

УДК 541.14

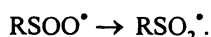
## ХИМИЯ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ (РАДИКАЛЫ, ИОН-РАДИКАЛЫ, ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ). МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ

М.Я. Мельников, В.И. Пергушов, Ю.А. Вайнштейн\*

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, e-mail: melnikov@excite.chem.msu.su)

Рассмотрены результаты исследования реакционной способности различных электронно-возбужденных интермедиатов (радикалы, ион-радикалы, возбужденные состояния координационных соединений). Установлены основные типы фотохимических реакций радикалов и ион-радикалов разных классов, определены кинетические закономерности превращения и количественные характеристики реакционной способности их возбужденных состояний, найдены пути управления эффективностью и направлением процессов при изменении молекулярной организации интермедиатов и среды, использовании различных матричных эффектов. Выявлены закономерности фоторадикального старения полимерных материалов. Экспериментально исследован новый тип цепных неразветвленных химических реакций в твердой фазе – фоторадикальных цепных реакций. Проведен анализ временного и пространственного развития этих реакций в твердых телах, позволяющий прогнозировать изменение свойств материалов, в том числе и при фоторадикальном старении полимеров. Развита новая методика исследования механизмов радикальных старений полимеров – матричная изоляция на активированных твердых поверхностях, с помощью которой получена уникальная информация о новых, ранее неизвестных реакциях радикалов, инверсии селективности в этих процессах. Предложен, теоретически обоснован и с использованием уникальных времяразрешенных методов экспериментально исследован новый путь осуществления структурной реорганизации в возбужденных состояниях координационных соединений – образование трехэлектронной связи сера–сера.

Радикалы и ион-радикалы – важнейшие интермедиаты. Обладая спектрами поглощения, смещенными в длинноволновую область (величина сдвига может достигать нескольких сотен нанометров) по сравнению с исходными соединениями (рис. 1), они способны вступать в фотохимические реакции и влиять на направление и эффективность химических процессов. В качестве одного из ярких примеров такого рода превращений можно привести фотохимическую реакцию тиилпероксидного радикала, в результате которой образуется соответствующий сульфонильный радикал



Эта реакция происходит при действии света в широком спектральном диапазоне, вплоть до ближней ИК-области (продуктом термических превращений тиилпероксидных радикалов являются радикалы  $RSO\dot{O}$  [1]).

Основная задача проведенных нами исследований состояла в том, чтобы установить механизмы превращений таких интермедиатов, как радикалы и ион-радикалы (прежде всего в твердой фазе) в условиях матричной стабилизации, определить, какие факторы оказывают влияние на направление и эффективность этих реакций, выяснить, в чем заключается причина неожиданно большого вклада фоторадикальных реак-

\*Мельников Михаил Яковлевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической кинетики. Автор более 200 научных работ, в том числе четырех монографий. Лауреат премии им. М.В. Ломоносова второй степени.

Пергушов Владимир Иванович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Автор около 100 научных работ. Лауреат премии им. М.В. Ломоносова второй степени.

Вайнштейн Юлия Анатольевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Автор более 30 научных работ. Лауреат премии им. М.В. Ломоносова второй степени.

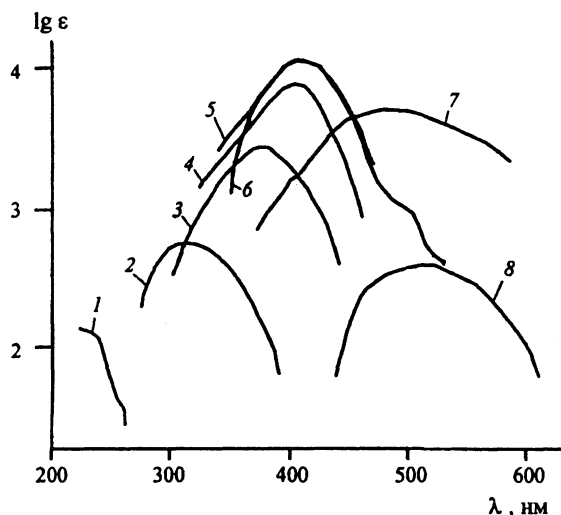


Рис. 1. Спектры поглощения радикалов и ион-радикалов, образующихся в тиолах и их растворах: 1 – RSH, 2 – RS•, 3 – RS₂•, 4 – RS•(H)R, 5 – RSS•(H)R•, 6 – RSSR•, 7 – (R₂S)₂•+, 8 – RSOO•

ций в процессы, протекающие в твердых телах под действием света. Кроме того, была сделана попытка найти способы управления реакционной способнос-

тью некоторых координационных соединений путем направленного изменения молекулярной организации их возбужденных состояний.

**Механизмы реакций электронно-возбужденных радикалов в условиях классической матричной стабилизации [1–71]**

В работе [72] впервые была отмечена возможная связь между природой, типом возбуждения и направлением реакций радикалов (табл. 1). Предложенную в [72] корреляцию тип электронного перехода – тип химической реакции исходно можно рассматривать как приближенную, не всегда дающую однозначный ответ. Такого рода корреляции должны проявляться в условиях, исключающих или по крайней мере сводящих к минимуму взаимодействие радикалов в основном и электронно-возбужденном состояниях с молекулами среды, т.е. в газовой фазе или инертных матрицах. Весь экспериментальный материал, рассмотренный в [72], был получен в конденсированной фазе, где влияние молекулярного окружения на выбор того или иного направления процесса может быть особенно велико. Кроме того, анализ в [72]

Таблица 1

Типы возбуждений и химических превращений радикалов [72]

Возбуждение	Радикалы	Тип реакции	Возбуждение	Радикалы	Тип реакции
$\pi \rightarrow \sigma^*$	алкил	распад	$\pi \rightarrow \pi^*$	полиенил	замещение
$\pi \rightarrow \pi^*$	алкил	замещение ?		трифенилвердазил	замещение
$\pi \rightarrow \sigma^*$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	изомеризация		перхлортрифенилметил	замещение
	$\text{RC}\cdot\text{NOMe}$	изомеризация		перхлортрифенилметил	перенос электрона
	$\cdot\text{CH}_2\text{COMe}$	распад		катион Вюрстера	перенос электрона
	$\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$	распад	$n \rightarrow \pi^*$	нитроксил	замещение
	$\cdot\text{CH}_2\text{COOCOMe}$	распад		дифенилпикрилгидразил	замещение
	$\text{Me}\cdot\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	распад		дифенилпикрилгидразил	замещение
$\sigma \rightarrow \pi^*$	$\text{RC}\cdot\text{O}$	распад		$\text{RO}_2\cdot$	замещение распад?
$\pi \rightarrow \pi^*$	аллил	распад распад замещение			

Т а б л и ц а 2

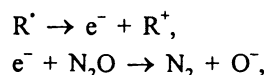
Квантовые выходы реакций ионизации и диссоциации некоторых электронно-возбужденных радикалов

Матрица	Радикал	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^4$	
			ионизация	диссоциация
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{C}'\text{NOH}$	254	15	$3000 \pm 2000^*$
Изопропиловый спирт	$(\text{CH}_3)_2\text{C}'\text{OH}$	254	30	–
		313	~2	$3000 \pm 2000$

\* Величина измерена при действии света с  $\lambda = 313$  нм.

опирался на недостаточно надежную интерпретацию экспериментальных данных. Все вышеизложенное побудило авторов настоящей работы к выяснению основных механизмов фотохимических реакций радикалов, используя при этом экспериментальные методы и условия, позволяющие максимально надежно наблюдать продукты первичного акта химического превращения.

**Фотоионизация радикалов.** Предположение о возможности фотоионизации радикалов в твердой фазе под действием длинноволнового (видимого) света было основано на недостаточно точных теоретических оценках, явно занижающих потенциал ионизации некоторых радикалов, в частности  $\text{C}'\text{H}_2\text{OH}$  в матрицах органических соединений при 77 К. Исследования, проведенные нами с использованием методики акцептирования электронов, образующихся при ионизации радикалов, закисью азота

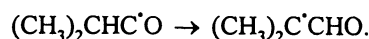


показали (табл. 2), что квантовые выходы этой реакции не только в 100–1000 раз меньше величин квантовых выходов диссоциации этих же радикалов, но и резко падают с уменьшением энергии фотона. Малые квантовые выходы процессов фотоионизации радикалов в твердой фазе, а также зависимость этих величин от энергии фотона указывают на низкую эффективность разделения зарядов даже в полярных и полярзуемых матрицах. Полученные результаты позволяют в большинстве случаев исключить процессы фотоионизации из рассмотрения в фотохимии радикалов.

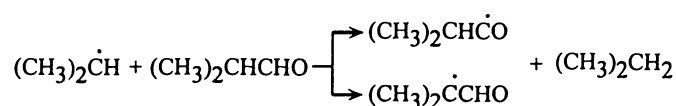
**Валентная изомеризация. Фотоиндуцированные конформационные переходы.** Возможность участия электронно-возбужденных радикалов в реакциях ва-

лентной изомеризации в течение длительного времени оставалась дискуссионной. В этом случае основная сложность интерпретации экспериментальных данных обусловлена тем, что реакции изомеризации и диссоциации могут приводить к образованию одних и тех же радикальных продуктов превращения. При этом все различия в механизме реакции будут определяться составом и кинетикой накопления стабильных продуктов превращения радикалов.

Выполненные нами исследования показали, что во всех системах, где ранее предполагалось протекание реакций валентной изомеризации, в действительности имеют место реакции диссоциации возбужденных радикалов и последующие темновые реакции активных в условиях фотолиза первичных продуктов превращения. Так, например, на основании анализа изменения спектров ЭПР при фотолизе ацильных радикалов в изомасляном альдегиде при 77 К можно было бы сделать вывод о протекающей при этом валентной изомеризации радикалов



Однако кинетика накопления монооксида углерода в ходе фотолиза показывает, что в ходе реакции оно происходит в количествах практически равных израсходованным ацильным радикалам, а значит, осуществляется быстрая последовательность реакций:



Скорее всего реакции валентной изомеризации в твердой фазе не происходят из-за необходимости синхронного разрыва и образования новых связей, создающих дополнительные возможности для потери энергии возбуждения, а также из-за необходимости одновременного с этим перемещения достаточно большого числа молекул окружения – процесса, маловероятного в твердых телах.

В то же время фотоиндуцированные конформационные переходы в радикалах, сопровождающиеся изменением их магнитно-резонансных параметров, являются типичным для твердой фазы эффектом. Квантовые выходы таких реакций заметно превышают квантовые выходы диссоциации для этих же радикалов (табл. 3).

