

УДК 541.15 + 541.515 + 541.128

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В. И. Фельдман

*(лаборатория радиационной химии; e-mail: feldman@rc.chem.msu.ru)*

Рассмотрены физико-химические основы селективных эффектов в радиационной химии молекулярных материалов. Для определения «правил отбора», специфичных для ранних стадий радиационно-химических процессов в твердой фазе, предложен подход, основанный на анализе особенностей поведения ионизированных органических молекул на различных уровнях («изолированная молекула» – «молекула в среде» – «идеализированный молекулярный материал» – «реальная система»). Представлен обзор недавних экспериментальных исследований радиационно-химических превращений органических молекул в жестких инертных матрицах с различными физическими характеристиками. Продемонстрирована высокая избирательность депротонирования первичных ионизированных молекул кислородсодержащих соединений в ксенонных матрицах (во всех случаях образуется только один радикал). Отмечено критическое влияние электронных характеристик используемой инертной матрицы (потенциал ионизации поляризуемость) на направление превращений первичных катион-радикалов (вплоть до полного переключения каналов депротонирования – фрагментация). Модельные исследования переноса «дырки» между различными молекулами с близкими потенциалами ионизации, распределенными в твердых матрицах («эксперимент с двумя ловушками»), позволили обнаружить влияние «эффектов тонкой настройки» (в частности, конформации молекулы) на локализацию «дырки». Проанализирована роль селективных эффектов в радиационной химии макромолекул и организованных полимерных систем, проблемы и перспективы «селективной радиационной химии».

К настоящему времени накоплено достаточно много экспериментальных данных, свидетельствующих об избирательной локализации радиационно-химических эффектов в твердых органических и полимерных системах. Именно в этом в значительной мере заключаются причины низкой радиационной стойкости многих молекулярных материалов<sup>1</sup> и предпосылки возможности их модифицирования при малых дозах ионизирующих излучений. В широком смысле наблюдаемая картина локализации химических изменений в системе определяется сложной последовательностью физико-химических процессов и существенно зависит от температуры и особенностей молекулярной динамики системы (подробно эти вопросы рассмотрены в обзорах [1, 2]). Между тем с точки зрения собственно радиационной химии фундаментальная проблема состоит в анализе избирательности первичных химических эффектов (первичных актов разрыва химических связей). По существу, речь идет о формулировке *правил отбора*, специфичных для ранних стадий радиационной химии молекулярных систем. В общем виде такая постановка вопроса в известных нам литературных источниках до недавнего времени отсутствовала. В имеющихся работах по радиолу реальных материалов, как правило, не было возможности провести четкое разграничение между первичными и вторичными процессами, а модельные исследования были в основном посвящены изучению конкретных механизмов,

специфичных для отдельных систем. В девяностые годы нами был предложен оригинальный методологический подход к решению рассматриваемой проблемы и выполнен цикл экспериментальных исследований, который составляет основной предмет настоящего обзора.

Очевидно, что общий подход к проблеме селективности первичных радиационно-химических эффектов в молекулярных материалах должен исходить из анализа структуры и свойств ионизированных и возбужденных молекул в конденсированной фазе. В идеале было бы заманчиво иметь модель, позволяющую предсказывать распределение радиационно-химических эффектов в сложных системах на основе данных квантово-химических расчетов и спектроскопической информации, полученной для ограниченного круга модельных систем. Строго говоря, создание такой модели предполагает последовательное рассмотрение проблемы на нескольких уровнях. На первом, наиболее абстрактном, уровне рассматривается изолированная молекула без учета окружения (в вакууме или разреженном газе). Источником экспериментальных данных о свойствах ионизированных и возбужденных молекул на этом уровне являются данные масс-спектрометрических, спектроскопических и фотохимических исследований в газовой фазе. Однако в этом случае не может быть получена информация о роли межмолекулярного взаимодействия и ассоциации, конформации молекул

<sup>1</sup> Термин «молекулярные материалы» подразумевает твердые системы, построенные из отдельных молекул; в этом случае межмолекулярные взаимодействия значительно слабее внутримолекулярных и могут рассматриваться как возмущения. К этому классу могут быть отнесены органические стекла и кристаллы, а также большинство полимеров и некоторые неорганические системы. Такое рассмотрение, естественно, неприменимо к ионным кристаллам, оксидным материалам и ряду других систем.

в твердой фазе и других специфических эффектов, которые могут иметь принципиальное значение для локализации радиационно-химических изменений в молекулярных материалах (особенно, в полимерах). На втором уровне рассматривается «молекула в среде». Речь идет об анализе свойств ионизированных и возбужденных молекул в жестком химически инертном окружении с различными физическими характеристиками, т.е. об использовании метода матричной изоляции в том или ином варианте. Как будет показано ниже, при надлежащем выборе матрицы и условий эксперимента такой подход позволяет смоделировать все основные аспекты радиационно-химических превращений органических молекул в твердой фазе и обладает определенной предсказательной ценностью для радиационной химии макромолекул. На третьем уровне рассматривается «идеализированный молекулярный материал». Основным предметом исследования на данном уровне являются расстояния и механизмы миграции заряда и возбуждения в радиационной химии молекулярных материалов. В качестве объектов исследований могут быть использованы твердые молекулярные системы, содержащие небольшие количества акцепторов электронов и дырок, а также полимерные системы с низкой концентрацией структурных и химических дефектов определенного типа. «Идеальность» материала предполагает выполнение ряда требований. Система должна быть «чистой» (не содержать неконтролируемых примесей), и ее структура должна быть охарактеризована с максимальной полнотой (в случае полимеров). Кроме того, эксперимент должен проводиться при достаточно низких температурах, чтобы свести к минимуму возможность вторичных реакций (в ряде случаев необходимо использовать температуры ниже 77 К). Именно на этом уровне могут быть проверены некоторые наиболее общие модельные представления. Наконец, на заключительном уровне рассмотрения должен быть дан обоснованный анализ особенностей первичных радиационно-химических эффектов в реальных молекулярных материалах.

Результаты, представленные в данном обзоре, относятся ко второму и частично к третьему уровням рассмотрения проблемы, имеющим ключевое значение для обоснования молекулярных механизмов селективности радиационно-химических эффектов. В общем виде речь идет об анализе локализации и химических превращений заряженных и возбужденных состояний, образующихся при действии ионизирующих излучений на твердые молекулярные системы. При этом основное внимание будет уделено свойствам ионизированных частиц (первичных ион-радикалов), а также процессам миграции и локализации «дырки» и электрона. Для такого выбора имеется ряд оснований. Во-первых, образование ионизированных состояний специфично для радиационной химии и определяет особенности радиационно-химических процессов (в частности, в сравнении с фотохимическими). Во-вторых, несмотря на то, что сечения первичных процессов ионизации и возбуждения молекул при действии ионизирующего излучения в газовой фазе близки, в конденсированных средах ионизация становится предпочтительной вследствие коллективных электронных эффектов в поглощении энергии [3]. Наконец, как будет показано ниже, именно особенности структуры и реакций первичных КР

в значительной мере ответственны за наблюдаемую селективность радиационно-химических эффектов.

### Радиационная химия матрично-изолированных органических молекул

#### *Методы матричной изоляции в радиационно-химических исследованиях*

Матричная изоляция в классической постановке подразумевает «замораживание» молекул в жестком химически инертном окружении при низких температурах [4]. Такой прием весьма эффективен для детального анализа влияния слабых межмолекулярных взаимодействий на свойства молекул и имеет особое значение для исследования реакционноспособных частиц (радикалы, ионы, ион-радикалы).

