

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.14

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОН-РАДИКАЛА
МЕТИЛФОРМИАТА В ЗАМОРОЖЕННОЙ МАТРИЦЕ CFCl_3** **Михаил Яковлевич Мельников¹, Олег Игоревич Громов¹, Владимир
Иванович Пергушов¹, Дарья Анатольевна Помогайло², Иван Дмитриевич
Сорокин¹**¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра химической кинетики² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра физической химии**Автор, ответственный за переписку:** Михаил Яковлевич Мельников,
melnikov46@mail.ru

Аннотация. Обнаружен новый механизм фотопревращения катион-радикала (КР) метилформиата в CFCl_3 , где КР, образующийся из комплекса исходного КР с молекулой матрицы в результате термически индуцированного 1,2-переноса атома водорода из метильной группы на мостиковый атом кислорода, депротонируется под действием света.

Ключевые слова: катион-радикалы метилформиата, фотохимия, фреоновые матрицы, механизмы реакций

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-2-100-106

Благодарности. Авторы выражают благодарность М.К. Фуки за участие в выполнении отдельных экспериментов.

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. Фотохимические реакции катион-радикала метилформиата в замороженных фреоновых матрицах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 2. С. 100–106.

ORIGINAL ARTICLE

PHOTOCHEMISTRY OF METHYL FORMATE RADICAL CATIONS
IN FROZEN CFCl_3 MATRICES

Mikhail Ya. Melnikov¹, Oleg I. Gromov¹, Vladimir I. Pergushov¹,
Daria A. Pomogailo², Ivan D. Sorokin¹

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

² Mendeleev University of Chemical Technology, Chair of Physical Chemistry

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

Abstract. A novel mechanism has been discovered for the phototransformations of methyl formate radical cations (RCs) wherein an RC that is furnished upon thermally induced 1,2-transfer of an hydrogen atom in the methyl group to the bridging oxygen atom undergoes photoinduced H^+ transfer to the matrix.

Keywords: methyl formate radical cations, photochemistry, freon matrices, reaction mechanisms

Acknowledgements. The authors express their gratitude to M.K. Fuki for participating in the implementation of individual experiments.

Financial Support. This work has been performed as part of budget research topic “Kinetics and mechanisms of photochemical, cryochemical and catalytic processes and the creation of new materials and technologies based on molecularly organized systems” AAAA-A21-121011590090-7 with the use of equipment purchased on behalf of the Development Program of Moscow State University (Bruker “EMX 500 Plus” EPR spectrometer) as well as the facilities of the Supercomputer Center of Moscow State University.

For citation: Melnikov M.Ya., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Sorokin I.D. Photochemistry of Methyl Formate Radical Cations in Frozen CFCl_3 Matrices // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2025. T. 66. № 2. S. 100–106.

Катион-радикалы (КР) кислородсодержащих органических соединений как активные интермедиаты определяют направление и эффективность протекания многих процессов в радиационной и фоторадиационной химии соответствующих соединений. Как правило, высокая реакционная способность КР заставляет использовать метод матричной стабилизации для прямого наблюдения за их превращениями в матрицах соединений с высокими потенциалами ионизации, где в результате вторичных процессов протекает косвенная ионизация прекурсоров (в частности, такими матрицами могут служить фреоны). Реакции органических КР в электронно-возбужденном состоянии изучены фрагментарно, что оставляет открытым ряд вопросов о возможных механизмах протекающих реакций, а также связи строения этих интермедиатов с направлением и эффективностью их превращений. Отдельный вопрос в химии КР органических соединений – это возможность образования экспериментально детек-

тируемых комплексов КР с молекулами фреонов, а также последующих термических и фотохимических превращений полученных комплексов.