**Диссоциация.** Процессы диссоциации являются наиболее распространенными при электронном возбуждении радикалов разных типов. В тех случаях,

Т а б л и ц а 3

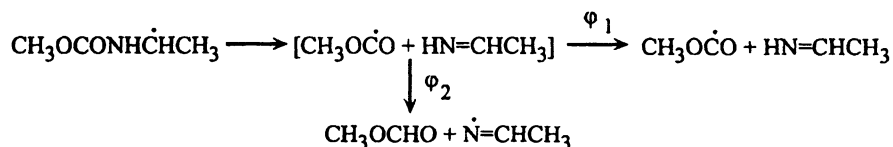
Квантовые выходы фотоиндуцированных конформационных переходов и реакций диссоциации сульфанильных радикалов  $RS(H)R'$  при действии света ( $\lambda = 405$  нм, 77 К)

R	R'	$\phi \cdot 10^2$	
		изомеризация	диссоциация
$(CH_3)_3C$	$n-C_6H_{13}$	8	2
$(CH_3)_3CCH_2$	$n-C_6H_{13}$	90	9
$(CH_3)_2CH$	$HSC(CH_3)_2$	18	2

когда продукты диссоциации электронно-возбужденных радикалов способны как выходить из «клетки» и стабилизироваться, так и реагировать в ней с образованием новых радикалов, удалось показать, что изменение в молекулярной организации среды оказывает существенное влияние на соотношение этих реакций. Так, для радикалов, образующихся в N-алкилкарбаматах, было показано, что под действием света они превращаются в соответствующие алкоксикарбонильные и алкилиминные радикалы с квантовыми выходами  $\phi_1$  и  $\phi_2$  (схема 1).

Варьирование природы диола, используемого в синтезе алифатических полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата, имеющих кристаллическую структуру, позволяет кардинально влиять на соотно-

С х е м а 1



Т а б л и ц а 4

Соотношение квантовых выходов реакций, приводящих к образованию продуктов превращения радикалов R в N-алкилкарбаматах и алифатических полиуретанах

Соединение	R	$\phi_1/\phi_2$ при $\lambda$ , нм	
		365	313
Метил-N-этилкарбамат	$CH_3OCONHC^{\dot{N}}HCH_3$	0,5	2,0
Полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и 1,3-пропандиола	$\sim O(CH_2)_3OCONHC^{\dot{N}}H(CH_2)_3NHCO\sim$	0	0
Полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола	$\sim O(CH_2)_4OCONHC^{\dot{N}}H(CH_2)_4NHCO\sim$	0	0
Полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и 1,5-пентандиола	$\sim O(CH_2)_5OCONHC^{\dot{N}}H(CH_2)_5NHCO\sim$	0,1	0,1
Полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и 1,6-гександиола	$\sim O(CH_2)_6OCONHC^{\dot{N}}H(CH_2)_6NHCO\sim$	0,4	1,5

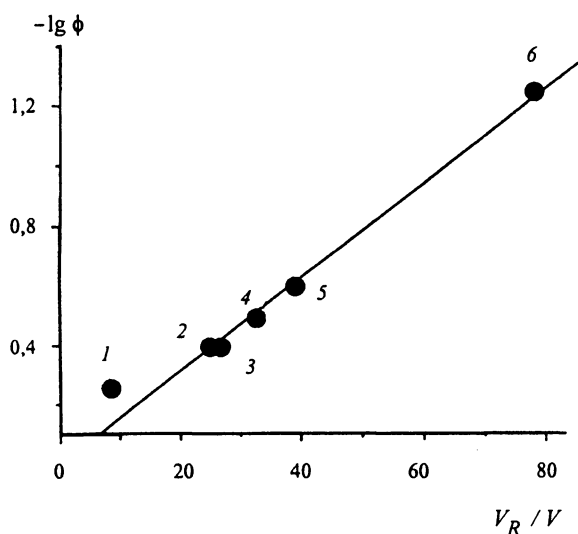


Рис. 2. Зависимость квантовых выходов диссоциации ацильных радикалов  $RC^{\bullet}O$  от параметра  $\nu_r/\nu$  при действии света ( $\lambda = 546$  нм, 77 К): 1 –  $HC^{\bullet}O$  в метиловом спирте; 2 –  $CH_3C^{\bullet}O$  в этиловом спирте; 3 –  $C_2H_5C^{\bullet}O$  в пропиловом спирте; 4 –  $(CH_3)_2CHC^{\bullet}O$  в 3-метилпентане; 5 –  $(CH_3)_3CC^{\bullet}O$  в 3-метилпентане; 6 –  $(CH_3)_2CHCH_2C^{\bullet}O$  в 2-метилбутаноле-4

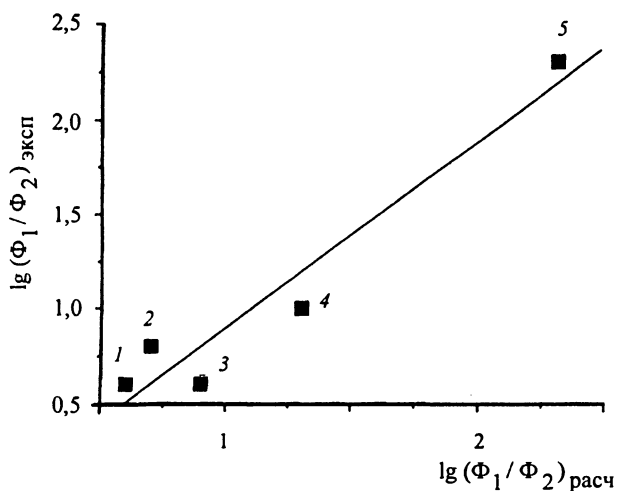


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенных соотношений квантовых выходов диссоциации различных радикалов от рассчитанных с использованием свободно-объемной модели: 1 – срединные макрорадикалы в полиметилметакрилате; 2 – срединные макрорадикалы в полиакриловой кислоте; 3 – срединные макрорадикалы в полиэтилене; 4 – срединные макрорадикалы в полиизобутилене; 5 – радикалы  $\cdot CH_2NHCH_3$  в диметиламин

шение каналов превращения однотипных электронно-возбужденных радикалов (табл. 4).

На примере процессов диссоциации удалось показать, что их эффективность в твердой фазе достаточно хорошо прогнозируется в рамках свободно-объемной модели, до этого апробированной для описания эффективности гомолитического распада простых молекул [73]. На рис. 2 представлена зависимость

квантовых выходов диссоциации различных ацильных радикалов от величины  $\nu_r/\nu$ , где  $\nu_r$  – Ван-дер-Ваальсов объем частицы, выходящей из “клетки”, а  $\nu$  – средний термодинамический свободный объем, приходящийся на молекулу матрицы. Характер приведенной на рис. 2 зависимости показывает, что решающее влияние на эффективность процесса диссоциации ацильных радикалов оказывает изменение их геометрии при возбуждении, а не пространственное разделение продуктов реакции. Весьма достоверной оказалась и оценка квантовых выходов реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов в тех случаях, когда реакции осуществляются по нескольким направлениям из одного возбужденного состояния (рис. 3). Используя представления свободно-объемной модели и измеряя эффективность реакции диссоциации одного и того же электронно-возбужденного радикала в разных матрицах, можно оценивать величину  $\nu$  и судить о “жесткости” этих матриц в условиях фотолиза.

Большие энергетические барьеры для пространственного перемещения частиц в твердой фазе приводят к замедлению релаксационных процессов, связанных с такого рода перемещениями. Это вызывает появление, с одной стороны, сложных кинетических закономерностей (кинетической неэквивалентности реагирующих частиц), а с другой – чувствительности таких процессов к энергии фотона в пределах одного электронного перехода, а также нивелирующего действия энергии фотона на кинетическую неэквивалентность (рис. 4). В фотохимических

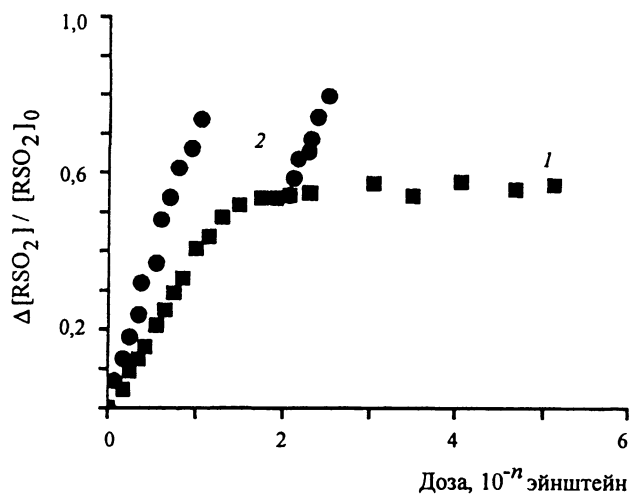


Рис. 4. Кинетика расходования сульфонильных радикалов в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом при фотолизе светом с  $\lambda = 365$  нм (1;  $n = 6$ ) и  $\lambda = 313$  нм (2;  $n = 5$ ) при 77 К

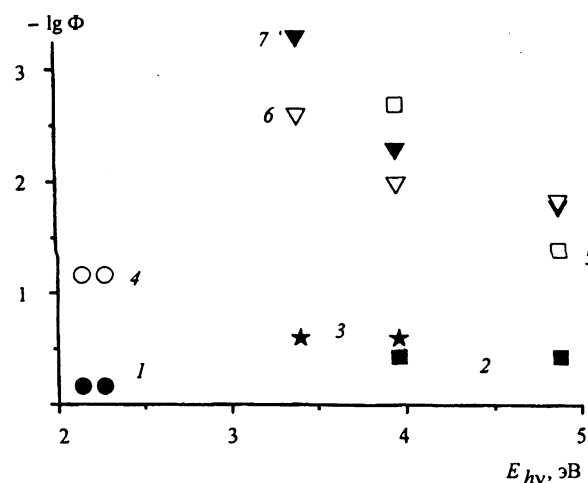


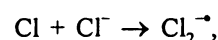
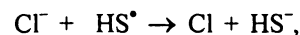
Рис. 5. Зависимость квантовых выходов реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов при 77 К от энергии фотона: 1 –  $\text{HC}^{\bullet}\text{O}$ , 2 – радикалы в 2,4,4,6-тетра-метил-1,5-диоксане, 3 –  $\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ , 4 –  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\bullet}\text{O}$ , 5 – макро-радикалы в поливинилбутирале, 6,7 – радикалы  $\text{RS}^{\bullet}\text{O}_2$  в полипропилене (6) и сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (7)

реакциях (за исключением процессов, происходящих из нерелаксированного состояния) при переходе радикала в возбужденное состояние в промежутке времени между поглощением кванта света и первичной реакцией происходит выделение значительной части энергии поглощенного фотона, диссипирующей в матрицу и восстанавливающей распределение частиц по реакционной способности. Следствием этого может быть как проявление, так и «кажущееся» отсутствие кинетической неэквивалентности в фотохимических реакциях радикалов в твердой фазе.