В соответствии с определением наиболее подходящими матричными материалами являются твердые инертные газы (неон, аргон, криптон, ксенон) при температурах гелиевого диапазона. При этом для обеспечения условий изоляции концентрация молекул исследуемого вещества в матрице должна быть мала (как правило, от 0,01 до 0,1–0,2 мол.%). Реализация эксперимента в таком «строгом» варианте и полученные при этом результаты будут обсуждаться ниже; пока же отметим, что в силу значительных экспериментальных трудностей на этом пути в 60–80 годы в радиационно-химических исследованиях широкое распространение получили «компромиссные» подходы. Смысл этих подходов заключается в том, что понятия «химическая инертность» и «низкие температуры» могут трактоваться достаточно широко, что позволяет значительно расширить круг возможных матриц, включив в него, в частности, углеводородные и спиртовые стекла, замороженные галогенированные углеводороды и даже пористые материалы типа силикагеля и цеолитов. Существенная особенность радиационно-химического эксперимента в условиях матричной изоляции состоит в том, что практически вся энергия ионизирующего излучения первоначально поглощается матрицей (в отличие от фотохимического эксперимента, в котором матрица, как правило, прозрачна для света, избирательно действующего на изолированные молекулы исследуемого вещества). Таким образом, радиационно-химические превращения матрично-изолированных молекул всегда происходят в результате косвенного действия излучения (передачи заряда и возбуждения). В этом случае критической характеристикой матрицы становится способность к передаче энергии на большие расстояния по тому или иному механизму. Необходимое условие для передачи положительного заряда («дырки») – более высокий потенциал ионизации матричного вещества по сравнению с исследуемыми изолированными молекулами. Кроме того, для стабилизации ионизированных молекул (катион-радикалов или КР) матрица должна обладать способностью захватывать электрон (в противном случае произойдет достаточно быстрая рекомбинация образовавшихся положительных ионов с избыточными электронами). Впервые эти требования были реализованы в экспериментах Шиды и Хэмилла с использованием четыреххлористого углерода и бутилхлорида в качестве матриц для исследования оптических спектров органических КР,

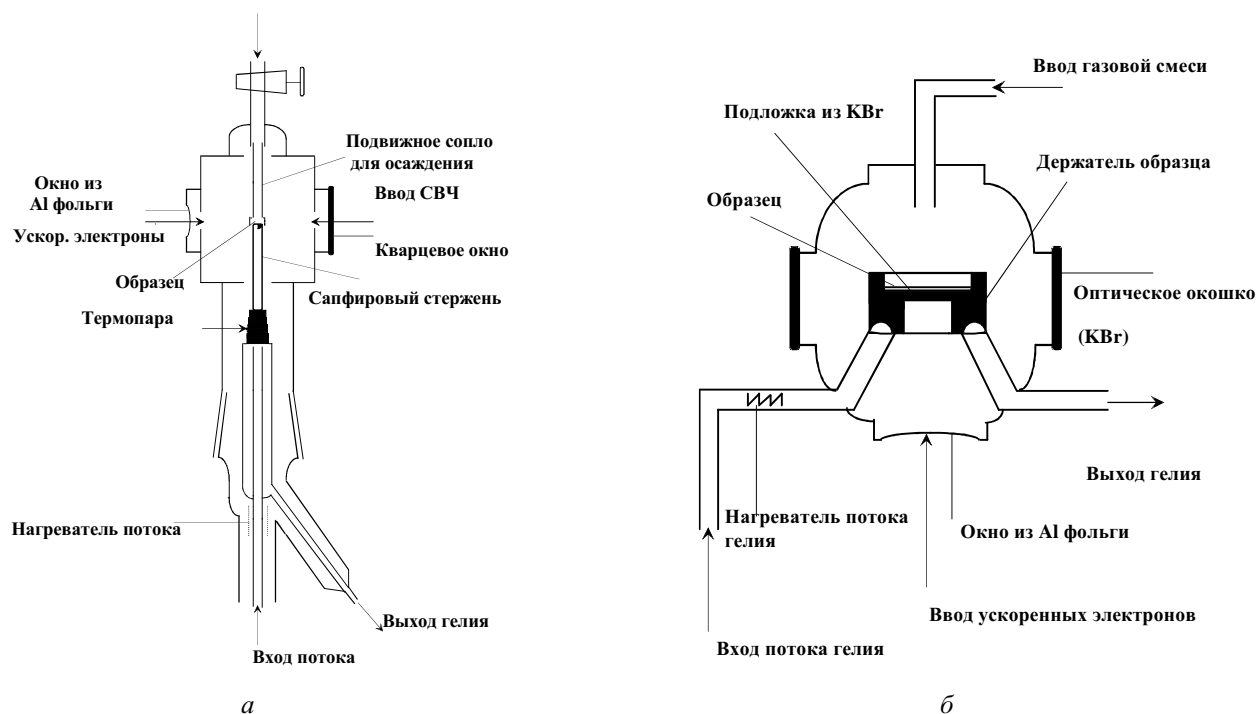
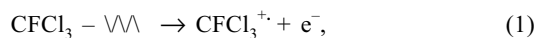


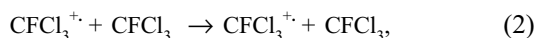
Рис. 1. Схемы проточных гелиевых криостатов для спектроскопических исследований радиационно-химических превращений в матрицах твердых инертных газов: *а* – криостат с вакуумным резонатором для ЭПР-спектроскопических исследований; *б* – криостат для ИК-спектроскопических исследований [21, 27]

полученных путем облучения при 77 К [5, 6]. Однако настоящий прорыв в исследованиях высокорекреационноспособных КР, полученных при радиолитизе в твердых матрицах, связан с использованием так называемого «метода фреоновых матриц», предложенного Шида и Като [7]. В качестве матричных материалов в этом случае используются фторхлоруглероды (фреоны), обладающие высокими потенциалами ионизации, высоким сродством к электрону и достаточной жесткостью при 77 К. Для наиболее распространенного фреона-11 ( $\text{CFCl}_3$ ) упрощенная схема процессов выглядит следующим образом (здесь и далее RH условно обозначает органическую молекулу):

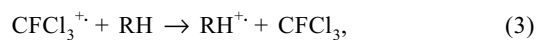
первичная ионизация



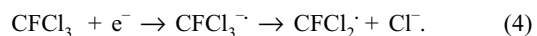
миграция «дырки» по матрице



передача «дырки»



диссоциативный захват электрона



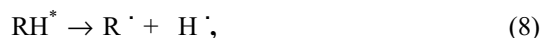
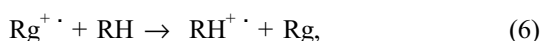
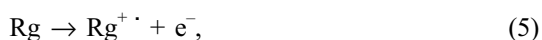
Метод фреоновых матриц оказался весьма эффективным прежде всего для исследований электронной структуры и геометрии органических КР с помощью ЭПР-спектроскопии [8]. В ряде случаев с его помощью можно получить информацию об особенностях реакций первичных КР, представляющую ценность для радиационной химии [9, 10]. Некоторые дополнительные возможности и варианты реализации этого метода будут проиллюстрированы ниже. Тем

не менее с точки зрения поставленных в данной работе общих вопросов этот подход не может считаться вполне адекватным. Прежде всего необходимо отметить, что в методе фреоновых матриц, по существу, не выполняются условия матричной изоляции. В экспериментах часто используются достаточно высокие концентрации растворенного вещества (около 1 мол.%); в ряде случаев КР во фреонах наблюдаются при концентрациях до 10%, когда говорить об «изоляции», в принципе, невозможно. Этот парадокс до сих пор не получил удовлетворительного объяснения; очевидно, здесь имеет место сильное специфическое взаимодействие с матрицей, стабилизирующее КР растворенного вещества. При этом возмущение структуры КР может быть не слишком велико со спектроскопической точки зрения, однако влияние матрицы на реакции КР в твердой фазе предсказать достаточно трудно. Далее, в традиционной постановке эксперимента «фреоновые матрицы» в действительности представляют собой замороженные растворы, микроструктура которых неизвестна; при этом вероятность неконтролируемой агрегации и других осложнений весьма велика. Наконец, использование фреоновых матриц, в принципе, не позволяет рассмотреть вопрос о влиянии электронных характеристик окружения на свойства ионизированных молекул. Указанные ограничения характерны для всех «компромиссных» вариантов. Осознав это, мы решили для анализа фундаментальных проблем радиационной химии молекулярных систем использовать классический метод матричной изоляции, несмотря на необходимость создания сложных и относительно дорогостоящих экспериментальных методик. К моменту постановки наших работ систематических исследований в этом направлении не проводили. Радиационно-химические методы генерации (рентгеновское облучение)

