

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 541.14

**ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАМОРОЖЕННЫХ
МАТРИЦАХ**

**Михаил Яковлевич Мельников¹, Олег Игоревич Громов¹, Владимир
Иванович Пергушов¹, Дарья Анатольевна Помогайло^{1,2}, Иван Дмитриевич
Сорокин¹**

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра физической химии

Автор, ответственный за переписку: Михаил Яковлевич Мельников, melnikov46@mail.ru

Аннотация. В обзоре рассмотрены фотохимические реакции катион-радикалов (КР) различных органических кислородсодержащих соединений, стабилизирующихся в низкотемпературных матрицах. Природа КР и продуктов их фотохимических реакций установлена с использованием методов электронного парамагнитного резонанса, низкотемпературной оптической спектроскопии и квантовой химии. Показано, что в зависимости от строения молекулы-прекурсора для КР могут реализовываться различные механизмы фотопревращений: передача заряда на молекулу матрицы, внутримолекулярный перенос атома водорода, депротонирование, изомеризация, диссоциация. Проведенные исследования указывают на отсутствие корреляции между строением молекулы-прекурсора и разнообразием каналов фотопревращений для КР, полученного из нее в замороженных матрицах.

Ключевые слова: электронно-возбужденные катион-радикалы, механизмы фотохимических реакций, фреоновые матрицы

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-3-171-183

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Кинетика и механизм фотохимических, криохимических и каталитических процессов и создание новых материалов и технологий на базе молекулярно-организованных систем» АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета (спектрометр ЭПР Bruker “EMX 500 Plus”) и мощностей Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

Для цитирования: Мельников М.Я., Громов О.И., Пергушов В.И., Помогайло Д.А., Сорокин И.Д. Фотохимия катион-радикалов некоторых органических кислородсодержащих соединений в замороженных матрицах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 3. С. 171–183.

SCIENTIFIC REVIEW

PHOTOCHEMISTRY OF RADICAL CATIONS OF SOME ORGANIC
OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS IN FROZEN MATRICES

Mikhail Ya. Melnikov¹, Oleg I. Gromov¹, Vladimir I. Pergushov¹,
Daria A. Pomogailo^{1,2}, Ivan D. Sorokin¹

¹Moscow State University, Chair of Chemical Kinetics, Department of Chemistry

²Mendeleev University of Chemical Technology, Chair of Physical Chemistry

Corresponding author: Mikhail Ya. Melnikov, melnikov46@mail.ru

Abstract. The review is dedicated to the photochemical reactions of radical cations (RC) of various organic oxygen-containing compounds stabilized in low-temperature matrices. The nature of RC and the products of their photochemical reactions has been established *via* quantum chemistry, electron paramagnetic resonance (EPR) and low-temperature optical spectroscopy. Depending on the structure of the precursor molecule, various mechanisms of photoconversion arise for these RC: charge transfer to matrix molecules, hydrogen atom and proton transfer, isomerization, dissociation. This study allowed us to posit that there is no correlation between the structure of the molecule of the precursor molecule and the variety of available phototransformation channels for the corresponding RC in frozen matrices.

Keywords: excited radical cations, photochemical reactions, frozen matrices, reaction mechanisms

Financial Support. The work was performed within the framework of the state assignment on the topic “Kinetics and mechanism of photochemical, cryochemical and catalytic processes and the creation of new materials and technologies based on molecular organized systems” AAAA21-121011590090-7, using equipment purchased at the expense of the Moscow University Development Program (Bruker EPR spectrometer “EMX 500 Plus”) and the capacities of the Supercomputer Center of Lomonosov Moscow State University.

For citation: Melnikov M.Ya., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Sorokin I.D. Photochemistry of Radical Cations of Some Organic Oxygen-Containing Compounds in Frozen Matrices // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 3. S. 171–183.

Катион-радикалы (КР) принадлежат к числу основных интермедиатов, определяющих направление и эффективность протекания многих процессов в радиационной и фоторадиационной химии кислородсодержащих органических алифатических соединений. В большинстве случаев высокая реакционная способность КР заставляет использовать метод матричной стабилизации для прямого наблюдения за их превращениями; при этом КР стабилизируют в матрицах соединений с высокими потенциалами ионизации: фреоны, гексафторид серы, алкилгалогениды и т.д. Если изучению механизмов термических превращений рассматриваемых типов КР посвящено достаточное число работ, позволяющее в большинстве случаев обоснованно судить о направлении и эффективности процессов с их уча-

стием, то реакции этих же КР в электронно-возбужденном состоянии изучены фрагментарно, что оставляет открытыми вопросы о возможных механизмах протекающих реакций, а также о возможной связи строения этих интермедиатов с направлением и эффективностью их превращений. В связи с этим мы попытались обобщить имеющиеся в литературе данные, особо выделив как результаты, имеющие значение для понимания возможной роли КР в фоторадиационных процессах, так и противоречия в интерпретации результатов, не нашедшие должного объяснения до настоящего времени.

Возможность протекания фотохимических реакций КР определяется их способностью поглощать свет в видимой области спектра. Сведения о характеристиках спектров поглощения

некоторых из рассматриваемых в настоящем обзоре типов КР приведены в табл. 1.

