

УДК 541.15 + 541.515 + 541.128

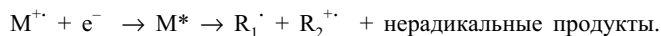
ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ КИСЛОРОД-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

В. Н. Белевский

(кафедра электрохимии, лаборатория радиационной химии; e-mail: belevskii@rc.chem.msu.ru)

Рассмотрены механизмы радиационно-химических процессов, протекающих по ион-радикальным маршрутам в алифатических кислород содержащих соединениях разных классов: спиртов, простых эфиров, диэфиров и ацеталей с открытой цепью и циклических, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и амидов, исследованных методом ЭПР в замороженных матрицах поликристаллических и стеклообразных фреонов, а также в собственных органических матрицах в жидкой фазе при облучении в присутствии спиновых ловушек. Структура и реакционная способность органических катион-радикалов (КР) и продуктов их превращений рассчитаны квантово-химически с использованием полуэмпирических, *ab initio* MP2 и DFT (PBE) методов, которые хорошо коррелируют с экспериментальными данными и позволяют предсказать пути превращения интермедиатов.

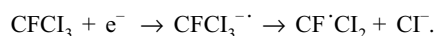
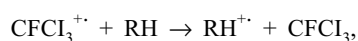
При действии ионизирующих излучений происходит ионизация молекул с образованием молекулярных катионов, т.е. катион-радикалов (КР) и электронов, а также возбужденных молекул. Многочисленные исследования показывают, что даже в алканах доля продуктов, образовавшихся из первично возбужденных молекул обычно не превышает 10% от общего количества, а основная часть продуктов радиолитического распада образуется в результате распада вторично-возбужденных молекул – продуктов геминальной рекомбинации первичных катионов и электронов:



Реакция геминальной рекомбинации считается преобладающей в неполярной матрице, например в алканах, и заканчивается в течение 10^{-14} – 10^{-15} с. Подтверждением этому служат малые выходы свободных ионов (электронов), избежавших рекомбинации ($G_{fi} = 0,1$ ионов на 100 эВ). Считается, что первичные катионы не принимают участия в других реакциях, а только рекомбинируют с электронами. Однако в слабо полярных и полярных

системах происходит существенное разделение зарядов, электроны сольватируются или реагируют с матрицей и первичные молекулярные катионы могут самостоятельно реагировать, образуя радикальные, ионные и конечные продукты радиолиза. Таким образом, по крайней мере для слабо полярных и полярных веществ в конденсированной фазе реакции первичных молекулярных катионов (наряду с электронами) определяют весь спектр промежуточных и конечных продуктов радиолиза.

Важными, а часто и основными интермедиатами, определяющими протекание многих процессов органического синтеза и окисления, ионной полимеризации, электрохимического окисления, фотохимических, биохимических и каталитических процессов являются КР. В радиационной химии они выступают в качестве «ключевых» первичных интермедиатов, обладающих чрезвычайно высокой реакционной способностью. В жидкой фазе удалось зафиксировать лишь относительно стабильные КР ароматических и сопряженных органических соединений, генерированные электрохимически или в проточных системах. Большинство органических КР, образующихся при радиолизе в собственных матрицах, имеют очень короткие времена жизни и не регистрируются методом ЭПР под пучком электронов даже при 4 К, вследствие геминальной рекомбинации, ион-молекулярных реакций, фрагментаций, перегруппировок и других быстрых процессов. Из-за высокой реакционной способности КР можно зарегистрировать после радиолиза методом ЭПР только в низкотемпературных матрицах фреонов и инертных газов. С появлением метода стабилизации органических КР во фреоновых матрицах [1, 2] стало возможным прямое исследование их структуры и реакций. В этом методе изолированные КР добавки, растворенной во фреоне, генерировались излучением в замороженной фреоновой матрице путем экзотермического переноса заряда от КР матрицы к добавке и регистрировались методом ЭПР



Фреоны эффективно акцептируют электроны и прерывают геминальную рекомбинацию зарядов. В жесткой матрице фреона при низких температурах и малой концентрации субстрата практически исключаются бимолекулярные реакции первичных КР. Спектры ЭПР КР довольно часто хорошо разрешены во фреоновых матрицах, особенно в области размораживания молекулярной подвижности.

Радикалы, образованные из фреонов, имеют протяженные и мало интенсивные спектры ЭПР, которые не мешают регистрации интенсивных сигналов ЭПР КР добавки. Последующие превращения КР добавки контролируются молекулярной динамикой, релаксационными и энергетическими характеристиками матриц. В зависимости от условий эксперимента (типа матрицы, ее фазового состояния, концентрации субстрата и температуры) можно наблюдать либо стабилизированные первичные КР, либо вторичные продукты их превращений [3].

Радиолиз органических веществ в жидкой фазе в присутствии спиновых ловушек (нитрозосоединений и нитронов) позволяет количественно акцептировать и идентифицировать радикальные продукты радиолиза, образующиеся в результате ион-молекулярных реакций, а также фрагментации и перегруппировок первичных КР [4]. Спектры ЭПР спиновых аддуктов в жидкой фазе хорошо разрешены. Электрохимическими методами измерены редокс-потенциалы важнейших алифатических и ароматических нитрозосоединений и нитронов, а также исследована селективность спиновых ловушек по отношению к окислительно-восстановительным реакциям. Оказалось, что нитрозосоединения, в особенности ароматические, легко окисляют радикалы с низкими потенциалами окисления (кетильные, гидроксиалкильные, α -эфирные и α -аминоалкильные), но не окисляют радикалы с высокими потенциалами окисления. Нитроны, в отличие от нитрозосоединений, не реагируют с указанными радикалами-восстановителями [5, 6].

КР органических соединений имеют интенсивные полосы поглощения в видимой или в ближней УФ области и для получения количественных данных о фотохимических процессах КР весьма плодотворным оказалось совместное использование ЭПР- и УФ-спектроскопии [7].

Радиолитически генерированные путем косвенной ионизации во фреоновых матрицах КР образуются в основном состоянии, так как избыточная энергия, выделяющаяся при экзотермическом переходе от матричных КР, быстро диссипирует по матрице благодаря наличию большого числа колебательных мод у фреонов. Поэтому экспериментальные данные во фреонах получены лишь для ограниченного числа реакций фрагментации и перегруппировок, хотя в газовой фазе таких процессов известно во много раз больше. Радикальные продукты превращения КР при жидкофазном радиолизе успешно исследовали с помощью спиновых ловушек [4, 8, 9]. В этих условиях КР образуются путем прямой ионизации и обладают заметным избытком энергии. Поэтому эксперименты с применением спиновых ловушек позволяют исследовать реакции фрагментации и перегруппировок. Сочетание метода фреоновых матриц с анализом радикальных продуктов радиолиза в жидкой фазе с помощью спиновых ловушек позволяет исследовать широкий круг превращений КР.

Развитые в последние годы подходы в квантово-химических расчетах КР позволяют предсказать их структуру и пути наиболее вероятных превращений [10–12]. Прогресс, достигнутый в последние годы в построении обменно-корреляционных функционалов, позволяет с помощью теории функционала плотности (DFT) [13] и при использовании специальных вычислительных процедур [14] получать сравнимые по точности с вариантами MP2-MP4 результаты при меньших затратах (в 40–200 раз) компьютерного времени. Широко распространенный метод DFT в приближении PBE в последние годы был успешно использован для расчета магнитно-резонансных параметров спектров ЭПР. В методе PBE значительно улучшено описание энергетики химических процессов [15, 16].

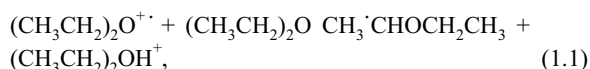
Во фреоновых и собственных матрицах с помощью спиновых ловушек исследовали образование радикальных продуктов X- и γ-радиолиза ряда простых эфиров и диэфиров (Me₂O, Et₂O, (CH₃CD₂)₂O, *n*-Pr₂O, *изо*-Pr₂O, *n*-Bu₂O, CH₃OCH₂OCH₃, CH₃OCH₂CH₂OCH₃ и Me₃COCH₃, циклических эфиров и ацеталей), альдегидов, кетонов, амидов, кислот и ряда других соединений. Использовали следующие матрицы: фреон-11 (CFCl₃), фреон-113 (CFCl₂CF₂Cl), фреон-113а (CF₃CCl₃) и стеклющаяся смесь фреонов-11 и 114 В2. Спиновыми ловушками служили *трет*-нитрозобутан (ТНБ), 2,4,6-три-*трет*-бутилнитрозобензол (БНБ), *С*-фенил-*трет*-бутилнитрон (ФБН) и *трет*-бутил-метиленинитрон CH₂=N(O)-*t*-Bu (МН). Методом MNDO-UHF, а также *ab initio* MP2 и DFT в приближении PBE выполнены расчеты электронных, спиновых и энергетических характеристик КР линейных и циклических эфиров и ацеталей, а также диэфиров, спиртов, альдегидов, амидов и других соединений. В рамках стандартной схемы MNDO были вычислены полные заряды Q^Z и спиновые заселенности ρ^Z атомов Z, потенциалы ионизации и индексы изменения прочности химических связей в молекулах после их ионизации, т.е. $i = \Delta E_{YZ} / E_{YZ}$ (%), где ΔE_{YZ} – разность двухцентровых энергий химической связи Y–Z в ионизированной форме и в невозмущенной структуре.

Для эффективного депротонирования (переноса протона) КР необходимо, чтобы данный атом обладал положительным зарядом и значительной спиновой заселенностью. Эти условия реализуются в случае переноса протонов из α-положений по отношению к атому O в простых эфирах, ацеталах и спиртах, из фрагмента –OCH₂O– для КР ацеталей, для гидроксильных протонов в спиртах, карбонильных протонов в альдегидах и протонов метильных групп в амидах. Связи С–Н, отвечающие этим протонам, в возникающих КР гораздо слабее, чем в их нейтральных предшественниках. Поэтому такие реакционные центры наиболее склонны к депротонированию с образованием нейтральных радикалов, что подтверждается данными ЭПР в X-облученных фреоновых матрицах. Создается впечатление, что именно зарядовым, а не спиновым фактором контролируется степень эффективности депротонирования, направленность которого к тому же хорошо коррелирует с индексами ослабления соответствующих связей С–Н при вертикальной ионизации эфира с последующей структурной перестройкой его КР. Происходящее существенное понижение прочностей некоторых связей С–С, С–О и С–N в ионизированных формах как линейных, так и циклических эфиров, ацеталей, альдегидов и амидов отражает склонность их высокоэнергетических КР к разного типа фрагментациям, разрывам циклов и перегруппировкам в собственных матрицах.