использовали в некоторых исследованиях по матричной изоляции, направленных на получение спектроскопических характеристик ионных интермедиатов, образующихся в аргоне и неоне из малых молекул, а также из ароматических и сопряженных соединений [11–16]. При этом, однако, состав «нецелевых» продуктов не исследовали, а механизм образования интермедиатов и роль матрицы подробно не обсуждали. В противоположность этим работам наш подход может быть охарактеризован как «*матричная изоляция для радиационной химии*». Задача состояла не только в изучении состава и структуры продуктов превращений изолированных органических молекул, но и в детальном анализе влияния физических характеристик окружения на стабилизацию и направление превращения ионизированных молекул. Следует отметить, что использование матриц различных инертных газов предоставляет уникальные возможности для исследований такого рода, поскольку электронные характеристики соответствующих атомов (потенциал ионизации, поляризуемость) меняются в очень широких пределах при сохранении элементарной простоты химической структуры.

В нашем цикле работ [10, 17–26] был реализован строгий вариант метода матричной изоляции применительно к исследованиям радиационно-химических превращений органических молекул в твердых аргоне, криптоне и ксеноне. Образцы получали путем медленного контролируемого осаждения газовых смесей на охлаждаемую подложку при специально подобранной температуре (18–50 К) в зависимости от используемой матрицы, после чего их облучали ускоренными электронами при температурах 12–17 К. Отличительная особенность подхода состояла в использовании комбинации методов ЭПР и ИК-спектроскопии для регистрации наблюдаемых превращений, что позволило следить не только за образованием интермедиатов, но и за расходом исходных изолированных молекул в процессе облучения. Для этих целей был создан специальный комплекс проточных гелиевых криостатов (рис. 1), позволяющих проводить радиационно-химический эксперимент при температурах от 8 К и разработан ряд оригинальных методик, подробно описанных ранее [10, 17–20, 27].

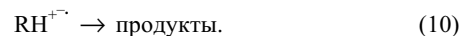
С помощью ИК-спектроскопии нам удалось впервые оценить суммарные радиационно-химические выходы превращения изолированных молекул в аргоне и ксеноне, оказавшиеся весьма значительными ( $G(-RH) \geq 1,4$  молекула/100 эВ) при малых концентрациях органических молекул (менее 0,25 мол.%) [17, 18, 20]. Этот результат однозначно говорит о высокой суммарной эффективности передачи заряда и возбуждения в матрицах твердых инертных газов. Дальнейшие ЭПР-спектроскопические исследования [10, 19–21] позволили установить, что основным первичным процессом является перенос «дырки», а общая схема основных радиационно-химических превращений может быть представлена следующим образом:



(Rg – атом инертного газа). В соответствии с предложенной схемой добавление в систему акцептора электронов (0,2–0,5 мол.%) приводит к резкому (более, чем на порядок) снижению выхода атомов водорода вследствие прерывания реакции ион-электронной рекомбинации (3) [19, 20]. При этом электроны захватываются акцептором (S):



а органические КР  $RH^{+\cdot}$  могут стабилизироваться в матрице. Действительно, нами была непосредственно зафиксирована стабилизация КР гептана в ксеноне [19, 21], а также диметилового эфира, метилаля, бензола и толуола в аргоне [20, 22–25]<sup>2</sup> в присутствии акцепторов электронов при 15 К. Как отмечено в [20, 23], параметры спектров ЭПР большинства КР в аргоне и ксеноне близки к соответствующим величинам, полученным ранее во фреоновых матрицах (исключение составляет КР бензола, для которого в аргоне и во фреоне стабилизируются различные ян-теллеровские состояния [22, 23]). Однако, что весьма существенно для целей данного рассмотрения, выходы стабилизированных КР в присутствии акцепторов электронов оказались весьма различными; в ряде случаев КР вообще не наблюдались, а вместо них фиксировались нейтральные радикалы со сравнимыми выходами [20, 24, 25]. Анализ полученных данных позволил нам предположить, что многие алифатические КР могут претерпевать химические превращения до стабилизации в инертных матрицах:



При этом состав продуктов превращений свидетельствует о высокой избирательности реакций типа (10), а также о критическом влиянии характеристик используемой инертной матрицы на направление превращений.

#### *Избирательное депротонирование КР в ксеноне*

Несмотря на то что уже в первых работах нам удалось зафиксировать стабилизацию КР *n*-гептана в ксеноне [10, 19], дальнейшие исследования [24, 25] показали, что большинство других алифатических КР, обладающих высокой кислотностью, не стабилизируются в присутствии акцепторов электронов в ксеноновой матрице. Вместо этого в спектрах ЭПР наблюдаются сигналы нейтральных радикалов, которые с формальной точки зрения являются продуктами депротонирования соответствующих первичных КР. При этом важно подчеркнуть, что во всех случаях введение акцепторов электронов приводит к значительному снижению выхода атомов водорода, что свидетельствует об эффективном подавлении ион-электронной рекомбинации в полном соответствии со схемой реакций (5)–(9). Отсутствие КР в условиях весьма высоких разбавлений (около 0,1 мол.%) для молекул, не склонных к специфической ассоциации, позволяет исключить

<sup>2</sup> Спектры ЭПР некоторых органических катион-радикалов малого размера (не более двух атомов С) были охарактеризованы ранее в неоновых матрицах [11–13].

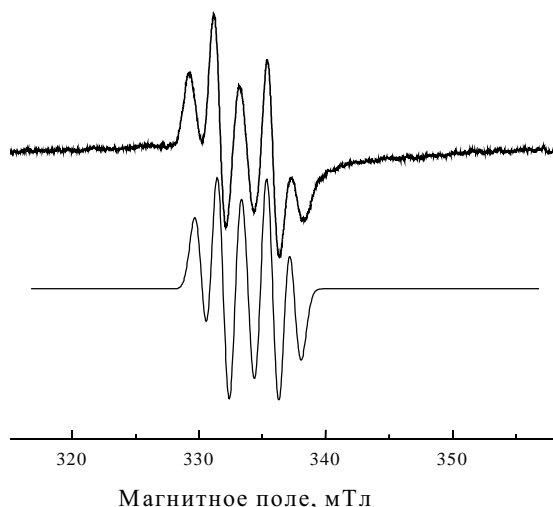
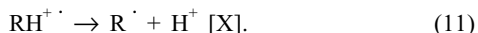


Рис. 2. Спектр ЭПР системы тетрагидрофуран –  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  – ксенон (1/2/500), облученной ускоренными электронами при 16 К (вверху) и модельный спектр тетрагидрофуран-2-ильного радикала (внизу). При моделировании использовали следующие параметры СТВ:  $a(\beta\text{-H}_\alpha) = 1,8$  мТл,  $a(\beta\text{-H}_\beta) = 3,9$  мТл и тензор анизотропного СТВ для  $\alpha$ -протона с главными значениями  $a_{xx} = 2,6$  мТл,  $a_{yy} = 0,3$  мТл,  $a_{zz} = 1,26$  мТл [25]

возможность реакций в димерах и более крупных агрегатах. Таким образом, единственное логичное объяснение состоит в депротонировании КР в ксеноне до стабилизации:



Возможный механизм такого депротонирования и природа акцептора протона будут рассмотрены ниже. Примечательной особенностью депротонирования, наблюдаемого в ксеноне, является его региоселективность: во всех случаях образуется только один радикал. В качестве иллюстративного примера может быть рассмотрен тетрагидрофуран [25]. Как видно из рис. 2, спектр ЭПР, наблюдаемый после облучения тетрагидрофурана в ксеноновой матрице в присутствии акцептора электронов (фреон), представляет собой «чистый» сигнал тетрагидрофуран-2-ильных радикалов. Тетрагидрофуран-3-ильные радикалы, соответствующие депротонированию из другого положения, при этом не образуются (линии этих радикалов могли бы быть легко замечены на «крыльях» спектра вследствие существенно большей протяженности сигнала ЭПР, определяемой суммой констант СТВ). Аналогичные результаты были получены для ряда других кислородсодержащих органических молекул в ксеноне. Так, для метилаля получаются только радикалы  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CHONOCH}_3$ , [24], для 1,3-диоксолана – только 1,3-диоксолан-2-ильные радикалы, а для ацетальдегида – исключительно ацильные радикалы [25]. Для всех изученных КР положение депротонирования в ксеноне однозначно определяется электронной структурой и может быть предсказано на основе анализа спектров ЭПР, полученных в других матрицах (наиболее «кислым»

оказывается протон, для которого характерна максимальная константа СТВ с неспаренным электроном).

