинов. Соответственно не было и надежно обоснованных представлений о детальном механизме этих процессов. Так, до недавнего времени оставался дискуссионным механизм синтеза такого важного мономера, как гексафторпропилен [16].

Мы использовали метод импульсного адиабатического сжатия (он позволяет изучать кинетику газофазных реакций при объемном нагревании реагентов в строго гомогенных условиях протекания реакции [17]) в сочетании со спектроскопией в УФ- и видимой областях спектра [18, 19].

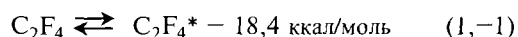
Квантово-химическое исследование различных структур, возникающих при движении вдоль координаты реакции на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного электронного термина перфторолефинов, были выполнены в рамках теории возмущения Меллера—Плессе (MP2, MP3, MP4) [20] и теории сцепленных кластеров (CCSD, CCSD(T)) [21, 22] с использованием базиса 6-31G* и коррелированного базиса Даннинга aug-cc-pVDZ [23]. Оптимизацию геометрии структур проводили в рамках теории MP2/6-31G*. Метод адекватно описывает геометрическое и электронное строение органических галогенсодержащих соединений [24] и перфторолефинов [25]. Расчеты проводили при использовании программы GAUSSIAN-98 [26] на суперкомпьютерах CRAY J-90 в США.

На синглетной ППЭ системы 2C4F помимо глобального минимума тетрафторэтилена F₂C=CF₂, имеется еще два локальных минимума [27—33]. Они принадлежат карбенам 2CF₂ [29] и CF₂CF₃ [30, 33], у которых энтальпия образования выше [33] C₂F₄ на 68,7 и 38,5 ккал/моль соответственно. «Скрученная» структура синглетного C₂F₄ и мостиковые синглетные структуры не дают локального минимума на ППЭ и располагаются выше уровня плоской молекулы C₂F₄ на 54 ккал/моль [27, 28] и 118,9 ккал/моль [29] соответственно. Участие карбена CF₂ в термических превращениях перфторолефинов прямо доказано спектральными методами [16, 34].

Применение кинетической спектроскопии при адиабатическом нагреве C₂F₄ до предпиролизных температур (600—750 К) привело к неожиданному результату [16, 18, 34]. В условиях, при которых CF₂ и стабильные конечные продукты процесса не образуются, спектр поглощения C₂F₄ качественно изменяется: в нем появляются две новые полосы — в УФ (λ_{max} = 236,5 нм) и видимой (λ_{max} = 500 нм) областях спектра (рис. 1). В дальнейшем

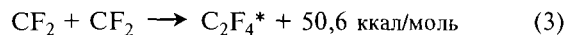
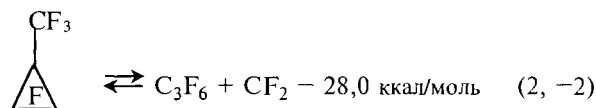
было показано, что аналогичная картина наблюдается также при импульсном нагревании других низших перфторолефинов [37] и этилена [38]. Спектры поглощения карбенов CF₂ (характерный максимум полосы поглощения λ_{max} = 271 нм) [39] и CF₃CF (λ_{max} = 250 нм и λ_{max} = 465 нм) [40] существенно отличаются от спектра нагретого тетрафторэтилена.

Кинетические эксперименты по нагреванию C₂F₄ при различных начальных концентрациях показали, что прямая и обратная реакции образования химического соединения, поглощающего свет при 236,5 и 500 нм, имеют первый порядок. Это означает, что химический состав этой молекулы (обозначим ее C₂F₄^{*}) не отличается от состава исходного вещества [16, 34]. По данным кинетической спектроскопии исходный тетрафторэтилен и C₂F₄^{*} находятся в равновесии:



Энтальпия образования C₂F₄^{*} существенно меньше энтальпии образования 2CF₂ и CF₂CF₃. Совокупность спектральных и энергетических данных показывает, что C₂F₄^{*} не может быть отнесен ни к одному из этих карбенов. Однако при тщательном поиске с использованием современных квантово-химических расчетных методов в системе 2C4F новых локальных минимумов не обнаружено [41].

Оказалось также, что образование C₂F₄^{*} происходит при рекомбинации карбенов CF₂. Это впервые было обнаружено нами при изучении пиролиза перфторметилциклопропана, который описывается реакциями (2), (3):



Когда перфторметилциклопропан интенсивно разлагается с образованием CF₂ по реакции (2), происходит быстрая рекомбинация CF₂ и появляется поглощение при тех же длинах волн, при которых поглощает C₂F₄, нагретый до более высоких температур, т.е. C₂F₄^{*}. При этом интенсивность поглощения молекулой C₂F₄^{*} (λ = 500 и 236,5 нм) при рекомбинации CF₂ в интервале температур 600—800 К по реакции (3), в два раза выше, чем при нагревании C₂F₄ (реакция (1)) до 800÷900 К [42]. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что C₂F₄^{*} является промежуточной частицей в двухстадийной реакции рекомбинации CF₂.

Было высказано предположение, что C₂F₄^{*} представляет собой 1,2-бирадикалоид¹, однако структура этой частицы оставалась неизвестной. В результате неэмпирических квантово-химических расчетов [41] мы установили, что при увеличении длины двойной связи R_{C=C} сравнительно недалеко от дна потенциальной ямы (~10,4 ккал/моль) плоская структура C₂F₄ более не соответствует минимуму потенциальной энергии (рис. 2). Атомы фтора выходят из плоскости,

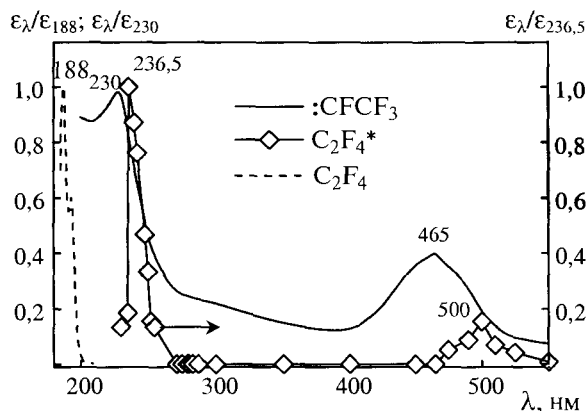


Рис.1 УФ-Спектры C₂F₄ [35] и CF₂CF₃ [36] (комнатная температура) и спектр C₂F₄^{*} после нагревания 10 % (об.) C₂F₄ в Ag до 828К.

Коэффициенты экстинкции: ε₁₈₈ (C₂F₄) = 5,21·10⁶ [35]; ε₄₆₅ (CF₂CF₃) = 10⁵ [36]; ε_{236,5} (C₂F₄^{*}) = 3,6·10⁶ см²/моль (наши оценки)

¹ Согласно IUPAC, бирадикалоид — бирадикал с существенным взаимодействием двух радикальных центров [43].