В литературе практически отсутствуют данные о фотопревращениях матрично стабилизированных КР алифатических сложных эфиров монокарбоновых кислот, а также информация об их спектрах поглощения, что во многом обусловлено эффективным протеканием перегруппировки Мак-Лафферти в условиях низкотемпературной матричной стабилизации. Эта перегруппировка, обусловленная переносом атома водорода на карбонильный атом кислорода, приводит к стабилизации не первичных, а дистонических КР при 77 К и при более низких температурах [1, 2]. Особо следует отметить исследование [3], где авторам удалось получить комплекс КР метилформиата с молекулой матрицы CFCl_3 при 77 К. При последующем повышении температуры до 140 К комплекс распадался с образованием КР метилформиата и молекулы фреона. Однако достоверно

описать строение образующегося КР метилформиата авторам не удалось, хотя в работе сделано предположение о возможной стабилизации первичного КР.

В рамках настоящего исследования предполагалось уточнить механизм термических и фотохимических превращений КР метилформиата, а также установить, какие структурные особенности КР метилформиата позволяют этой частице вступать во взаимодействия, недоступные для КР других сложных эфиров.

Фреон CFCl_3 (>99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки. В качестве субстрата применяли метилформиат (99%, Hermetic Science) без дополнительной очистки. В работе использовали стандартные методики приготовления образцов, их облучения, регистрации спектров ЭПР и оптического поглощения, а также проведения фотохимического эксперимента [8]. Регистрацию спектров ЭПР проводили на приборе Bruker EMX 500 Plus. Для моделирования спектров ЭПР использовали программный пакет ESRCom. Квантово-химические расчеты выполняли неограниченным методом функционала плотности (DFT) с помощью программного пакета ORCA 5.0.2. Для расчета геометрии КР в минимумах поверхностей потенциальной энергии использовали функционал B3LYP и полноэлектронный базисный набор def2-TZVP, проверяя затем на наличие мнимых частот колебаний. Параметры спин-гамильтониана вычисляли с помощью

функционала B3LYP и полноэлектронного базисного набора N07D. Учет влияния растворителя проводили с использованием модели COSMO.

В результате применения экспериментального подхода, описанного авторами [3] (радиолиз в CFCl_3 при 77 К с последующим разогревом до 140 К), удалось стабилизировать не связанный в комплекс КР метилформиата и обнаружить его полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 490$ нм, рис. 1). В разностном спектре поглощения в CFCl_3 помимо полосы, относящейся к КР метилформиата, можно наблюдать второй максимум поглощения с заметным длинноволновым сдвигом ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 580$ нм, рис. 1), который предположительно может относиться к комплексу КР метилформиата с молекулой CFCl_3 . Отметим, что проведенные нами квантово-химические расчеты (DFT) подтверждают принципиальную возможность стабилизации комплекса КР метилформиата с CFCl_3 , где молекула фреона координирует КР за счет взаимодействия одного из атомов хлора в CFCl_3 с мостиковым эфирным атомом кислорода в КР. Предложенного в [3] комплекса, в котором атом хлора из молекулы фреона координирует карбонильный атом кислорода в КР метилформиата, в квантово-химических расчетах обнаружить не удалось.

Аналогичные расчеты для КР метилформиата, не подвергшихся внутримолекулярным перегруппировкам, предсказывают возможность стабилизации двух структур КР (I) с *цис*- и *транс*-расположением заместителей при скелетной связи

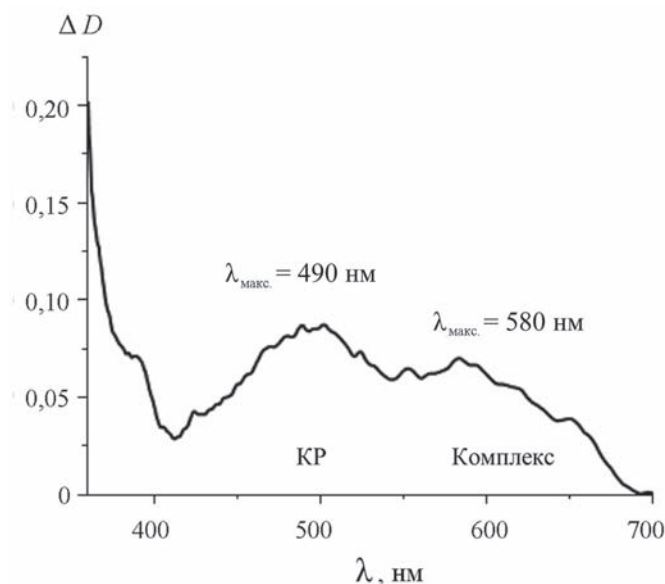


Рис. 1. Разностный спектр поглощения раствора метилформиата в CFCl_3 (0,5 мол.%) после радиолиза при 77 К, последующего разогрева до 140 К и охлаждения до 77 К