Наличие корреляции между распределением спиновой плотности в КР и положением депротонирования впервые было отмечено в работах Торияма с соавторами для линейных алканов в матрицах фреонов, гексафторида серы и цеолитов [28–30]. В дальнейшем корреляции такого рода были обнаружены для линейных алкенов [31] и ряда других соединений [9] во фреонах, а их возможная теоретическая основа обсуждалась в работах [32, 33]. Однако степень избирательности депротонирования не всегда может быть определена из экспериментов во фреоновых матрицах, поскольку в ряде случаев ион-молекулярные реакции, протекающие в агрегатах молекул или в результате локальной диффузии при повышении температуры, приводят к образованию смеси радикалов [9, 34, 35]. Представляется, что именно исследования в ксеноновых матрицах позволяют судить об истинной региоспецифичности депротонирования; окончательный ответ будет, вероятно, получен после исследования более широкого круга систем с различными механизмами делокализации заряда и спиновой плотности.

#### Фрагментация алифатических КР в аргоновых и криптоновых матрицах

Аргон и криптон обладают существенно меньшей электронной поляризуемостью, чем ксенон, и, следовательно, слабее взаимодействуют с изолированными органическими КР. Использование аргоновых матриц, несомненно, предпочтительно для спектроскопических исследований, поскольку возмущение электронной структуры исследуемых интермедиатов при этом минимально<sup>3</sup>. Однако первые попытки использования аргоновых матриц для стабилизации КР алканов, предпринятые нами, не привели к ожидаемому результату. Оказалось, что после облучения пентана и гептана в присутствии акцепторов электронов в аргоне

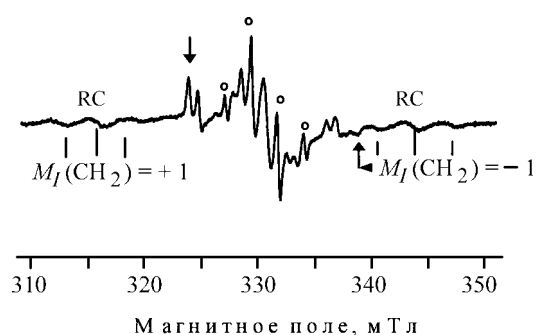
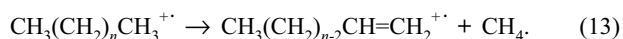
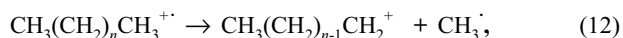


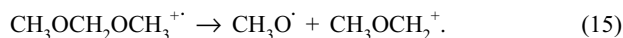
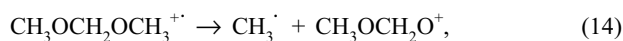
Рис. 3. Спектр ЭПР системы метилаля –  $\text{CFCl}_3$  – аргон (1/ 2/ 500), облученной ускоренными электронами при 16 К. Штрихи показывают линии крайних триплетов сигнала катион-радикала метилаля (RC); кружочки обозначают линии метильных радикалов (квартет), а стрелками показаны компоненты анизотропного сигнала, приписанного метоксильным радикалам. Детальная интерпретация спектра дана в работе [24]

<sup>3</sup> Идеальным матричным материалом с этой точки зрения является неон, однако использование неоновых матриц в радиационно-химических исследованиях относительно сложных органических молекул сопряжено со значительными методическими трудностями и, как будет ясно из дальнейшего обсуждения, имеет принципиальные ограничения по причине очень высокого потенциала ионизации неона.

при 16 К в спектрах ЭПР не удается надежно зарегистрировать сигналы соответствующих КР; в то же время, со значительными выходами образуются метильные радикалы [10, 20]. ИК-спектроскопические исследования показали, что в этих условиях в заметных количествах образуются также метан и винильные алкены [17, 18]. Полученные результаты позволили нам предположить, что первичные КР линейных алканов в аргоновых матрицах претерпевают быструю фрагментацию по двум каналам:



Дальнейшие исследования показали, что эффективный мономолекулярный распад первичных КР до стабилизации протекает также для ряда других алифатических соединений в аргоновых и криптоновых матрицах [20]. При этом в качестве радикальных продуктов, как правило, фиксируются метильные радикалы, т.е. разрыв концевых связей С–С или С–О оказывается наиболее вероятным. Для случая метилаля (рис. 3.) была обнаружена фрагментация по двум направлениям [24]:



Относительный выход фрагментации в аргоне заметно выше, чем в криптоне (в последнем случае, как правило, фиксируются лишь небольшие количества метильных радикалов). Некоторые первичные КР стабилизируются в аргоне с высокими выходами. Так, КР бензола и толуола не подвергаются фрагментации [22, 23], а в случаях диметилового эфира и тетрагидрофурана наблюдаются незначительные количества продуктов распада.

#### *Природа матричных эффектов*

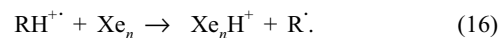
Полученные результаты показали, что даже в химически простейших системах, какими являются матрицы твердых инертных газов, изменение электронных характеристик атомов матрицы может принципиально сказаться на направлении превращений ионизированных органических молекул. В некоторых случаях переход от ксеноновой матрицы к аргоновой может привести к практически полному «переключению каналов» реакций депротонирование – фрагментация, как это было показано, в частности, для КР метилаля [24]. Анализ матричных эффектов [26] ставит нас перед необходимостью детального рассмотрения процессов образования и стабилизации КР в условиях эксперимента.

Прежде всего необходимо иметь в виду, что процесс образования КР в результате косвенной ионизации по реакции (6) (передачи «дырки») является существенно экзотермичным. Выигрыш энергии можно оценить из разности газофазных потенциалов ионизации атомов матрицы и исследуемых органических молекул ( $\Delta \text{ПИ}$ )<sup>4</sup>. Потенциалы ионизации атомов ксенона, криптона и аргона составляют

соответственно 12,13; 14,0 и 15,75 эВ, в то время как потенциалы ионизации органических молекул, исследованных нами, находятся в пределах 9–10,5 эВ [36]. Таким образом, типичные величины «энергетического зазора»  $\Delta \text{ПИ}$  составляют 1,5–3,0; 3,5–5,0 и 5,2–6,8 эВ для ксенона, криптона и аргона соответственно. Эти величины дают представление об избыточной энергии, приобретаемой КР в результате резонансной передачи «дырки» в различных матрицах.

В качестве меры взаимодействия КР с окружением («матричного возмущения») в случае одноатомных матриц инертных газов можно использовать электронную поляризуемость соответствующих атомов. Эта величина снижается от 4,16 до 1,64 Å<sup>3</sup> при переходе от ксенона аргону [37]. Поляризуемость может влиять на судьбу органических КР, возникающих при косвенной ионизации, по двум направлениям. Во-первых, более высокая поляризуемость матрицы способствует более эффективной диссипации избыточной энергии КР и, следовательно, его стабилизации. Во-вторых, сильное электростатическое взаимодействие КР с поляризуемым окружением означает существенную делокализацию заряда на матрицу. В этом случае как термодинамика, так и кинетика реакций КР могут существенно изменяться по сравнению с газовой фазой.