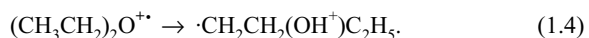
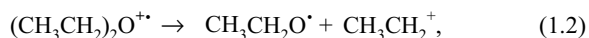
1. Простые эфиры с открытой цепью

КР простых эфиров были генерированы радиолизом в матрицах CFCl₃ и CF₂ClCFCl₂ [4, 8, 11, 17] и оказались типичными O-центрированными радикалами с заметной анизотропией g-фактора. Так для КР Me₂O⁺ $g_{\text{изо}} = 2,0085$ сдвинут по сравнению с C-центрированными радикалами. Расчеты полуэмпирическими методами [11, 18], а также

DFT [4] в приближении PBE показали наибольшую спиновую заселенность атома O ($\rho = 0,71$) с заметным ее сосредоточением на метильных группах (по 0,1). Расчет DFT (PBE) [4] дает величину расщепления на метильных протонах $a(6H) = 44,0$ Гс, которая не отличается от полученной в эксперименте. КР (CH₃CH₂)₂O⁺ имеют 5 линий в спектре ЭПР от четырех эквивалентных метиленовых протонов с более высокой константой СТВ $a(4H) = 68,7$ Гс. Расчеты [11] показали наличие высоких положительных спиновых плотностей и значительных положительных зарядов на всех четырех α-протонах в КР (максимальная спиновая плотность на атоме O, ($\rho = 0,75$) и незначительных спиновых плотностей на метильных протонах. Повышенные положительные заряды и спиновые плотности на α-протонах указывают на склонность к гетеролитическому разрыву, сопряженному с образованием протонированного эфира вследствие его высокого сродства к протону. Этому процессу благоприятствует также ослабление С–H_α-связей. Исследование во фреоновых матрицах, а также в собственных матрицах в присутствии спиновых ловушек указывает на протекание общей для всех эфиров ион-молекулярной реакции переноса протона из мест с высокими спиновыми плотностями и положительными зарядами [4, 11, 17, 19–21]



Особо следует отметить, что сильнее всего в КР (CH₃CH₂)₂O⁺ ослаблены связи С–O (на 9%). Это должно способствовать образованию радикальных продуктов фрагментации (RO[•] и алкильных радикалов). Действительно, в жидком эфире после облучения в присутствии ТНБ, обнаружены аддукты с радикалами CH₃CH₂O[•] (продукты фрагментации с разрывом С–O-связей), а в присутствии БНБ – аддукты с радикалами [•]CH₃ и [•]CH₂CH₂(OH⁺)C₂H₅ (продукты фрагментации с разрывом С–С-связей и перегруппировки в дистонический КР соответственно), но не обнаружено аддуктов с этильными радикалами в опытах с дейтероэфиром (CH₃CD₂)₂O [4]. Фрагментация с образованием радикалов RO[•] является общей для КР всех простых эфиров, начиная с диметилового, и коррелирует с регистрацией соответствующих фрагментных ионов в масс-спектрах [22, 23].



Ранее считали [4, 11, 17], что КР эфиров, имеющих более трех атомов С, легко изомеризуются (CFCl₃, 77 К) в дистонические КР типа [•]CH₂CH₂CH₂(⁺OH)R. Анализ показал, что в оптических спектрах поглощения КР эфиров C₁–C₃ и *t*-BuOMe отвечает полоса поглощения с максимумом около 440 нм, но в спектрах ЭПР КР дипропилового эфира трудно идентифицировать, например из-за близости параметров СТВ некоторых конформеров КР и продуктов их превращения. Расчеты [34] показывают, что число конформеров для КР дипропилового эфира может дости-

гать 25. Наиболее устойчивым конформером [34] является *gauche-gauche*-трансидный конформер. Доказательства перегруппировки получены лишь для КР *n*-Bu₂O в матрице CFC₁₃. По-видимому, эти перегруппировки (4) в твердой фазе при 77 К не могут протекать из-за высокого активационного барьера, равного 1,2–1,5 эВ для КР диметилового и диэтилового эфира [4] и снижается до 0,4–0,5 эВ для дипропилового КР (расчеты MP2 и DFT). В жидкой фазе при радиолитическом расщеплении эфиров КР образуются путем прямой ионизации, обладают избытком энергии, необходимой для преодоления активационного барьера. Поэтому с помощью спиновых ловушек в облученных жидких эфирах были обнаружены аддукты с радикалами – продуктами перегруппировки для КР всех эфиров.

Расчет методом MNDO-UHF показал [11], что внутримолекулярный Н-перенос термодинамически выгоден уже для Me₂O⁺ (ΔE = –0,62 эВ). Дистонический КР ·CH₂CH₂(⁺OH)Et на 0,73 эВ, а илидный изомер Me·CH(⁺OH)Et на 0,97 эВ стабильнее классического КР. Дистонический КР *i*-Pr₂O на 0,79 эВ, а его илидный изомер Me₂C(⁺OH)CHMe₂ на 1,28 эВ устойчивее первичного КР. Расчеты методами *ab initio* и DFT показали, что энергия активации этой перегруппировки сильно снижается в ряду Me₂O, Et₂O, *i*-Pr₂O, Pr₂O, *n*-Bu₂O, достигая величины 0,2 эВ для КР *n*-Bu₂O, что делает возможным внутримолекулярный Н-перенос при низких температурах во фреоновых матрицах. В собственных матрицах этот процесс может происходить и для первых членов ряда с участием «нерелаксированных» КР. С помощью спиновых ловушек ТНБ и БНБ исследовали [4] образование радикальных продуктов Х- и γ-радиолитического расщепления ряда простых эфиров (Me₂O, Et₂O, (CH₃CD₂)₂O, *i*-Pr₂O, *n*-Bu₂O, CH₃OCH₂OCH₃ и CH₃OCH₂CH₂OCH₃). Количественный анализ радикальных аддуктов ТНБ и БНБ при радиолитическом расщеплении эфиров в жидкой фазе показал, что только в случае метиловых эфиров (Me₂O и CH₃OCH₂OCH₃) реализуются два канала фрагментации, и основными продуктами в равной мере являются радикалы ·CH₃ и CH₃O· (аддукт ТНБ с CH₃O·, a^N=29,8 Гс, a(3Hγ) = 1,5 Гс) или CH₃OCH₂O· наряду с радикалами типа ·CH₂OCH₃ как продуктами депротонирования КР



Для диэтилового эфира и эфиров с C₃- и C₄-продуктами фрагментации их КР являются только радикалы RO·, а не алкильные радикалы (вместо них наблюдаются аддукты с дистоническими КР типа ·CH₂CH₂(⁺OH)Et – продуктами внутримолекулярной перегруппировки). Для диэтилового эфира это доказано, например, использованием дейтероэфира (CH₃CD₂)₂O, при Х-облучении которого в присутствии ТНБ образуются аддукты с радикалами MeCD⁺OCD₂Me, ·CH₂CD₂(⁺OH)CD₂CH₃ и CH₃CD₂O· (но отсутствуют аддукты с радикалами CH₃CD₂·), а облучение в присутствии БНБ приводит также к образованию значительных количеств радикалов ·CH₃. При Х-облучении *i*-Pr₂O и *n*-Bu₂O в присутствии ТНБ и БНБ в жидкой фазе образуются аддукты с радикалами ·CH₂CHMe(OH)-*i*-Pr и ·CH₂(CH₂)₃(OH)-*n*-Bu – продуктами внутримолекулярного

переноса атома Н на кислород. При радиолитическом расщеплении жидкого метилаля образуются радикалы ·CH₃, CH₃O· и CH₃OCH₂O·. Причинами селективной фрагментации могут служить близость потенциалов ионизации радикалов ·CH₃ и RO· (9,2–9,8 эВ) и значительное уменьшение потенциала ионизации для радикалов типа RCH₂CH₂· и CH₃·CHCH₃ (до 8,1–7,55 эВ), приводящее к преимущественному образованию радикалов ·CH₃ и RO·.

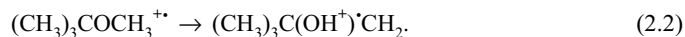
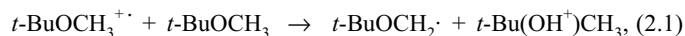
При радиолитическом расщеплении в собственных матрицах первичные КР образуются со значительным избытком энергии (до 5–6 эВ), которого достаточно не только для фрагментации, но и для преодоления активационного барьера при внутримолекулярном переносе атома Н (1–1,5 эВ для первых членов ряда). Данные по фрагментации КР эфиров и ацеталей в жидкой фазе в присутствии спиновых ловушек подтверждены в последнее время экспериментами по облучению в матрицах инертных газов (Kr, Ar), где избыток энергии при образовании КР в условиях матричной изоляции достигает 4–6 эВ [24, 25]. Во фреоновых матрицах КР не обладают избыточной энергией и фрагментация, как правило, не происходит.

2. Разветвленные простые эфиры

2.1. Метил-трет-бутиловый эфир

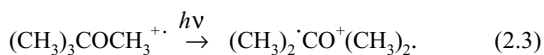
Весьма необычными оказались термические и фотохимические реакции КР метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) в облученных при 77 К фреонах [26]. Первичные КР МТБЭ стабилизируются в разбавленных растворах CFC₁₃ и CF₃CCl₃. В спектрах ЭПР КР МТБЭ принадлежит кватерн мультиплет с расщеплениями a(3H) = 32,0 Гс на протонах метильной группы и a(xH) ≈ 5 Гс на протонах трет-бутильной группы (g_{ср} = 2,0123, что типично для О-центрированных КР). В оптических спектрах поглощения этих растворов после облучения наблюдается широкая полоса с λ_{макс} ≈ 440 нм, характерная для КР простых эфиров. Аналогичная полоса поглощения проявляется в разбавленных растворах дипропилового эфира в CFC₁₃, облученных при 77 К. Полоса поглощения с λ_{макс} ≈ 435 нм наблюдалась для КР Me₂O⁺ в облученной стеклюющей матрице смеси фреонов 11 и 114В2 [27]. Расчет методом DFT в приближении РВЕ КР *t*-BuOCH₃⁺ предсказывает [26] кватертное расщепление на метильной группе a(3H) = 31,8 Гс, а на протонах трет-бутильной группы около 5 Гс, что хорошо согласуется с экспериментом.

В случае дейтероэфира (CH₃)₃COCD₃ кватертное расщепление отсутствует. В концентрированных растворах в CFC₁₃ в момент облучения протекает ион-молекулярная реакция переноса протона от КР (2.1). В разбавленных растворах в стеклообразной матрице фреона-113 происходит изомеризация (2.2) с образованием дистонического КР



При действии света с λ = 436–546 нм КР (CH₃)₃COCH₃⁺ в CFC₁₃ и CF₃CCl₃ превращаются в

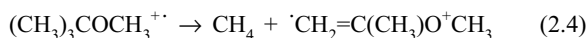
дистонические КР $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+(\text{CH}_3)_2$ (септет дублетов в спектрах ЭПР с расщеплениями $a(6\text{H}) = 21,5$ Гс и $a(1\text{H}) \approx 5,5-6,0$ Гс и $\gamma = 2,0039$) в результате фотохимической перегруппировки (2.3) с миграцией метильной группы к атому кислорода. В случае $(\text{CH}_3)_3\text{COCD}_3^+$ спектр ЭПР (септет дублетов) не изменяется



Дублетное подрасщепление связано с жесткой конформацией одной из групп CH_3 при атоме О и обратимо исчезает при 110–120 К вследствие динамических эффектов. Возможность существования такой конформации радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+(\text{CH}_3)_2$, при которой вклад в дублетное расщепление будет давать только один протон фрагмента – $\text{O}^+(\text{CH}_3)_2$ в жесткой конформации, подтверждается расчетами РВЕ и МР2.

Следует отметить, что миграция метильной группы от *трет*-бутильного фрагмента к электрон-дефицитному атому кислорода встречается в масс-спектрах с низкой энергией ионизации для эфиров, содержащих *трет*-бутильную группу [28]. Алкильная атака на электрон-дефицитный карбонильный кислород в ряде КР неопентильных эфиров карбоновых кислот отмечена во фреоновых матрицах методом ЭПР [29].

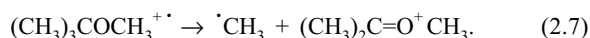
Первичные КР МТБЭ в матрицах CFCl_3 и CF_3CCl_3 при 110–130 К необратимо превращаются с элиминированием метана в КР 2-метоксипропена $^+\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$. В матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ этот процесс (2.4) протекает в момент облучения при 77 К



КР 2-метоксипропена $^+\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ имеет несколько конформаций и его спектры ЭПР зависят от матрицы и температуры. Конформации со свободно вращающейся метильной группой отвечает триплет кватрето, наблюдаемый в матрицах различных фреонов после нагревания облученных образцов, причем величины расщеплений зависят от матрицы и от температуры, например, в CFCl_3 $a(2\text{H}) = 19,2$ Гс, $a(3\text{H}) = 4,3$ Гс при 150 К, а в CF_3CCl_3 $a(2\text{H}) = 20,5$ Гс $a(3\text{H}) = 5,6$ Гс при 120 К. Эта реакция может протекать по согласованному либо по последовательному механизму. Расчеты величин СТВ методами DFT (РВЕ), а также *ab initio* МР2, проведенные [26] для КР 2-метоксипропена, показывают удовлетворительное согласие с экспериментом при свободном вращении метильной группы.