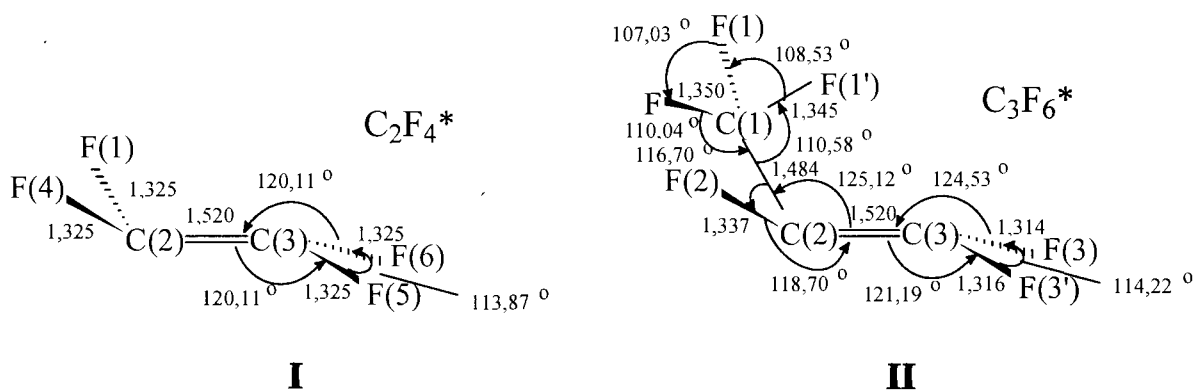


Схема 1. Результаты расчетов геометрических параметров $C_2F_4^*$ и $C_3F_6^*$.

Длины связей в Å, углы в градусах

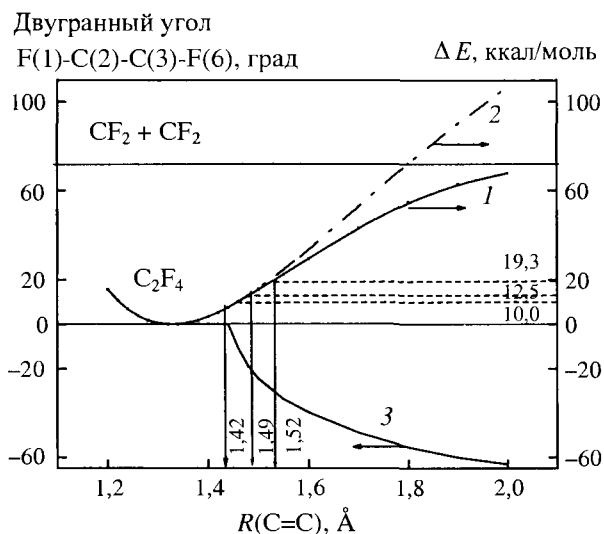


Рис. 2. Зависимости относительной энергии тетрафторэтилена (1, 2) и двугранного угла F(1)-C(2)-C(3)-F(6) (нумерация атомов соответствует структуре I) от длины C=C-связи:

1 — расчет для, неплоской структуры при $R > 1,42 \text{ \AA}$; 2 — расчет для зафиксированной плоской структуры молекулы

располагаются по обе стороны от нее и образуют структуру I с *анти*-конфигурацией (*анти*- C_2F_4 — это $C_2F_4^*$) (схема 1). По мере удаления от дна ямы расхождение в энергиях между этой и «насильственно построенной» плоской структурой возрастает.

Итак, когда в основном электронном состоянии C_2F_4 расстояние становится $R_{C=C} \geq 1,42 \text{ \AA}$, плоская геометрия молекулы изменяется (из плоскости выходят атомы F) и переходит в *анти*-конфигурацию. Она сохраняется вплоть до первого предела диссоциации. При этом симметрия молекулы C_2F_4 скачком изменяется с D_{2h} на C_{2h} и двугранный угол F(1)-C(2)-C(3)-F(6) становится ненулевым.

Возникновение *анти*- C_2F_4 при рекомбинации карбенов CF_2 подтверждено экспериментально при изучении пиролиза перфторметилциклопропана [42].

Как показали квантово-химические расчеты, для *анти*-конфигурации C_2F_4 на синглетной поверхности потенциальной энергии локальный минимум отсутствует. Другими словами, $C_2F_4^*$ не является интермедиатом². Однако в отнесении поглощения света в нагретом тетрафторэтилене к его *анти*-конфигурации нет противоречия. В абсорбционной УФ-спектроскопии известны «горячие» полосы в молекулярных спектрах [45], когда наблюдается расширение полосы поглощения в длинноволновую область. Появление горячих полос в спектре при нагревании исследуемого объекта обусловлено увеличением равновесной концентрации колебательно-возбужденных молекул с той же точечной группой симметрии, что и невозбужденная молекула. В нашем случае при нагревании также возрастает равновесная концентрация колебательно-возбужденных молекул, но с другой (более низкой) точечной группой симметрии. Перестройка структуры молекулы в пределах основного электронного состояния при колебательном возбуждении может привести к геометрии, совпадающей с геометрией молекулы на одном из колебательных уровней возбужденного электронного состояния. В этом случае вероятность перехода возрастает.

Расчеты показывают, что когда плоская конфигурация C_2F_4 при $R_{C=C} \geq 1,42 \text{ \AA}$ меняется на *анти*- C_2F_4 , разность между энергиями уровней уменьшается. Например, при $1,6 \text{ \AA}$ разность энергий между соответствующими парами уровней уменьшается на 1,9 и 3,5 эВ, и можно говорить об отчетливой тенденции к вырождению электронного состояния.

Согласно теореме Яна—Теллера, такая система атомов неустойчива относительно деформаций, понижающих ее симметрию. Именно это и наблюдается,

² Согласно IUPAC, интермедиат — химическая частица со временем жизни большим, чем время колебания связи (что соответствует большему, чем RT , локальному минимуму потенциальной энергии), которая образуется из реагентов и приводит к продуктам химической реакции [44]

когда происходит превращение (1) и точечная группа симметрии D_{2h} плоского C_2F_4 скачком изменяется на симметрию C_{2h} , характерную для *анти*- C_2F_4 , что можно трактовать как проявление эффекта Яна—Теллера второго порядка (см., например, [46, 47]). Естественно поэтому, что в электронных спектрах появляются новые оптические переходы, не свойственные плоской (при комнатной температуре) молекуле C_2F_4 .

Автор работы [48] предположил возможность электронного возбуждения тетрафторэтилена в термическом процессе на основании квантово-химических расчетов с помощью неограниченного метода Хартри—Фока (UHF) и базиса 6-31G*. Однако метод UHF приводит к занижению полной энергии триплетного состояния молекулы, так как в этом случае волновая функция не является собственной функцией оператора S^2 [49]. В результате для C_2F_4 энергия синглет-триплетного перехода ($S_0 \rightarrow T_1$), полученная этим методом, составила 24,6 ккал/моль, тогда как более точные методы теории возмущения Меллера—Плессе (MP2, MP3, MP4), а также кластерное разложение (CCSD, CCSD(T)) приводят к значению около 50 ккал/моль [49, 50].

Очевидно, что реакционная способность бирадикалоида $C_2F_4^*$ значительно выше, чем плоского C_2F_4 . Поэтому именно с его участием происходят обратимые реакции распада тетрафторэтилена на два карбена, [2+2]-циклоприсоединения с образованием *цикло*- C_4F_8 и синтеза C_3F_6 в присутствии CF_2 [34].

В зависимости от метода расчета (MP2—MP4) и базиса, энтальпия равновесия (1) лежит в интервале 15,5—19,1 ккал/моль, что согласуется с экспериментальным значением $18,4 \pm 2$ ккал/моль [18]. По оценке мольная доля $C_2F_4^*$ в C_2F_4 составляет $\sim 10^{-3}$ при нагреве C_2F_4 до температуры уверенной спектральной регистрации $C_2F_4^*$ (в наших условиях это 720 К).