Изложенные выше соображения позволяют объяснить эффекты, наблюдаемые с матрицах различных инертных газов, по крайней мере, на качественном уровне. В случае ксенона величина  $\Delta \text{ПИ}$  сравнительно невелика (почти такая же, как и во фреоновых матрицах), и избыточная энергия в большинстве случаев недостаточна для фрагментации КР, возникающих при передаче «дырки». Кроме того, диссипация избыточной энергии в решетку ксенона относительно эффективна (по сравнению с матрицами других инертных газов), вследствие чего продукты фрагментации КР в ксеноне не образуются. В то же время поляризуемость ксенона приближается к поляризуемости молекулярных матриц. «Электронная мягкость» ксенона (деформируемость его внешних электронных оболочек) хорошо иллюстрируется значительными сдвигами и уширением полос поглощения интермедиатов (особенно заряженных частиц) в ИК-спектрах, полученных в ксеноновых матрицах [10, 18]. Это означает наличие сильной сольватации полярных и заряженных частиц в ксеноне, причем максимальный эффект должен наблюдаться для ионов малого размера и прежде всего для протона. Таким образом, наблюдаемое депротонирование КР в ксеноновых матрицах состоит в прямом переносе протона на матрицу с образованием сольватированных состояний:

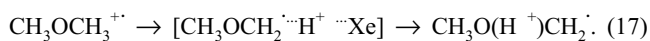


Действительно, элементарное сродство атома ксенона к протону достигает 5,4 эВ, что не намного ниже сродства к протону простых радикалов [36]. Таким образом, даже в газовой фазе процесс депротонирования КР является лишь слабо эндотермичным. Эта эндотермичность вполне может быть перекрыта выигрышем за счет сольватации (образования

<sup>4</sup> Потенциалы ионизации атомов и молекул в конденсированной фазе существенно снижаются за счет поляризационных эффектов. В первом приближении можно, однако, считать, что разность потенциалов ионизации изменяется при этом не слишком сильно.

протонированных кластеров ксенона) в конденсированной фазе. Прямым доказательством такого механизма могло бы служить экспериментальное наблюдение протонированных ксеноновых кластеров наряду с радикальными продуктами депротонирования. По данным [38, 39], молекулы  $\text{XeH}^+\text{Xe}$  обладают характерной прогрессией полос в области ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах, причем наиболее интенсивная полоса имеет максимум около  $730 \text{ см}^{-1}$ . Спектроскопические характеристики других протонированных форм неизвестны. До настоящего времени нам не удалось надежно зафиксировать образования значительных количеств  $\text{XeH}^+\text{Xe}$  в экспериментах по генерации органических КР в ксеноне, так что вопрос о реализации этого механизма пока остается открытым.

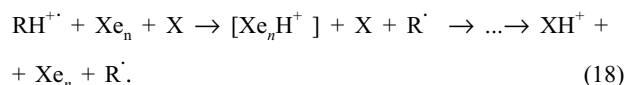
Альтернативное объяснение связано с кинетическим эффектом поляризуемого внешнего атома на устойчивость КР (так называемый «матричный катализ»). Смысл этого эффекта заключается в том, что ксеноновый атом может существенно понижать барьер для внутримолекулярной перегруппировки (Н-сдвига) во многих КРх за счет образования промежуточного комплекса с частичным переносом протона на ксенон. Например, для КР диметилового эфира схема может быть представлена следующим образом:



Хотя с формальной точки зрения реакция (17) представляет собой внутримолекулярный перенос атома водорода, фактически в промежуточном комплексе происходит существенное смещение заряда, так что для таких процессов должны быть характерны закономерности, свойственные именно депротонированию. Недавно Фридген и Парнис [40] провели теоретический анализ каталитического влияния внешнего атома инертного газа на изомеризацию подобного типа на примере КР метанола. Полученные результаты показывают, что каталитический эффект (величина снижения барьера) действительно коррелирует со сродством внешнего атома к протону, причем для ксенона барьер снижается почти вдвое по сравнению с реакцией для не взаимодействующего КР. Однако этот механизм пока не получил прямых экспериментальных подтверждений. Следует отметить, что спектры ЭПР продуктов реакции в данном случае не могут быть надежным критерием механизма, поскольку константа СТВ с дополнительным протоном мала, и, скорее всего, спектры нейтрального радикала и его протонированной формы (например,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2 \cdot$  и  $\text{CH}_3\text{O}(\text{H}^+)\text{CH}_2 \cdot$ ) не будут заметно различаться.

Наряду с прямым депротонированием на матрицу и матричным катализом может рассматриваться промежуточный механизм, который можно охарактеризовать как «псевдокаталитический». В этом случае роль матрицы состоит в создании цепочки мелких ловушек для переноса протона от атома углерода КР на удаленную глубокую ловушку например, атом кислорода другой органической молекулы или

анион-радикал акцептора  $\text{S}^-$ , образующийся по реакции (9). Такой процесс может быть представлен следующей схемой:



Знак «многоточие» в данном случае означает возможность множественных актов переноса протона с одного ксенонового кластера на другой.

Независимо от конкретного механизма наблюдаемое селективное образование радикалов из первичных КР в ксеноновых матрицах связано с высокой поляризуемостью ксенона, которая обуславливает относительно высокое сродство матрицы к протону. Эти свойства ксенона приближают его к молекулярным матрицам. Таким образом, можно ожидать, что закономерности реакций КР, обнаруженные в ксеноновых матрицах, будут характерны для превращений ионизированных органических молекул в твердых молекулярных системах.

Иная ситуация возникает в аргоновых матрицах, обладающих достаточно высоким потенциалом ионизации и «электронной жесткостью» (низкой поляризуемостью). Величина  $\Delta \text{ПИ}$  в этом случае, очевидно, превышает энергии разрыва «скелетных» химических связей в органических КРх, а диссипация избыточной энергии в среду малоэффективна вследствие относительно слабого взаимодействия КР с матрицей и отсутствия у твердого аргона подходящих фононных мод<sup>5</sup>. Таким образом, фрагментация КР, наблюдаемая в аргоновых матрицах, выглядит вполне объяснимой. Кроме того, как и следовало ожидать, продукты депротонирования КР в малополяризуемых аргоновых матрицах почти не образуются (исключение, возможно, составляют «кислые» КР очень малого размера, в частности, КР метана и воды [24]).

Обращает на себя внимание, что разрывы связей при фрагментации КР происходят избирательно (особенно хорошо это видно на примере линейных алканов). При этом необходимо отметить, что в результате фотохимических реакций, протекающих из электронно-возбужденных состояний КР во фреоновых матрицах, получают другие продукты. Можно предположить, что в случае косвенной ионизации органических молекул в аргоновых матрицах происходит заселение высших колебательных уровней основного электронного состояния КР (реакция фрагментации в этом случае протекает безбарьерно и, естественно, ее скорость не зависит от температуры).

Весьма примечательной оказывается зависимость эффективности фрагментации от химической структуры КР. В общем виде этот эффект, по-видимому, отражает особенности внутримолекулярной релаксации избыточной энергии в КРх. Отсутствие продуктов фрагментации в случае ароматических КР [22, 23] при этом выглядит вполне логичным, в то время как объяснить значительные различия в вероятности стабилизации КР сходной химической структуры с близкими потенциалами ионизации (например, диметилового

<sup>5</sup> Неэффективность релаксации избыточной энергии, вероятно, является причиной значительно более высокого выхода продуктов фрагментации катион-радикалов в аргоне по сравнению с молекулярной матрицей гексафторида серы, имеющей близкий потенциал ионизации [26].

эфира и метилаля) труднее. В целом формулировка критериев стабильности КР, образующихся в условиях высокоэнтальпийной передачи «дырки», требует дополнительных исследований.