Продукты фрагментации КР МТБЭ при радиоллизе эфира в жидкой фазе исследовались с помощью спиновых ловушек. После облучения растворов ФБН в МТБЭ в присутствии воздуха зафиксированы аддукты с RO^\cdot радикалами ($a^{\text{N}} = 13,6$ Гс, $a(1\text{H}_\beta) = 1,9$ Гс). С помощью ТНБ при облучении в жидкой фазе уловлены радикалы $t\text{-BuO}^\cdot$ (аддукт ТНБ триплет с $a^{\text{N}} = 27,0$ Гс) и радикалы $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ ($a^{\text{N}} = 29,7$ Гс и $a(3\text{H}) = 1,5$ Гс), а также радикалы $^+\text{CH}_2\text{O}-t\text{-Bu}$ ($a^{\text{N}} = 13,7$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 4,3$ Гс.). После радиоллиза в присутствии БНБ в спектрах ЭПР преобладают (до 70% для 0,5 М БНБ) аддукты БНБ с радикалами CH_3^\cdot (мультиплет $3 \times 4 \times 3$ с расщеплениями $a^{\text{N}} = 13,3$ Гс,

$a(3\text{H}_\beta) = 12,4$ Гс, $a(2\text{H}_m) = 0,8$ Гс), а также образуются аддукты с радикалами $t\text{-BuOCH}_2^\cdot$ (мультиплет $3 \times 3 \times 3$ с $a^{\text{N}} = 12,3$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 9,6$ Гс, $a(2\text{H}_m) = 0,8$ Гс). Мультиплет 7×3 с расщеплениями $a^{\text{N}} = 11,4$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 1,0$ Гс, $a(2\text{H}_m) = 2,0$ Гс принадлежит аддукту БНБ с радикалами $^+\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$. Аддукты с CH_3^\cdot преобладают и в случае облучения растворов БНБ в дейтерозэфире. Это показывает, что радикалы $^+\text{CH}_3$ возникают при фрагментации из *трет*-бутильной, а не из метильной группы эфира



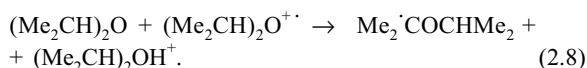
Расчеты термохимии различных процессов фрагментации и перегруппировок КР МТБЭ с помощью *ab initio* МР-2, а также DFT в приближении РВЕ показали, что наиболее выгодным термодинамически является распад (2.4) КР МТБЭ с элиминированием CH_4 и образованием КР 2-метоксипропена в транс-форме, стабилизированного за счет сопряжения (π , π) в группе $^+\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{O}^-$. Расчет показывает экзотермичность этого процесса ($\Delta H = -3,9$ ккал/моль, МР2), протекающий, по-видимому, безактивационно или с очень небольшой энергией активации, что подтверждается экспериментально. Остальные процессы фрагментации КР эндотермичны. При радиоллизе чистого эфира в жидкой фазе КР эфира образуются путем прямой ионизации в возбужденном состоянии, и легко протекают реакции фрагментации с элиминированием радикалов $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$, $t\text{-BuO}^\cdot$ и $^+\text{CH}_3$, уловленных спиновыми ловушками. При радиоллизе во фреоновых матрицах КР субстрата образуются в основном состоянии, и радикальные продукты фрагментации отсутствуют. Возбуждение светом при $\lambda = 546-436$ нм (2,3–2,8 эВ) КР МТБЭ, стабилизированных во фреонах, приводит к переносу $^+\text{CH}_3$ на атом кислорода. Эта реакция лишь слегка эндотермична ($\Delta H = +6,99$ ккал/моль, МР2).

Следует отметить, что распад КР МТБЭ на $^+\text{CH}_3$ и $\text{Me}_2\text{C}^+\text{OCH}_3$ (или $t\text{-BuO}^+$) лишь слабо эндотермичен (+6,57 ккал/моль или 0,27 эВ), что согласуется с масс-спектрометрическими данными [30]: потенциал ионизации МТБЭ $I_a = 9,24$ эВ, потенциал появления иона $t\text{-BuO}^+$ в паре с радикалом $^+\text{CH}_3$ равен 9,46 эВ. (различие в 0,22 эВ). Ионы $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (продукты отрыва $^+\text{CH}_3$) преобладают в масс-спектрах любых простых эфиров с *трет*-бутильной группой. Поэтому неудивительно, что радикал $^+\text{CH}_3$ является основным продуктом фрагментации КР МТБЭ при жидкофазном радиоллизе, а перегруппировка с переносом радикала $^+\text{CH}_3$ – основным фотохимическим процессом в поликристаллических фреонах. Фрагментации с отрывом радикалов $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ и $t\text{-BuO}^\cdot$ требуют значительного избытка энергии от 1,5 до 4,0 эВ, что может реализоваться лишь при прямой ионизации МТБЭ в жидкой фазе, причем выходы аддуктов с RO^\cdot радикалами заметно меньше выходов аддуктов с $^+\text{CH}_3$. В масс-спектрах при малых энергиях ионизации (12 эВ) ионы $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ и $[\text{M}-t\text{-BuO}]^+$ не видны (в отличие от ионов с потерей

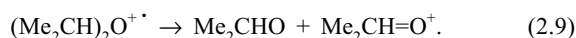
$\cdot\text{CH}_3$), а присутствуют с заметными интенсивностями (20–25% от максимальной) лишь при энергиях ионизации 50–70 эВ.

2.2. Ди-изо-пропиловый эфир

Первичные КР ди-изо-пропилового эфира (ДИПЭ) надежно идентифицированы после γ -облучения в матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$. В спектре ЭПР этим КР отвечает триплет с расщеплением $a(2\text{H}) = 45$ Гс на двух протонах при α -атомах углерода и положительным сдвигом g -фактора ($g = 2,007$). Эти величины характерны для КР простых эфиров. В расчетах методом MNDO-UHF показано [11], что особая «развернутая» структура КР ДИПЭ с большими спиновыми заселенностями и высоким положительным зарядом на α -атомах Н ($\rho^{\text{H}} = 0,1$), а также и сильным ослаблением $\text{C}_\alpha\text{--H}_\alpha$ связей хорошо согласуется с экспериментом. Высокие заряды и значительные спиновые заселенности на α -протонах способны обеспечить протекание ион-молекулярной реакции по механизму депротонирования КР ДИПЭ, а не переноса атома Н. Эта реакция действительно имела место при больших концентрациях ДИПЭ в CFCl_3 и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ в момент облучения, а также при нагревании облученных разбавленных растворов эфира во фреоне-113 до температуры фазового перехода:



По данным метода MNDO-UHF связи С–С в КР ДИПЭ в равновесной конформации значительно ослаблены (на 10%), что должно приводить к фрагментации и образованию радикалов $\cdot\text{CH}_3$. Кроме того, в обеих конформациях сильно ослаблены С–О-связи, что в свою очередь, благоприятствует фрагментации с возникновением радикалов $\text{Me}_2\text{CHO}\cdot$. Оба эти радикала были зарегистрированы с помощью спиновых ловушек в облученном жидком эфире. Как отмечалось ранее, аддукты ТНБ с радикалами $\text{RO}\cdot$ наблюдались при облучении всех изученных эфиров (от Me_2O до $n\text{-Bu}_2\text{O}$ и $t\text{-BuOMe}$). Такая фрагментация хорошо известна в масс-спектрах электронного удара и полевой ионизации, а ее эффективность определяется стабильностью соответствующих карбокатионов

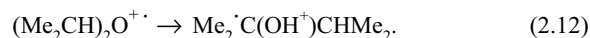


Большое количество аддуктов БНБ с радикалами $\cdot\text{CH}_3$ свидетельствует о фрагментации с разрывом одной из ослабленных С–С-связей в первичном КР ДИПЭ. Диссоциация молекулярных катионов с образованием радикалов $\cdot\text{CH}_3$ и фрагментных ионов $(\text{M--CH}_3)^{\cdot+}$ проявляется как основной процесс в масс-спектрах вторичных эфиров (со 100%-й интенсивностью) уже при малых (12 эВ) энергиях ионизации [31]



Расчеты показали [11], что дистонические КР ДИПЭ стабильнее по энергии классического КР $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{O}^{\cdot+}$. Так терминальный изомер $\cdot\text{CH}_2\text{MeCH}(\text{OH}^+)\text{CHMe}_2$ стабильнее классического на 0,79 эВ, а илдиный $\text{Me}_2\cdot\text{C}(\text{OH}^+)\text{CHMe}_2$ – на 1,28 эВ, что должно способствовать внутримолекулярным

перегруппировкам. Продукты этих перегруппировок наблюдали при жидкофазном радиолизе ДИПЭ в присутствии ТНБ: аддукты с илдиным радикалом (триплет с $a^{\text{N}} = 15,0$ Гс) и аддукты с терминальным дистоническим радикалом (мультиплет $3 \times 3 \times 2$ с $a^{\text{N}} = 15,2$ Гс, $a(2\text{H}) = 9,7$ Гс, $a(1\text{H}) = 0,9$ Гс) наряду с аддуктами $\text{RO}\cdot$, причем доля аддуктов с илдиным радикалом наибольшая



В [8] сообщалась, что КР ДИПЭ нестабильны в момент образования в матрице CFCl_3 и трансформируются в терминальный дистонический КР с последующим его развалом в КР пропена по механизму перегруппировки Мак-Лафферти. На самом деле эта идентификация должна быть пересмотрена. Предварительные расчеты MP2 и DFT [34] показывают наличие у КР ДИПЭ альтернативных конформаций, позволяющих объяснить СТС с малыми расщеплениями в матрице CFCl_3 , возникающие сразу после облучения при 77 К. Эта структура стабильна при 77 К и превращается в смесь двух изомерных дистонических КР ДИПЭ под действием света 436–546 нм. Альтернативная конформация имеет полосу поглощения в оптическом спектре с $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм, характерную для КР простых эфиров (Me_2O , Pr_2O , $t\text{-BuOMe}$). Эта полоса поглощения исчезает при действии света. Энергии активации перехода КР ДИПЭ и Pr_2O в дистонические изомеры по данным расчета MP2 и DFT [34] равны 0,4–0,5 эВ и представляются достаточно большими для внутримолекулярного Н-переноса при 77 К. Поэтому можно считать КР пропиловых эфиров стабильными при 77 К в матрице CFCl_3 , о чем свидетельствует наличие полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм. Идентификация спектров ЭПР требует дополнительных исследований. Переход в дистонические изомеры в CFCl_3 при 77 К инициируется светом (2,5–3,0 эВ). При прямой ионизации в собственной матрице КР эфира возникают с избытком энергии, достаточным для внутримолекулярного Н-переноса в дистонические КР.

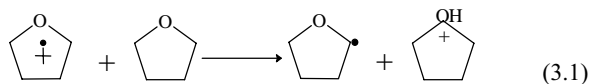
3. Циклические эфиры

3.1. Тетрагидрофуран (ТГФ)

В КР $\text{TGF}^{\cdot+}$ наибольшие положительные заряды сосредоточены на атоме О ($q^{\text{O}} = 0,14$) и на каждом из четырех α -атомов Н ($q^{\text{H}} = 0,15$) [38]. Примечательно, что последним принадлежат также значительные спиновые заселенности ($\rho^{\text{H}} = 0,07$), которые согласуются качественно с экспериментальными расщеплениями $a(4\text{H}) = 65$ Гс для первичных КР $\text{TGF}^{\cdot+}$, стабилизированных в матрице CFCl_3 при 155 К [20, 21, 35]. Вместе с тем максимальной спиновой заселенностью атома кислорода ($\rho^{\text{O}} = 0,78$) обусловлен положительный сдвиг g -фактора ($g = 2,0079$).