КР кетонов

КР ацетона. При изучении концентрационной зависимости спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), наблюдаемых в облученных растворах ацетона в CFCl_3 при 77 К [1], наряду с мономерными КР ацетона были идентифицированы также димерные КР, которым принадлежат синглетный сигнал со значением изотропного g-фактора 2,0032 в спектре ЭПР и оптический спектр, характеристики которого приведены в табл. 1. При действии света в полосе поглощения димерных КР эта полоса исчезала, а в спектрах ЭПР на-

блюдался количественный переход димерных КР в радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$. Мономерные КР в условиях воздействия на них света исчезали без образования парамагнитных продуктов. В работе [3] было показано, что в облученных растворах ацетона в СФ при 77 К стабилизируются как мономерная, так и димерная формы КР ацетона. Действие света с $\lambda = 436$ нм приводило к уменьшению интенсивности поглощения, принадлежащего мономерным КР ацетона, одновременно с ростом полосы оптического поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 370$ нм, относимой к КР $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ [15], в результате передачи заряда на молекулы матрицы. Фотоллиз светом в полосе поглощения димерных КР ($\lambda_{\text{макс.}} = 715$ нм), в свою очередь, приводил

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики КР некоторых кислородсодержащих органических соединений при 77 К

Прекурсор, КР	Матрица	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ссылка
Ацетон (мономерный КР)	СФ*	435	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^3$	[1]
Ацетон (димерный КР)	СФ	715	$(9,4 \pm 1,2) \times 10^3$	[1]
	s-BuCl	740	–	[2]
	Импульсный радиолиз	825	–	[2]
Метилэтилкетон (димерный КР)	CFCl_3	808	–	[3]
Этаналь	SF_6	400	$(5 \pm 2) \times 10^3$	[4]
	CFCl_3	430	$(4 \pm 2) \times 10^3$	[4]
Диметиловый эфир	CFCl_3	435	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^3$	[5]
Триметиленоксид	CFCl_3	450	$3,2 \times 10^3$	[6]
Тетрагидрофуран	СФ	430	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^3$	[7]
1,4-Диоксан	CFCl_3	430	2×10^3	[8]
1,3-Диоксан	$\text{CFCl}_3, \text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	$385 \pm 5, 700 \pm 10$	$1,8 \times 10^4$	[8]
1,3,5-Триоксан	CFCl_3	450	$3,2 \times 10^3$	[9]
1,3-Диоксолан	CFCl_3	440, >650	–	[10]
	CFCl_3	410, >650	$6,5 \times 10^3$	[8]
2,4-Диоксапентан	CFCl_3	450	–	[11]
Уксусная кислота	СФ	420	$(10 \pm 2) \times 10^3$	[12]
Метилформиат	CFCl_3	490	–	[**]
Диметилформамид	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2, \text{СФ}$	415	$(2,6 \pm 0,8) \times 10^3$	[13]
Тетраметилмочевина	CFCl_3	515	$2,3 \times 10^3$	[14]

* СФ – смесь фреонов CFCl_3 и $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ в объемном соотношении 1:1; ** настоящая работа.

исключительно к их гибели и образованию радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

Кинетика этих процессов носила бимодальный характер, присущий многим фотохимическим реакциям в твердой фазе. Квантовый выход соответствующих реакций в СФ и величина доли КР, проявляющих разную реакционную способность, составили:

для $\text{Me}_2\text{CO}^{+\cdot}$
 $(4,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ и $(4,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$, $0,35 \pm 0,05$;

для $(\text{Me}_2\text{CO})_2^{+\cdot}$
 $(7,0 \pm 2,0) \times 10^{-2}$ и $(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$, $0,21 \pm 0,08$.

При использовании гексафторида серы в качестве матрицы для стабилизации мономерных КР ацетона при 77 К было установлено, что при действии света $\lambda_{\text{макс.}} = 436$ нм, т.е. в условиях, исключающих передачу заряда на молекулы матрицы, происходит депротонирование КР с квантовым выходом $\Phi = (13 \pm 3) \times 10^{-4}$, приводящее к образованию ацетонильных радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$ [13].

КР метилэтилкетона. Мономерные КР метилэтилкетона, преобладающие в составе парамагнитных продуктов при облучении раствора с низкой концентрацией кетона (до 0,15 М) в матрице CFCl_3 при 77 К, исчезали без образования парамагнитных продуктов под действием света в их полосе поглощения в результате передачи заряда на молекулы матрицы [3]. В более концентрированных замороженных растворах при облучении наблюдались полоса в оптическом спектре поглощения ($\lambda_{\text{макс.}} = 808$ нм) и сигнал в спектре ЭПР, относимый к димерным КР. Эти КР исчезают под действием света в их полосе поглощения, количественно приводя к радикалам $(\text{CH}_3)\cdot\text{CNO}(\text{CH}_3)$ [2, 16].

КР дикетонов. Попытка изучить фотопревращения более сложных по структуре КР дикетонов оказалась практически безуспешной из-за их высокой стабильности к действию видимого света. Авторы [17] наблюдали лишь незначительное снижение общей концентрации парамагнитных центров при действии света с $\lambda = 380\text{--}510$ нм и, в отдельных случаях, образование дистонических КР, что связывали с возможностью внутримолекулярного переноса протона.

Таким образом, димерные КР алифатических кетонов при действии света вступают в реакцию внутримолекулярного переноса атома водорода с образованием радикалов субстрата, а мономерные (в том случае, когда это энергетически

возможно, т.е. во фреоновых матрицах) вступают в реакцию передачи заряда на молекулы матрицы или реакцию депротонирования, но с заметно меньшим квантовым выходом. Последний вариант заметно проявляется в тех случаях, когда разница в потенциалах ионизации матричного вещества и субстрата превышает 5–6 эВ и не может быть компенсирована энергией фотона при действии света, например, при использовании матрицы SF_6 .

КР альдегидов

КР этанала. Фотопревращения КР алифатических альдегидов в литературе рассмотрены только на примере КР этанала [4] в матрицах SF_6 и CFCl_3 при 77 К. Параметры спектра ЭПР КР этанала в SF_6 оказались близкими к наблюдаемым для этой частицы в матрице неона, что, по мнению авторов [18], указывает на отсутствие комплексообразования между КР и молекулами матрицы. Действие света с $\lambda = 365$ нм и $\lambda = 405$ нм при 77 К приводило к фотопревращениям КР этанала с образованием дистонических КР строения $\cdot\text{CH}_2\text{CH}^+\text{OH}$ при уменьшении общей концентрации парамагнитных частиц на 55–70%. В качестве наиболее вероятной причины уменьшения суммарной концентрации парамагнитных центров при фотолизе [4] можно рассматривать передачу заряда на один из основных продуктов радиолиза матричного вещества – SF_4 . Потенциал ионизации этой молекулы, составляющий $11,69 \pm 0,06$ эВ, делает такой процесс энергетически возможным при использованной в эксперименте энергии фотонов ($\lambda = 365$, $\lambda = 405$ нм).