На первый взгляд условия образования КР в аргоновых матрицах весьма далеки от радиационной химии молекулярных сред, поскольку последние имеют значительно более низкие потенциалы ионизации и достаточно высокую поляризуемость. Между тем именно использование аргоновых матриц может позволить пролить свет на решение одного из наиболее спорных вопросов радиационной химии конденсированных сред, связанного с ролью так называемых «горячих» КР. Как известно, при ионизации вторичными электронами в жидкой и твердой фазе молекуле может быть передана энергия, превышающая первый потенциал ионизации. Реальная роль избыточной энергии, время релаксации в конденсированных средах и химические свойства колебательно-возбужденных КР до настоящего времени остаются предметом многочисленных спекуляций. Использование инертных матриц с различными потенциалами ионизации в принципе предоставляет уникальную возможность для экспериментального моделирования влияния избыточной энергии на свойства ионизированных органических молекул в твердых матрицах.

Криптон по своим электронным характеристикам занимает промежуточное положение между ксеноном и аргоном. В соответствии с ожиданиями в криптоновых матрицах реализуется как депротонирование, так и фрагментация первичных КР [20, 24].

#### *Образование радикалов в реакциях возбужденных состояний и атомов водорода в ксеноновых матрицах*

Как уже отмечалось, в конденсированной фазе вероятность ионизации молекул существенно превышает вероятность прямого возбуждения. Однако в реальных системах рекомбинация первичных ионов с электронами в той или иной мере неизбежно приводит к образованию вторичных (рекомбинационных) возбужденных состояний. В соответствии со схемой реакций (5)–(8) состояния такого рода возникают также при облучении органических молекул в матрицах инертных газов в отсутствие акцепторов электронов, что позволяет получать информацию о механизмах их распада и, в частности, об избирательности разрыва химических связей.

Эксперименты с использованием аргоновых матриц показали, что фрагментация первичных КР конкурирует с рекомбинацией. Можно предположить, что депротонирование наиболее «кислых» КР также может конкурировать с ион-электронной рекомбинацией в ксеноне. В связи с этим наиболее однозначными можно считать результаты, полученные для линейных алканов в ксеноновых матрицах. В этом случае в присутствии акцепторов электронов КР стабилизируются, т.е. не вступают в какие-либо реакции до момента измерения. Следовательно, состав нейтральных радикалов, наблюдаемых в экспериментах без акцепторов электронов, действительно определяется распадом возбужденных состояний, возникающих при рекомбинации первичных ионов с электронами.

Анализ состава радикалов, наблюдавшихся, в частности, при облучении *n*-гептана в ксеноновой матрице при 16 К [19, 21], показал, что при этом возникает смесь предконцевых и срединных алкильных радикалов:



причем предконцевые радикалы преобладают. Эксперименты с селективно дейтерированным гептаном показали, что образования концевых (первичных) алкильных радикалов не происходит. Между тем депротонирование КР гептана, наблюдавшееся, в частности, в матрице гексафторида серы [29], приводит к избирательному образованию именно концевых радикалов в соответствии с распределением спиновой плотности в исходном КР. Таким образом, распределение первичных разрывов химических связей при распаде возбужденных состояний и при депротонировании первичных КР различно.

С формальной точки зрения реакции атомов водорода с органическими молекулами не относятся к первичным радиационно-химическим процессам. Однако эти реакции при радиолизе органических и полимерных систем эффективно протекают при любых температурах (атомы водорода не стабилизируются при облучении большинства органических матриц даже при 4 К). Таким образом, реакции атомов водорода накладывают отпечаток на состав радикалов, наблюдаемых в облученных молекулярных системах, и их достаточно трудно отделить от первичных процессов. Использование матриц инертных газов позволяет исследовать эти процессы отдельно, поскольку атомы водорода стабилизируются в аргоне, криптоне и ксеноне при низких температурах, а их диффузия начинается при разогреве образца. При этом атомы водорода в ксеноне демонстрируют нетривиальное поведение вследствие возможности образования нестабильной молекулы дигирида ксенона [19], тогда как в других матрицах они дают преимущественно радикалы отрыва атома Н от исследуемых органических молекул. Анализ состава радикалов, образующихся в реакциях атомов водорода с изолированными молекулами, проведен пока для очень небольшого числа систем. Тем не менее можно утверждать, что, в частности, для метилаля эти реакции приводят к образованию смеси радикалов (хотя разрыв С–Н связей и не является статистическим) [25].

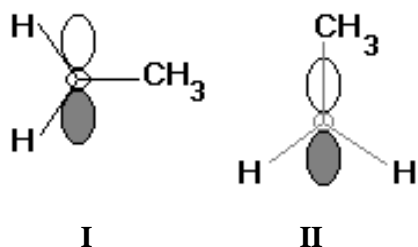
В целом среди рассмотренных процессов разрыва С–Н-связей на ранних стадиях радиолиза только депротонирование первичных КР характеризуется истинной региоселективностью, которая определяется электронными факторами.

#### **Миграция и локализация «дырки» в модельных системах и макромолекулах**

##### *Модельные исследования переноса «дырки» между ловушками*

Принципиальным вопросом для радиационной химии молекулярных материалов (особенно полимеров) является вопрос о локализации первичных радиационно-химических процессов в системах с однотипными ловушками заряда и





возбуждения, незначительно различающимися по энергии. Различия такого рода могут возникнуть вследствие конформационной неоднородности, образования слабых межмолекулярных ассоциатов и некоторых других причин. Иногда используют довольно расплывчатый термин «дефект», однако его трактовка применительно к молекулярным системам и макромолекулам весьма неоднозначна.

Для моделирования подобной ситуации применительно к процессам миграции и локализации «дырки» можно использовать низкотемпературные матрицы, содержащие два типа ловушек (акцепторов «дырок») одновременно. Сама идея «эксперимента с двумя ловушками» была недавно предложена в работе [41]. Смысл состоит в том, что в матрицу с достаточно высоким потенциалом ионизации (в частности, фреоновую) вводятся в небольших концентрациях два органических соединения с различающимися (но существенно более низкими) потенциалами ионизации. При использовании в качестве матриц фреонов для широкого круга органических соединений выходы КР в традиционном эксперименте с одним акцептором практически одинаковы. Следовательно, в «эксперименте с двумя ловушками» при отсутствии перераспределения «дырки» между ловушками относительные выходы КР (заселенности ловушек определенного типа) должны быть пропорциональны концентрациям соответствующих молекул. Так, при соотношении 1:1 выходы КР обоих типов должны быть равны. Значительные отклонения от этого соотношения (в ряде случаев на порядок и более) можно интерпретировать как свидетельство вторичного перераспределения (переноса «дырки» между ловушками). Такой перенос в жестких матрицах при низких температурах, вероятнее всего, происходит по туннельному механизму, причем характерное расстояние туннелирования составляет 3–4 нм (оценка из концентрационной зависимости [41]).

В наших исследованиях мы использовали этот подход для химически однотипных молекул с близкими потенциалами ионизации. В качестве модельных систем были выбраны производные бензола [42, 43]. Наиболее интересные результаты были получены для пары толуол – этилбензол. Газофазные потенциалы ионизации этих молекул очень близки (различие составляет менее 0,1 эВ [36]). При этом в различных фреоновых матрицах стабилизируются различные конформеры КР этилбензола (рис. 4), энергии которых в твердой фазе, очевидно, несколько различаются. Конформер I, вероятно, является более выгодным вследствие максимального сверхсопряжения; образование более высокоэнергетического конформера II можно связать с заторможенной

релаксацией КР после ионизации, поскольку он соответствует наиболее выгодной стерической конфигурации исходной нейтральной молекулы. Оказалось, что направление передачи «дырки» для пары этилбензол – толуол (Т) инвертируется при изменении конформации КР этилбензола:



Таким образом, направление переноса контролируется конформацией ловушки. Подобный механизм может обеспечить локализацию «дырки» на определенных конформерах в случае макромолекул. В более широком смысле речь идет о важности эффектов «тонкой настройки», специфичных для твердых матриц в процессах передачи «дырки». «Эксперимент с двумя ловушками» показывает, что сравнительно небольшая разница в фактических энергиях ионизации (около 0,3 эВ) может обеспечить эффективный перенос «дырки» при расстояниях между ловушками, существенно превышающих характерный размер молекул (или звеньев макромолекул). Вполне вероятно, что подобный механизм обеспечивает преимущественную локализацию «дырки» на димерных ассоциатах фенильных ядер в случае радиолитического полистирола [1] и в ряде других систем.