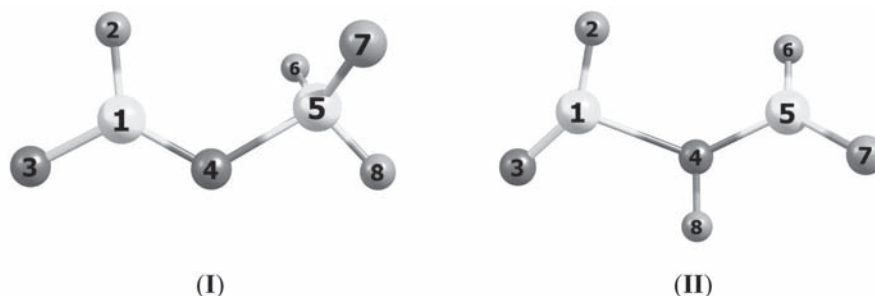


Рис. 2. Расчетное строение двух возможных форм КР метилформиата с сохранением исходной последовательности атомов: **I** – *транс*-расположение карбонильной и метильной групп), **II** – продукт внутримолекулярного переноса атома водорода [B3LYP/def2-TZVP//B3LYP/N07D]

С–О, которые должны характеризоваться дублетными сигналами в спектрах ЭПР ($a(1H) \geq 7$ мТ, таблица, рис. 2). На основании выполненных экспериментов можно с уверенностью утверждать, что в условиях низкотемпературного эксперимента стабилизации не связанных в комплекс частиц (**I**) не происходит ни при радиоллизе (77 К), ни при дальнейших термически индуцированных превращениях, однако расчеты указывают на то, что именно КР (**I**) можно считать прекурсорами наблюдаемых в эксперименте комплексов КР метилформиата с $CFCl_3$ (схема).

В результате последующего разогрева образцов до 140 К интенсивность снижается в обеих

полосах поглощения, при этом длинноволновая полоса в итоге полностью исчезает. Это сопровождается необратимыми изменениями в спектрах ЭПР, которые соответствуют описанным в [3]. Из сопоставления спектров поглощения, спектров ЭПР и результатов квантово-химических расчетов можно сделать вывод о том, что исчезающая при разогреве длинноволновая полоса поглощения ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 580$ нм) принадлежит комплексу [(**I**)– $CFCl_3$].

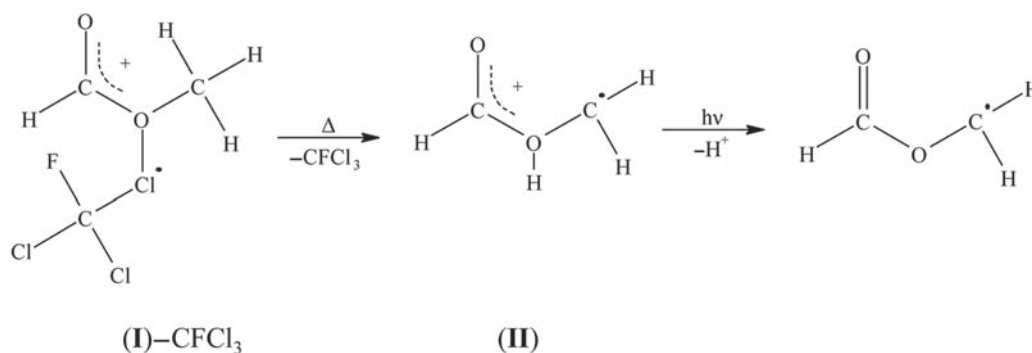
Для отнесения сигнала, зарегистрированного в спектрах ЭПР продуктов радиолиза замороженных растворов метилформиата в $CFCl_3$ в результате разогрева образцов от 77 К до ~135–140 К и