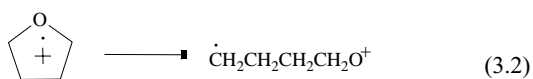
Большие заряды на каждом из четырех α -атомов Н, вдвое превышающие соответствующие спиновые заселенности, заставляют предположить, что КР $\text{TGF}^{\cdot+}$ более склонны отщеплять именно протоны, а не нейтральные водородные атомы. Удлиненные связи $\text{C}_\alpha\text{--H}_\alpha$, а следовательно меньшие их прочности в КР по сравнению с молекулой ТГФ, в совокупности с высокими зарядами и

спиновыми заселенностями α -атомов Н отражают тенденцию к депротонированию из α -положения с переносом протона на нейтральную молекулу ТГФ и образованием радикала ТГФ-2-ил (3.1)



Результаты расчетов в приближении MNDO [38] подтверждаются данными ЭПР во фреоновых матрицах. Для растворов ТГФ в CFCl_3 , CF_3CCl_3 , g -облученных при 77 К, с увеличением концентрации ТГФ (в интервале 1–5 об.%) выходы КР ТГФ $^{+\cdot}$ падают до нуля, что сопровождается антибатным возрастанием выхода нейтральных радикалов ТГФ-2-ил [21], вследствие повышения вероятности реакции (3.1). Радикалам ТГФ-2-ил соответствуют СТ-расщепления $a(1\text{H}_{\beta 1}) = 41,5$ Гс, $a(1\text{H}_{\beta 2}) = a(1\text{H}_{\alpha}) = 18,0$ Гс. Кроме того, КР ТГФ $^{+\cdot}$ в условиях фазового перехода при 110 К в матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ количественно трансформируются в нейтральные радикалы ТГФ-2-ил по ион-молекулярной реакции (3.1) [20, 21]. Появление радикала ТГФ-3-ил с $a(1\text{H}_{\alpha}) = 21,5$ Гс, $a(4\text{H}_{\beta}) = 33,5$ Гс обусловлено переносом атома Н от нейтрального эфира.

Значительное ослабление связей С–О в КР благоприятствует разрыву одной из них. Результаты расчетов подтверждаются нашими данными [21] по γ -облучению жидких растворов ТГФ в присутствии ТНБ и БНБ. В растворах 0,05–0,1 М БНБ в ТГФ после облучения при 293 К образуются аддукты БНБ с радикалами ТГФ-2-ил $-\text{O}^-\text{CH}-\text{CH}_2-$ (мультиплет $3 \times 3 \times 2$ с $a^{\text{N}} = 11,3$, $a(1\text{H}_{\beta}) = 1,2$ и $a(2\text{H}_m) = 2,0$ Гс) и аддукты $\text{ArN}(\text{O}^+)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$ с характерными расщеплениями ($a^{\text{N}} = 13,7$, $a(2\text{H}_{\beta}) = 18,3$, $a(2\text{H}_m) = 0,8$ Гс), что прямо указывает на разрыв кольца в возбужденных КР ТГФ $^{+\cdot}$, образующихся при прямом действии излучения на ТГФ

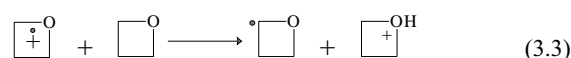


Вместе с тем во фреоновых матрицах (как и в клатратных гидратах) устойчивые КР ТГФ $^{+\cdot}$ возникают при косвенной ионизации в основном состоянии и раскрытие цикла не происходит. КР ТГФ $^{+\cdot}$ с высокими интенсивностями обнаружены в масс-спектрах [21].

Расчет в приближении MNDO-UHF показывает, что в КР окиси этилена умеренное ослабление связей С–Н в сочетании с высокими зарядами на каждом из атомов Н должно способствовать бимолекулярному депротонированию. В наибольшей степени ослаблены связи С–О в КР оксирана, $i(\text{C}-\text{O}) = -13,6$ % (рекордное для всех КР циклических эфиров), по сравнению с нейтральной молекулой, что согласуется с раскрытием цикла данного КР во фреоновых матрицах [20, 36, 37], по-видимому, сопряженное с коренными структурными реорганизациями, ведущими к симметричной «диеноподобной» форме $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+=\text{CH}_2$.

По данным метода MNDO-UHF КР оксетана менее склонен к разрыву цикла по сравнению с КР оксирана: прочности связей С–О в КР оксетана меньше на 6,7%,

чем в нейтральной молекуле, а связи $\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}$ ослаблены на 4,8%. Положительные заряды в этом КР почти одинаковы на атоме О и каждом из четырех α -атомов Н. Спиновая населенность самая высокая на атоме кислорода ($\rho^{\text{O}} = 0,83$) и довольно заметная на всех четырех α -атомах водорода ($\rho^{\text{H}} = 0,062$). Поэтому наиболее вероятно отщепление протона из α -положения с образованием циклического α -эфирного радикала. Спектры ЭПР КР оксетана [20, 36, 37] в матрицах CFCl_3 и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ качественно подтверждают результаты расчетов. Максимальная спиновая заселенность на атоме О приводит к сильной анизотропии g -фактора ($g_{\perp} = 2,0135$, $g_{\parallel} = 2,0046$). Расщепления на α -протонах составляют $a(4\text{H}) = 65,7$ Гс, а на β -протонах в 6 раз меньше, т.е. $a(2\text{H}) = 10,5$ Гс. КР оксетана в матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при нагревании до 100 К трансформируются в радикалы оксетан-2-ил по механизму переноса протона:



Для КР пентаметиленоксида (ПМО) расчет в приближении MNDO-UHF показал наличие больших положительных зарядов $Q^{\text{H}} \approx 0,14$ на четырех α -атомах Н, которым к тому же в полностью оптимизированной структуре принадлежат значительные спиновые заселенности $\rho^{\text{H}} \approx 0,06$ и $\rho^{\text{O}} = 0,10$. Максимальная спиновая заселенность сосредоточена на атоме кислорода ($\rho^{\text{O}} = 0,76$), т.е. ПМО $^{+\cdot}$ – типичный О-центрированный радикал. Заметными зарядами обладают также атомы Н в β -положениях по отношению к атому О, однако спиновые заселенности этих атомов крайне малы. Результаты расчета распределения спиновой плотности согласуются с данными ЭПР [17] для ПМО $^{+\cdot}$ в матрице CFCl_3 : $a(2\text{H}_{\alpha}) = 34,5$ Гс, $a(2\text{H}_{\alpha}) = 14$ Гс, $a(2\text{H}_{\beta}) = 11$ Гс, $a(2\text{H}_{\beta}) = 3$ Гс.

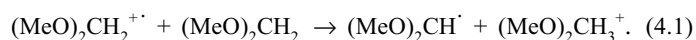
Сильное ослабление связей $\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}$ (на 7,3%) локализация на α -атомах Н повышенных спиновых заселенностей и особенно положительных зарядов делают наиболее вероятным гетеролитический разрыв одной из связей С(6)–Н(8) и С(2)–Н(16) с отщеплением протона и образованием радикала ПМО-2-ил в полной аналогии с КР ТГФ. Заметное ослабление одной из связей С–О в КР ПМО $^{+\cdot}$ способствует ее разрыву (полная аналогия с КР ТГФ $^{+\cdot}$). Таким образом, увеличение числа метиленовых групп (от C_2 до C_5) в циклических эфирах уменьшает вероятность скелетных перегруппировок, но способствует более эффективному депротонированию с разрывом связей $\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}$.

4. Ацетали и диэфиры

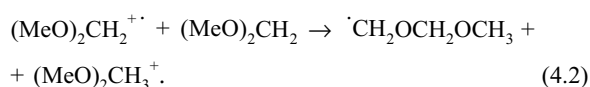
4.1. Метилаль

Расчитанные методом MNDO-UHF спиновые заселенности атомов Н фрагмента $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ [18, 38] выглядят чрезмерно заниженными на фоне экспериментального расщепления $a(2\text{H}) = 136$ Гс. Тем не менее высокие положительные заряды на атомах Н фрагмента $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ и близкие по абсолютной величине их спиновые населенности позволяют ожидать с большей вероятностью отщепления одного из протонов от указанного фрагмента по

схеме ион-молекулярной реакции (4.1). Этому процессу благоприятствует и значительное ослабление связей С–Н (на 8 %) в этом фрагменте. Радикал $(\text{MeO})_2\text{CH}^\cdot$ был зарегистрирован в Хе-матрице при 15 К [25], но отсутствовал в матрице CFCl_3

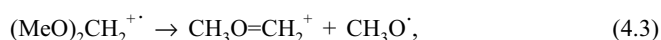


Прочности связей С–Н для метильных групп в КР $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3^{++}$ также существенно ниже (5%), чем в нейтральном эфире. Учитывая высокие положительные заряды на атомах Н одной из групп CH_3 и наличие там же значительных спиновых населенностей ($a(2\text{H}) = 36$ Гс), нельзя также исключить эффективного депротонирования из этой метильной группы по схеме ион-молекулярной реакции (4.2)



Исследуя зависимости выходов нейтральных радикалов и КР метилала от концентрации эфира в CFCl_3 и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ после γ -облучения при 77 К [39], мы показали, что в соответствии с реакцией (4.2) уменьшение выхода КР метилала антибатно увеличению выхода радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$. Вероятность этой реакции зависит от расстояния между реагентами и в случае пластичной матрицы $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ хорошо описывается моделью «реакционного объема» [39]. Во фреоне CFCl_3 не обнаружено измеримого количества радикалов $(\text{MeO})_2\text{CH}^\cdot$, вероятно, по стерическим причинам, хотя при радиоллизе чистого метилала в твердой фазе при 77 К, а также в жидком метилале с помощью спиновых ловушек зарегистрированы оба типа радикалов $(\text{MeO})_2\text{CH}^\cdot$ и $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ с близкими выходами [38, 39]. Вместе с тем в жесткой поликристаллической матрице CFCl_3 имеются стерические препятствия для протекания реакции (1), которые однако, не столь существенны в относительно мягкой матрице чистого метилала, в жидкой фазе или при фазовом переходе (110 К в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$).

Следует отметить значительное ослабление связей $\text{C}(1)\text{--O}(2)$ и $\text{C}(3)\text{--O}(2)$ на 12,5 и 10% соответственно в КР метилала. Этот эффект указывает на склонность КР к фрагментации (4.3) и (4.4) с образованием радикалов $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}^\cdot$. Действительно, при γ -облучении жидкого метилала с помощью спиновой ловушки ТНБ наблюдались [38, 39] со значительными выходами аддукты ТНБ с радикалами $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ ($a^{\text{N}} = 29,6$ Гс, $a(3\text{H}_\beta) = 1,5$ Гс) и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}^\cdot$ ($a^{\text{N}} = 29,0$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 1,7$ Гс). Аддукты радикалов RO^\cdot с ТНБ наблюдаются только после облучения метилала в жидкой фазе, причем облучение при более низкой температуре (213 К) приводит к акцептированию как $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$, так и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}^\cdot$ радикалов, а облучение при 293 К дает лишь аддукты с радикалами $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ вследствие эффективного распада радикалов $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}^\cdot$ при более высокой температуре:



Большая вероятность реакции (4.3) по сравнению с (4.4) обусловлена также тем, что термодинамическая стабильность метоксиметильных катионов $\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_2^+$ гораздо выше, чем метильных катионов CH_3^+ . Осколочные ионы CH_3^+ найдены в масс-спектрах полевой ионизации [40]. Напротив, в масс-спектрах электронного удара при высокой энергии ионизации ионы $\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_2^+$ преобладают, однако их доля падает вдвое при энергии ионизации 12 эВ [33]. Отметим также значительное уменьшение прочности связи $\text{O}(4)\text{--C}(5)$ в КР (на 6,2%), благоприятное для фрагментации с образованием радикала $\cdot\text{CH}_3$. Мы действительно наблюдали этот радикал при γ -облучении жидкого метилала в присутствии спиновых ловушек НД (нитрозодурол) и БНБ [41]



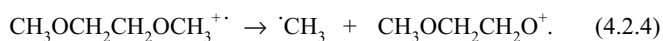
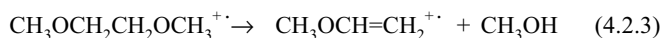
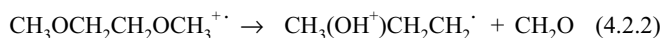
Эти эффекты и отсутствие радикалов RO^\cdot и $\cdot\text{CH}_3$ после облучения во фреоновых матрицах, где происходит лишь косвенная ионизация эфира, заставляют предположить, что реакции фрагментации (4.3)–(4.5) протекают только при достаточной энергии первичных КР при прямой ионизации в чистом метилале в жидкой фазе или при радиоллизе диметилового эфира и метилала в матрицах криптона и аргона, где различие в потенциалах ионизации матрицы и эфира достигало 4–6 эВ и вся избыточная энергия, полученная КР при косвенной ионизации эфира, тратилась на фрагментацию с образованием радикалов $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ и $\cdot\text{CH}_3$, наблюдавшихся в спектрах ЭПР [24, 25].