Анализ изменения уровней одноэлектронной энергии $C_2F_4^*$ при увеличении $R_{C=C}$ показал, что полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 236,5$ нм соответствует переходу $S_0^* \rightarrow S_1^*$, а полоса с максимумом при $\lambda = 500$ нм — синглет-триплетному $S_0^* \rightarrow T_1^*$ -переходу, энергия которого согласно расчетам составляет 2,5 эВ (57,5 ккал/моль). Такую энергию имеет квант света с $\lambda = 495$ нм. Ранее методом специальной нормировки было показано [16, 34], что обе полосы поглощения света в этом спектре принадлежат одной и той же частице $C_2F_4^*$. Из рис. 1 видно, что значения молярного коэффициента экстинкции для этих полос находятся в пределах одного порядка.

Высокое значение коэффициента экстинкции синглет-триплетного перехода $C_2F_4^*$ можно объяснить двумя обстоятельствами. Во-первых, близостью геометрии колебательно-возбужденных структур $C_2F_4^*(S_0^*)$ и $C_2F_4^*(T_1^*)$ в синглетном и триплетном состояниях. В противном случае нарушался бы принцип Франка—Кондона. Во-вторых, смешением энергетических уровней (эффект Яна—Теллера второго порядка). Роль спин-орбитального взаимодействия в синглет-триплетных переходах рассмотрена в [51]. Качественные соображения и некоторые расчеты относительно возможности образования *анти*-конфигурации C_2X_4 , в частности при рекомбинации карбенов CX_2 , можно найти в обзорах [35, 52]. Однако квантово-химических расчетов на современном уровне и представлений о физических (спектральных) и химических следствиях

образования *анти*-конфигурации до наших работ не было.

Кинетические, спектральные и квантово-химические исследования перфторолефинов, подробно рассмотренные для системы 2C4F [41], были выполнены и для системы 3C6F [36].

При нагревании C_3F_6 до предпиролизных температур в спектре также появляются две дополнительные полосы поглощения в УФ ($\lambda_{\max} = 240$ нм) и видимой ($\lambda_{\max} = 477,5$ нм) областях. Геометрия колебательно-возбужденной молекулы $C_3F_6^*$ соответствует структуре II (схема 1). При колебательном возбуждении $C_3F_6^*$, когда достигается критическое расстояние $C=C$, равное 1,50 Å, планарное строение нарушается и двугранный угол $C(1)-C(2)-C(3)-F(3)$ скачком становится ненулевым. На эту перестройку затрачивается не менее 13,2 ккал/моль. Концентрация $C_3F_6^*$ становится доступной для спектральных наблюдений, когда энергия достигает $18,4 \pm 1,1$ ккал/моль. Согласно расчетам энергетическая щель между ВЗМО и НВМО C_3F_6 составляет 7,76 эВ. Такую энергию имеет квант света с длиной волны 185 нм (наблюдается полное совпадение с экспериментом). Для $C_3F_6^*$ расчетное значение энергии этого перехода составляет 7,2 эВ, что соответствует энергии кванта света с длиной волны 235 нм (экспериментальное значение 240 нм). Изменение геометрии и появление новых полос поглощения света при колебательно-вращательном возбуждении $C_3F_6^*$ [36], как и для $C_2F_4^*$ [41], является проявлением эффекта Яна—Теллера второго порядка.

Другие перфторолефины тоже изменяют геометрию при нагревании. Так, две новые полосы поглощения света зарегистрированы в спектрах 1-перфторбутена (242,5 и 460 нм [16, 34, 37]) и 2-перфторбутена (240 [37] и ~480 нм).

Таким образом, на примере низших перфторолефинов впервые экспериментально и теоретически установлен квантовый эффект порогового характера. Он состоит в качественном изменении плоской структуры молекул C_nF_{2n} на неплоскую *анти*-конфигурацию при достижении определенного уровня (порога) колебательно-вращательного возбуждения в пределах основного электронного состояния.

Взаимосвязь энтальпии реакции образования карбенов с электронной плотностью на двойной связи

Мы исследовали [53] распределение электронной плотности по Малликену на связи $C=C$ в различных олефинах [53] с целью установить корреляцию между энтальпией ΔH реакции разрыва $C=C$ -связи во фторзамещенных олефинах в основном электронном состоянии и характером распределения электронной плотности (заселенности) N на этой связи. Другими словами, речь идет о корреляции между ΔH и N , точнее, между ΔH_σ и N_σ и между ΔH_π и N_π . Кроме того, нас интересовало, существует ли какая-либо корреляция между N_σ и N_π -составляющими электронной плотности и спиновым состоянием карбенов, образующихся при диссоциации олефинов по двойной $C=C$ -связи. Мы получили данные об электронной плотности двойной связи олефинов [53].

Ранее в работах [54, 55] на основе расчетов *ab initio* MP2 было показано, что изменение одноэлектронных энергий ϵ_1 и ϵ_2 (по данным фотоэлектронной спектро-

скопии [56]) во фторзамещенных олефинах соответствует распределению π - и σ -электронов $C=C$ -связи.

Полная электронная плотность N определяется соотношением

$$N = N_{\sigma} + N_{\pi} \quad (4)$$

Было принято, что

$$\Delta H = \Delta H_{\sigma} + \Delta H_{\pi} \quad (5)$$

Расчетные результаты, полученные при квантово-химических расчетах, представлены в табл. 1.

Отметим, что образующиеся при распаде по связи $C=C$ карбены могут находиться в различных спиновых состояниях: триплетном, как это имеет место при распаде C_2H_4 , синглетном — при распаде C_2F_4 , и смешанном — при распаде $CH_2=CF_2$. Последний случай относится к классу спин-запрещенных реакций.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при $N_{\sigma}/N_{\pi} \geq 1$ при разрыве двойной связи образуются триплетные карбены. Если это соотношение меньше единицы, образуются синглетные карбены (последние четыре строки таблицы относятся к запрещенным по спину реакциям). Нетрудно убедиться, что если в винильном положении олефина имеется хотя бы один атом фтора, всегда соблюдается неравенство $N_{\sigma}/N_{\pi} < 1$. Отметим, что эффективные заряды на винильных атомах углерода фторолефинов совпадают со знаком

заряда на атоме углерода карбена, образующегося при распаде $C=C$ -связи олефина.

Значения энтальпии разрыва π -связи ΔH_{π} , приведенные в табл. 1, получены при обработке данных [57–59], где к энергии разрыва π -связи были приравнены экспериментальные значения энергии активации реакции *цис-транс*-изомеризации. В работе [50] приведена оценка энергии разрыва π -связи в тетрафторэтилене. При использовании этих данных и уравнения (5) были получены значения ΔH_{σ} .

При полном замещении в молекуле этилена атомов водорода на атомы фтора происходит небольшое (на 0,165е) увеличение π -составляющей связи $C=C$ и сильное (на 2,189е) уменьшение σ -составляющей. Поэтому, в отличие от пары этилен–этан, для тетрафторэтилена разрыв молекулы пополам протекает легче, чем для гексафторэтана, что может служить экспериментальным подтверждением деградации σ -связи в тетрафторэтилене.