В матрице CFCl_3 область спектральной чувствительности образующихся при облучении при 77 К частиц оказалась шире (365–680 нм) по сравнению с матрицей SF_6 , и действие света в ней приводило к гибели КР этанала без образования каких-либо парамагнитных частиц в результате протекания реакции передачи заряда на матрицу ($\Phi_{405} = 0,35 \pm 0,05$). Квантовый выход расходования КР этанала в SF_6 при 77 К с образованием дистонических КР для $\lambda = 365$ и $\lambda = 405$ нм составил $(1\text{--}3) \times 10^{-2}$.

Отметим, что выдерживание образцов в матрице SF_6 в темноте при 77 К после фотолиза приводит к частичному восстановлению концентрации КР этанала (на 30–35% при выдерживании в течение 250 ч) при одновременном уменьшении концентрации дистонических КР на 20–25%. Выполненные в [19]

расчеты показывают, что дистонические КР этанала заметно стабильнее делокализованных КР (~116 кДж/моль). Это позволяет исключить возможность их прямого превращения в делокализованные КР при 77 К. Следует отметить, что этот эффект не наблюдается для облученных образцов, не подвергавшихся воздействию света, и, скорее всего, вызван процессами миграции зарядов в матрице.

Таким образом, КР алифатических альдегидов при действии света в замороженных фреоновых матрицах гибнут в результате передачи заряда на молекулы матрицы, а в матрице SF₆ превращаются в дистонические КР с существенно меньшим по сравнению с фреоновыми матрицами квантовым выходом.

КР линейных простых эфиров

КР диметилового эфира (ДМЭ). При действии света на облученные замороженные растворы ДМЭ во фреонах в полосе поглощения КР (табл. 1) последние гибнут в результате переноса заряда на молекулы фреона, в то время как в матрице SF₆ происходит депротонирование КР, приводящее к образованию радикалов с квантовыми выходами $\Phi = (4-15) \times 10^{-2}$ и $\Phi = (2-6) \times 10^{-4}$ соответственно [5].

КР метилтретбулового эфира (МТБЭ). В свою очередь, действие света (436, 546 нм) на облученные при 77 К растворы МТБЭ в CFCl₃ и CF₃CCl₃ в полосе поглощения КР ($\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм), по мнению авторов, приводит к внутримолекулярному переносу метильной группы на атом кислорода с образованием дистонического КР (CH₃)₂C⁺O(CH₃)₂ [20]. Использование света с $\lambda < 370$ нм в CF₂ClCFCl₂ вызывает гибель КР в результате передачи заряда на молекулы матрицы [21]. В матрице CFCl₃ аналогичный процесс реализуется при использовании света в более длинноволновой области спектра: $\lambda = 470-590$ нм.

Таким образом, фотопревращения КР линейных простых эфиров могут осуществляться по двум направлениям: передача заряда на молекулы матрицы и депротонирование, которое протекает с заметно меньшим квантовым выходом.

КР циклических простых эфиров

КР триметиленоксида (ТМО). По данным ЭПР-спектроскопии, КР ТМО образуются в облученном растворе ТМО в CF₃CCl₃ при 77 К наряду с радикалами матрицы и оксетан-2-ильными ра-

дикалами. Идентификация КР ТМО проведена на основании сопоставления определенных в спектрах ЭПР магнитно-резонансных параметров с ранее полученными экспериментальными [22] и расчетными [6] данными.

Действие света с $\lambda = 546$ нм на КР ТМО в матрицах CFCl₃ и CF₃CCl₃ приводит к образованию парамагнитного продукта, характеризующегося в спектрах ЭПР набором констант СТВ, позволившим на основании квантово-химических расчетов отнести этот экспериментальный сигнал к дистоническим КР строения $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{O}=\text{CH}_2$ и $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{OH}$ [12]. Образование таких КР осуществляется в результате разрыва связи С–О и последующего переноса β -атома водорода, при этом образование $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{OH}$ на 75 кДж/моль выгоднее, чем образование $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{O}=\text{CH}_2$. В CF₂ClCFCl₂ при действии света на КР ТМО образуются только оксетан-2-ильные радикалы.

Таким образом, КР ТМО под действием света при 77 К превращаются или в дистонический КР $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{OH}$, также существующий в таутомерной форме $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{O}=\text{CH}_2$, или в оксетан-2-ильный радикал в зависимости от природы используемой для стабилизации КР фреоновой матрицы.

Квантовые выходы фотохимических реакций КР ТМО при 77 К составляют $\Phi = 0,4$ для CFCl₃, $\Phi = 0,5$ для CF₃CCl₃ и $\Phi = 0,07$ для стеклообразного CF₂ClCFCl₂, что на порядок меньше, чем в поликристаллических фреонах.

КР тетрагидрофурана. Методом ЭПР-спектроскопии показано, что в стеклообразных фреоновых матрицах СФ и CF₂ClCFCl₂ при 77 К действие света (405, 436 нм) на КР ТГФ приводит к образованию ТГФ-2-ильных радикалов, тогда как в поликристаллической фреоновой матрице CFCl₃ оно преимущественно вызывает гибель КР без образования парамагнитных продуктов [7, 23]. Квантовые выходы фотопревращений КР ТГФ в матрице СФ практически не зависят от длины волны возбуждающего света. При этом наблюдается кинетическая неэквивалентность, природа которой может быть связана с составом СФ, способствующим протеканию параллельных фотоиндуцированных реакций: обратим внимание на близость величин эффективных квантовых выходов для превращения относительно реакционноспособных КР ТГФ в СФ ($0,3 \pm 0,1$) и для реакции передачи заряда на матрицу в CFCl₃ ($0,4 \pm 0,2$) [13].