На рис. 5 приведена зависимость квантовых выходов диссоциации разных радикалов при 77 К от энергии фотона в пределах одной полосы электронного возбуждения. Интересно отметить, что при квантовых выходах, превышающих 0,1, такая зависимость исчезает, что может указывать на определяющую во многих случаях роль процессов структурной реорганизации матрицы, лимитирующую эффективную величину квантового выхода. В этой связи нельзя не отметить и тот факт, что квантовые выходы диссоциации однотипных низко- и высокомолекулярных радикалов обнаруживают принципиальные различия в характере зависимости от энергии фотона (рис. 5, зависимости 2, 5).

**Замещение (отрыв атома H от молекул матрицы).** Особое место в фотохимии радикалов занимают процессы, которые можно рассматривать как реакции отрыва атома водорода возбужденным радикалом от молекул матрицы (реакции замещения). Меха-

низмы таких превращений электронно-возбужденных радикалов во многом оставались неясными. В частности, при рассмотрении таких реакций нельзя не учитывать сильные окислительные свойства возбужденных радикалов, например, тиольных ( $\text{HS}^{\bullet}$ ), проявляющиеся в образовании продуктов одноэлектронного окисления соответствующих анионов и радикалов  $^{\bullet}\text{OH}$  в водных замороженных растворах неорганических солей и кислот при 77 К. Следует отметить, что в отличие от водных замороженных растворов  $\text{LiCl}$  и  $\text{HCl}$ , где осуществляются реакции



в других исследованных матрицах механизм образования продуктов может быть связан как с переносом электрона, так и с отрывом атома водорода от частично протонированных анионов и молекул воды.

Метод классической матричной стабилизации оказался весьма ограниченным в возможности наблюдать первичные продукты превращения для электронно-возбужденных радикалов в процессах, которые рассматривались как реакции замещения. Традиционные приемы, используемые в таких случаях (переход от температур кипения жидкого азота к гелиевым, использование метода матричной изоляции в матрицах инертных газов), не позволяют избежать проявления матричных эффектов, быстрых вторичных реакций первоначально образовавшихся продуктов превращения возбужденных радикалов. Например, при исследовании механизма фотопревращений пероксидных радикалов с использованием низких (5 К) температур [74] и метода матричной изоляции [75] не удалось сделать однозначный вывод о механизме реакции.

В связи с этим вполне естественным было желание найти такой способ стабилизации исследуемых нами радикалов, который бы минимизировал влияние окружения на эффективность изучаемых реакций и устранил возможные вторичные реакции, возникающих интермедиатов.

**Матричная стабилизация радикалов на активированной поверхности диоксида кремния и ее использование в исследованиях механизма и эффективности фотохимических реакций радикалов.** Одно из основных достоинств классического метода матричной стабилизации, заключается в существенном ограничении трансляционной подвижности радикалов. В табл. 5 приведены значения температуры, при которых в разных матрицах начинает проявлять-

Таблица 5

Температура размягчения некоторых используемых для стабилизации интермедиатов матриц

Матрица	H <sub>2</sub>	Ne	N <sub>2</sub>	CO	Ar	Xe	CO <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>
Температура, К	4,2	7,3	19	20	25	48	65	67

ся трансляционная подвижность радикалов, приводящая к их реакциям друг с другом и реакционноспособными молекулами прекурсоров или продуктов. В то же время энергия активации реакций мономолекулярных превращений радикалов (табл. 6) имеет достаточно большие величины, которые должны были бы в отсутствие других каналов превращения обеспечить высокую термическую стабильность, даже для весьма активных в бимолекулярных реакциях радикалов.

В этой связи плодотворной оказалась идея использования для стабилизации радикалов развитой поверхности минерального носителя, на которой в результате определенных воздействий можно создавать собственные парамагнитные дефекты, способные в реакциях присоединения и других процессах приводить к образованию разных по структуре радикалов, «привитых» к поверхности. Важнейшими требованиями для таких систем являются высокие значения энергии связей в молекулах носителя, обеспечивающие его химическую инертность по отношению к исследуемым радикалам и продуктам их превраще-

ний, а также достаточная изолированность создаваемых собственных дефектов, исключая их взаимное влияние. Оказалось, что этим условиям в достаточной мере удовлетворяет диоксид кремния, активированный разными способами (механохимическим, термохимическим, фотохимическим).

Основные достоинства этого метода по сравнению с классической матричной стабилизацией заключаются в следующем:

1) стабильность привитых радикалов в широком температурном интервале (например, для винильных радикалов вплоть до 100°);

2) доступность получаемых на поверхности центров для молекул из газовой фазы, а следовательно, широкие возможности для синтеза разных по составу и структуре радикалов и удаления в газовую фазу продуктов превращения «привитых» радикалов;

3) высокое разрешение спектров ЭПР, получаемых для «привитых» радикалов в области их термической устойчивости, облегчающее определение их магнитно-резонансных параметров и структуры;

4) возможность создания на поверхности функциональных групп (силановых, силиленовых), выступающих в роли своеобразных спиновых ловушек, способных захватывать атомы и низкомолекулярные радикалы (анализ спектров ЭПР образующихся при этом спиновых аддуктов позволяет судить о природе возникающих атомов и низкомолекулярных радикалов).

Метод матричной стабилизации на поверхности был использован нами наряду с его классическим

Таблица 6

Значения энергии активации некоторых радикальных реакций (кДж/моль)

Радикал	Реакция		
	рекомбинация	отрыв атома Н	мономолекулярные превращения
Алкильный	≈ 0	≈ 20–65	≈ 125–145
Аллильный	≈ 0	–	≈ 170–190
Винильный	≈ 0	≈ 20–30	≈ 135
Алкоксильный	≈ 0	≈ 20–40	≈ 125
Пероксидный	≈ 0	–	≈ 65–85

Таблица 7

## Квантовые выходы фотохимических реакций радикалов циклогексадиенильного типа

Радикал	Матрица	$\lambda$ , нм	Радикальный продукт реакции	$\phi \cdot 10^2$
$C_6H_7^\bullet$	метиловый спирт	313	$^*CH_2OH$	? 30
		510	$^*CH_2OH$	$7 \pm 1$
		557	$^*CH_2OH$	$3 \pm 1$
$C_6D_7^\bullet$	метиловый спирт + йодистый дейтерий	313	$^*CH_2OH$	? 20
		510	$^*CH_2OH$	$7 \pm 1$
$\sim CH_2CH(C_6H_7^\bullet) \sim$	полистирол	313	$\sim CH_2C^*(R) \sim$	? 21
		510	$\sim CH_2C^*(R) \sim$	$14 \pm 2$
		557	$\sim CH_2C^*(R) \sim$	$7 \pm 2$
$\equiv SiC_6H_6^\bullet$	$SiO_2$	313	$\equiv Si^*$	? 10
		510	H нет реакции	? 5

аналогом для выяснения механизма фотопревращения тех типов радикалов (циклогексадиенильные, аллильные, нитроксильные, пероксидные), для которых эта информация либо отсутствовала, либо была наиболее противоречивой.

**Циклогексадиенильные радикалы.** Спектр поглощения радикалов циклогексадиенильного типа характеризуется наличием двух полос поглощения, соответствующих переходам  $D_0 \rightarrow D_1$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 559$  нм) и  $D_0 \rightarrow D_2$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 316$  нм). При этом полоса поглощения в переходе  $D_0 \rightarrow D_1$  имеет выраженную структуру, что дает возможность эффективно заселять более высокие колебательные уровни состояния  $D_1$ . В табл. 7 приведены данные об эффективности и составе продуктов превращения радикалов этого типа,

полученные нами в различных матрицах (низкомолекулярные стеклообразные матрицы, полимеры, активированная поверхность диоксида кремния) при 77 К. Видно, что если при возбуждении в переходе  $D_0 \rightarrow D_2$  циклогексадиенильные радикалы диссоциируют, причем для привитых радикалов наиболее эффективным является разрыв связи  $\equiv Si-C$ , то при возбуждении в переходе  $D_0 \rightarrow D_1$  на поверхности диоксида кремния в отсутствие реакционноспособного окружения они стабильны\*. Следовательно, наблюдаемая в переходе  $D_0 \rightarrow D_1$  реакция радикалов циклогексадиенильного типа сопровождается отрывом атома водорода от молекул реакционноспособных матриц.

**Аллильные радикалы.** При отсутствии трансляционной подвижности радикалы аллильного типа дос-

\* Продукт разрыва связи C-H (атомы H) регистрируется в данном случае по образованию спиновых аддуктов с силиленовыми группами на поверхности.



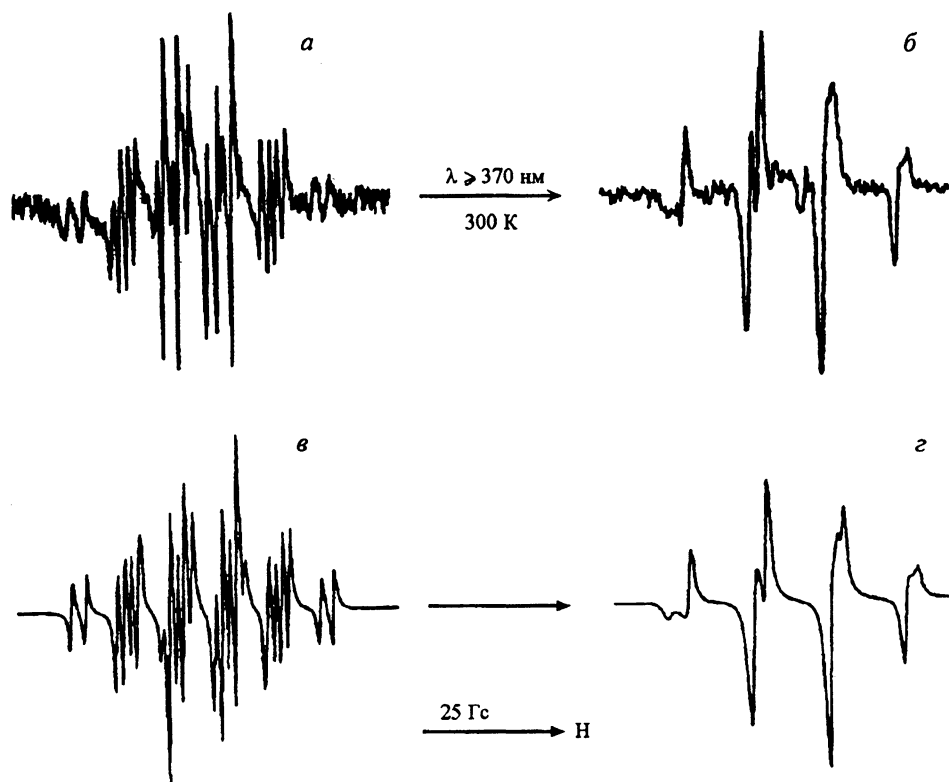


Рис. 6. Экспериментальные (а, б) и расчетные (в, г) спектры ЭПР радикалов аллильного типа  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (а, в) и алкильного типа  $\equiv\text{Si}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{R}$  (б, г), образующихся при действии света с  $\lambda \geq 380$  нм на радикалы аллильного типа при 293 К

таточно стабильны, поскольку их активность в реакциях замещения и присоединения по кратным связям невысока. Под действием света в области частично перекрывающихся полос поглощения аллильных радикалов с максимумами около 240 и 400 нм их химическая активность возрастает, и они вступают в реакции, относительно механизма которых в литературе [76, 77] были высказаны разные мнения.