4.2. Диметоксиэтан

При облучении растворов спиновых ловушек в диметоксиэтаноле (ДМЭ) [4, 39] образуются аддукты с $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (аддукт БНБ с $a^{\text{N}} = 12,5$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 10,3$ Гс, $a(2\text{H}_m) = 0,8$ Гс и аддукт ТНБ с $a^{\text{N}} = 13,3$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 3,45$ Гс) и с радикалами $\text{CH}_3\text{O}^\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (аддукт ТНБ с $a^{\text{N}} = 13,2$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 1,25$ Гс), аддукты с радикалами $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2^+$ (от КР винилметилового эфира – продукта фрагментации КР ДМЭ, т.е. мультиплета $3 \times 3 \times 2$ с $a^{\text{N}} = 14,6$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 9,0$ Гс, $a(1\text{H}) = 2$ Гс). Зафиксирован также аддукт ФБН с радикалами RO^\cdot с $a^{\text{N}} = 14,7$ Гс, $a(1\text{H}_\beta) = 2,5$ Гс. Радикалы RO^\cdot из ДМЭ слишком реакционноспособны (например, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^\cdot$ может фрагментировать).

Облучение в твердой фазе при 77 К 0,2 % растворов ДМЭ в CFCl_3 приводит к сложному спектру, в котором можно выделить основной триплет с расщеплением около 22 Гс. В спектре ЭПР отсутствуют линии с характерным большим расщеплением, присущим КР эфиров. По-видимому, в спектре имеется наложение линий от нескольких радикалов, одним из которых является дистонический КР $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OH}^+)\text{CH}_3$ – продукт внутримолекулярной перегруппировки первичного КР. Облучение растворов 0,2 и 3%-м ДМЭ в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ приводит к триплету при 110 К с $a(2\text{H}) = 17,5$ Гс от радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{R}$. Между тем облучение растворов 0,3–4,0% ДМЭ в CF_3CCl_3 при 77 К и регистрации при 110–120 К дает хорошо разрешенный спектр, интерпретированный [4] наложением квинтета с расщеплением около $a(4\text{H}) \approx 20,5$ Гс от

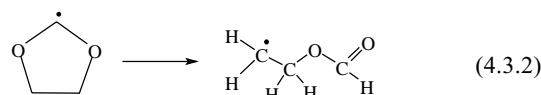
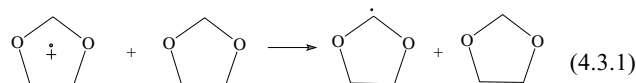
радикалов $\text{CH}_3(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{CH}_2^\cdot$ и мультиплета $3 \times 4 \times 2$ с расщеплениями $a(2\text{H}) = 21,0$ Гс, $a(3\text{H}) = 19$ Гс, $a(1\text{H}) = 5$ Гс от КР метилвинилового эфира и спектра от радикалов $\text{MeO}^\cdot\text{CHCH}_2\text{OMe}$ (триплет дублетов с $a(1\text{H}) = 19,0$ Гс, $a(2\text{H}) = 28$ Гс). Оценка констант СТВ в метоксивинильном КР $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2^{+\cdot}$ с помощью расчетов DFT (PBE) [4] дала разумные величины. КР $\text{CH}_3(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{CH}_2^\cdot$ и $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2^{+\cdot}$ представлены в масс-спектрах ДМЭ [33] с наибольшими интенсивностями и отвечают фрагментациям по каналам (4.2.2), (4.2.3), которые протекают через лимитирующую стадию внутримолекулярного переноса атома Н – реакцию (4.2.1) с образованием дистонического КР и, по-видимому, имеют место и в твердой фазе, так как первичный КР ДМЭ никогда не наблюдался в облученных фреоновых матрицах. При радиоллизе в жидкой фазе спиновые ловушки могут акцентировать этот интермедиат с образованием аддуктов ТНБ и БНБ и прервать дальнейшие фрагментации. Первичная фрагментация (4.2.4) приводит к образованию радикалов $^\cdot\text{CH}_3$, уловленных молекулами БНБ при радиоллизе в жидкой фазе. Фрагментация с образованием радикалов RO^\cdot является общей для КР всех эфиров



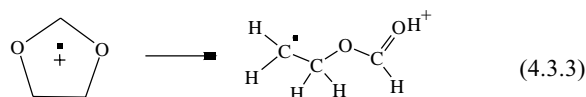
4.3. 1,3-Диоксолан

Расчеты в приближении MNDO-UHF для КР 1,3-диоксолана показали [38], что адиабатическая перестройка его структуры сопряжена с сильным перераспределением электронов и восстановлением искусственно утерянной зарядовой и спиновой эквивалентности двух атомов кислорода. Наибольший положительный заряд $Q^{\text{CH}} \cong 0,7$ локализован на CH_2 -группе фрагмента $-\text{OCH}_2\text{O}-$. Максимальные спиновые заселенности ($\rho^{\text{O}} \cong 0,28$) принадлежат двум атомам кислорода. Этим и объясняется довольно сильный положительный сдвиг g-фактора ($g = 2,0075$). Очень высокие спиновые плотности сосредоточены на двух эквивалентных протонах Н фрагмента $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ($\rho^{\text{H}} = 0,20$), а на остальных четырех протонах они гораздо ниже ($\rho^{\text{H}} = 0,01$). Эти величины хорошо согласуются с экспериментальными константами СТВ этого КР в матрице CFCl_3 : $a(2\text{H}) = 153$ Гс и $a^{\text{H}}(4\text{H}) = 11,2$ Гс. Учитывая, что в КР 1,3-диоксолана резко ослаблены связи С–Н во фрагменте $-\text{OCH}_2\text{O}-$ (на 19,5%), а также относящиеся к указанным атомам Н высокие положительные заряды ($Q^{\text{H}} = 0,23$), можно обоснованно ожидать чрезвычайной легкости отщепления от КР 1,3-диоксолана именно данных протонов с образованием 2-диоксонильных радикалов. Такие радикалы наблюдались нами в γ -облученных при 77 К растворах 1–10% 1,3-диоксолана в матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ (дублет в спектрах ЭПР с $a(1\text{H}) = 22$ Гс). Отметим, что радикалы, обзанные отрыву одного из других четырех протонов, (4-диоксонильные радикалы), возникают в мат-

рице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ не из КР 1,3-диоксолана, а благодаря вторичным процессам, сводящимся к раскрытию цикла 2-диоксонильного радикала с последующей атакой 1,3-диоксолана в момент размягчения матрицы при фазовом переходе (110 К) [39]. 2-Диоксонильный радикал является единственным первичным продуктом ион-молекулярной реакции переноса одного из двух протонов (4.3.1), которым в КР отвечает как наибольший электронный дефицит, так и повышенная спиновая плотность. Депротонирование из остальных четырех положений маловероятно.



Радикал $^\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$, наблюдавшийся в матрице CFCl_3 , трактовался нами [39] как продукт перегруппировки первичного радикала 1,3-диоксолан-2-ил, образовавшегося по ион-молекулярной реакции (4.3.1). Между тем, расчет методом MNDO-UHF указывает на сильное (8,9%) упрочнение связей $\text{O}(1)-\text{C}(2)$ и $\text{O}(3)-\text{C}(2)$ и столь же сильное (8,3%) ослабление связей $\text{O}(1)-\text{C}(5)$ и $\text{O}(3)-\text{C}(4)$. Поэтому можно считать наиболее вероятным разрыв в цикле КР 1,3-диоксолана именно одной из ослабленных связей с образованием раскрытой формы $^\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}^\cdot$, наблюдавшейся в спектрах ЭПР в матрице CFCl_3 :

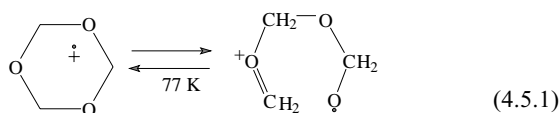


4.4. 1,3-Диоксан

По данным метода MNDO-UHF в КР 1,3-диоксана атомы кислорода неэквивалентны [38]. Атому $\text{O}(1)$ в адиабатическом приближении отвечают $Q^{\text{O}} = -0,01$, $\rho^{\text{O}} = 0,67$, а атому $\text{O}(3)$ $Q = -0,29$, и $\rho^{\text{O}} = 0,03$. Наибольшие положительные заряды сосредоточены на атоме $\text{C}(2)$ ($Q^{\text{C}} = 0,25$) и связанных с ним атомах Н ($Q \approx 0,2$) фрагмента OCH_2O . Повышенными спиновыми заселенностями обладают те же самые атомы Н ($\rho^{\text{H}} > 0,1$), причем их связи С–Н ослаблены сильнее других (более чем на 10%). По аналогии с КР 1,3-диоксолана можно ожидать эффективного депротонирования от фрагмента $-\text{OCH}_2\text{O}-$, в котором атомам Н принадлежат наибольшие положительные спиновые заселенности и заряды и где максимально разрыхлены (удлинены) связи С–Н. Эффективное депротонирование из других положений менее вероятно, однако данные ЭПР по образованию соответствующих радикалов отсутствуют. В то же время оказались ощутимо ослаблены связи С–О (7,6%), что характерно для КР всех ацеталей и указывает на возможность разрыва кольца с образованием радикалов типа $^\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}^\cdot$. Однако свидетельствующие об этом данные ЭПР нам неизвестны.

4.5. 1,3,5-Триоксан

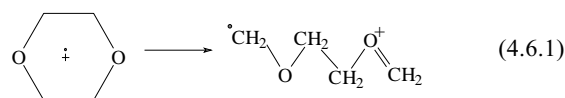
Проведенный нами расчет [38] показал, что в нейтральной молекуле триоксана три атома О эквивалентны и несут достаточно большие отрицательные заряды. При вертикальной ионизации и адиабатической структурной перестройке атомы О становятся неэквивалентными по распределению как зарядов, так и спиновых плотностей: спиновые плотности при этом неэквивалентно распределены: $\rho^O = 0,56$ для О(1), и $\rho^O = 0,05$ для двух остальных атомов О. Высокие положительные заряды ($Q^H \approx 0,2$) сосредоточены на четырех из шести атомов Н (7, 8, 9, 10), причем они же обладают наибольшими спиновыми заселенностями: $\rho^H \approx 0,1$. Проведенный в [18] расчет показал, что только двум протонам КР триоксана отвечают максимальные спиновые заселенности $\rho^H \approx 0,2$. Экспериментальное расщепление $a(2H) = 160$ Гс [17, 39] лучше соотносится с величинами ρ^H , приведенными в работе [18]. С учетом полученных нами зарядовых и спиновых распределений и сильного ослабления связей С–Н тех же четырех атомов Н (10,5%) можно ожидать депротонирования из одного положения: продукт данной реакции мы наблюдали методом ЭПР [39] в матрице $CF_2ClCFCl_2$ при фазовом переходе (110 К). Обращает на себя внимание то, что в КР 1,3,5-триоксана две связи С–О значительно прочнее, чем в исходной молекуле, а две другие связи О–С, напротив, значительно (на 6%) слабее. Такое перераспределение прочностей связей С–О коррелирует с легкостью образования при действии света радикалов RO^\cdot ($a(2H) = 87,5$ Гс и $g_{||} = 2,0286$) из КР триоксана при 77 К. В темноте осуществляется обратный процесс.