Расчетные значения спиновой (ρ) и зарядовой (Q) плотности по Малликену, а также констант СТВ [B3LYP/def2-TZVP//B3LYP/N07D] для двух возможных форм КР метилформиата с сохранением исходной последовательности атомов

Атом	I			II		
	ρ	Q	a_{iso} (мТл)	ρ	Q	a_{iso} (мТл)
C ¹	–0,06	0,73	–	0,04	0,70	–
H ²	0,09	0,23	7,42	0,02	0,24	0,60
O ³	0,95	–0,01	–	0,02	–0,24	–
C ⁵	<0,01	0,02		1,02	0,10	
H ⁶	<0,01	0,18	<0,10	–0,05	0,18	2,56
H ⁷	<0,01	0,18	<0,10	–0,05	0,19	2,53
H ⁸	<0,01	0,20	0,12	<0,01	0,35	0,36

Обозначения: **I** – КР с *транс*-расположением карбонильной и метильной групп, **II** – продукт внутримолекулярного переноса атома водорода.

С х е м а



последующего охлаждения до 77 К (рис. 3), потребовалось провести квантово-химические расчеты для возможных продуктов внутримолекулярных перегруппировок в исходном КР метилформиата (I). КР (II) – продукт 1,2-переноса атома водорода из метильной группы на мостиковый эфирный атом кислорода строения $\bullet\text{CH}_2(\text{OH})^+\text{C}(\text{O})\text{H}$ (один из возможных минимумов на ППЭ). Он

характеризуется набором констант СТВ, соответствующим наблюдаемым в экспериментальных спектрах ЭПР ($a_1(2\text{H}) \approx 0,48$ мТ, $a_2(2\text{H}) \approx 2,55$ мТ, таблица, рис. 2).

При действии света с $\lambda = 436$ нм на КР метилформиата (II) в спектрах оптического поглощения наблюдается гибель полосы с $\lambda_{\text{макс.}} \approx 490$ нм. В спектрах ЭПР при этом можно наблюдать

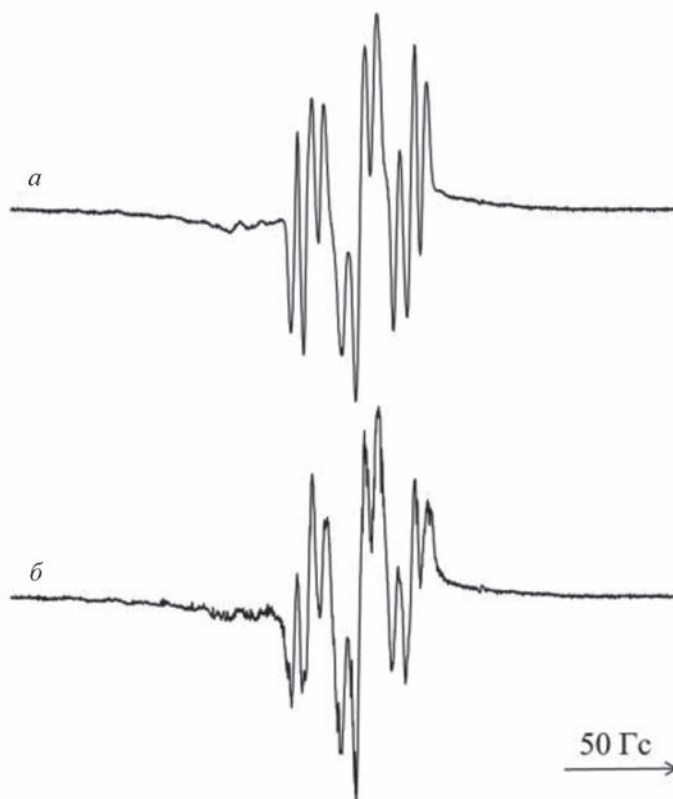


Рис. 3. Экспериментальные спектры ЭПР, зарегистрированные в результате радиоллиза растворов метилформиата в CFCl_3 (~0,5% мол.) при 77 К, дальнейшего разогрева образцов от 77 до 135 К (а) и последующего охлаждения образцов до 105 К (б)