Исследование реакций радикалов аллильного типа  $X(\text{CH}_2)_m\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , где  $X = \equiv\text{Si}$ ,  $\equiv\text{SiO}$  или  $\equiv\text{Si}(\text{OH})$ ,  $m = 0-3$ , показало, что кажущееся различие в составе радикальных продуктов их фотопревращения при разных величинах  $m$  обусловлено образованием  $\beta$ -замещенных циклопропильных радикалов в первичном акте реакции фотоциклизации радикалов аллильного типа. В свою очередь образовавшиеся  $\beta$ -замещенные циклопропильные радикалы в зависимости от их структуры и температуры проведения процесса обладают различной способностью вступать в термические реакции внутримолекулярного переноса атома водорода с образованием соответствующих алкильных радикалов (рис. 6). Так, например, для радикалов с  $m = 1$  не удается экспериментально обнаружить

среди продуктов их фотопревращения соответствующие алкильные радикалы, поскольку 1,3-миграция атома водорода в алкильных радикалах имеет величину  $\sim 130$  кДж/моль, т.е. заметно большую, чем энергия активации изомеризации ( $\sim 90$  кДж/моль) образовавшегося циклопропильного радикала в исходный аллильный.

Поскольку ранее [76, 77] в качестве основной фотохимической реакции аллильных радикалов в твердой фазе рассматривался отрыв возбужденным радикалом атома водорода от молекул матрицы, мы повторили эксперименты по фотохимии аллильных радикалов в твердых замороженных матрицах низкомолекулярных органических соединений. Во всех случаях среди продуктов реакции было обнаружено количественное образование циклопропана, что подтверждает универсальность установленного на активированной поверхности диоксида кремния механизма фотопревращений аллильных радикалов.

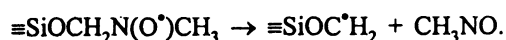
**Нитроксильные радикалы** активно используют в фотохимических исследованиях, поэтому их фотохимические свойства наиболее подробно исследованы. Вместе с тем до недавнего времени считалось, что

Т а б л и ц а 8

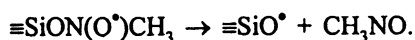
## Квантовые выходы реакций радикалов ТЕМПО

Матрица	Температура, К	$\lambda$ , нм	$\phi$	Литература
Цетан	77		$0,15 \pm 0,1$	[79]
Изопентан	77		$0,55 \pm 0,1$	[79]
Метилловый спирт	77		$0,3 \pm 0,1$	[79]
Циклогексан	293	$\geq 245$	0,42	[78]
Толуол	293	$\geq 245$	0,68	[78]
Гептан	293	$\geq 245$	0,42	[78]
	293	254	0,008	данная работа
3-Метилпентан	77	254	0,002	данная работа
Хлороформ	293	254	0,016	данная работа
	293	313	0,09	данная работа
Четыреххлористый углерод	293	365	0,48	данная работа

нитроксильные радикалы при их возбуждении в длинноволновом переходе  $\pi \rightarrow \pi^*$  (максимум поглощения в этом переходе для радикала ТЕМПО составляет 446 нм) остаются стабильными. Однако нами обнаружено, что в этом электронном переходе нитроксильные радикалы  $\equiv\text{SiOCH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3$  на активированной поверхности диоксида кремния диссоциируют при действии света с квантовым выходом  $\phi$ , равным  $2 \cdot 10^{-3}$



Введение в структуру “привитых” нитроксильных радикалов относительно слабой O–N-связи приводит к резкому (до  $\phi = 0,6$ ) увеличению квантового выхода их диссоциации



Полученные результаты побудили нас вернуться к ранее [78, 79] выполненным исследованиям фотохимических реакций нитроксильных радикалов в переходе  $\pi \rightarrow \pi^*$ , где отмечалось, что в возбужденном

состоянии они с высокими квантовыми выходами отрывают атом водорода от молекул растворителя (табл. 8). При этом величины квантовых выходов, по мнению авторов [79], коррелируют с величинами энергии разрываемых связей в молекулах растворителя. Однако величины квантовых выходов, полученные нами для радикала ТЕМПО, оказались в 50–100 раз ниже приведенных в литературе, они заметно уменьшались при переходе от жидкой фазы к твердой и не зависели от энергии связей в молекулах растворителя.

Таким образом, для нитроксильных радикалов при действии света возможны оказываются разнообразные реакции: диссоциация, отрыв возбужденным радикалом атома водорода от молекулы растворителя, перенос электрона (например, в растворах в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ , происходящий с квантовыми выходами  $\phi$ , равными 0,48 и 0,09 соответственно).

**Пероксидные радикалы.** Существует большое количество работ, посвященных исследованию механизма фотохимических реакций пероксидных радикалов,

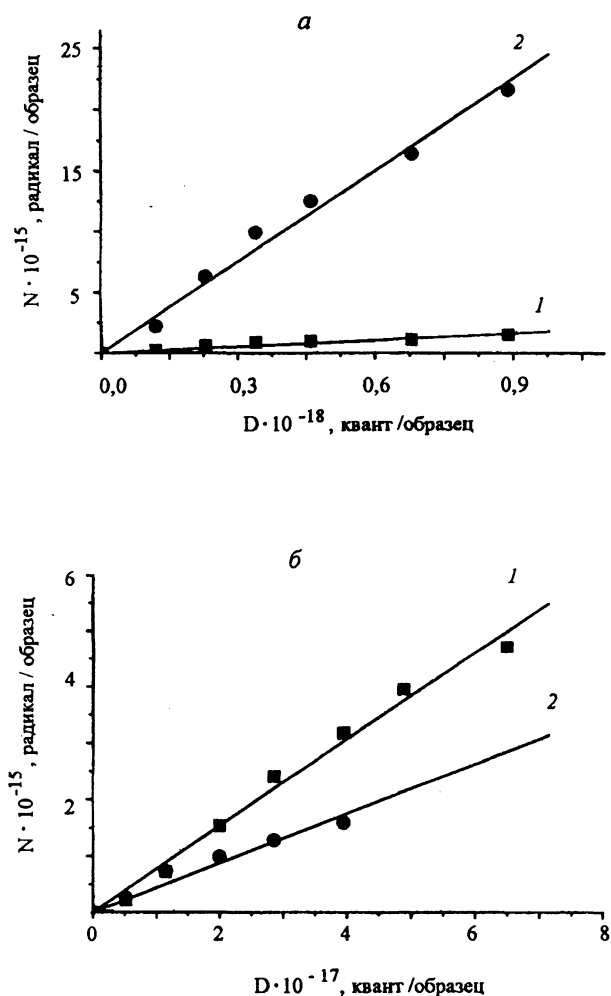


Рис. 7. Кинетика накопления продуктов фотодиссоциации пероксидных радикалов  $\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$  по С–О (1) и О–О (2) связям, полученных по традиционной (а) и нетрадиционной (б) методикам

однако в течение длительного времени не было четкого ответа на вопрос о возможных направлениях их превращений. Ситуация осложнялась тем, что фотопревращения пероксидных радикалов в органических соединениях сопровождались образованием гидроперекисей и алкильных радикалов – продуктов диссоциации соответствующих пероксидных радикалов по С–О-связи, а также разрывами С–С-связей в основной цепи полиолефинов.

Исследование разных по структуре пероксидных радикалов, привитых к активированной поверхности диоксида кремния, позволило установить, что наблюдаемый количественный состав и кинетика образования парамагнитных продуктов реакции свидетельствуют о двух направлениях фотопревращений – диссоциации, протекающей с разрывом связей С–О и С–С.

Принципиально важным оказался тот факт, что фотохимические реакции идентичных по структуре пероксидных радикалов в зависимости от выбранного способа их получения приводят к разному соотношению продуктов диссоциации по разным направлениям (табл. 9, рис. 7). Такая зависимость количественного состава образующихся продуктов от способа получения “привитых” радикалов позволяет утверждать, что активированная поверхность диоксида кремния не является инертной, по крайней мере для некоторых типов стабилизированных на ней радикалов.

Полученные при исследовании фотохимических реакций радикалов данные позволяют нам, вернувшись на иной экспериментальной основе (табл. 10) к обсуждаемому в работе [72] вопросу о связи между типом возбуждения и направлением химической реакции, сделать заключение о том, что такой “простой” связи нет.

#### Фоторадикальные цепные реакции [7, 19, 27, 48, 80–87]

Предположение о протекании в твердой фазе своеобразных цепных реакций, особенностью которых является участие в стадии продолжения цепи продуктов превращения электронно-возбужденных радикалов, впервые было высказано в работе [88].

Общая схема фоторадикальной цепной реакции может быть представлена следующей схемой:

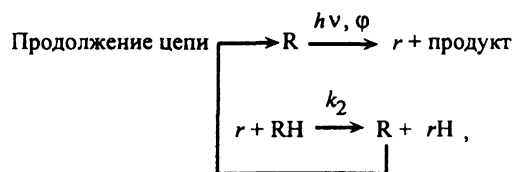


Таблица 9

Соотношение радикалов (R) – продуктов реакции фотодиссоциации «привитых» пероксидных радикалов по связям О–О и С–О

Радикал	$[\text{R}_{\text{O-O}}]/[\text{R}_{\text{C-O}}]^*$	$[\text{R}_{\text{O-O}}]/[\text{R}_{\text{C-O}}]**$
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{OO}^\bullet$	100:1	7:1
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$	15:1	1:2
$\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$	5:1	1:1
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OO}^\bullet$	–	2:1

Таблица 10

## Типы электронных переходов и реакций радикалов в них

Электронный переход	Радикалы	Реакция
$\pi \rightarrow \sigma^*$	алкильные гидроксиалкильные аминоалкильные алкиламинные эфиров, кислот сложных эфиров ангидридов кислот альдегидов, кетонов, изоцианатов, амидов	диссоциация C–C/H связей диссоциация O–H связи диссоциация N–H/C связей диссоциация N–H/C связей диссоциация C–O связи диссоциация C–O связи диссоциация C–O связи диссоциация C–C связи диссоциация N–C связи
$p \rightarrow \sigma^*$	тильные	диссоциация C–C/H связей перенос электрона
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	сульфенильные сульфанильные	диссоциация C–S связи диссоциация C–S связи
$\sigma \rightarrow \pi^*$	ацильные	диссоциация C–C связи
$\pi \rightarrow \pi^*$	аллильные винильные циклогексациденильные  пероксидные нитроксильные	циклизация диссоциация C–H связи диссоциация C–H связи отрыв атома H диссоциация O–O/C связей отрыв атома H диссоциация N–C или N–O(C) связей перенос электрона
$n \rightarrow \pi^*$	нитроксильные	диссоциация N–C или N–O(C) связей

где R – термически устойчивые и не обладающие трансляционной подвижностью фотохимически активные радикалы, r – термически неустойчивые, обладающие трансляционной подвижностью и высокой химической активностью атомы и низкомолекулярные радикалы.