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты в сочетании с анализом литературных данных впервые позволили связать электронные плотности по Малликену на двойной связи во фторзамещенных олефинах с энтальпиями их распада на два карбена, а заселенности π - и σ -орбиталей — с π - и σ -слагаемыми энтальпий распада. Значение отношения N_{σ}/N_{π} предопределяет спиновое состояние карбенов, образующихся при разрыве двойной связи.

Таблица

Энтальпии образования ΔH (ккал/моль) двух карбенов при разрыве двойной связи различных олефинов и соответствующие электронные плотности [53]

Олефин	N	N_{σ}	N_{π}	N_{σ}/N_{π}	ΔH	ΔH_{σ}	ΔH_{π}	q_{C_1}	q_{C_2}	Состояние карбена
C_2H_4	3,920	1,976	1,944	1,017	164,2	104,5	59,7	-0,354	-0,354	
$C_2H_3(CF_3)$	3,899	1,969	1,93	1,020	168,2	107,3	60,9	-0,303	-0,354	
$CH_2C(CF_3)_2$	3,876	1,957	1,919	1,020	173,3	110,5	62,8	-0,316	-0,346	
<i>цис</i> - $C_2H_2(CF_3)_2$	3,908	1,973	1,935	1,020	172,0	109,6	62,4	-0,306	-0,306	$^3B_1 + ^3B_1$
<i>транс</i> - $C_2H_2(CF_3)_2$	3,880	1,959	1,921	1,020	168,3	107,3	61,0	-0,315	-0,315	
$C_2H(CF_3)_3$	3,939	2,000	1,935	1,034	171,9	110,6	61,3	-0,316	-0,311	
$C_2(CF_3)_4$	3,947	1,991	1,956	1,018	156,1	99,4	56,7	-0,294	-0,294	
<i>цис</i> - $C_2H_2F_2$	3,776	1,739	2,037	0,854	146,8	83,6	63,2	0,155	0,155	
<i>транс</i> - $C_2H_2F_2$	3,789	1,759	2,03	0,867	146,0	83,9	62,1	0,153	0,153	
C_2HF_3	3,683	1,608	2,075	0,775	109,8	58,5	51,3	0,712	0,085	
C_2F_4	2,856	0,747	2,109	0,354	70,6	18,6	52,1	0,658	0,658	$^1A_1 + ^1A_1$
$C_2F_3(CF_3)$	3,650	1,582	2,068	0,765	109,9	58,0	51,9	0,134	0,763	
<i>цис</i> - $C_2F_2(CF_3)_2$	3,769	1,750	2,019	0,867	143,8	82,7	61,1	0,239	0,239	
<i>транс</i> - $C_2F_2(CF_3)_2$	3,632	1,603	2,029	0,790	144,3	77,9	66,4	0,240	0,240	
C_2H_3F	3,854	1,861	1,993	0,934	158,7	95,8	62,9	0,251	-0,465	
CH_2CF_2	3,741	1,698	2,043	0,831	126,6	70,8	55,8	0,790	-0,542	
$CF_2C(CF_3)_2$	3,822	1,761	2,061	0,854	128,7	73,3	55,4	-0,584	0,907	$^1A_1 + ^3B_1$
$C_2F(CF_3)_3$	3,855	1,850	2,005	0,923	157,9	94,6	63,3	-0,463	0,392	

Примечание: Значения ΔH определяли как разность энергий двух карбенов в основном электронном состоянии и молекулы фторолефина с учетом энергии нулевых колебаний; расчет — MP2/aug-cc-pVDZ; ΔH_{σ} и ΔH_{π} — σ - и π -составляющие энтальпии разрыва двойной связи; q_{C_1} , q_{C_2} — эффективные заряды на винильных атомах углерода

Бирадикальные стадии в реакциях с участием анти-конфигураций перфторолефинов

Гипотеза о том, что первичным актом термических превращений напряженных углеродных циклов является образование синглетных бирадикалов, была высказана 70 лет тому назад [60]. В соответствии с принципом детального равновесия это было равносильно гипотезе о бирадикальном механизме синтеза таких циклов.

Однако в то время методов регистрации бирадикалов еще не было, и на протяжении десятилетий в предлагаемые механизмы этих реакций бирадикальные стадии не включались. Например, считалось, что образование перфторциклопропана по реакции присоединения дифторкарбена к тетрафторэтилену протекает по согласованному (одностадийному) механизму.

Впоследствии стало ясно, что такая трактовка далеко не всегда корректна. Так, для тетрафторэтилена одностадийное термическое 2+2-циклоприсоединение запрещено правилами орбитальной симметрии [61]. Однако образование октафторциклобутана протекает без осложнений и с высоким выходом. Таким образом, механизм этой реакции не является перциклическим, а включает в себя образование бирадикальной структуры.

В 90-х годах методом фемтосекундной спектроскопии при импульсном фотоллизе циклопентана и циклобутана были зарегистрированы тетра- и триметилены и определены их времена жизни — 700 и 120 фс соответственно, [62]. Основными продуктами превращения этих бирадикалов были циклобутан и циклопропан. Однако прямого экспериментального подтверждения образования 1,4-перфтортетраметилена и 1,3-перфтортриметилена в ходе термических газофазных реакций долгое время получить не удавалось, хотя было известно, что эти бирадикалы существенно стабильнее, чем их углеводородные аналоги [63—66].

При использовании метода импульсного адиабатического сжатия в сочетании с кинетической спектроскопией нам впервые удалось зарегистрировать 1,4- и 1,3-перфторбирадикалы непосредственно в зоне термических реакций. Они были обнаружены при пиролизе октафторциклобутана и тетрафторэтилена (1,4-перфтортетраметилена), а также при пиролизе перфторметилциклопропана (перфторметилтриметилена) [16, 34].

При нагревании перфторметилциклопропана до предпиролизных температур максимум полосы поглощения, отнесенный к бирадикалу, наблюдается при 250 нм. Согласно кинетическим данным перфторметилтриметилена в этих условиях находится в равновесии с исходным веществом. Других каналов убыли этого интермедиата обнаружено не было.

Перфтортетраметилена был обнаружен тем же методом при пиролизе C_2F_4 и цикло- C_4F_8 . Максимум полосы поглощения бирадикала — 230 нм. Это означает, что предсказываемые теорией бирадикальные механизмы 2+2-циклодимеризации и 1+2-циклоприсоединения CF_2 к C_2F_4 , равно как и механизмы обратных реакций 2+2- и 1+2-циклореверсии, также являются бирадикальными в соответствии с принципом микрохимической обратимости.

Оставался открытым вопрос об участниках образования 1,4-перфтортетраметилена в процессе 2+2-циклодимеризации C_2F_4 . Ранее предполагали, что

1,4-перфтортетраметилена образуется в реакции присоединения 1,2-бирадикала $\cdot CF_2-CF_2\cdot$ к молекуле C_2F_4 [67].

Как уже ранее отмечалось, при нагревании тетрафторэтилена образуется бирадикалоид, структура которого соответствует анти-конфигурации. Именно этот бирадикалоид при взаимодействии с C_2F_4 и является активным участником реакции образования 1,4-бирадикала. Кинетический анализ, выполненный в [67], показал, что эта реакция имеет первый порядок по активному компоненту.