При действии видимого света в матрице CFCl_3 КР ТГФ гибнут без образования парамагнитных частиц, а в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при действии света концентрация парамагнитных частиц сохраняется: гибель КР сопровождается образованием ТГФ-2-ильных радикалов.

КР 1,4-диоксана. КР 1,4-диоксана, образующиеся в матрице CFCl_3 при 77 К, были идентифицированы с использованием данных ЭПР-спектроскопии. Экспериментально измеряемые величины констант СТВ с двумя группами эквивалентных ядер водорода в КР хорошо согласуются с расчетными значениями [24]. В других фреонах ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, CF_3CCl_3) наблюдаемые незначительные различия между спектрами ЭПР облученных растворов 1,4-диоксана обусловлены как присутствием в них сигналов радикалов матрицы, так и разницей в величинах радиационно-химических выходов КР. Действие света с $\lambda = 365$ нм и $\lambda = 436$ нм на КР 1,4-диоксана в матрицах CFCl_3 и CF_3CCl_3 приводило к их гибели без образования парамагнитных частиц в результате передачи заряда на молекулы матрицы ($\Phi \approx 0,1$) [9]. В матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при действии света на КР 1,4-диоксана регистрировали образование 1,4-диоксан-2-ильных радикалов в результате протекания ион-молекулярных реакций.

КР 2,5- и 2,3-дигидрофурана. При исследовании низкотемпературных превращений КР 2,5- и 2,3-дигидрофурана в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ и CF_3CCl_3 было обнаружено, что образующиеся при облучении при 77 К О-центрированные КР 2,5-дигидрофурана превращаются в дистонические КР 2,4-дигидрофурана в результате внутримолекулярного переноса атома Н [25]. Поскольку по данным квантово-химических расчетов, проведенных в настоящей работе, КР 2,5-дигидрофурана должны обладать интенсивным поглощением в области $\lambda > 500$ нм, можно ожидать, что действие света будет оказывать на них аналогичное влияние.

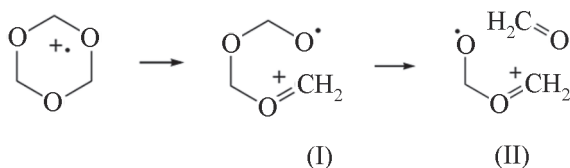
КР 1,3,5-триоксана. Основная фотохимическая реакция КР 1,3,5-триоксана во фреоновых матрицах при 77 К – диссоциация с раскрытием цикла и образованием дистонического КР со спином, преимущественно локализованным на атоме О, которая протекает при 77 К с квантовыми выходами $\Phi = 0,24\text{--}0,36$. В результате действия света на КР триоксана [9] образуются неустойчивые при 77 К дистонические КР, претерпевающие дальнейшие превращения, протекающие в разных фреоновых матрицах с различной эффективностью. Данные квантово-химических расчетов позволили предложить как структуру возможных интермедиатов в этих процессах, так и механизм их возможных превращений (схема 1).

Величины констант скорости гибели КР (II) при 77 К оказались близкими в поликристаллической матрице фреона CF_3CCl_3 ($4 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) и в стеклообразной матрице фреона $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ($3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). В свою очередь, в поликристаллической матрице фреона CFCl_3 константа скорости резко возросла ($1,2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Происходящее при этом незначительное восстановление концентрации КР (I) можно рассматривать как следствие процессов передачи заряда с матричных ион-радикальных частиц на молекулы триоксана, что не может быть связано с реакциями КР (I), в противоположность гипотезам, выдвинутым в более ранних исследованиях [26]. Конечный продукт фотопревращения КР 1,3,5-триоксана – дистонический КР (II) с меньшей длиной полиоксиметиленового фрагмента, чем в исходной структуре.

Таким образом, для КР циклических простых эфиров, содержащих 1–3 атома кислорода в своей структуре, фазовое состояние матрицы влияет на отбор каналов фотопревращений (гибель КР в поликристаллических матрицах и образование радикалов в стеклообразных матрицах), а также на эффективность термических

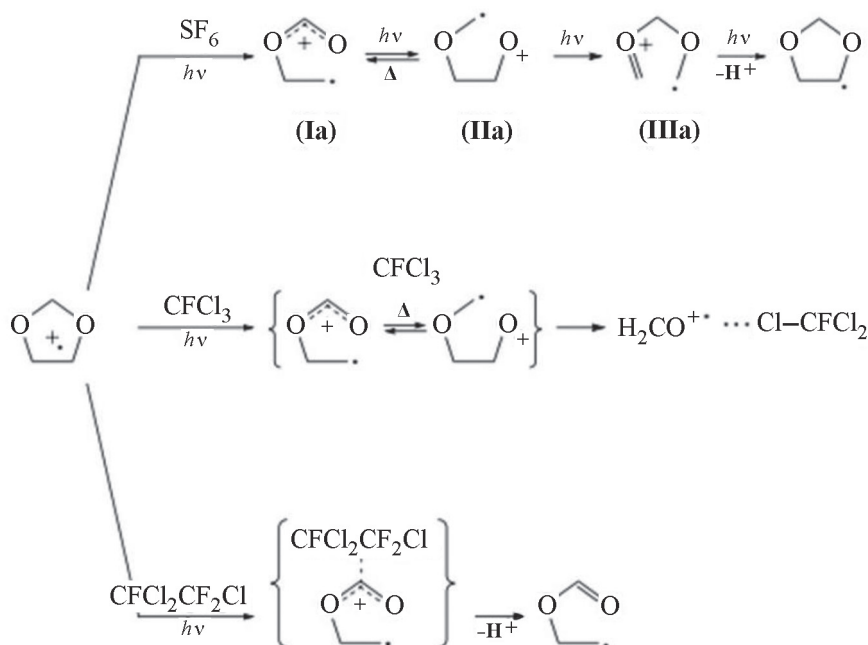
Схема 1

Фотопревращения КР 1,3,5-триоксана
во фреонах при 77 К



С х е м а 2

Фотопревращения КР 1,3-диоксолана в низкотемпературных матрицах



превращений образующихся дистонических КР, особенно О-центрированных.