4.6. 1,4-Диоксан

КР 1,4-диоксана исследовали в матрице $CFCl_3$ [17, 42]. Наблюдался спектр ЭПР из 9 линий от 2 групп эквивалентных протонов с расщеплениями $a(4H) = 8,8$ Гс, $a(4H) = 10,5$ Гс и $g = 2,0077$, типичным для О-центрированных радикалов. Методом MNDO-UHF рассчитаны [18, 38] КР 1,4-диоксана в форме «кресла» и получены одинаковые спиновые заселенности, а также заряды обоих атомов кислорода: $\rho^O = 0,36$, $Q^O = -0,12$. Спиновые плотности на аксиальных протонах Н (7, 9, 11, 13) вполне ощутимы ($\rho^H = 0,02$); на экваториальных Н (8, 10, 12, 14) они почти на порядок меньше, небольшие положительные заряды также присутствуют на аксиальных ($Q^H = 0,09$) и экваториальных ($Q^H = 0,12$) атомах Н [18]. Нейтральная молекула 1,4-диоксана имеет конформацию «кресла» с небольшим барьером инверсии в форму «ванны» (8,4 кДж/моль). Саймонс [17] считает, что КР 1,4-диоксана существует в конформации «ванны» и неспаренный электрон находится на разрыхляющей МО $\sigma^*(O-O)$, что и объясняет малые СТ-расщепления на протонах. Расчет в

рамках MNDO [18] показывает, что энтальпии образования, длины связей и распределения спиновых плотностей в конфигурациях типа «ванны» и «кресла» почти одинаковы, причем спиновые заселенности на аксиальных (псевдо-аксиальных) и экваториальных атомах Н отличаются в 10–20 раз. Наблюдаемую близость расщеплений от 8 протонов можно, по-видимому, объяснить быстрой инверсией между конформациями «ванны» и «кресла». Полученное распределение спиновых плотностей в сочетании с незначительным ослаблением связей С–Н указывает на отсутствие у КР 1,4-диоксана особой склонности к мономолекулярному депротонированию в момент образования. Об этом же свидетельствуют данные ЭПР по радиолизу 1,4-диоксана в $CFCl_3$ при 77 К [42]. При γ -облучении жидкого 1,4-диоксана в присутствии ТНБ как спиновой ловушки установлено доминирование 2-диоксанильных радикалов: аддукт ТНБ с расщеплениями $a^N = 13,2$ Гс, $a(1H_\beta) = 4,2$ Гс (I) и $a^N = 14,2$ Гс, $a(1H_\beta) = 1,6$ Гс (II) от двух стереоизомеров (вследствие отрыва аксиальных и экваториальных протонов). Образование этих радикалов, по-видимому, происходит по механизму переноса атома Н от нейтральной молекулы к КР, так как депротонирование КР 1,4-диоксана маловероятно. В спектрах ЭПР γ -облученных при 293 К растворах БНБ в 1,4-диоксане присутствуют аддукты БНБ с 2-диоксанильными радикалами $-O^\cdot CHCH_2-O-$ (мультиплет $3 \times 3 \times 2$ с расщеплениями $a^N = 11,0$ Гс, $a(1H_\beta) = 0,65$ Гс, $a(2H_m) = 0,8$ Гс) и в большем количестве – аддукты БНБ с радикалами $^\cdot CH_2O-$ (мультиплет $3 \times 3 \times 3$ с $a^N = 12,6$ Гс, $a(2H_\beta) = 9,5$ Гс, $a(2H_m) = 0,8$ Гс), которые образовались в результате разрыва кольца в первичных КР 1,4-диоксана [38]. С помощью спиновой ловушки НД также обнаруживаются аддукты радикалов $^\cdot CH_2OCH_2CH_2O^+=CH_2$ ($a^N = 12,4$ Гс и $a(2H_\beta) = 4,9$ Гс), возникающих за счет раскрытия цикла в этих КР.



Оцененные нами в приближении MNDO-UHF индексы изменения прочности химических связей при ионизации 1,4-диоксана коррелируют с экспериментальными данными по ЭПР. Действительно, связи C(1)–C(5) и C(3)–C(4) в КР 1,4-диоксана достаточно сильно (на 16%) ослаблены, а связи С–О, напротив, заметно упрочнены, что указывает на склонность КР 1,4-диоксана к раскрытию своего цикла в соответствии со схемой реакции (4.6.1).

5. Алифатические амиды

Методом MNDO-UHF [43] рассчитаны электронные, спиновые и энергетические характеристики КРов диметилформамида (ДМФА), диметилацетамида (ДМАА) и тетраметилмочевины (ТММ), а также их изомеров – дистонических КР и проанализированы возможные пути их превращений. Подсчитанные величины сравнивались с данными ЭПР [44]. Положительный заряд КР амидов сконцентрирован на атомах С фрагмента $C(O)-N$ ($Q^C =$

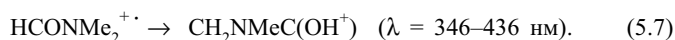
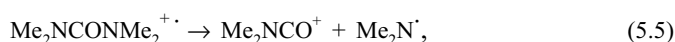
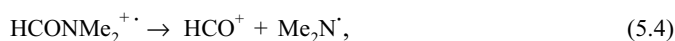
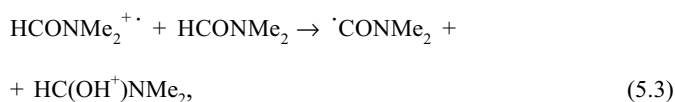
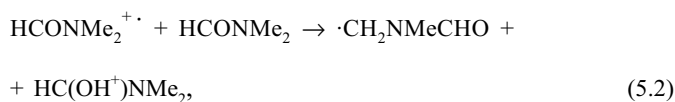
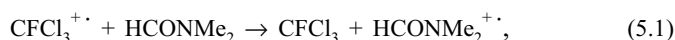
0,33–0,4) и на двух метильных группах ($Q^H = 0,1$). Наибольшая спиновая населенность в КР локализована на атомах азота ($\rho^N = 0,95$) и в меньшей степени на метильных группах $\rho^H = 0,05$ и атоме О (ДМФА и ДМАА). В КР ТММ положительный заряд и спиновая населенность локализованы только на одной фрагментной группе Me_2N – в согласии с данными ЭПР для этого КР во фреоновых матрицах. Расчеты показали очень сильное ослабление энергии связей $C_2(O)–N$ (на 30–33%), а также связей $N–C_{4,5}$ (на 10 %) и значительное ослабление связей $C–H$ в метильных группах в КР по сравнению с нейтральными амидами. Поэтому связи $C–N$ с наибольшей вероятностью склонны к разрывам, приводящим к α - и β -расщеплениям, хорошо известным из масс-спектров (5.4), (5.5). В масс-спектрах ДМФА и ТММ наблюдаются [45, 46] с большими интенсивностями фрагментные ионы HCO^+ и Me_2NCO^+ , образующиеся в паре с радикалами $Me_2N\cdot$. Высокая вероятность фрагментации КР амидов (α -расщепление) согласуется с большими выходами радикалов $Me_2N\cdot$, уловленных в жидкой фазе с помощью *t*-BuNO (триплет триплетов в спектрах ЭПР с расщеплениями $a^N = 18,3$ Гс, $a^N = 1,3$ Гс). Значительная часть КР амидов образуется при радиолизе жидких амидов в их возбужденных состояниях и могут претерпевать фрагментацию с образованием радикалов $Me_2N\cdot$. Высокие положительные заряды и значительные спиновые заселенности метильных протонов в сочетании с заметным ослаблением связей $C–H$ способствуют селективному депротонированию из метильных групп с образованием радикалов амидного типа. Характер антибатной зависимости выходов КР и нейтральных амидных радикалов от концентрации амидов в растворе $CFCl_3$ в момент радиолиза при 77 К подтверждает возможность депротонирования в КР. Вероятность реакций типа (5.2) зависит от расстояния между реагентами и хорошо описывается известной моделью «реакционного объема» (реакции «нерелаксированных» КР в процессе радиолиза):

$$G(ДМФА^+) / G(ДМФА)_{max} = \exp(-4/3 \cdot \pi R^3) [ДМФА].$$

Термические ион-молекулярные реакции типа (5.2) с участием «релаксированных» КР зарегистрированы [44] в случае растворов амидов в стеклообразной матрице $CF_2ClCFCl_2$ при фазовом переходе (110–120 К) или при размягчении матрицы поликристаллического $CFCl_3$ вблизи плавления (160 К).

Согласно нашим расчетам, дистонические КР амидов значительно стабильнее своих классических аналогов (различие в энергиях составляет 0,9 и 1,4 эВ для ДМФА⁺ и ТММ⁺ соответственно) и поэтому внутримолекулярная перегруппировка в дистонический КР с переносом водорода к атому О термодинамически выгодна (5.6), (5.7). Следует отметить, что перенос водорода к атому азота эндотермичен. Изучение фотопревращения КР амидов при действии света в их полосе поглощения ($Me_2NCONMe_2^+$ $\lambda_{max} = 515$ нм, $\epsilon_{max} = 2 \cdot 3 \cdot 10^3$ М⁻¹·см⁻¹, $HCONMe_2^+$ $\lambda_{max} = 415$ нм, $\epsilon_{max} = 2 \cdot 6 \cdot 10^3$ М⁻¹·см⁻¹, $f = 0,06$) показало влияние структуры фреоновой матрицы (поликристалл, стекло) на стабилизацию парамагнитных продуктов фотоконверсии КР [47, 48]. Хотя главные продукты фотокон-

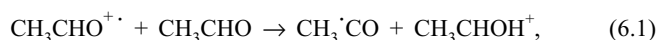
версии КР амидов – дистонические КР или радикалы амидного типа не могут быть различимы по спектрам ЭПР, косвенные данные, в частности кинетические измерения свидетельствуют о протекании внутримолекулярной перегруппировки в дистонический КР под действием света с высокими квантовыми выходами $\Phi = 0,2–0,3$ при 77 К в матрице $CFCl_3$ [47]. Квантовые выходы фактически не зависят от энергии фотонов.



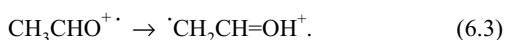
6. Альдегиды

Методом MNDO-UHF выполнены расчеты электронной и геометрической структуры КР этанала, пропанала, бутанала и пентанала, а также их изомеров – дистонических КР [49]. Показано наличие максимальных положительных зарядов и спиновых заселенностей на атоме О и смежном атоме С, а также на альдегидных атомах Н. Связь $C–H$, отвечающая альдегидному протону, а также примыкающие к ней связи $C–O$ и $C–C$ в значительной степени оказываются ослабленными в КР по сравнению с нейтральными молекулами. Поэтому указанные связи наиболее склонны к разрывам, реализуемым в виде гетеролитического разрыва (депротонирования) с образованием ацильных радикалов $R\cdot CO$ и протонированного альдегида (6.1), а также продуктов α - и β -расщепления, известных из масс-спектров альдегидов [22, 50].