Как видно из представленной схемы, фоторадикальные цепные реакции представляют собой новый тип цепных неразветвленных реакций, обес-

печивающих протекание процессов миграции свободной валентности и химических реакций в твердой фазе.

Наши исследования, с одной стороны, показали универсальность этих процессов в системах, содержащих R, а с другой стороны, обнаружили большое разнообразие реакций этого класса, где реализуются один или несколько циклов превращения радикалов под действием света.

Критерий осуществимости в системе фоторадикальной цепной реакции можно получить, полагая, что цепная реакция будет протекать в том случае, если за время  $t$  радикал  $R$  будет участвовать более чем в одном цикле стадии продолжения цепи, т.е.

$$\frac{\varphi \int_0^{\tau} I_0 (1 - 10^{-D}) dt}{\int_0^{\tau} [R] dt / \int_0^{\tau} dt} > 1,$$

где  $I_0$  – интенсивность света,  $D = \varepsilon [R] l$  – оптическая плотность. В частном случае при условии  $D \ll 1$  (наиболее часто встречающийся на практике случай) критерий приобретает более простой вид:

$$2,3 I_0 \varphi \tau \varepsilon l > 1.$$

Важнейшей характеристикой любого цепного процесса является длина цепи, которая для рассматриваемых нами реакций может быть определена следующим образом:

$$\nu = \varphi I_0 t \frac{\int_0^{\tau} (1 - 10^{-D}) dt}{\int_0^{\tau} [R] dt}.$$

Можно показать, что отношение  $\frac{\int_0^{\tau} (1 - 10^{-D}) dt}{\int_0^{\tau} [R] dt}$  оста-

ется постоянным с точностью  $>30$  и  $>15\%$  для  $D = 3$  и  $D = 2$  соответственно; для  $D \leq 0,15$  это отношение составляет  $2,3\varepsilon l$ . Таким образом, величина длины цепи фоторадикальной цепной реакции с точностью этих приближений оказывается пропорциональной времени фотолиза.

В табл. 11 приведены величины экспериментально наблюдаемой в разных системах длины цепи в фоторадикальных реакциях. Видно, что количество молекул стабильных продуктов фотолиза почти на два порядка может превышать количество исходных радикалов и естественно возникает вопрос об их распределении в объеме образца.

Образование в реакциях продолжения цепи активных в условиях фотолиза радикалов  $r$  (низкомолекулярные радикалы и атомы:  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  и т.д.) вызывает гибель радикалов  $R$ . Можно показать, что при условии  $D \ll 1$  кинетика гибели радикалов  $R$  подчиняется закону второго порядка

Таблица 11

Экспериментально наблюдаемая длина цепи в фоторадикальных цепных реакциях при 77 К

Матрица	R	r	$\nu$
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{C}^*\text{NOH}$	$\text{OH}$	30
Уксусный альдегид	$^*\text{CH}_2\text{CHO}$ , $\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$	$\text{H}$ , $\text{CH}_3$	30
Метиламин	$^*\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{H}$	48
Полиакриламид	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*(\text{COONH}_2)\sim$	$\text{NH}_2$	80
Полиакриловая кислота	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*(\text{COOH})\sim$	$\text{OH}$	50
Полистирол	$\text{RO}_2^*$	$\text{OH}$	22
10 M LiCl	$\text{Cl}_2^*$	$\text{Cl}$	800

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{4,6 k_3 \varphi I_0 \varepsilon l [R]^2}{k_2 [RH]} \text{ с эффективной константой}$$

скорости  $k_{\text{эф}} = \frac{4,6 k_3 \varphi I_0 \varepsilon l}{k_2 [RH]}$ , зависящей от интенсивности света (рис. 8).

Анализ кинетических закономерностей процессов, приводящих к гибели радикалов в фоторадикальных цепных реакциях в твердой фазе, с использованием моделирования методом Монте-Карло позволяет из

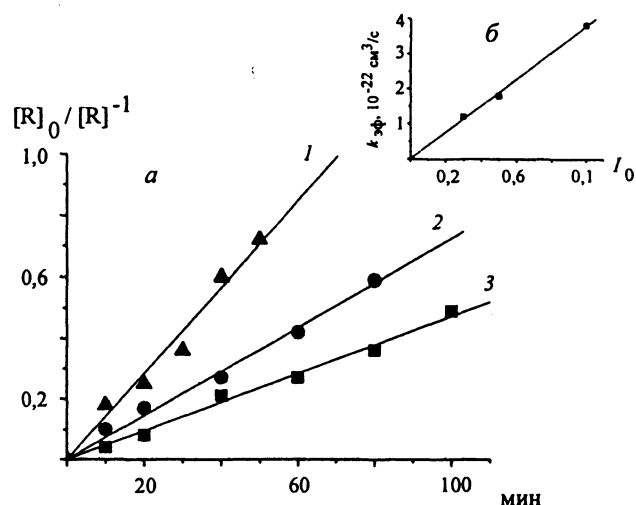


Рис. 8. Кинетика фоторекомбинации радикалов (а) в полиакриловой кислоте при различной интенсивности света ( $I - I_0$ ; 2 –  $0,5 I_0$ ; 3 –  $0,3 I_0$ ) и зависимость эффективной константы скорости от интенсивности света (б)

Таблица 12

Параметры реакции рекомбинации радикалов в некоторых фоторадикальных цепных реакциях

Соединение	$r$	$L_0, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
Изопропиловый эфир	H	$7,5 \pm 0,5$	6	3
Полиакриловая кислота	OH	> 30	22	14
Полиакриламид	NH <sub>2</sub>	> 30	17	10

сопоставления расчетных и экспериментальных данных оценить такие параметры реакции рекомбинации радикалов, как радиус рекомбинации  $R$  и расстояние  $a$ , на которое перемещается свободная валентность при протекании одного цикла стадии продолжения цепи (табл. 12).

Пространственное развитие фоторадикальных цепных реакций, связанное с миграцией свободной валентности в твердых телах, легко наблюдать по исчезновению характерного для гомолитического распада молекул "парного" распределения радикалов, проявляющегося в эффектах лучшего разрешения спектров ЭПР за счет снятия диполь-дипольного взаимодействия (рис. 9, а). Важно, что нам удалось (хотя и в специфических условиях) наблюдать и обратный процесс – переход в ходе осуществления фоторадикальной цепной реакции к "парному" распределению, проявляющемуся в заметном уширении спектров ЭПР в ходе фотолиза (рис. 9, б).

Таким образом, в ходе фоторадикальных цепных реакций в твердых телах можно создавать неравномерное пространственное распределение стабильных продуктов превращения и в определенной степени влиять на характер этого распределения.

**Фоторадикальное старение полимеров [5, 8, 13, 15, 18, 20, 22–24, 28, 31, 35, 40, 48, 57, 68, 76, 77, 89–96]**

Говоря о фоторадикальном старении полимеров, мы имеем в виду те процессы фотостарения, в которых стадия развития старения (разрушение функциональных групп, разрывы основной цепи) обусловлена фотохимическими реакциями радикалов. Макрорадикалы, присутствуя в полимерах даже в относительно невысокой концентрации, могут выступать в качестве дефектов, приводящих к изменению свойств этих материалов при действии света. Требования, налагаемые приведенным выше критерием осуществимости фоторадикальных цепных реакций, ограничивают фоторадикальное старение полимеров областью температур ниже их температур стеклования или плавления (за исключением процессов, сопровождающихся высокими скоростями инициирования процесса образования макрорадикалов).

В табл. 13, 14 приведены величины квантовых выходов реакций диссоциации различных макрорадикалов, приводящих к разрушению основной цепи и функциональных групп в разных карбо- и гетероцепных полимерах. Не вдаваясь в детальный анализ полученных величин, можно лишь отметить, что они в сочетании с возможностью протекания фоторадикаль-

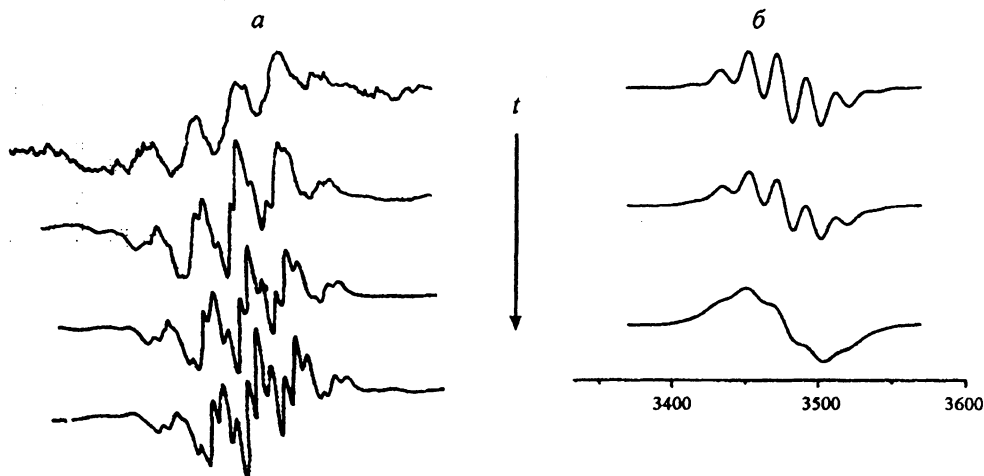


Рис. 9. Изменение формы спектров ЭПР стабилизированных кумильных радикалов в кумоле (а) и бирадикалов структуры  $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{C}^*\text{H}_2$  в смеси перфторированных эфиров (б) в ходе фотолиза при 77 К

Таблица 13

Квантовые выходы реакций макрорадикалов, приводящих к разрывам основной цепи в некоторых карбо- и гетероцепных полимерах

Полимер	Макрорадикал	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^3$
Полиэтилен	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_2\sim$	> 200	8
		254	$40 \pm 20$
Полиизобутилен	$\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{HC}(\text{CH}_3)_2\sim$ $\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OO}^*)\text{C}(\text{CH}_3)_2\sim$	254	$\leq 10^{-2}$
		254	70
Полистирол	$\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OO}^*)\text{CH}_2\sim$ $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^*)\text{CH}_2\sim$	365	500
		365	$\approx 20$
Поливинилкарбонат	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_2\sim$	254	$14 \pm 3$
		365	$6 \pm 1$
Полиакриловая кислота	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*(\text{COOH})\text{CH}_2\sim$	313	$\approx 15$
Полиоксиметилен	$\sim\text{OC}^*\text{H}\sim$	313	$\approx 2$