КР линейных ацеталей

КР метилаля. При действии видимого света на КР метилаля в матрице CFCl_3 при 77 К происходит образование комплекса КР формальдегида с молекулой фреона [27], что можно определить, анализируя спектры ЭПР облученных растворов дейтерированных метилалей. Таким образом, КР метилаля при действии света претерпевает распад на КР формальдегида и молекулу диметилового эфира. В отличие от матрицы CFCl_3 , в матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при действии света на КР метилаля происходит образование нейтральных радикалов.

КР циклических ацеталей

КР 1,3-диоксолана. Установлено [10], что при действии света в матрице SF_6 КР 1,3-диоксолана претерпевает серию превращений «открытой» формы КР (Ia) с последующими фотопревращениями в два других изомерных КР, (IIa) и (IIIa) (схема 2). При этом для изомеров (Ia) и (IIa) наблюдается обратимая термическая реакция, в то время как фотолиз изомера (IIIa) приводит к депротонированию КР с последующей его циклизацией. Это указывает на то, что стабилизация в матрице SF_6 спо-

собствует возникновению новых каналов для КР 1,3-диоксо соединений, отличных от фотопереноса заряда. Превращения КР 1,3-диоксолана в различных фреоновых матрицах и в матрице SF_6 можно описать схемой 2.

При получении КР 1,3-диоксолана в различных матрицах (CFCl_3 , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, SF_6) в результате ион-молекулярных реакций также стабилизируются 1,3-диоксациклопент-2-ильные радикалы (SF_6 , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$), комплексы КР формальдегида с молекулами матрицы (CFCl_3).

Близость магнитно-резонансных параметров различных КР в SF_6 к соответствующим значениям в матрицах инертных газов [5, 18, 28] рассматривается в литературе как указание на отсутствие сильных специфических взаимодействий стабилизированных КР с молекулами матрицы SF_6 . По этой причине авторы [5] считают, что механизм фотолиза КР 1,3-диоксолана в этой матрице и строение образующихся в ней интермедиатов в меньшей степени зависят от матричных эффектов, нежели в случае фреоновых матриц.

Из приведенной схемы следует, что первая стадия фотопревращения КР 1,3-диоксолана приводит к образованию открытой формы КР (Ia) во всех изученных матрицах. Установлено, что молекулы фреона CFCl_3 могут образовывать лабильные комплексы с КР (Ia) или изомерным

ему КР (IIa), разрушающиеся при 77 К с образованием комплексов КР формальдегида с молекулами фреона CFCl_3 (возможным диамагнитным продуктом такой реакции может быть этиленоксид). В $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ детектируемый продукт $\text{O}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ формально может образоваться в результате переноса наиболее «кислого» протона из формы (Ia) на молекулу матрицы.

КР некоторых других циклических ацеталей. Исследование облученных растворов моноалкилацеталей (2-метил-1,3-диоксациклопентана, 2-метил-1,3-диоксациклогексана, 3-метил-2,4-диоксапентана, 2,4,6-триметил-1,3,5-триоксациклогексана и его аналога с этильными заместителями) в CFCl_3 при 77 и 4,2 К показало, что образующиеся при этом КР диссоциируют с образованием алкильного радикала и катиона при $T \approx 4,2$ К [11]. В частности, для КР 2-метил-1,3-диоксациклопентана действие видимого света приводит к образованию метильных радикалов и появлению полосы поглощения, отнесенной к соответствующему карбониевому иону. Расчеты, проведенные в настоящей работе, показали, что величина энергии, необходимой для подобной диссоциации КР, оценивается в случае метильного и метоксильного заместителя как ≤ 4 и $\leq 0,2-0,3$ кДж/моль соответственно.

Таким образом, фотолиз КР, происходящих из линейных и циклических ацеталей, приводит либо к фрагментации исходных частиц, либо к депротонированию КР с образованием соответствующих радикальных частиц (как циклических, так и являющихся продуктами диссоциации связи C–O). Отдельный исследовательский интерес представляет канал фотоиндуцированного образования комплекса КР с молекулой матрицы.

КР кислот, амидов, сложных эфиров

Действие света с $\lambda = 546$ нм на димерные КР уксусной кислоты во фреоновых матрицах при 77 К приводит к образованию радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ с $\Phi \approx 1$ [12]. Предполагается, что реакция осуществляется за счет внутримолекулярного переноса H^+ в димере.

Действие света с $\lambda = 365$ нм и $\lambda = 436$ нм на КР диметилформамида, стабилизированные в матрице фреона CFCl_3 или СФ при 77 К, вызывают уменьшение их концентрации, появление в спектре ЭПР сигнала радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{H}$, а в спектре поглощения – симбатное уменьшение интенсивности полосы

с $\lambda_{\text{макс.}} = 415$ нм, принадлежащей КР, и рост интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс.}} = 370$ нм, принадлежащей как образующимся амидным радикалам, так и фреоновым центрам (в соотношении 3:1) [13]. Таким образом, в CFCl_3 и СФ реализуются два канала превращения: внутримолекулярный перенос атома водорода с образованием амидных радикалов и передача заряда на молекулы матрицы. Квантовые выходы расходования КР в этих матрицах практически не зависят от энергии фотона и составляют:

для CFCl_3

$$\Phi_{405} \approx 0,3 \text{ и } \Phi_{436} \approx 0,4;$$

для СФ

$$\Phi_{365} \approx 0,3, \Phi_{405} \approx 0,2 \text{ и } \Phi_{436} \approx 0,25.$$

Наблюдаемые процессы чувствительны к структуре используемых матриц: в стеклообразных матрицах СФ и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ эти превращения осуществляются без изменения общей концентрации парамагнитных частиц, а в поликристаллической матрице CFCl_3 протекают с практически двукратным ее уменьшением.