#### *Локализация «дырки» и селективность первичных радиационно-химических эффектов в макромолекулах*

Общие представления о механизмах миграции и локализации заряда и возбуждения в макромолекулах были сформулированы еще в семидесятые годы [44]. В общем виде можно рассматривать «миграцию по матрице» и «миграцию по цепи». Первый вариант, по существу, не является специфичным для макромолекул. Можно ожидать, что он будет реализовываться прежде всего в системах с выраженными локализованными ловушками заряда и возбуждения (например, несопряженные двойные связи, ароматические кольца или функциональные группы с низкими потенциалами ионизации в боковой цепи). Именно эту ситуацию мы пытались моделировать в «эксперименте с двумя ловушками», описанном в предыдущем разделе.

Второй вариант должен быть характерен для регулярных линейных систем без химических ловушек заряда и возбуждения. В частности, идеальная модель линейного полиэтилена в конформации плоского зигзага предполагает возможность переноса «дырки» по цепи на большие расстояния. Локализация «дырки» и последующее химическое превращение в этом случае могут произойти на конформационном дефекте. Как уже отмечалось, для КР линейных алканов было показано, что депротонирование полностью выпрямленных *транс-транс*-конформеров происходит селективно по концам цепи, в то время как для *гаус-транс*-конформеров наиболее кислым оказывается протон у атома углерода, имеющего *гаус*-конфигурацию [28–30]. Однако подобную локализацию первичных актов на конформационных дефектах макромолекул в течение долгого времени обнаружить не удалось. Главная проблема в этом случае состоит в том, что в реальных полимерах чрезвычайно трудно избавиться от примесей и структурных дефектов и отделить первичные процессы от вторичных.

Сравнительно недавно нам удалось впервые получить прямое экспериментальное доказательство селективной первичной локализации радикального центра на конформационных дефектах макромолекул линейного полиэтилена [1, 45]. Подход, использованный при этом, хорошо иллюстрирует концепцию «идеализированных молекулярных материалов», упомянутую выше. В качестве объекта исследований был использован полиэтилен, имеющий кристаллиты с выпрямленными цепями (ПЭ с КВЦ), для которого характерны очень низкая разветвленность и исключительно высокая кристалличность (95–98 %). Эксперимент был проведен при 15 К для исключения влияния локальных процессов миграции радикального центра на результат; использование ориентированных образцов позволило однозначно интерпретировать наблюдаемые спектры ЭПР. Было установлено, что доля радикалов, локализованных на конформационных дефектах, в этих условиях достигает 30%, несмотря на то что доля *g<sub>0</sub>*-конформеров в ПЭ с КВЦ очень мала. Этот результат был интерпретирован как свидетельство миграции «дырки» на большие расстояния с последующим депротонированием на конформационных дефектах. Отметим, что другие возможные механизмы, связанные с реакциями возбужденных состояний и атомов водорода, не могут объяснить наблюдаемую селективность.

Косвенные свидетельства селективной локализации «дырки» и последующего химического превращения на структурных и химических дефектах определенных типов были получены также для ряда других полимеров [1]. Особый интерес представляет анализ процесса в организованных полимерных системах, в частности микрогетерогенных блок-сополимерах. В этом случае «дальнодействующие» эффекты (миграция заряда и возбуждения на большие расстояния, сопоставимые с размерами микрофаз) проявляются в неаддитивном распределении продуктов радиолитического распада в микродоменах. Недавно нами было получено свидетельство неаддитивности в образовании радикалов в блок-сополимерах этилена с ацетиленом, которое можно интерпретировать как результат миграции дырки по цепи полиэтиленового фрагмента с последующим депротонированием на границе блока. Подобные «дальнодействующие» эффекты были обнаружены также для ряда процессов, связанных с миграцией и захватом избыточных электронов в микрогетерогенных полимерных системах [46, 47], однако их подробное рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора.

#### **Проблемы и перспективы «селективной радиационной химии»**

Результаты, полученные в недавних экспериментальных исследованиях, полностью опровергают все еще распространенное мнение о неизбирательности первичных процессов в радиационной химии молекулярных материалов, основанное на интуитивных энергетических соображениях (концепцию «большой дубинки» [2]), и показывают, что наблюдаемая в реальных системах локализация радиационно-химических эффектов может быть связана именно со спецификой ранних стадий радиолитического распада. В определении «правил отбора» для радиационной химии органических молекул в твердой фазе сделаны пока лишь первые шаги. Однако уже сегодня можно

выделить три принципиальных положения. Во-первых, первичные радиационно-химические процессы на ранних стадиях радиационно-химических превращений во многих случаях значительно более селективны, чем термические радикальные реакции в тех же системах. При этом место преимущественного разрыва химической связи при действии излучения может определяться не только химической структурой, но и конформацией молекулы. Во-вторых, селективность первичных радиационно-химических процессов отличается от селективности термических радикальных реакций, т. е. положение разрыва вовсе не обязательно соответствует «слабой связи» в исходной молекуле (как иногда полагают). В-третьих, направление первичных радиационно-химических процессов в твердых молекулярных системах существенно зависит от природы матричного окружения.

На качественном уровне эти результаты вполне объяснимы, если принять во внимание, что наблюдаемая избирательность радиационно-химических превращений органических молекул определяется в значительной мере спецификой реакций ионизированных состояний (первичных КР). Действительно, при ионизации молекул происходит существенное изменение электронной структуры, так что наиболее слабые связи в КР вовсе не обязательно совпадают с наиболее слабыми связями в исходных молекулах. При этом во многих случаях ионизация приводит к существенной дифференциации химических связей (селективному ослаблению определенных связей). Так, в углеводородах и многих других органических молекулах различия в энергиях C–H связей в различных положениях достаточно малы, и поэтому реакции таких молекул с атомами водорода или другими радикалами, как правило, приводят к образованию смеси продуктов отрыва H из различных положений. В соответствующих КР происходит «выделение» определенных C–H связей вследствие их значительного удлинения и уменьшения перекрытия. Этот эффект определяется распределением заряда и спиновой плотности в КР, которое существенно зависит не только от химической структуры, но и от конформации. Именно в этом состоит фундаментальная причина высокой избирательности многих реакций КР. Высокая чувствительность реакций КР к локальному окружению обусловлена, прежде всего, наличием заряда у этих частиц. КР достаточно сильно поляризуют среду. В спектроскопической терминологии можно говорить о наличии «мягких мод» у КР (при некоторых колебаниях происходит заметный перенос заряда на молекулы окружения). Таким образом, КР в твердых матрицах (даже в инертных средах), строго говоря, нельзя рассматривать как изолированные частицы. Межмолекулярные взаимодействия, очень слабо возмущающие электронную структуру малополярных нейтральных молекул и мало влияющие на их реакционную способность, могут стать весьма существенными для КР. Один из наиболее интересных возможных эффектов среды на реакции КР состоит в так называемом «матричном катализе», прямые доказательства которого мы надеемся получить в ближайшее время.

Таким образом, имеется вполне правдоподобная качественная модель селективности первичных радиационно-химических эффектов, которая нуждается в теоретическом и экспериментальном обосновании. Как отмечалось во

введении, конечная цель состоит в создании методологии, позволяющей предсказывать распределение эффектов на основе квантово-химических расчетов и спектроскопических данных. Несмотря на очевидные успехи квантовой химии, КР остаются одними из самых сложных систем для расчетов высокого уровня. Современные расчетные схемы достаточно хорошо описывают магнитно-резонансные параметры многих КР, однако теоретическое исследование их реакционной способности по-прежнему весьма затруднительно. В этой связи заслуживают внимания недавно предпринятые попытки оценок индексов реакционной способности для ряда КР на основе данных полуэмпирических квантово-химических расчетов [32, 33]. На качественном уровне выводы этих работ согласуются с экспериментальными результатами.