Таблица 14

Квантовые выходы реакций макрорадикалов, приводящих к разрушению функциональных групп в некоторых карбо- и гетероцепных полимерах

Полимер	Макрорадикал	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^3$	Продукты, активные в термических и фотохимических реакциях
Полипропилен	$\sim\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}^*\text{HCH}(\text{CH}_3)\sim$	254	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$^*\text{CH}_3$
Полиизобутилен	$\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{HC}(\text{CH}_3)_2\sim$	254	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$^*\text{CH}_3$
Полиакриловая кислота	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*(\text{COOH})\text{CH}_2\sim$	313	$\approx 10$	$>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , $^*\text{OH}$
Полиакриламид	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*(\text{CONH}_2)\text{CH}_2\sim$	313	$\approx 20$	$>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , $^*\text{NH}_2$
Поливинилацетат	$\sim\text{CH}_2\text{C}^*(\text{OCOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\sim$	313	$12 \pm 4$	$>\text{C}=\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$
Полиметилметакрилат	$\sim\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{C}^*\text{H}\sim$	254	$0,4 \pm 0,2$ $0,10 \pm 0,05$	$^*\text{CH}_3$ , $>\text{C}=\text{CH}-$ $\text{CH}_3\text{OC}^*\text{O}$ , $>\text{C}=\text{CH}-$
Поливинилбутираль	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\   \qquad \qquad   \\ \text{OC}^*(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O} \end{array}$	254	$4 \pm 2$	$\text{RC}^*\text{O}$

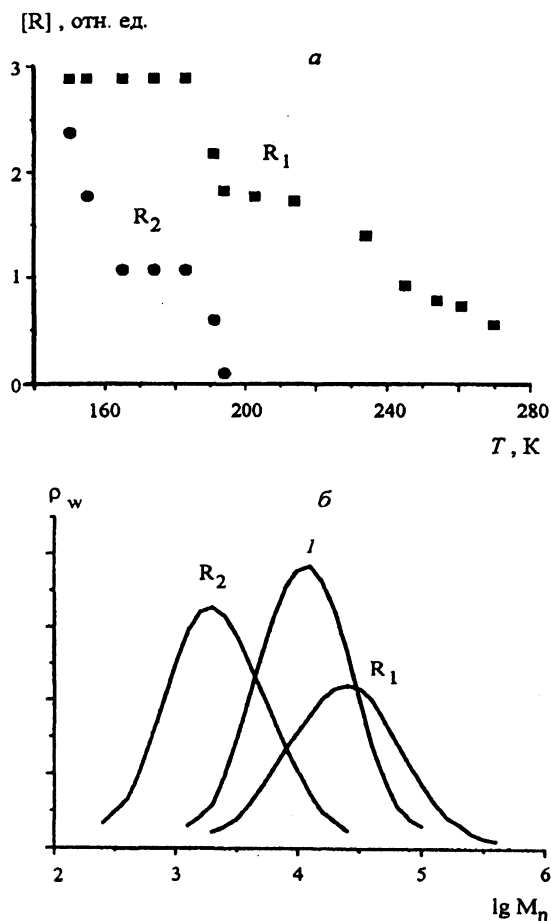


Рис. 10. Изменение концентрации макрорадикалов при разогреве облученного поливинилбутирала (а) и молекулярно-массового распределения (б) при фотолизе в зависимости от температуры фоторадикального старения (1 – исходный полимер,  $R_1$  – фотолиз в области стабильности радикалов  $R_1$ ,  $R_2$  – фотолиз в области стабильности радикалов  $R_2$ )

ных цепных реакций обеспечивают заметные изменения в структуре, функциональном составе и эксплуатационных свойствах полимеров.

Термические и фотохимические реакции макрорадикалов по-разному влияют на изменение свойств полимеров в процессах их фоторадикального старения. Так, например, в поливинилбутирале фотохимические реакции алкильных макрорадикалов  $R_2$  приводят к разрушению основной цепи полимера, а термические реакции тех же радикалов – к его структурированию. Если процесс протекает в области термостабильности  $R_2$  ( $T < 180$  K) при длине волны света  $\lambda \leq 300$  нм, полимер разрушается, при более высоких температурах или более высоких значениях  $\lambda$  происходит его структурирование (рис. 10). Таким

образом, можно направленно влиять на свойства полимеров. Относительный вклад процессов структурирования и деструкции в фоторадикальном старении можно изменять, варьируя спектральный состав света и температуру, при которой происходит фотолиз. Используя различные методы для генерации радикалов, можно существенно изменять характер их пространственного распределения, которое проявляется в последующих фотохимических реакциях радикалов и создает заметную анизотропию в распределении продуктов фотолиза.

Для регулирования вклада протекающих в фоторадикальных цепных реакциях фотохимических процессов, в результате которых происходит модификация полимера, можно использовать изменение спектрального состава света, времени фотолиза, температуры, а также введение добавок, вступающих в термические реакции с промежуточными продуктами превращения.

#### Механизм и эффективность фотопревращений анион-радикалов органических соединений [5,32,35,57,76,77,97–103]

Образование анион-радикалов – результат стабилизации электронов на функциональных группах, обладающих положительным сродством к электрону. Так же как и радикалы, анион-радикалы обладают интенсивными спектрами поглощения (рис. 1), смещенными в длинноволновую область по сравнению со спектрами исходных соединений. Установлено, что при действии света разные типы анион-радикалов, образующихся в кислотах, амидах, сложных эфирах, серосодержащих соединениях, вступают в реакции двух типов – эжекции электрона и диссоциации, причем квантовые выходы этих реакций для некоторых исследованных нами анион-радикалов имеют сравнимую величину (табл. 15).

В химии электронно-возбужденных состояний анион-радикалов – частиц, достаточно сильно взаимодействующих с матрицами, в которых они стабилизированы, проявляются различные матричные эффекты, влияние энергии фотона на эффективность и соотношение между различными каналами их превращений.

На примере дисульфидных анион-радикалов  $R_2S_2^{\bullet-}$  установлено, что в зависимости от энергии фотона и природы твердой матрицы они могут диссоциировать как по S–S-, так и по S–R-связям. Столь необычное поведение этих частиц в твердой фазе (в жидкой фазе наблюдается их диссоциация исключительно по связи S–S, протекающая с высоким квантовым выходом  $\phi = 0,4 \pm 0,1$  [104]) побудило нас провести кван-



Т а б л и ц а 15

## Квантовые выходы фотохимических реакций некоторых анион-радикалов

Анион-радикал	Матрица	Продукты реакции	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^2$
$R_1C^-(O^-)OR_2$	<i>n</i> -пропилацетат	$R_1C^{\bullet}O + ^-OR_2$	313	$\sim 3,5$
		$R_1COO^- + ^\bullet R_2$		$0,9 \pm 0,5$
	поливинилбутираль	$R_1C^{\bullet}O + ^-OR_2$	365	$\sim 2$
		$R_1COO^- + ^\bullet R_2$	365	$\sim (1-2)$
		$R_1C(O)OR_2 + e^-$	405	$1,0 \pm 0,3$
			436	$0,6 \pm 0,2$
$R_1C^-(O^-)OH$	полиакриловая кислота	$R_1C(O)OH + e^-$	405	$3 \pm 1$
$R_1C^-(O^-)NH_2$	полиакриламид	$R_1C(O)NH_2 + e^-$	405	$2,5 \pm 0,5$
$H_2S_2^{\bullet -}$	6 M LiCl	$HS^{\bullet} + HS^-$	365	$\sim 0,012$
		$HS_2^- + H$		$\sim 0,01$
		$H_2S_2 + e^-$		$\sim 0,013$
$CH_3SSCH_3^{\bullet -}$	6 M LiCl	$CH_3S^{\bullet} + CH_3S^-$	365	$\sim 0,013$
		$(CH_3)_2S_2 + e^-$		$1,0 \pm 0,4$

товохимические расчеты сечений потенциальной поверхности возбужденных состояний для анион-радикала  $H_2S_2^{\bullet -}$ . При этом было показано, что если процесс диссоциации по связи S–S осуществляется из диссоциативного терма, то реакция диссоциации S–H-связи осуществляется в результате неадиабатического перехода, из-за чего и имеет малую эффективность.

#### Механизм и эффективность фотопревращений катион-радикалов органических соединений [105–117]

К началу наших исследований информация о реакционной способности катион-радикалов в электронно-возбужденном состоянии была мала и противоречива [76, 118]. При этом практически отсутствовали литературные данные о спектрах поглощения и о квантовых выходах реакций для катион-радикалов многих классов органических соединений.

Измерение спектральных характеристик (максимум поглощения, коэффициент экстинкции, сила осциллятора) разных типов катион-радикалов показало, что они обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра (табл. 16).


Поскольку в большинстве случаев для стабилизации катион-радикалов используется косвенная ионизация при низких температурах, чаще всего в фрео-

новых матрицах, то для исследования фотохимических реакций этих частиц важны сведения о природе, спектральных характеристиках, направлении и эффективности превращений интермедиатов, образующихся при облучении чистых фреонов. Оказалось, что даже в близких по строению фреонах, природа этих интермедиатов (катион-радикалы, ион-радикальные пары, комплексы типа радикал-ион, анион-радикалы) различна и может сказываться на характере превращений, стабилизированных в них катион-радикалов. Кроме того, было установлено, что действие света как в наиболее длинноволновой, так и в наиболее коротковолновой областях спектра поглощения этих интермедиатов, вызывает их взаимные переходы и гибель с квантовыми выходами, лежащими для разных фреонов в диапазоне от 0,7 до  $10^{-2}$ . Это может существенным образом влиять на интерпретацию результатов при изучении фотопревращений различных типов катион-радикалов в фреоновых матрицах, поскольку сама матрица в условиях эксперимента обладает наведенным и изменяющимся при действии света поглощением в широком диапазоне длин волн.

Одной из основных реакций электронно-возбужденных катион-радикалов в твердых фреоновых матрицах при 77 K является передача заряда на молекулы среды. В тех случаях, когда процесс передачи за-

Таблица 16

## Спектральные характеристики катион-радикалов некоторых органических соединений в различных матрицах при 77 К

Катион-радикал	Матрица	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$ , $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	$f$
$\text{Me}_2\text{CO}^{+\bullet}$	СФ	435	$3,6 \pm 0,6$	$\approx 0,1$
	СФ $\text{CFCl}_3$ $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ $\text{SF}_6$	430	$2,1 \pm 0,5$	$\approx 0,07$
$\text{C}_7\text{H}_{16}^{+\bullet}$	СФ	$\approx 550$	$\approx 8$	$\approx 0,15$
$\text{Me}_2\text{NCONMe}_2^{+\bullet}$	СФ	515	$2,3 \pm 0,5$	$\approx 0,06$
$\text{Me}_2\text{NCOH}^{+\bullet}$	СФ	415	$2,6 \pm 0,8$	$\approx 0,06$
$\text{Me}_2\text{O}^{+\bullet}$	СФ	435	$2,5 \pm 0,5$	$\approx 0,07$
$\text{MeOCH}_2\text{OMe}^{+\bullet}$	СФ	430	$\approx (2-3)$	—
$(\text{Me}_2\text{CO})_2^{+\bullet}$	СФ	715	$9,4 \pm 1,2$	$\approx 0,25$
$(\text{MeCOOH})_2^{+\bullet}$	СФ	420	$10 \pm 2$	$\approx 0,3$

СФ – смесь фреона  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$  состава 1:1.