триплетный сигнал с расщеплением 2,2 мТ. В данном случае КР (II) с большой вероятностью подвергается депротонированию (переносу H^+ на матрицу) с образованием нейтрального радикала строения $\bullet CH_2OC(O)H$, не поглощающего в видимой области спектра (схема). Согласно расчетным данным, эта частица характеризуется триплетным спектром ЭПР с константой СТВ $a(2H) \approx 2,2$ мТ.

Таким образом, суммарный механизм процессов, происходящих при радиолизе и последующем фотолизе замороженного раствора метилформиата в $CFCl_3$ может быть представлен последовательностью термически индуцированной диссоциации комплекса [(I)- $CFCl_3$] и 1,2-переноса атома водорода из метильной группы исходного КР с дальнейшим фотоиндуцированным депротонированием КР (II), приводящим к образованию нейтрального С-центрированного радикала.

Описанный механизм характерен исключительно для КР метилформиата, стабилизированных в низкотемпературной матрице $CFCl_3$: аналогичные механизмы не удалось воспроизвести ни в прочих широко используемых фреоновых матрицах (CF_3CCl_3 , $CFCl_2CF_2Cl$), ни для КР других алкилформиатов (этилформиат, *трет*-бутилформиат). Так, родственный КР *трет*-бутилформиата не удастся стабилизировать до протекания перегруппировки Мак-Лафферти: в эксперименте при 77 К можно наблюдать только продукт этой перегруппировки, который диссоциирует при 135 К с образованием КР изобути-

лена и, вероятно, молекулы муравьиной кислоты. Такое поведение КР *трет*-бутилформиата аналогично реакциям других известных КР сложных эфиров [1, 2] и позволяет исключить наличие формиатной группы как причину переключения реакционного пути в случае КР метилформиата. Вероятно, уникальный характер превращений КР метилформиата в $CFCl_3$ (как термически индуцированных, так и фотохимических) может определяться возможностью образования комплекса с участием этой частицы: координация КР молекулой фреона служит своеобразной защитой от протекания определенных мономолекулярных превращений, в частности, внутримолекулярной перегруппировки Мак-Лафферти.

Помимо этого, объяснение уникального механизма термических и фотопревращений КР метилформиата может быть связано с относительно небольшим количеством избыточной энергии, которую эти частицы приобретают при косвенной ионизации. Поскольку образование КР при действии ионизирующего излучения происходит в результате экзотермического переноса положительного заряда с молекул матрицы на молекулы субстрата, избыточная энергия в первом приближении может быть оценена из разности газозависимых потенциалов ионизации молекулы матричного вещества и молекулы субстрата. В случае метилформиата и $CFCl_3$ эта разность составляет ~ 1 эВ (96 кДж/моль), что сопоставимо с энергетическими барьерами для некоторых реакций КР (прежде всего, мономолекулярных).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petersson G. // Org. Mass Spectrom. 1972. Vol. 6. P. 577.
2. Takayama M. // Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes. 1995. Vol. 144. P. 199.
3. Becker D., Plante K. and Sevilla M.D., J. Phys. Chem., 1983. Vol. 87. P. 1648.
4. Melnikov M.Ya, Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Mosc. Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.). 2021. Vol. 76. P. 1.
5. Neese F. and Wennmohs F. // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 224108.
6. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297.
7. Barone V., Cimino P. and Stendardo E. // J. Chem. Theory and Comput. 2008. Vol. 4. P. 751.
8. Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 2235.

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 – 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 05.12.2024;
одобрена после рецензирования 10.12.2024;
принята к публикации 12.12.2024.