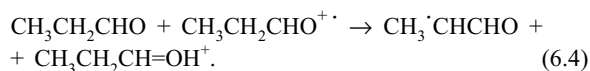
Результаты расчетов подтверждаются данными ЭПР облученных при 77 К матриц фреонов и жидких альдегидов в присутствии спиновых ловушек БНБ и ТНБ. Наблюдаются ацильные радикалы (триплет с расщеплением $a^N = 7,4$ Гс для аддукта ТНБ с радикалами $R\cdot CO$), свидетельствующие о депротонировании КР (реакция 6.1) и отражающие перенос атома Н, радикал $CH_3\cdot CHON$ в этанале (6.2), а также радикалы $CH_3\cdot CHCH=OH^+$, $\cdot CH_2CH_2CH=OH^+$ в пропанале и $\cdot CH_2CH_2CH_2CH=OH^+$ в бутанале, как продукты перегруппировки нормальных КР в их дистонические изомеры (6.3)–(6.6). Значительная активация связи $C–H$ при карбонильной группе КР этанала приводит к двум параллельным процессам: депротонированию (6.1) и переносу атома Н от КР этанала (6.2)



Ацильные радикалы наблюдаются как во фреоновых матрицах после облучения при 77 К, так и в виде специфических аддуктов ТНБ и БНБ после облучения любого из жидких альдегидов. Выходы радикалов $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ и $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ увеличиваются с ростом концентрации этанола в CFCl_3 с антибатным падением выходов КР, что явно указывает на бимолекулярный характер реакций (6.1), (6.2). В матрице стеклообразного $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ после X-облучения в спектрах ЭПР виден триплет триплетов ($a(2\text{H}) = 19$ Гс, $a(2\text{H}) = 2$ Гс, дополнительные расщепления видны при 120 К) от дистонических КР $\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$, выходы которых, напротив, не зависят от концентрации альдегида в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, что свидетельствует в пользу мономолекулярной перегруппировки (6.3)



КР пропаналя депротонируются с образованием ацильных радикалов, параллельно протекает перенос атома Н от нейтральной молекулы альдегида (6.4) с образованием радикалов $\text{CH}_3\cdot\text{CHCHO}$, выход которых растет с концентрацией пропаналя во фреоне



Дистонические КР значительно стабильнее своих классических изомеров, т.е. различие в энергии $\Delta E = -1,2$ эВ для $\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$ по сравнению с CH_3CHO^+ , $\Delta E = -1,5$ эВ для $\text{CH}_3\cdot\text{CHCH}=\text{OH}^+$, $-1,0$ эВ для $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$ по сравнению с $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}^+$, $\Delta E = -1,5$ эВ для $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHCH}=\text{OH}^+$, $-1,2$ эВ для $\text{CH}_3\cdot\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$, $-0,9$ эВ для $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$ по сравнению с $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}^+$. Например, КР пропаналя, генерированные радиолизом в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ при 77 К, претерпевают мономолекулярную перегруппировку (6.5) в дистонический изомер $\text{CH}_3\cdot\text{CHCH}=\text{OH}^+$ при нагревании до 110–115 К в области фазового перехода, а также при действии света 436 нм при 77 К. Перегруппировка (6.5) в наиболее стабильный дистонический изомер протекает с участием «релаксированных» КР. В то же время при облучении жидкого пропаналя в присутствии БНБ первичные КР альдегида получают в собственной матрице значительный избыток энергии при ионизации альдегида, что позволяет преодолеть активационный барьер перегруппировки (6.6) в дистонические КР $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$, которые захватываются молекулами БНБ с образованием аддуктов, т.е. нитроксидов типа $\text{ArN}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$ (мультиплет $3 \times 3 \times 3$ в спектрах ЭПР с расщеплениями $a^{\text{N}} = 13,5$ Гс, $a(2\text{H}_\beta) = 18,15$ Гс, $a(2\text{H}_m) = 0,8$ Гс).



При радиолизе жидких бутаноля и пентаноля в тех же условиях регистрируются преимущественно аддукты БНБ с терминальными дистоническими КР, а в облученных при 77 К растворах этих альдегидов во фреоновых матрицах КР альдегидов не стабилизируются, вследствие быстрой перегруппировки типа (6.7). Такая перегруппировка

для КР альдегидов, начиная с бутаноля, согласно неэмпирическим расчетам, протекает либо безбарьерно, либо с малой энергией активации, так как в этом случае может образоваться выгодное шестичленное переходное состояние. Энергия активации, согласно расчетам DFT в приближении РВЕ, для КР бутаноля составляет около 0,17 эВ [34]



7. Спирты

Одними из наиболее удобных объектов для изучения ион-молекулярных реакций переноса протона являются алифатические спирты, о чем свидетельствуют результаты масс-спектрометрических исследований в газовой фазе [51, 52]. Использование фреоновых матриц не позволяет получить сведения о первичных КР спиртов вследствие их ассоциации. Однако большую информацию дает метод спиновых ловушек, с помощью которого удалось разделить два маршрута превращений КР с образованием радикалов RO^+ и α -гидроксиалкильных R^+CHOH [53–55]. Результаты расчетов [56] показывают, что максимальный положительный заряд на ОН-протоне, большие заряды и спиновые плотности α -атомов Н и сильно ослабленные связи О–Н и C_α –Н определяют высокую эффективность отщепления протона из этих мест с образованием радикалов RO^+ и R^+CHOH . Метод MNDO-UHF дает сильно заниженные спиновые плотности для гидроксильных протонов, что противоречит экспериментальным данным по КР метанола в матрице Ne при 4 К [57], где $a_{\text{изо}}(\text{OH}) = 22,4$ Гс, $a_{\text{изо}}(\text{Me}) = 81,6$ Гс. Расчет DFT в приближении РВЕ [34] дает близкие к эксперименту значения расщеплений на ОН (15,3 Гс) и Me-протонах $a_{\text{изо}}(\text{Me}) = 84,5$ Гс. Для КР этанола расчет DFT также дает большую величину положительного заряда и заметную спиновую плотность на ОН-протоне, а также значительную величину спиновой плотности на α -водородах ($a(2\text{H}) = 79,2$ Гс) и даже на протонах метильной группы $a(3\text{H}) = 12$ Гс. Результаты расчетов свидетельствуют о высокой эффективности депротонирования из ОН-группы и из α -положений, т.е. из мест с высокой спиновой плотностью и высоким положительным зарядом. Особенно высокая спиновая плотность имеет место в α -положениях. Ион-молекулярная реакция с образованием RO^+ -радикалов протекает с переносом протона, а не атома Н, о чем свидетельствуют:

а) линейная зависимость выходов радикалов $\text{G}(\text{CH}_3\text{O}^+)$ от электронной доли метанола в водно-метанольных растворах [56, 58, 59];

б) ингибирующее действие акцепторов зарядов на выходы этих радикалов в жидкой и твердой фазах;

в) высокая кислотность КР метанола (pK_a составляет -14 и -20 в ацетонитриле и в ДМСО соответственно [56]).

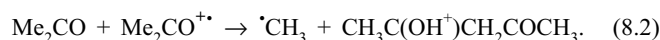


Расчеты показывают значительную стабильность дистонических КР метанола и этанола по сравнению с классическими изомерами. Так, дистонический КР $\cdot\text{CH}_2\text{OH}_2^+$

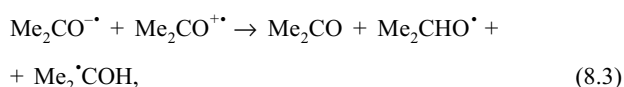
стабильнее классического на 0,5 эВ [60, 61], а $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ или $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ – на 1,0 эВ [56]. Перегруппировка в дистонический КР из классического изомера требует преодоления значительного барьера (1,0–1,4 эВ). С одной стороны, расчеты DFT для изомеризации КР CH_3OH^+ в $^+\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ показывают снижение этого барьера вдвое (по сравнению со свободным КР) при возникновении комплекса КР с внешним окружением (Xe , N_2) [62] и таким комплексом можно считать ассоциат КР с нейтральными молекулами спирта. С другой стороны, исследования по использованию спиновых ловушек при радиолизе в жидкой фазе показывают, что КР при прямой ионизации образуются как в основном, так и в возбужденном состоянии. В основном состоянии КР реализуют обе возможности депротонирования из ОН группы и из α -положения. В возбужденном состоянии избыточная энергия расходуется как на ее деградацию, так и на перегруппировку КР нормального строения в их дистонические изомеры, а также на фрагментацию. Фрагментация молекулярных катионов с образованием термодинамически стабильных ионов метиленоксония $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ (β -распад) коррелирует со значительным ослаблением соответствующих С–С-связей в КР этанола и других спиртов. Элиминирование воды из КР этанола можно объяснить сильным ослаблением связей С–О в дистоническом КР $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$.

8. Кетоны

Основная информация о радикалах при радиолизе алифатических кетонов была получена с помощью спиновых ловушек [5]. Количественно были измерены радиационно-химические выходы радикалов при радиолизе ацетона, метилэтилкетона (МЭК) и ряда других метилалкилкетонов [63–67]. Выходы радикалов (на 100 эВ) хорошо согласуются с выходами соответствующих стабильных (конечных) продуктов радиолиза. Акцепторы зарядов ингибируют образование алкильных радикалов и радикалов $\text{R}^+\text{C}(\text{COMe})$, а тушители триплетов и синглетов (нафталин и антрацен) не оказывают влияния на выходы метильных, ацетонильных радикалов и на $\text{G}(\text{CH}_4)$. Поэтому можно считать, что при радиолизе в жидкой фазе эти радикалы образуются по ион-молекулярным реакциям с участием первичных КР кетонов



Электроны захватываются кетонами с образованием анион-радикалов кетонов, легко протонирующихся положительными ионами (продуктами радиолиза) с образованием гидроксильных радикалов типа $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{R}$ [64]. Анион-радикалы ацетона и МЭК участвуют в конкурентных реакциях нейтрализации зарядов с протонированными ионами кетонов, при этом образуются радикалы $\text{Me}_2\text{C}^-\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}^-\text{O}$, RO^- и CH_4 . [64]

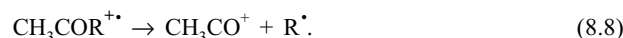
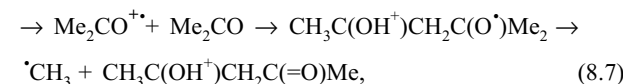
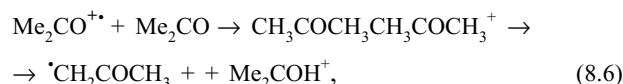


Нитроны (МН и ДМПО) в отличие от нитрозосоединений не окисляют даже кетильные анион-радикалы. С их помощью были определены выходы всех восстановительных частиц радиолиза кетонов. Радикалы типа $\text{Me}_2\text{C}^-\text{OH}$, уловленные нитроном МН, образуются как при реакциях анион-радикалов, так и при реакциях триплетов ацетона и МЭК. Используя тушитель триплетов (нафталин), мы определили выходы свободных ионов и триплетов в ацетоне и МЭК.