ряда на молекулы матрицы энергетически невозможен, он может происходить на лабильные продукты их превращения. Квантовые выходы этих процессов, впервые измеренные в наших работах, приведены в табл. 17. Анализ этих величин показывает, что:

1) эффективность процессов передачи заряда не коррелирует с величинами разности в потенциалах ионизации молекул матрицы и субстрата  $\Delta I_p$ ;

2) наибольшая эффективность процессов передачи заряда наблюдается в кристаллической матрице  $\text{CFCl}_3$ , где в процессах фотопревращения катион-радикалов различных типов наблюдается их гибель без стабилизации каких-либо парамагнитных продуктов;

3) в случае относительно малых величин квантовых выходов процессов передачи заряда (так же, как и в фотохимии радикалов в твердой фазе) наблюдается их зависимость от энергии фотона;

4) наиболее вероятным объяснением наблюдаемых величин квантовых выходов является их связь с эффективностью миграции положительного заряда (“дырки”) в фреоновых матрицах, которая максимальна в кристаллических при 77 К фреонах, например, в  $\text{CFCl}_3$  (в стеклообразных фреонах “дырка” стабилизируется и при последующем поглощении фотонов может либо восстанавливать исходный кати-

он-радикал, либо мигрировать до рекомбинации с отрицательно заряженным интермедиатом).



Таким образом, исследование фотопревращений разных типов катион-радикалов в матрице  $\text{CFCl}_3$  (фреон 11) служит своеобразным тестом: гибель парамагнитных частиц в таких реакциях, по нашему мнению, указывает на высокую эффективность процессов передачи заряда по сравнению с другими каналами фотопревращения катион-радикалов.

На примере катион-радикалов  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}^{+\bullet}$  и  $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2^{+\bullet}$  показано, что различие в локализации положительного заряда в основном состоянии (на связях Sn–C в  $\text{Me}_4\text{Sn}^{+\bullet}$  и Sn–Sn в  $\text{Me}_6\text{Sn}_2^{+\bullet}$ ) не сказывается на направлении их фотохимических реакций. Основная фотохимическая реакция для этих катион-радикалов – передача заряда на молекулы матрицы, а малые величины энергии связи Sn–C в основном состоянии этих частиц не определяют их реакционную способность в возбужденном состоянии.

При использовании в качестве матрицы гексафторида серы, когда процессы передачи заряда на молекулы матрицы энергетически невозможны, а эффективность передачи заряда на лабильные продукты ее превращения мала (табл. 17), удалось обнаружить реакции фотопереноса протона (табл. 18). Мы счита-

Таблица 17

Квантовые выходы ( $\varphi \cdot 10^2$ ) реакций передачи заряда для некоторых катион-радикалов при 77 К

Матрица ( $I_p$ , эВ) Катион-радикал	CFCl <sub>3</sub> (11,77)	CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub> (11,99)	CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> (11,77)	СФ (11,44)	SF <sub>6</sub> (15,6)
Me <sub>2</sub> O <sup>•+</sup>	15±3	–	–	4±1	–
	40±20 30±10*	10±2	10±2	30±10 30±10*	–
	12±2	–	–	10±2	–
MeCHO <sup>•+</sup>	35±5	–	–	–	2–4**
Me <sub>2</sub> CO <sup>•+</sup>	–	–	–	4±1	–
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>•+</sup>	≈ 20	–	–	–	–
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOH <sup>•+</sup>	≈ 10	–	–	–	–
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> <sup>•+</sup>	2,6±0,4 0,6±0,1*	–	2,0±0,5	0,5±0,1 (7±2)•10 <sup>-2</sup> *	–
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Et <sup>•+</sup>	60±20 60±20**	20±5 4±2**	15±5 < 0,1*	–	–

\* Величина получена при меньшей энергии фотона в одной полосе поглощения; \*\* величины характеризуют эффективность переноса заряда на продукты радиолиза матриц.



ем, что для катион-радикалов диметилового эфира перенос протона осуществляется не внутримолекулярно с образованием дистонического катион-радикала CH<sub>2</sub><sup>•+</sup>(OH)CH<sub>3</sub>, а межмолекулярно (возможно, это является результатом так называемого «матричного» катализа [118]). Близкие значения квантовых выходов реакций переноса протона для мономерных катион-радикалов диметилового эфира и ацетона позволяют сделать предположение об идентичности межмолекулярных механизмов этих процессов. Процессы фотопереноса протона имеют очень высокую эффективность в случае димерных катион-радикалов уксусной кислоты и ацетона (уменьшение квантового выхода при переходе от матрицы СФ к CFCl<sub>3</sub> связано с конкурентно протекающим процессом передачи заряда). Приведенные в табл. 18 значения квантовых выходов для катион-радикалов тетрагидрофурана дают основание предполагать, что и в этом случае перенос протона может осуществляться на молекулу

тетрагидрофурана. В случае фотолиза катион-радикалов *n*-пентана в гексафториде серы квантовый выход (табл. 18) характеризует эффективность образования интермедиата, отнесенного нами к продукту неполного переноса протона на матрицу и превращающегося в 1-пентильные радикалы при повышении температуры.

Таким образом, измерение квантовых выходов показало, что для реакций межмолекулярного переноса протона на матрицу и продукты ее превращения характерны величины  $\leq 10^{-3}$ , для процессов межмолекулярного переноса протона на молекулы органических соединений –  $\sim 10^{-2}$ , а для процессов внутримолекулярного переноса протона –  $10^{-1}$ –1. Данные, приведенные в табл. 17, 18, показывают, в каких случаях процессы передачи заряда и переноса протона имеют сравнимую эффективность и когда можно рассчитывать на одновременное образование соответствующих продуктов реакции в фреоновых матрицах. В случае катион-радикалов ацетальдегида нам удалось наблю-

Таблица 18

Квантовые выходы реакций переноса протона для катион-радикалов некоторых органических соединений при 77 К

Катион-радикал	Матрица	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^4$
$\text{Me}_2\text{O}^{+\bullet}$	$\text{SF}_6$	436	$6,0 \pm 0,4$
$\text{Me}_2\text{CO}^{+\bullet}$	$\text{SF}_6$	436	$13 \pm 3$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}^{+\bullet}$	$\text{SF}_6$	436	$27 \pm 5$
$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2^{+\bullet}$	СФ	578	$150 \pm 50$
	$\text{SF}_6$	436	$600 \pm 100$
	СФ	436	$600 \pm 100$
$\text{MeCHO}^{+\bullet}$	$\text{SF}_6$	365–436	$600 \pm 200$
	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	436	$\sim 800$
$[\text{Me}_2\text{CO}]_2^{+\bullet}$	СФ	752	$700 \pm 200$
$(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}^{+\bullet}$	СФ	436	$(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^3$
$[\text{MeCOOH}]_2^{+\bullet}$	FM	546	$(5 \pm 1) \cdot 10^3$
	$\text{CFCl}_3$	546	$\sim 10^4$

дать не только фотохимическую реакцию переноса протона с образованием соответствующего дистонического катион-радикала, но и обратный термический (77 К) переход. Этот экспериментальный факт ставит под сомнение сложившееся на основании выполненных квантово-химических расчетов мнение о том, что дистонический катион-радикал в рассматриваемом случае является значительно более энергетически устойчивым интермедиатом по сравнению с классическим катион-радикалом.

Поскольку в последнее время большое внимание уделяется возможному влиянию конформационного состояния катион-радикалов на их реакционную способность, то естественным было наше желание рассмотреть возможность перевода одного конформера в другой при его возбуждении светом. На примере катион-радикалов этилбензола (рис. 11), для которых в разных фреонах можно стабилизировать индивидуальные конформеры или их смесь, удалось показать, что их фотохимические реакции при 77 К не сопро-

Таблица 19

Квантовые выходы реакций катион-радикалов 1,4-дитиана в фреоновых матрицах при 77 К

Матрица	$\phi \cdot 10^2$	
	Переход “ванна” – “кресло”	Передача заряда на матрицу
$\text{CFCl}_3$	$< 0,1$	$< 0,1$
$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	$80 \pm 40$	$< 0,1$
СФ	$40 \pm 20$	$14 \pm 5$

вождаются изменением конформационного состояния, в отличие от аналогичных процессов, рассмотренных нами выше для стабилизированных в твердой фазе радикалов. При этом, как показано на рис. 12, рассчитанная величина энергетического барьера между конформерами I и II с заметно различающимися маг-

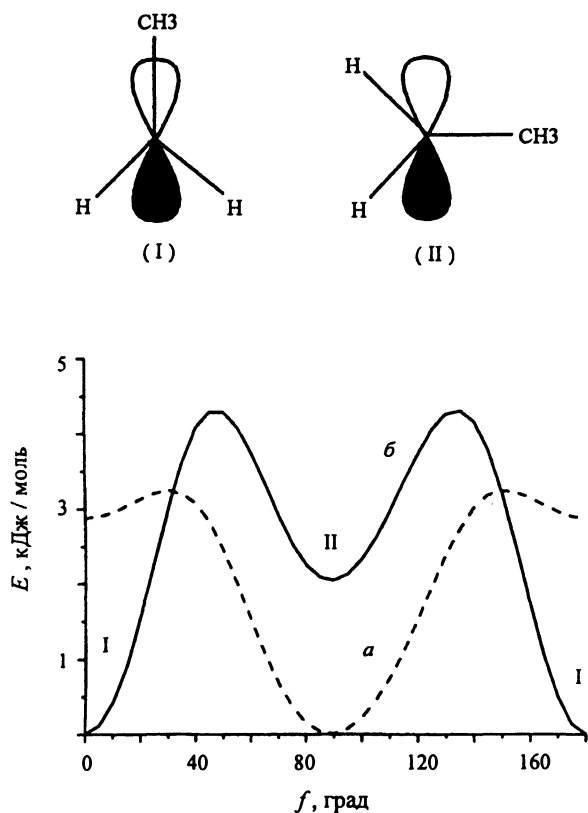
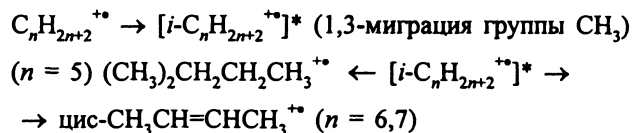


Рис. 11. Зависимость полной энергии молекулы (а) и катион-радикала (б) этилбензола от угла поворота  $f$  этильной группы относительно ароматического кольца, рассчитанная методом DFT

нитно-резонансными параметрами в газовой фазе мала ( $<2$  кДж/моль), а их стабилизация в облученных фреонах предопределена сольватным окружением, разным в каждом из исследованных случаев. Очевидно, что стабилизация того или иного конформера катион-радикала определяется в первую очередь составом и временем формирования его сольватного окружения и не может быть изменена при фотовозбуждении катион-радикалов. Особый интерес для нас представляли данные [120], где для катион-радикалов 1,4-дигиана, стабилизированных в фреоновых матрицах, наблюдали под действием света переход “ванна”–”кресло”. Высокие значения квантовых выходов, измеренные нами для этого процесса в стеклообразных фреоновых матрицах, и его отсутствие в поликристаллической матрице  $\text{CFCl}_3$  (табл. 19) позволяют связать наблюдаемые изменения не с переходом “ванна”–”кресло” между различными конформерами, а с передачей заряда с катион-радикала, находящегося в форме “ванна”, на молекулы 1,4-дигиана, находящиеся в твердой фазе при низкой температуре преимущественно в конформации “кресло” (рис. 12).