Действие света в полосе поглощения КР тетраметилмочевины, стабилизированных в матрице CFCl_3 при 77 К [14], приводит к образованию дистонических КР за счет внутримолекулярной перегруппировки со сравнительно высокими квантовыми выходами ($\Phi = 0,2-0,3$).

При 77 К действие света с $\lambda = 380$ нм на КР, стабилизирующиеся в облученных растворах амидоэфиров общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$, где $n = 0$ или $n = 1$, во фреоне $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, вызывает изменение спектров ЭПР, связанное с образованием радикалов строения $=\text{NCH}_2\cdot$. Для амидоэфиров с $n = 2$ действие света на КР также вызывает изменения в спектрах ЭПР, приводящие к суперпозиции нескольких плохо разрешенных сигналов. Предположительно, это может быть результатом одновременного образования радикалов строения $=\text{NCH}_2\cdot$ и дистонических КР амидоэфиров, возникающих в результате переноса атома водорода с «мостикового» атома углерода на карбонильный атом кислорода. Для КР амидоэфира с $n = 3$ действие света приводит к его гибели и появлению в спектрах ЭПР сигнала, который может принадлежать как радикалу отрыва атома водорода в «мостиковой» цепи, так и дистоническому КР [29].

Термические реакции КР сложных эфиров во фреоновых матрицах изучены обстоятельно, но данные об их фотохимических реакциях в литературе практически отсутствуют. Для КР эфиров

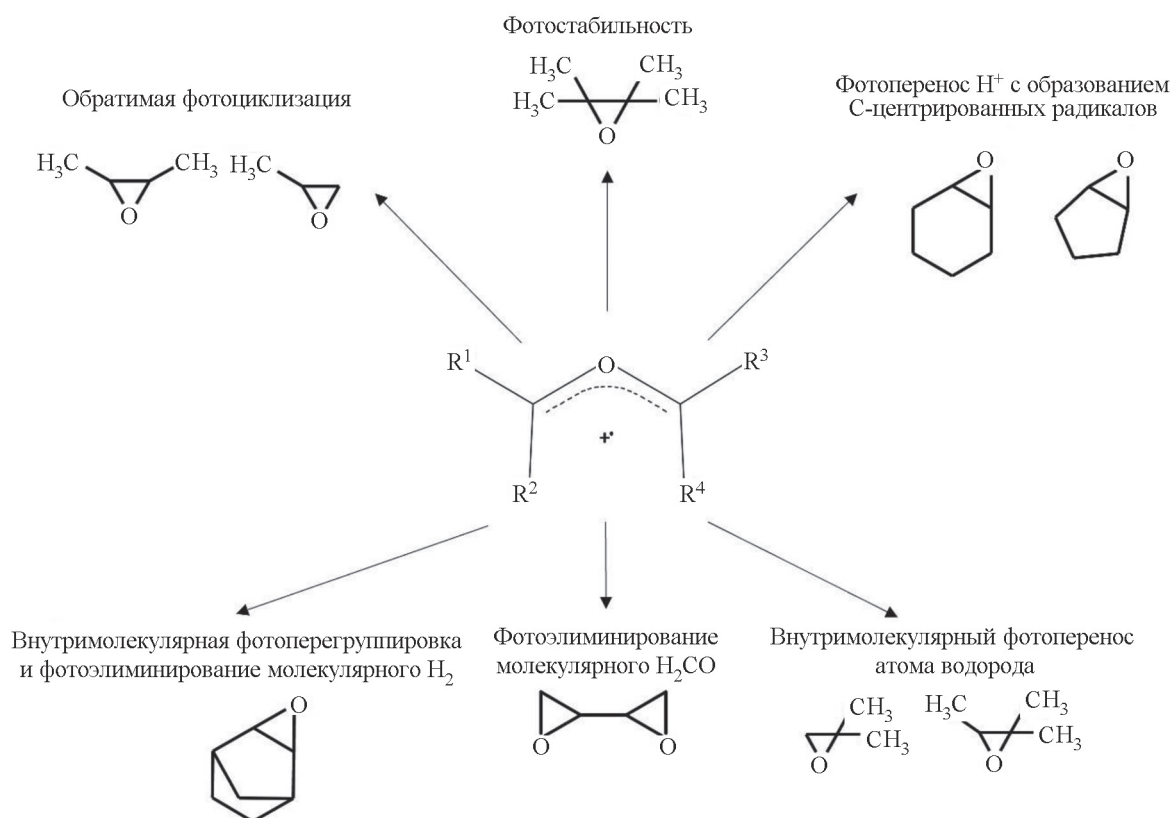
монокарбоновых кислот это, в частности, можно объяснить эффективным протеканием перегруппировки Мак-Лафферти, сопровождающейся переносом атома водорода на карбонильный атом кислорода и приводящей к стабилизации дистонических КР даже при 77 К и более низких температурах [30]. На общем фоне выделяется исследование [31], в рамках которого при 77 К авторам удалось получить комплекс КР метилформиата с молекулой матрицы CFCl_3 , который при последующем повышении температуры до 140 К распадался с образованием КР метилформиата и молекулы фреона. Используя этот подход, мы смогли получить первичный КР метилформиата, зарегистрировать его спектр поглощения ($\lambda_{\text{макс.}} = 490 \text{ нм}$) и наблюдать превращение в дистонический КР предположительного строения $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{OH})^+$ при действии света с $\lambda = 436 \text{ нм}$. Перспективы для исследования фотохимических реакций КР этого типа открывают КР сложных эфиров двухосновных кислот, которые стабильны при 77 К во фреоновых матрицах [32].