Для получения хотя бы полуколичественных результатов необходимо перейти к расчету кинетических параметров (барьеров реакций), что является весьма сложной задачей. Слабым местом является отсутствие обоснованных теоретических подходов к учету эффектов среды в реакциях КР. С экспериментальной точки зрения большой интерес представляет поиск спектроскопических параметров, достоверно коррелирующих с реакционной способностью КР. Выше уже отмечалось наличие корреляции между константами изотропного СТВ и «кислотностью» протонов в КР. Однако речь идет о чисто качественной зависимости, степень универсальности которой до сих пор не вполне ясна. В этой связи было бы весьма интересно получить для колебательных спектров КР детальные характеристики, непосредственно связанные с характеристиками химических связей. К сожалению, такая задача до сих пор не решена для большинства алифатических КР; получены лишь некоторые результаты для отдельных молекул [10, 15].

Важный аспект проблемы селективности ранних стадий радиационно-химических процессов в твердых органических и полимерных системах связан с анализом локализации заряда и возбуждения в структурно-неоднородных системах.

Использование модельных систем и высокорегулярных полимеров позволило нам экспериментально обосновать роль конформационных дефектов в локализации «дырки».

Получение прямых экспериментальных данных о роли разных типов структурных и химических дефектов, о расстояниях миграции «дырки» в реальных полимерах осложнено составом и структурой системы, а также возможностью протекания неконтролируемых вторичных процессов.

Перспективы практического использования селективности радиационно-химических эффектов в молекулярных материалах пока еще недостаточно осознаны. Традиционный подход к радиационному модифицированию материалов основан прежде всего на учете вторичных радикальных реакций. В соответствии с этим для повышения эффективности модифицирования используются значительные концентрации добавок (в частности, сшивателей, пластификаторов и других достаточно токсичных и дорогостоящих добавок), а процессы проводятся при достаточно высоких температурах. Между тем использование избирательности первичных радиационно-химических процессов и учет «дальнодействующих» эффектов (миграции заряда и возбуждения на большие расстояния) позволяют решить проблему управления радиационно-химическими процессами на ранних (дорадикальных) стадиях [48]. В перспективе это означает возможность использования малых добавок акцепторов «дырок» и электронов в качестве регуляторов процессов модифицирования и проведения реакций при сравнительно низких температурах.

Автор признателен сотрудникам Лаборатории радиационной и физической модификации полимеров НИФХИ им. Л. Я. Карпова и Лаборатории радиационного модифицирования ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, при участии которых были выполнены экспериментальные исследования, положенные в основу настоящего обзора, и выражает особую признательность Ф.Ф. Сухову, внесшему большой вклад в разработку оригинальных криогенных методик.

Автор благодарен также В.Н. Белевскому и М.Я. Мельникову за полезные дискуссии.

Основные экспериментальные исследования были выполнены при поддержке РФФИ и ИНТАС (проекты №№ 96-03-32949, 00-03-32041, ИНТАС-РФФИ 95-0008 и IR-97-1262).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фельдман В. И., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А. // Высокомолек. соед. Б 1994. **36**. С. 519.
2. Фельдман В. И. // Рос. хим. журн. 1997. **40**. С. 90.
3. Каплан И.Г., Мутерев А.М. // Хим. высок. энерг. 1985. **19**. С. 208.
4. Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция. М., 1978.
5. Shida T., Hamill W. H. // J. Chem. Phys. 1966. **44**. P. 2369.
6. Shida T., Hamill W. H. // J. Chem. Phys. 1966. **44**. P. 4372.
7. Shida T., Kato T. // Chem. Phys. Lett. 1979. **68**. P. 106.
8. Radical Ionic Systems (ed. A.Lund, M.Shiotani). Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1991.
9. Белевский В. Н. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1990.
10. Feldman V. I. // Acta Chem. Scand. 1997. **51**. P. 181.
11. Knight L.B., Jr. // Acc. Chem. Res. 1986. **19**. P. 313.
12. Knight L.B., Jr., King G.M., Petty J.T., Matsushita M., Momose T., Shida T. // J. Chem. Phys. 1995. **103**. P. 3377.
13. Knight L. B., Jr., Kerr K., Villanueva M., McKinley A. J., Feller D. // J. Chem. Phys. 1992. **97**. P. 5363.
14. Bally T. / Radical Ionic Systems. Dordrecht: Kluwer Academic Publ. 1991, P. 3.
15. Tang W., Zhang X.-L., Bally T. // J.Phys.Chem. 1993. **97**. P. 4373.
16. Bally T., Haselbach E., Nitsche S., Roth K. // Tetrahedron. 1986. **42**. P. 6325.
17. Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А., Базов В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 352.
18. Feldman V.I., Sukhov F.F., Slovoxhotova N.A., Bazov V.P. // Radiat. Phys. Chem. 1996. **48**. P. 281.
19. Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Yu. // Chem. Phys. Lett. 1997. **280**. P. 507.
20. Feldman V. I. // Radiat. Phys. Chem. 1999. **55**. P. 565.
21. Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Нехорошев Н.С., Иванченко В.К., Шмакова Н.А. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 18.

22. *Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Yu.* // Chem. Phys. Lett. 1999. **300**. P. 713.
23. *Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Yu., Kadam R., Itagaki Y., Lund A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. P. 29.
24. *Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Yu., Shmakova N.A.* // J. Phys. Chem. A. 2000. **104**. P. 3792.
25. *Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Орлов А.Ю., Шмакова Н.А.* // Хим. высок. энерг. 2001. (в печати).
26. *Фельдман В.И., Мельников М.Я.* // Хим. высок. энерг. 2000. **34**. С. 272.
27. *Сухов Ф.Ф.* Дис. ... докт. хим. наук. М., 1988.
28. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // J. Chem. Phys. 1982. **77**. P. 5891.
29. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 6836.
30. *Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. **109**, № 15. P. 4496.
31. *Фельдман В.И., Улюкина Е.А., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А.* // Хим. физ. 1993. **12**. С. 1613.
32. *Белевский В. Н., Белопушкин С. И., Тюрин Д. А., Чувылкин Н. Д.* // Хим. высок. энерг. 1999. **33**. С. 111.
33. *Белевский В. Н., Белопушкин С. И., Чувылкин Н. Д.* // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 202.
34. *Williams F., Qin X.-Z.* // Radiat. Phys. Chem. 1988. **32**. P. 299.
35. *Баранова И.А., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И.* // Хим. высок. энерг. 1999. **25**. С. 536.
36. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и протону. М., 1974.
37. *Поллинг Л.* Общая химия. М., 1974. С. 353.
38. *Каратун А.А., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А.* // Хим. высок. энерг. 1981. **15**. С. 471.
39. *Kunttu H., Seetula J., Radslen M., Arkarian V.A.* // J. Chem. Phys. 1992. **96**. P. 5630.
40. *Fridgen T.D., Parnis J.M.* // Int. J. Mass Spectrometry Ion Proc. 1999. **190/191**. P. 181.
41. *Werst D.W., Han P., Trifunac A.D.* // Chem. Phys. Lett. 1997. **269**. P. 333.
42. *Зезин А.А., Фельдман В.И.* // ДАН. 2000. **370**. С. 481.
43. *Егоров А.В., Зезин А.А., Фельдман В.И.* // Хим. высок. энерг. 2001 (в печати).
44. *Партридж Р.* / Радиационная химия макромолекул. М., 1978. С. 26.
45. *Feldman V. I.* // Appl. Radiat. Isot. 1996. **47**. P. 1497.
46. *Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1995. **37**. С. 88.
47. *Зезин А.А., Фельдман В.И., Воинцева И.И.* // Высокомолек. соед. А. 1996. **38**. С. 231.
48. *Feldman V.I.* Abstr. 4<sup>th</sup> International Symp. on Ionising Radiation and Polymers (IRaP'2000). Chantilly, France, Sept. 23–28. P. 31.

Поступила в редакцию 05.04.01