Эта реакция многократно исследовалась, но на основании анализа только стабильных продуктов процессов 2+2-циклодимеризации [4, 7—9, 13, 68] C_2F_4 и 2+2-циклореверсии цикло- C_4F_8 [1, 12, 69—71]. Из этих данных следует, что константа скорости бимолекулярной прямой реакции имеет типичные значения предэкспоненциального множителя (10^{11} — 10^{12} см³/моль·с) и энергии активации (28 ± 3 ккал/моль). То же верно и для константы скорости обратной реакции: соответственно 10^{16} — 10^{17} с⁻¹ и 74—79 ккал/моль.

Прежде чем перейти к теоретическим (квантово-химическим) обоснованиям детального механизма рассматриваемых процессов, заметим, что дионный (двухстадийный, как и бирадикальный) механизм вообще не характерен для термических газофазных процессов. Кроме того, очевидно, что для дионных реакций циклодимеризация несимметричных молекул, например $F_2C=CFCl$, с образованием продуктов по типу «голова к голове» происходить не может. Между тем, экспериментально было показано, что получают именно такие продукты [8, 9].

В ходе квантово-химических исследований мы установили, что 1,4-перфтортетраметилена является истинным интермедиатом, *транс*-конфигурация которого имеет минимум на поверхности потенциальной энергии системы $4C_8F$ (рис. 3).

Полученные при квантово-химических расчетах значения энергетических барьеров образования и гибели *транс*-1,4-перфтортетраметилена хорошо согласуются со значениями энергии активации, полученными при обработке временных зависимостей поглощения света на 230 нм. Это является подтверждением правильности отнесения этой полосы к 1,4-перфтортетраметилена.

Роль C—F-связи в процессах пиролиза

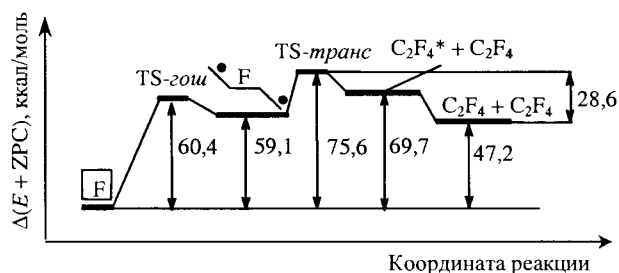
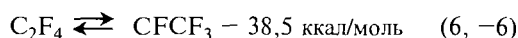


Рис. 3. Энергетическая диаграмма бирадикального механизма 2+2-циклореверсии октафторциклобутана и 2+2-циклоприсоединения тетрафторэтилена с участием анти-конфигурации C_2F_4 по данным *ab initio* расчетов.

ZPC — энергия с учетом нулевых колебаний; TS — переходное состояние

В течение длительного времени считалось, что пиролиз перфторолефинов можно объяснить образованием или разрывом только С—С-связи, а связь С—F в реакциях пиролиза не участвует. Это коренным образом отличало пиролиз перфторолефинов и перфторалканов от аналогичных процессов с участием углеводородов. В последних образование и распад С—Н-связей является важнейшей стадией цепных процессов крекинга.

Для перфторолефинов, конкретно — для тетрафторэтилена, простейшим процессом, в котором разрывается одна С—F-связь и возникает другая, могла быть 1,2-миграция атома фтора:



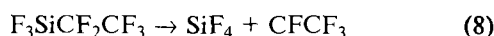
Очень заманчиво было подтвердить протекание этой реакции, тогда легко объяснялось бы образование гексафторпропилена в реакции рекомбинации двух карбенов:



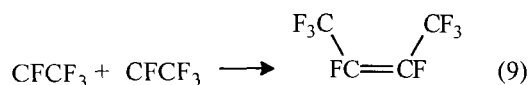
Однако, как показали наши исследования [15], энергия активации мономолекулярной реакции пиролиза гексафторпропилена не превышает 83 ккал/моль, что существенно ниже энтальпии реакции (–7), т.е. пиролиз гексафторпропилена не протекает по реакции (–7).

Когда авторы [18] обнаружили при пиролизе тетрафторэтилена новую (не принадлежащую дифторкарбену) полосу поглощения в УФ-спектре, они решили, что наблюдали образование карбена CF_2CF_3 за счет 1,2-миграции атома фтора. Однако когда спустя 3 года спектр CF_2CF_3 был опубликован [38], стало очевидным, что трактовка [18] была ошибочной.

Более того, когда карбен CF_2CF_3 был получен [19] по реакции пиролиза



единственным конечным продуктом оказался перфторбутен-2 — продукт рекомбинации³ трифторметилфторкарбена:



тогда как реакция (–6) не протекала.

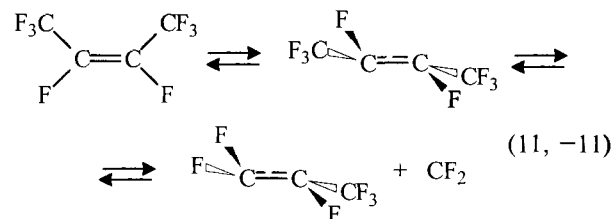
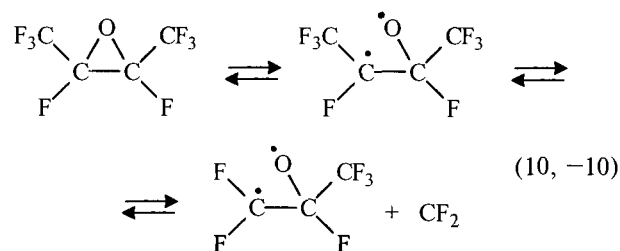
Недавно вопрос об 1,2-сдвиге атома фтора был рассмотрен квантово-химически [39]. Оказалось, что реакции (6) и гомолиза С=С-связи в тетрафторэтилене имеют одинаковую энергию активации. Но реакции сдвига лимитируются энтропийным фактором, значение которого столь сильно отличается в этих реакциях, что скорость реакции распада на несколько порядков величины превосходит скорость реакции 1,2-сдвига.

Таким образом, был отвергнут один из вариантов участия реакций образования и разрыва С—F-связи в процессах пиролиза перфторолефинов и, в частности, в процессе пиролиза тетрафторэтилена. Нужно было предлагать новые подходы к механизму термического

синтеза гексафторпропилена в условиях пиролиза тетрафторэтилена — единственного процесса промышленного производства C_3F_6 .

Тetraфторэтилен мономерной чистоты, который используется в качестве исходного сырья при получении C_3F_6 , достаточно дорог. Этим объясняется большое внимание к расходным коэффициентам при его пиролизе, а также важность увеличения селективности процесса. Основными проблемами при этом являются снижение образования так называемого «фторкокса» и перфторбутенов (C_4F_8), один из которых — перфторизобутилен (*изо*- C_4F_8) — является высокотоксичным соединением [72].

В наших работах [16, 34, 73] методом кинетической спектроскопии в зоне импульсного пиролиза доказана реальность экструзии⁴ CF_2 из групп CF_3 бирадикальных структур в экспериментах по изучению процессов термического распада напряженных трехчленных циклов 2- C_4F_8O и 2- C_4F_8 , в структуре которых групп CF_2 нет. Общим в процессах экструзии CF_2 является то, что она происходит из групп CF_3 у радикальных центров первичных интермедиатов. Только после появления 1,3-бирадикала или 1,2-бирадикалоида 2- $C_4F_8^*$ происходит экструзия CF_2 из группы CF_3 , связанной с радикальным центром:



При этом наличие или отсутствие в исходном соединении π -связи роли не играет. Вне зависимости от того, какая из связей эпоксидного цикла разрывается, CF_3 -группа, из которой происходит экструзия CF_2 , оказывается в α -положении по отношению к радикальному центру образующегося 1,3-бирадикала.