КР эпоксидов (оксиранов)

Исследование влияния строения КР эпоксидов (оксиранов) на направление и эффективность их фотохимических реакций в условиях матричной стабилизации представляло интерес для исследователей по причинам высокой лабильности и разнообразия возможных каналов их превращений. К началу наших исследований этого класса КР сложились определенные представления о природе КР, стабилизирующихся во фреоновых матрицах при 77 К [33–36]. Авторы этих работ полагали, что КР оксиранов, образующиеся при косвенной ионизации во фреоновых матрицах, стабилизируются в «открытой» делокализованной форме в результате разрыва связи $\text{C}-\text{C}$ в оксирановом цикле. Была отмечена возможность стабилизации КР оксиранов и в циклической форме при более низкой температуре (4,2 К) [35]. В некоторых из исследованных систем действие света с разной длиной волны вызывало обратимые изменения спектров ЭПР и оптического

Схема 3

Основные направления фотохимических реакций КР оксиранов



Т а б л и ц а 2

Квантовые выходы (Φ) процессов фотопереноса H^+ или H^\bullet для КР некоторых кислородсодержащих органических соединений при 77 К

КР	Матрица	$\lambda_{\text{обл}}, \text{нм}$	$\Phi \times 10^4$	Ссылка
Me_2O^{++}	SF_6	436	6 ± 0.4	[5]
$\text{Me}_2\text{CO}^{++}$	SF_6	436	13 ± 3	[1]
$[\text{Me}_2\text{CO}]_2^{++}$	СФ	752	700 ± 200	[1]
TГФ^{++}	SF_6	436	600 ± 100	[7]
	СФ	436	600 ± 300	
$[\text{Me}_2\text{COOH}]_2^{++}$	СФ	546	10000	[12]
	CFCl_3	546	4000–6000	
ЦГО^{++}	CF_3CCl_3	546	200	[39]
	CFCl_3	546	600	
ЦПО^{++}	CF_3CCl_3	546	30	[40]
	CFCl_3	546	100	

Т а б л и ц а 3

Квантовые выходы (Φ) процессов фотостимулированной передачи заряда на молекулы матрицы для некоторых кислородсодержащих КР при 77 К

КР	Матрица	$E_{hv} - \Delta\text{ПИ}, \text{эВ}$	$\Phi \times 10^2$	Ссылка	
Me_2O^{++}	CFCl_3	1,07	15 ± 3	[5]	
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	1,4	4 ± 1		
TГФ^{++}	CFCl_3	0,73	40 ± 20	[7]	
	CFCl_3	0,51	30 ± 10		
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	0,8	≈ 10	[43]	
	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	0,28	≈ 10		
	CF_3CCl_3	0,5	≈ 10		
		СФ	1,02	28 ± 13	[7, 12]
		СФ	0,8	30 ± 10	
1,3-Диоксолан ⁺⁺	CFCl_3	1,07	≈ 11	[43]	
$\text{Me}_2\text{CO}^{++}$	СФ	0,8	4 ± 1	[1, 12]	

поглощения, которое связывали с *цис-транс*-изомеризацией «открытой» формы КР [36], однако, как показали последующие исследования, приведенную в этих работах аргументацию нельзя считать однозначной.

Выполненное в цикле работ [37–42] исследование фотохимических реакций КР оксиранов проведено для разных по строению субстратов, использованных для косвенной ионизации во фреоновых матрицах: метил- (МО), *цис*- и *транс*-2,3-диметил- (2,3-ДМО), 2,2-диметил- (2,2-ДМО), триметил- (ЗМО), тетраметилоксирана (4МО), циклогексеноксид (ЦГО), циклопентеноксида (ЦПО), 2,3-экзо-норборненоксида (ЭНБО), 1,3-бутадиендиоксида (1,3-БДДЭ). Квантово-химические расчеты для различных форм КР и интермедиатов, возникающих в процессах с их участием, ЭПР- и низкотемпературная спектроскопия поглощения позволили получить достоверную информацию о механизмах фотохимических и термических превращений КР оксиранов (схема 3). Из схемы 3 видно, что фотохимические реакции КР 2,3-ДМО и МО обусловлены взаимными переходами между «открытыми» по связи С–С в оксирановом цикле и циклическими формами КР, протекающими с квантовыми выходами порядка 10^{-1} (отметим, что при повышении температуры от 77 до ~110 К «открытые» формы КР подвергаются циклизации). Несмотря на сходство в строении исходных молекул, реализация аналогичных механизмов невозможна для КР 2,2-ДМО, ЗМО и 4МО. В первых двух случаях распределение спиновой и зарядовой плотности делает более вероятным канал внутримолекулярного фотопереноса атома водорода с образованием «открытых» дистонических КР с предпочтительной локализацией спина и

заряда на соседних атомах углерода, тогда как в последнем случае «открытый» КР оказывается фотостабильным.

Для КР ЦГО и ЦПО, в которых структурные особенности исключают протекание подобных процессов, осуществляется депротонирование КР с образованием С-центрированных радикалов. При этом полные механизмы фотоиндуцированных превращений КР ЦГО и ЦПО включают различные промежуточные стадии, в том числе термические. Для КР ЭНБО реализуется еще более сложная последовательность превращений с промежуточным образованием КР циклоалкана, претерпевающим элиминирование молекулярного водорода с образованием дистонического КР. Соображения об идентичности природы первично образующихся КР в случае оксиранов также нельзя считать однозначными, поскольку при переходе к более сложной структуре 1,3-БДДЭ [42] образование КР обусловлено раскрытием связей С–С в обоих оксирановых циклах с дальнейшим фотоэлиминированием молекулярного формальдегида и образованием дистонических КР строения $^*(\text{CH}_2)\text{OC}^+(\text{CH}_2)$.

Механизмы фотопревращений описываемых КР весьма разнообразны, однако в некоторых случаях характеристики реакций можно сопоставить. Данные о квантовых выходах процессов фотопереноса H^+ или H^\bullet для ряда КР, описываемых в настоящем обзоре, представлены в табл. 2, где показано, что в зависимости от субстрата и матрицы полученные значения варьируют на четыре порядка.