Димерные и мономерные КР ацетона и МЭК были идентифицированы нами в матрице CFCl_3 при 77 К [67]. В матрице стеклющейся смеси фреонов 11 и 114Б2 измерены полосы поглощения и определены спектральные и кинетические характеристики мономерных и димерных КР ацетона [7]: мономерные КР ацетона имеют $\lambda_{\text{max}} = 435$ нм ($\epsilon = 3,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 77 К) и гибнут при действии света в полосе поглощения КР без образования других радикалов в реакции перезарядки с матрицей. По данным импульсного радиолиза в жидкой фазе димерным КР ацетона отвечает полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 740$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 808$ нм для димерных КР МЭК. Димерные КР ацетона в смеси фреонов [7] имеют полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 715$ нм ($\epsilon = 9,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 77 К) и при действии света трансформируются количественно в ацетонильные радикалы. Димерные КР в МЭК при действии света количественно превращаются в $\text{CH}_3\text{C}^-\text{HCOMe}$ [67]



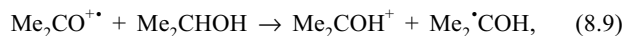
Преимущественное образование димерных КР ацетона и МЭК при высоких концентрациях кетона можно рассматривать как первую стадию ион-молекулярной реакции, не завершившейся при 77 К из-за отсутствия благоприятной ориентации, но протекающей до конца при действии света или при нагревании. Димерный КР кетона можно рассматривать как промежуточный комплекс – продукт конденсации, наблюдавшийся в масс-спектрах. Перенос протона внутри комплекса с образованием радикалов $^+\text{CH}_2\text{COCH}_3$ затруднен при 77 К. Термодинамически выгоден внутримолекулярный Н-перенос с образованием дистонического КР, который, являясь радикалом RO^+ с третичным атомом С, распадается с выбросом $^+\text{CH}_3$. Радиолиз растворов ФБН в ацетоне [65] при низких температурах (210 К) приводит к улавливанию молекулами ФБН радикалов RO^+ , между тем как повышение температуры радиолиза до 273–293 К вызывает распад радикалов RO^+ (дистонических КР), и в спектрах ЭПР регистрируются лишь аддукты с $^+\text{CH}_3$



Анализ показывает, что алкильные радикалы при радиолизе кетонов возникают двумя путями: при α -расщеплении (8.8) молекулярных КР, известных из масс-спектров кетонов, а также при распаде дистонического КР (8.7). В

обоих случаях требуется избыток энергии, который реализуется лишь при радиолизе в матрице кетонов. При косвенной ионизации во фреоновой матрице КР образуются в основном состоянии, и фрагментации не происходит. С повышением температуры и концентрации кетона вместо молекулярных КР появляются радикалы $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHR}$ – продукты реакций типа (8.6).

КР ацетона участвуют в реакциях переноса атома Н от спирта к КР в смесях спирта с ацетоном [66], а в смесях ацетона с водой [68] протекают реакции депротонирования КР ацетона (8.10) и воды (8.11) с образованием радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и $\cdot\text{OH}$ соответственно

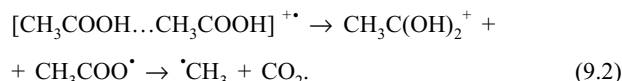


9. Карбоновые кислоты

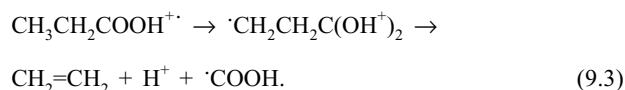
Облучение в жидкой фазе уксусной, пропионовой и масляной кислот [69, 70] в присутствии спиновых ловушек ТНБ, БНБ и МН позволило идентифицировать радикалы и количественно определить их выходы, хорошо согласующиеся с выходами конечных продуктов радиолиза. В жидкой фазе образуются преимущественно алкильные ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$) и ацильные ($\text{CH}_3\cdot\text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}$) радикалы, а доля радикалов $\text{R}\cdot\text{CHCOOH}$ не превышает 10 % от выхода алкильных радикалов. Выходы алкильных и ацильных радикалов, измеренные по аддуктам МН, оказались равными. При эффективном захвате электронов кислотами образуются анион-радикалы, которые распадаются с образованием ацильных радикалов, уловленных спиновыми ловушками:



Кислоты существуют всегда в виде димеров. Первичная ионизация кислот с образованием димерного КР с последующим переносом протона внутри димерного КР приводит к образованию ацилокси-радикалов. Эти радикалы не стабилизируются даже при криогенных температурах и быстро декарбоксилируются с образованием алкильных радикалов, так что на выход CO_2 не влияют никакие акцепторы, хотя последние ингибируют образование $\cdot\text{CH}_3$



В разбавленных растворах уксусной кислоты в CFCl_3 после облучения наблюдали спектр ЭПР димерного КР с небольшим (5 Гс) квартетным расщеплением (оно отсутствует при дейтерозамещении) и анизотропией g-фактора $g_1 = 2,0019$, $g_2 = 2,0060$, $g_3 = 2,0210$, характерной для О-центрированных радикалов. Этот димерный КР имеет полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 420$ нм ($\epsilon = 3,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), которая исчезает с квантовым выходом $\phi = 0,4$ при 435 нм и $\phi = 0,5$ при 578 нм с количественным превращением в $\cdot\text{CH}_3$ [71, 72]. Поскольку димерные КР пропионовой и масляной кислот не стабилизируются при 77 К в CFCl_3 , наблюдаются продукты их распада: алкильные радикалы, а также дистонические КР типа $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH}^+)_2$, термодинамически более стабильные, чем первичные КР. Фрагментация молекулярных КР через стадию перегруппировки в дистонические КР может объяснить образование олефинов. Для КР *n*-масляной кислоты фрагментация такого типа (9.3) протекает в газовой фазе за пикосекундные времена [73]



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Symons M.C.R. // Chem. Phys. Rev. 1984. 13. P. 393.
2. Lund A., Shiotany M. Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phases. Dordrecht, 1991.
3. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // ДАН СССР. 1990. 310. С. 897.
4. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Тюрин Д.А., Баранова И.А. // Хим. высок. энерг. 1999. 33. С. 433.
5. Белевский В.Н. // Хим. высок. энерг. 1981. 15. С. 3.
6. Сосонкин И.М., Белевский В.Н. и др. // ЖОрХ. 1982. 18. С. 1504.
7. Mel'nikov M.Ya., Seropagina E.N., Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Baskakov D.V. // Mendeleev Commun. 1996. P. 183
8. Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // ДАН СССР. 1990. 310. С. 1138.
9. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // Хим. высок. энерг. 1988. 22. С. 118.
10. Fangstrom T., Lunell S., Engels B., Ericsson L.A., Shiotani M., Komaguchi K. // J. Chem. Phys. 1997. 107. P. 297.
11. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Тюрин Д.А., Чувьлкин Н.Д. // Хим. высок. энерг. 1999. 33. С. 104.
12. Щапин И.Ю., Фельдман В.И., Белевский В.Н., Донская Н.А., Чувьлкин Н.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 212.
13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865.
14. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. 281. P. 151.
15. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1999. 110. P. 5029.
16. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. 110. P. 6158.
17. Symons M.C.R., Wren B.W. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1984. P. 511.
18. Glidewell Ch. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1983. № 8. P. 1285.
19. Баранова И.А., Белевский В.Н., Фельдман В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. 26. С. 137.
20. Williams F., Qin X-Z. // Radiat. Phys. Chem. 1988. 32. P. 299.
21. Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. 31. С. 473.

22. Вульфсон И.С., Заикин В.Г., Михаев А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М., 1986.
23. Александрин М.М., Коростышевский И.З., Диброва П.С. и др. // Теорет. эксперим. хим. 1972. **8**. С. 770; 1971. **7**. С. 550.
24. Feldman V.I. // Radiat. Phys. Chem. 1999. **55**. P. 565.
25. Fedman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Yu. // J. Phys. Chem. A. 2000. **104**. P. 3792.
26. Тюрин Д.А., Белевский В.Н. // Хим. высок. энерг. 2001. **35** (в печати).
27. Melnikov M.Ya., Baskakov D.V., Baranova I.A., Belevskii V.N. // Mendeleev Commun. 1998. № 1. P. 2.
28. Bowen R.D., Maccoll A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1990. P. 147.
29. Becker D., Swarts S., Sevilla M.D. // J. Phys. Chem. 1985. **89**. P. 2638.
30. Levin R.D., Lias S.G. Ionization potential and Appearance Potential Measurements, 1971–1981. Nat. Stand. Ref. Data Ser., National Bureau of Standards, Washington, DC 202234.
31. Bowen R.D., Maccoll A. // Organic Mass Spectrom. 1984. **19**. P. 379.
32. Balder J.J., Holland D.M.P. // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes. 1984. **58**. P. 1
33. Morton T.H., Beauchamp J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. **97**. P. 2355
34. Тюрин Д.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.
35. Kubodera H., Shida T., Shimokoshi R. // J. Phys. Chem. 1981. **85**. P. 2583.
36. Snow L.D., Wang J.T., Williams F. // Chem. Phys. Lett. 1983. **100**. P. 193
37. Rideout J., Symons M.C.R., Wren D.W. // J. Chem. Soc. Faraday I. 1986. **82**. P. 167
38. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Чувылкин Н.Д. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 202.
39. Баранова И.А., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // Хим. высок. энерг. 1991. **25**. С. 536.
40. Лобанов В.В., Топчий В.А., Александрин М.М. // Теор. эксперим. хим. 1977. **14**. С. 122.
41. Белевский В.Н., Ярков С.П., Колодяжный В.А. // Хим. высок. энерг. 1980. **14**. С. 410.
42. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Ракитин Ю.Н., Фельдман В.И. // ДАН СССР. 1985. **282**. С. 1161
43. Белевский В.Н., Тюрин Д.А., Чувылкин Н.Д. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 342.
44. Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Хим. высок. энерг. 1989. **23**. С. 133
45. Александрин М.М. // Теор. эксперим. хим. 1986. **22**. С. 733; 1980. **16**. С. 116.
46. Baldwin M.A., Kirkien-Kohasiewer A.M. et al. // J. Chem. Soc. 1968. В. № 1. P. 34.
47. Мельников М.Я., Серопегина Е.Н., Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Хим. высок. энерг. 1997. **31**. С. 281.
48. Мельников М.Я., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 7. С. 1302.
49. Белевский В.Н., Тюрин Д.А., Чувылкин Н.Д. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 424
50. Maccoll A., Mruzek M.N. // Org. Mass. Spectrom. 1986. **21**. P. 251.
51. Ryan K.R., Sieck L.W., Futrell J.H. // J. Chem. Phys. 1964. **41**. P. 111.
52. Gupta S.K., Jones E.G., Harrison A.G. // Can. J. Chem. 1967. **45**. P. 3107.
53. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1975. **16**. С. 295.
54. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. // ДАН СССР. 1976. **226**. С. 114.
55. Фельдман В.И., Белевский В.Н., Милинчук А.В., Бугаенко Л.Т. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. **25**. С. 258.
56. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Чувылкин Н.Д. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 116.
57. Knight L.B., Kerr K. et al. // J. Chem. Phys. 1992. **97**. P. 5363.
58. Белопушкин С.И., Белевский В.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. С. 393.
59. Фельдман В.И., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т., Кабакчи С.А. // ДАН СССР 1982. **266**. С. 662.
60. Bouma W.J., Macloot J.K., Nobes R.H., Radom L. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. **46**. P. 235.
61. Bouma W.J., Nobes R.H., Radom L. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 379.
62. Fridgen T.D., Parnis J.M. // Int. J. Mass Spectrom. 1999. **190/191**. P. 181.
63. Ярков С.П., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. // Хим. высок. энерг. 1979. **13**. С. 115, 435; 1980. **14**. С. 121.
64. Ярков С.П., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. // ДАН СССР. 1980. **250**. С. 405; **255**. С. 927.
65. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Ярков С.П. // ДАН СССР. 1990. **311**. С. 1142.
66. Belevskii V.N., Feldman V.I., Bugaenko L.T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1982. **51**. P. 121.
67. Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Feldman V.I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1986. **107**. P. 81.
68. Белевский В.Н., Фельдман В.И., Бугаенко Л.Т. // Хим. высок. энерг. 1983. **17**. С. 410.
69. Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Хим. высок. энерг. 1991. **25**. С. 414.
70. Фельдман В.И., Белевский В.Н., Ярков С.П. // ДАН СССР. 1983. **271**. № 4. С. 907.
71. Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Feldman V.I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1985. **96**. P. 203.
72. Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Melnikov M.Ya. 14th Int. Conference on Radical Ions July 1996. Uppsala, Sweden.
73. Adoc D.J., Hudson C.E. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1985. № 11. P. 1703.