Как было показано в работах [16, 34], пиролиз гексафторпропилена также протекает по схеме экструзии CF_2 из группы CF_3 , связанной с бирадикалоидным центром анти-конфигурации $C_3F_6^*$ (схема 2).

В соответствии с принципом микроскопической обратимости, в обратных реакциях происходит вне-

³ Весьма интересным представляется вопрос о стереоспецифичности реакций с участием карбенов. Во всяком случае, в реакции (9) *цис*-конфигурация перфторбутена-2 образуется в сверхравновесной концентрации

⁴ Согласно IUPAC, экструзия — превращение, в котором атом или группа атомов Y, связанная с двумя другими атомами X и Z, отщепляется от молекулы, приводя к продукту, в котором X связан с Z. Реакция, обратная экструзии, называется внедрением [74]

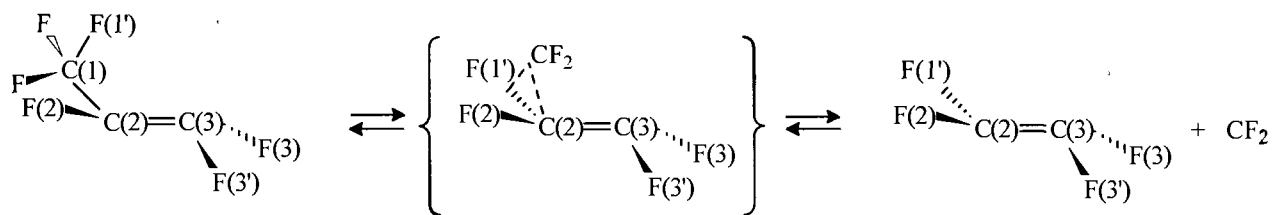


Схема 2

дрение CF_2 в связь $\text{C}-\text{F}$, находящуюся у радикального центра 1,3-бирадикалов или 1,2-бирадикалоидов. Квантово-химически [36] рассчитанный барьер реакции экструзии CF_2 из CF_3 -группы *анти*-конфигурации C_3F_6^* совпадает с энергией активации пиролиза C_3F_6 (83 ккал/моль [15]), что является теоретическим подтверждением этого механизма.

Таким образом, очевидно, что синтезы перфторбутена-2 и перфторизобутена происходят в реакциях внедрения в соответствующие $\text{C}-\text{F}$ -связи, находящие-

ся у бирадикалоидных центров *анти*-конфигурации C_3F_6^* (схема 3). Именно так из C_2F_4 образуется гексафторпропилен, а из C_3F_6 образуются перфторизобутилен и перфторбутен-2. Обратная реакция экструзии дифторкарбена происходит из CF_3 -группы, находящейся в α -положении к атому углерода бирадикалоидного центра. Квантово-химические расчеты подтвердили соответствие рассчитанных барьеров внедрения CF_2 в соответствующие $\text{C}-\text{F}$ -связи и энергий активации реакций синтеза перфторбутенов, определенных

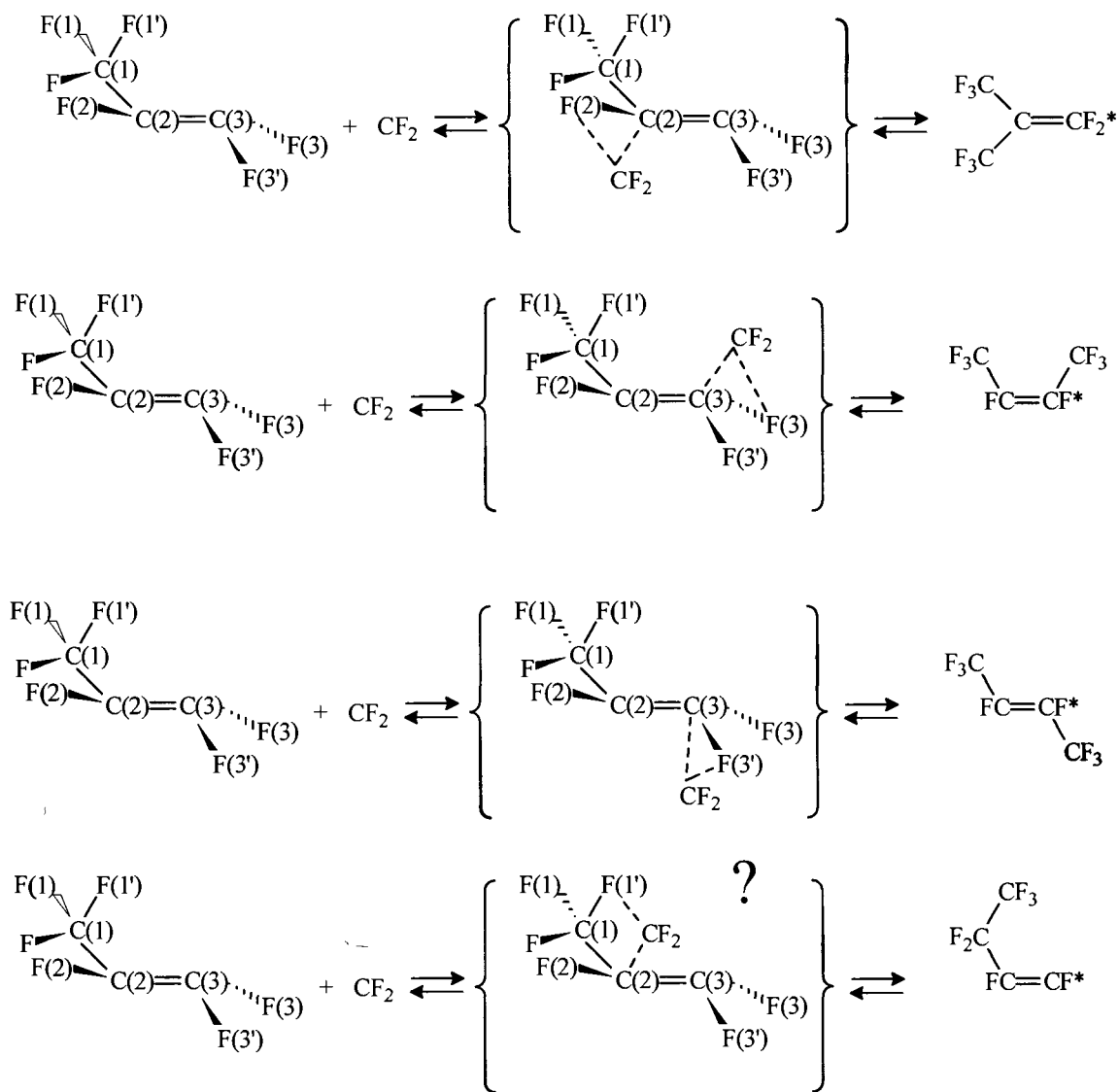


Схема 3

по экспериментальным данным [16, 34], что подтверждает механизм синтеза

Что касается механизма синтеза перфторбутена-1, также присутствующего в продуктах пиролиза тетрафторэтилена, то можно обсуждать три возможных пути этого процесса

Первый вариант — внедрение дифторкарбена в С—F-связь CF_3 -группы гексафторпропилена, второй — внедрение дифторкарбена в С— CF_3 -связь атома углерода бирадикального центра; третий вариант — присоединение CF_2 ко вторичному атому углерода бирадикалоида с последующей внутримолекулярной 1,2-миграцией CF_3 -группы бирадикала

Первый вариант аналогичен реакциям (4) и (5), но нет уверенности в том, что возможна реакция экструзии CF_2 из CF_3 -группы перфторбутена-1, находящейся в β -положении к атому углерода бирадикалоидного центра. Второй вариант пока не удалось обосновать, поскольку не подтверждена реакция внедрения синглетного в основном электронном состоянии карбена CF_2 в σ -связь С—С.