Аналогичным образом можно сопоставить данные об эффективности фотопроцессов передачи заряда на матрицу для ряда рассмотренных КР (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mel'nikov M.Ya., Seropegina E.N., Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Baskakov D.V. // *Mendeleev Commun.* 1996. Vol. 6. N 3. P. 183.
2. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // *ХВЭ.* 1987. № 4 (21). С. 326.
3. Belevsky V.N., Belopushkin S.I., Feldman V.I. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1986. Vol. 107. N 2. P. 81.
4. Мельников М.Я., Баранова И.А., Мельникова О.Л. // *ДАН.* 2001. № 2 (381). С. 214.
5. Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Baranova I.A., Belevskii V.N., Mel'nikova O.L. // *Mendeleev. Comm.* 1998. Vol. 8. N 1. P. 2.
6. Mel'nikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Mel'nikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A. // *Mendeleev Commun.* 2008. Vol. 18. N 6. P. 305.
7. Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // *ХВЭ.* 1998. Т. 32. N 1. С. 39.
8. Мельников М.Я., Белоконь Е.А., Белевский В.Н., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Егоров М.П. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2008. Т. 49. С. 186.
9. Белоконь Е.А., Белевский В.Н., Голубева Е.Н., Пергушов В.И., Егоров М.П., Мельников М.Я. // *ХВЭ.* 2006. Т. 40. С. 303.
10. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Мельникова О.Л.,

- Фельдман В.И. // ХВЭ. 2002. Т. 36. С. 346 (Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Mel'nikova O.L., Feldman V.I. // High Energy Chemistry. 2002. Vol. 36. N 2. P. 103).
11. Ushida K., Shida T. // J. Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 25. P. 7332.
 12. Mel'nikov M.Ya., Seropegina E.N., Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Mel'nikova O.L. // Abstr. 14th Intern. Conf. on Radical Ions. Uppsala. Sweden. 1996. P. 33.
 13. Melnikov M.Ya., Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Mel'nikova O.L. // Russ. Chem. Bulletin. 1997. Vol. 46. N 7. P. 1245 (Мельников М.Я., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 7 (46). С. 1302).
 14. Мельников М.Я., Серопегина Е.Н., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // ХВЭ. 1997. № 4 (31). С. 281.
 15. Kira A., Imamura M., Tagawa S., Nabata Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. Vol. 59. P. 583.
 16. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // Докл. АН СССР. 1985. № 3 (281). С. 616.
 17. Nuzhdin K.B., Feldman V.I., Kobzarenko A.V. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. N 17. P. 3294.
 18. Knight L.B. Jr., Gregory B.W., Cobranchi S.T., Williams F., Qin X-Z. // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. N 2. P. 327.
 19. Apeloig Y., Karni M., Ciommer B., Depke G., Frenking G., Meyn S., Schmidt J., Schwarz H. // Intern. J. Mass Spectrom. & Ion Phys. 1984. Vol. 35. N 3. P. 231.
 20. Тюрин Д.А., Белевский В.Н. // ХВЭ. 2001. № 6 (35). С. 442.
 21. Баранова И.А., Белевский В.Н., Фельдман В.И. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. № 2 (28). С. 137.
 22. Williams F., Qin H.Z. // Radiat. Phys. Chem. 1988. Vol. 32. P. 299.
 23. Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия. 1990. № 5 (31). С. 473.
 24. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И., Ракитин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. С. 1161.
 25. Knolle W., Janovsky I., Naumov S., Mehnert R. // J. Chem. Soc. Perkin 2. 1999. N 11. P. 2447.
 26. Баранова И.А., Белевский В.Н., Фельдман В.И. // Вестн. Моск. ун-та Сер. 2. Химия. 1990. № 5 (30). С. 480.
 27. Baranova I.A., Feldman V.I., Belevskii V.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1988. Vol. 126. N 1. P. 39.
 28. Feldman V.I. // Radiat. Phys. Chem. 1999. Vol. 55. N 5–6. P. 565.
 29. Nuzhdin K.B., Feldman V.I. // Radiat. Phys. Chem. 2008. Vol. 77. P. 416.
 30. Rideout J., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1986. Vol. 4. P. 625.
 31. Becker D., Plante K., Sevilla M.D. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. N 9. P. 1648.
 32. Rideout J., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1986. N 7. P. 969.
 33. Snow L.D., Williams F. // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 143. P. 521.
 34. Qin X-Zh., Snow L.D., Williams F. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3602.
 35. Rideout J., Symons M.C.R., Wren B.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1986. Vol. 82. P. 167.
 36. Ushida K., Shida T., Shimokoshi K. // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. P. 5388.
 37. Sorokin I.D., Feldman V.I., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Melnikov M.Ya. // Mendeleev Commun. 2011. Vol. 21. P. 153.
 38. Sorokin I.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Feldman V.I., Melnikov M.Ya. // High Energy Chemistry. 2012. Vol. 46. P. 183.
 39. Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Melnikov M.Ya. // Mendeleev Comm. 2018. Vol. 28. P. 618.
 40. Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Melnikov M.Ya. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 67.
 41. Мельников М.Я., Сорокин И.Д., Громов О.И., Пергушов В.И., Помогайло Д.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2021. Т. 62. С. 71.
 42. Помогайло Д.А., Громов О.И., Пергушов В.И., Сорокин И.Д., Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. 2022. Т. 63. С. 238.
 43. Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Mel'nikova O.L., Tyurin D.A. // Abstr. Intern. Workshop on Reactive Intermediates. Szczyrk. Poland. 1999. P. 21 (Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Mel'nikova O.L., Tyurin D.A. // Abstr. 3rd Intern. Conf. on Low Temperature Chemistry. Nagoya. Japan. 1999. P. 10).

Информация об авторах

Михаил Яковлевич Мельников – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (melnikov46@mail.ru);

Олег Игоревич Громов – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (aalchm@gmail.com);

Владимир Иванович Пергушов – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (pvi@yandex.ru);

Дарья Анатольевна Помогайло – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры физической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, канд. хим. наук (texafirin@yandex.ru);

Иван Дмитриевич Сорокин – доцент кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (ivan.d.sorokin@gmail.com).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.12.2023;
одобрена после рецензирования 15.12.2023;
принята к публикации 25.12.2023.