В третьем варианте карбен присоединяется ко вторичному атому углерода гексафторпропилена. В результате миграции CF_3 -группы двойная связь образуется между этим атомом углерода и атомом углерода карбена. В ходе обратной реакции CF_3 -группа из β -положения мигрирует к радикальному центру и лишь после этого происходит экструзия CF_2

Внутримолекулярные реакции 1,2-миграции алкильных (в частности метильных) групп в бирадикалах известны давно [75], однако экспериментальных данных такого рода для перфторсоединений нет. Квантово-химические расчеты показали [76], что в перфторэтилфторкарбене 1,2-сдвиг CF_3 -группы к карбеновому центру на 7,4 ккал/моль энергетически более выгоден, чем 1,2-сдвиг атома F. Именно образование двойной связи в бирадикале является «движущей силой» процесса миграции алкильных групп.

Из наших квантово-химических расчетов третьего варианта значение барьера равно 44 ккал/моль. Для обратной реакции экструзии CF_2 из 1- C_4F_8 барьер составляет 103 ккал/моль. Это значение существенно выше расчетных значений барьеров реакции экструзии CF_2 из других перфторбутенов, что противоречит существующим экспериментальным данным по пиролизу перфторбутенов [14], которые свидетельствуют о том, что 1- C_4F_8 является самым термически нестабильным перфторбутеном

Возможность образования перфторбутена-1 в реакции изомеризации перфторбутена-2 по двойной связи, как это предполагалось в [14, 77], представляется сомнительной, поскольку в перфторолефинах миграции атомов фтора не наблюдается

Таким образом, С—F-связь в молекулах тетрафторэтилена и гексафторпропилена после перехода их при нагревании из плоской в *анти*-конфигурацию становится активной и принимает участие в реакциях термического синтеза и пиролиза перфторолефинов. Это связано с бирадикалоидными свойствами *анти*-конфигураций указанных фторолефинов

На основании результатов наших исследований можно рассматривать три направления совершенствования технологии пиролитического синтеза C_3F_6 из C_2F_4 . Во-первых, при объемном нагреве, малых вре-

менах пребывания в зоне высоких температур и относительно холодных стенках реактора пиролиз перфторолефинов практически не сопровождается образованием фторкокса. Поэтому создание объемного нагрева (т.е. нагрева не через стенки реактора) позволит ускорить гетерогенные стадии образования фторкокса и снизить расходный коэффициент пиролиза C_2F_4 в целевой продукт. Реактор на базе серийного дизельного или газового двигателя дает возможность не только осуществить такой нагрев, но и использовать химическую энергию синтеза, для получения механической работы или электроэнергии [78]

Другое направление основано на понимании механизма синтеза перфторбутенов, которые образуются только после появления в реакционной зоне C_3F_6 . Математическое моделирование кинетики реакций, происходящих при пиролизе тетрафторэтилена, показало, что одним из путей снижения выходов цикло- C_4F_8 , олефинов C_4F_8 , в том числе высокотоксичного *изо*- C_4F_8 , является высокоскоростная закалка продуктов. Закалку можно осуществить, например, путем впрыска цикло- C_4F_8 или холодных кубовых остатков, образующихся после выделения C_3F_6 из продуктов пиролиза. В-третьих, показано [13, 15], что если конверсия C_2F_4 не превышает 20%, то при его пиролизе в температурном интервале 1100—1280 К образуются только два продукта: цикло- C_4F_8 и C_3F_6 . В этом случае циркуляция непрореагировавшего C_2F_4 после выделения C_3F_6 из продуктов пиролиза позволит практически исключить образование *изо*- C_4F_8 . Накапливающийся цикло- C_4F_8 можно добавлять в исходное сырье или достаточно селективно подвергать его пиролизу отдельно в интервале температур 1050—1250 К до конверсии, не превышающей 35%, чтобы получить C_2F_4 . Это же относится к образованию гексафторэтана (он выбрасывается в качестве технологических слудов), который можно рассматривать в качестве одного из продуктов пиролиза перфторизобутилена. Целесообразность практического применения этих приемов в технологии термического синтеза C_3F_6 следует определять на основании экономических оценок.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН, Фонда содействия отечественной науке (И.В. Билера, грант для молодых ученых) и гранта E00-12.0-120 Министерства образования Российской Федерации. Мы признательны Тихоокеанским северо-западным национальным лабораториям США за предоставление времени на суперкомпьютерах CRAY J90 (Национальный энергетический исследовательский суперкомпьютерный центр, Окленд, Калифорния, США, контракт DE-AC06-76RLO 1830 с Департаментом энергетики США).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bauer S H, Javanovic, S Int J Chem Kinet, 1998, v 30, p 171—177
- 2 Кушина И Д, Политанский С Ф, Шевчук В У и др Изв АН СССР Сер хим, 1974, № 4, с 946—949
- 3 Edwards J W, Small, P A Ind Eng Chem Fundam, 1965, v 4, p 396
- 4 Atkinson B, Atkinson V A J Chem Soc, 1957, p 2086—2091

5. *Atagos A F* Kinet Catal, 1991, v 32, p 720—725
6. *Butler J N J* Amer Chem Soc, 1962, v 84, № 8, p 1393—1368
7. *Atkinson B, Trenwith A B* J Chem Soc, 1953, p 2082—2089
8. *Lacher J R, Tompkin G W, Park J D* J Am Chem Soc, 1952, v 74, № 7, p 1693—1696
9. *Atkinson B, Tsatis C* Int J Chem Kinet, 1979, v 11, № 10, p 1029—1043
10. *Schug K P, Wagner H Gg* Ber Bunsenges Phys Chem, 1978, Bd 82, S 719—725
11. *Modica A P, La Graff J E* J Chem Soc, 1965, v 43, p 3383—3392
12. *Bauer S H, Hou K C, Resler E L* The Physics of fluids Suppl 1, 1969, v 12, part II, № 5, p 125—132
13. *Буравцев Н Н, Григорьев А С, Колбановский Ю А* Кинетика и катализ, 1985, т 26, № 1, с 7—13
14. *Буравцев Н Н, Григорьев А С, Колбановский Ю А* Там же, 1989, т 30, № 2, с 449—453
15. *Буравцев Н Н, Григорьев А С, Колбановский Ю А* Там же, 1989, т 30, № 1, с 21—30
16. *Буравцев Н Н, Колбановский Ю А* Ж прикл химии, 2002, т 75, № 4, с 612—619
17. *Колбановский Ю А, Щипачев В С, Черняк Н Я и др* Импульсное сжатие газов в химии и технологии М Наука, 1982, 240 с
18. *Колбановский Ю А, Мамиконян Е Р, Матвеева Л Н, Щипачев В С* Хим физика, 1988, т 7, № 4, с 539—542
19. *Buravtsev N N, German L S, Grigor'ev A S e a* Mendeleev Commun, 1993, № 4, p 133—134
20. *Moller C, Plesset M S* Phys Rev, 1934, v 46, p 618
21. *Cizek J* Adv Chem Phys, 1969, v 14, p 35
22. *Scuseria G E, Schaefer H F* J Chem Phys, 1989, v 90, p 3700
23. *Woon D E, Dunning T H, Jr* Ibid, 1993, v 98, p 358
24. *Borisov Yu A, Arcta E E, Mielke S L e a* J Phys Chem, 2002, v 105, p 7724
25. *Борисов Ю А* Ж структ химии, 2002, т 43, с 795
26. *Gaussian 98, Revision A 5* Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B e a Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1998
27. *Schmidt M W, Truong P N, Gordon M S* J Am Chem Soc, 1987, v 109, № 17, p 5217—5227
28. *Jeffers P M* J Phys Chem, 1972, v 76, № 20, p 2829—2832
29. *Trinquier G, Barthelat J C* J Am Chem Soc, 1990, v 112, № 25, p 9121—9130
30. *So S P* J Phys Chem, 1993, v 97, № 46, p 11908—11911
31. *Carter E A, Godard III W A* J Am Chem Soc, 1988, v 110, № 12, p 4077—4079
32. *Trinquier G* Ibid, 1990, v 112, № 6, p 2130—2137
33. *Dixon D A* J Phys Chem, 1986, v 90, № 1, p 54—56
34. *Buravtsev N N, Kolbanovskii Yu A* J Fluorine Chem, 1999, v 96, № 1, p 35—42
35. *Комаров И В* Успехи химии, 2001, т 70, № 12, с 1123—1151
36. *Билера И В, Борисов Ю А, Буравцев Н Н, Колбановский Ю А* Докл АН, 2003, т 388, № 6, с 764—768
37. *Буравцев Н Н, Колбановский Ю А, Овсянников А А* Изв АН Сер хим, 1995, № 10, с 2048—2050
38. *Буравцев Н Н, Гусельников Л Е, Волкова В В и др* Шестая межд конф «Химия карбенов и родственных интермедиа-тов» Программа и тез докл 28—30 мая 1998 СПб изд НПИО ИОХ РАН, 1998, с 64d
39. *Sharpe S, Hartnett B, Sethi H S, Sethi D S* J Photochem, 1987, v 38, p 1—13
40. *O'Gara J E, Dailey W P* J Am Chem Soc, 1992, v 114, № 10, p 3581—3590
41. *Билера И В, Борисов Ю А, Буравцев Н Н, Колбановский Ю А* Докл АН, 2002, т 386, № 4, с 506—510
42. *Буравцев Н Н, Колбановский Ю А* // ДАН, 1997, т 357, № 6, с 775—778
43. *Ж орган химии*, 1995, т 31, вып 7, с 1106
44. *Там же*, 1995, т 31, вып 10, с 1582
45. *Заслонко И С* Успехи химии, 1997, т 66, вып 6, с 537—563
46. *Минкин В И, Симкин Б Я, Миняев Р М* Теория строения молекул Ростов-на-Дону Феникс, 1997, 558 с
47. *Берсукер И Б* Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии М Наука, 1987, гл 1, 2
48. *Калниньш К К* Ж прикл хим, 2002, т 75, № 4, с 603—611
49. *Борисов Ю А* Изв АН Сер хим, 1998, № 4, с 605—607
50. *E-Chung Wu, Rodgers A S* J Am Chem Soc, 1976, v 98, p 6112—6115
51. *Салем Л* Электроны в химических реакциях М Мир, 1985, 237 с
52. *Driesy M, Grutzmacher H* Angew Chem Int Ed Engl, 1996, v 35, p 829—856
53. *Билера И В, Гарретт Б Ц, Борисов Ю А, Буравцев Н Н, Колбановский Ю А* Докл АН, 2003, т 391, № 6
54. *Рождков И Н, Борисов Ю А* Изв АН Сер хим, 1989, № 8, с 1801—1805
55. *Рождков И Н, Борисов Ю А* Там же, 1992, № 6, с 1334—1339
56. *Rao C N R, Basu P K, Hegde M S* Applied Spectroscopy Reviews, 1979, v 15, № 1, p 1—193
57. *Douglas J E, Rabinovitch B S, Looney F S* J Chem Phys, 1955, v 23, № 2, p 315—323
58. *Jeffers P M, Shaub Shock W* J Am Chem Soc, 1969, v 91, № 27, p 7706—7709
59. *Schlag E W, Kaiser E W, Jr* Ibid, 1965, v 87, № 6, p 1171—1174
60. *Chambers T S, Kistakowsky G B* Ibid, 1934, v 56, № 2, p 399—405
61. *Марч Дж* Органическая химия М Мир, 1987, т 3, с 253
62. *Pedersen S, Herek J L, Zewail A H* Science, 1994, v 266, p 1359—1364
63. *Getty S J and Borden W T* J Am Chem Soc, 1991, v 113, № 11, p 4334—4335
64. *Silversmith E F, Kitahara Y, Caserio M C, Roberts J D* Ibid, 1958, v 80, № 21, p 5840—5845
65. *Doering W E, Guyton C A* Ibid, 1978, v 100, № 10, p 3229—3230
66. *Bartlett P D, Montgomery L K, Seidel B* Ibid, 1964, v 86, № 4, p 616—622
67. *Buravtsev N N, Kolbanovskii Yu A, Ovsyannikov A A* Mendeleev Commun, 1994, № 2, p 48—50
68. *Butler J N* J Am Chem Soc, 1962, v 84, № 8, p 1393—1368
69. *Stimie J M, Quring W J, Tschnikow-Roux E* J Phys Chem, 1969, v 73, № 11, p 3830—3833
70. *Lifshitz A, Carroll H F, Bauer S H* J Chem Phys, 1963, v 39, № 7, p 1661—1665
71. *Atkinson, B, Trenwith A B* Ibid, 1952, v 20, p 754—755
72. *Максимов Б Н, Барабанов В Г, Серушкин И Л и др* Промышленные фторорганические продукты Справ Изд 2-е СПб Химия, 1996, 544 с
73. *Буравцев Н Н, Колбановский Ю А* Докл АН, 1998, т 358, № 1, с 57—61
74. *Ж орган химии*, 1995, т 31, вып 8, с 1270
75. *Фрейдлина Р Х, Терентьева А Б* Успехи химии, 1974, т 43, вып 2, с 294
76. *Cramer C J, Hillmyer M A* J Org Chem, 1999, v 64, № 13, p 4850—4859
77. *Герман Л С, Григорьев А С, Колбановский Ю А, Чепик С Д* Кинетика и катализ, 1989, т 30, № 1, с 221—223
78. *Буравцев Н Н, Колбановский Ю А, Овсянников А А, Платэ Н А* Хим пром-сть, 1995, № 1, с 4—7