Особый интерес представляют поиск и детальное рассмотрение случаев “матричного контроля” за протеканием фотохимических реакций катион-радикалов. Так, ранее авторами [121] было отмечено, что в фреоне  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  в отличие от других близких по природе матриц (например,  $\text{CFCl}_3$  или  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ), катион-радикалы линейных алканов  $\text{C}_5$ – $\text{C}_7$  диссоциируют с образованием катион-радикалов бутена-2. Проведенные нами исследования и измерения квантовых выходов показывают, что для различных по направлению реакций они сравнимы (табл. 20), и “исключительность” поведения катион-радикалов в матрице  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  связана с особенностями ее строения в твердой фазе, обеспечивающими необходимый активационный объем для осуществления на первой стадии этого процесса 1,3-миграции метильной группы (с последующим распадом нерелаксированного катион-радикала изостроения без поглощения дополнительного кванта света в матрице  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ). Аналогичный механизм реализуется для катион-радикалов *n*-гептана и *n*-гексана в другой матрице –  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ . В свою очередь для катион-радикалов *n*-пентана продуктом превращения является катион-радикал изостроения, который, по-видимому, релаксирует и стабилизируется.



Наиболее интересный случай “матричного” контроля за протеканием реакций наблюдался нами в

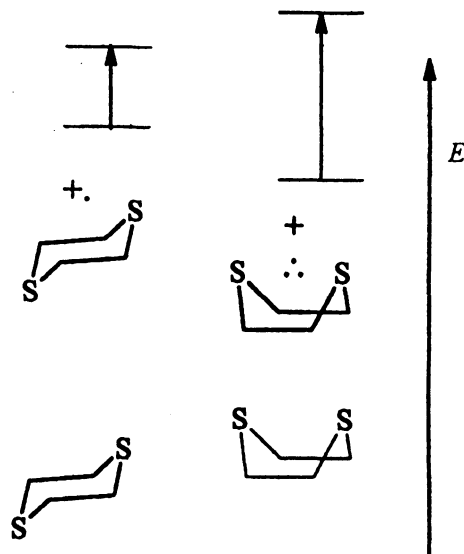


Рис. 12. Энергетическая диаграмма для нейтральной молекулы и катион-радикала 1,4 дигиана

Т а б л и ц а 20

Квантовые выходы превращения катион-радикалов алканов в различных фреонах при 77 К

Катион-радикал	Матрица	Реакция	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^4$
$C_7H_{16}^{+\cdot}$ ( $C_6H_{14}^{+\cdot}$ )	CFCl <sub>3</sub>	перенос заряда	546	250±40
			578	60±10
	CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	перенос заряда	546	5±1
		диссоциация**	546	≈ 1
	CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>	диссоциация**	546	2±1
$C_5H_{12}^{+\cdot}$	CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>	изомеризация	546	250±50
$(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3^{+\cdot}$	CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	элиминирование	546	≈ 300
	CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>	элиминирование	546	≈ 100

\* В реакцию переноса заряда вступает только небольшая часть катион-радикалов;  
 \*\* Предполагается, что диссоциации предшествует 1,3-миграция метильной группы.

фотохимии катион-радикалов 1,3-диоксолана. Было предложено считать, что первичным актом фотопревращений катион-радикала 1,3-диоксолана во всех исследованных нами матрицах (гексафторид серы, фреоны) является реакция, приводящая к образованию открытой формы катион-радикала и экспериментально зарегистрированная в матрице гексафторида серы (схема 2).

При этом если в матрице гексафторида серы при 77 К открытая форма катион-радикала I термически устойчива и вступает в дальнейшие фотохимические реакции, то в матрицах фреонов, в разной степени взаимодействующих с этой частицей, I или его изомер II претерпевают термические превращения уже при 77 К с образованием соответствующих продуктов (парамагнитный комплекс, нейтральный радикал).

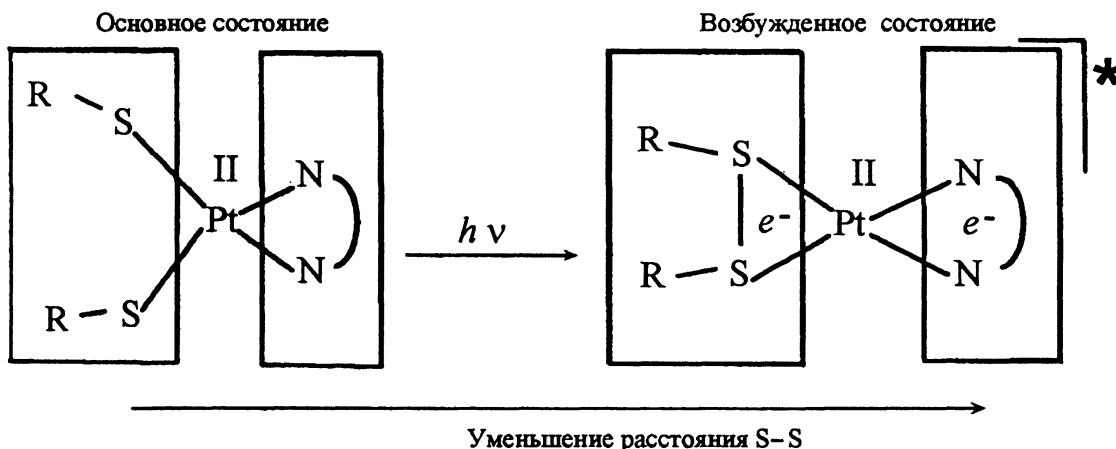


Рис. 13. Образование трехэлектронной связи S...S в модельных соединениях – комплексах Pt(II)

Таблица 21

## Матричные эффекты в фотохимии катион-радикалов 1,3-диоксолана

Реакция	Матрица	$\lambda$ , нм	$\phi \cdot 10^2$
$\rightarrow I$	$SF_6$	436	2
$I \rightarrow II$	$SF_6$	436	20
$\rightarrow$ перенос заряда	$CFCl_3$	436	10
		578	0
		700	0
$\rightarrow$ образование парамагнитного комплекса	$CFCl_3$	436	0
		578	10
		700	40
$\rightarrow$ перенос протона	$CF_2ClCFCl_2$	436	8

Это дает возможность, варьируя природу матрицы и энергию фотона, задавать направление, по которому пойдет превращение катион-радикалов (табл. 21).

Исследование механизма и эффективности реакций электронно-возбужденных катион-радикалов в матрицах различной природы позволило получить информацию о факторах, определяющих реакционную способность этих интермедиатов, и найти под-

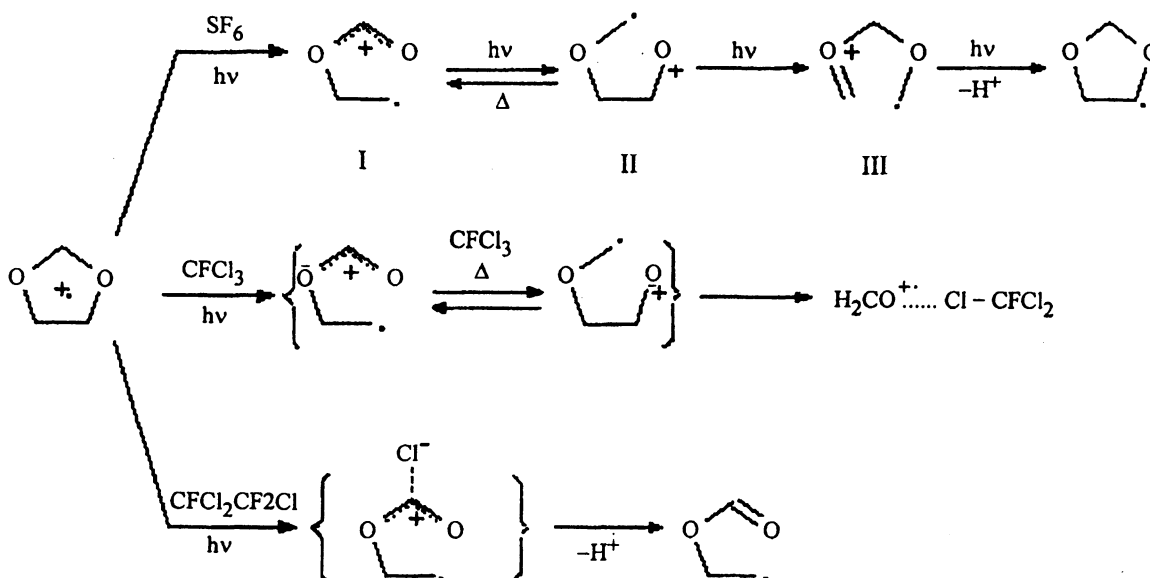
ходы к управлению направлением и эффективностью этих процессов в твердой фазе.

## Химия электронно-возбужденных состояний координационных соединений [122–131]

Первичным интермедиатом процесса фотопереноса электрона является электронно-возбужденное состояние с разделенными зарядами (донор<sup>+</sup>–мостик–акцептор) [132]. Стабильность этого состояния определяет возможность использования каждой конкретной системы (донор–мостик–акцептор) для накопления энергии света, а долгоживущие системы являются наиболее перспективными. Стабилизация электронно-возбужденного состояния с разделенными зарядами – одна из ключевых проблем современной фотохимии. В большинстве случаев потеря энергии электронного возбуждения происходит путем термодинамически выгодного обратного переноса электрона с образованием исходного основного состояния, поэтому поиск новых путей управления этим процессом является одной из важнейших задач.

В настоящее время разрабатывается оригинальный подход к управлению скоростью обратного переноса электрона в первоначально образуемом под действием света электронно-возбужденном состоянии с разделенными зарядами в молекулярных системах. Он основан на принципе структурной реорганизации и направлен на создание систем, в которых геометрия основного и возбужденного состояний кардинально различается. Усилия были сконцентрированы на раз-

Схема 2



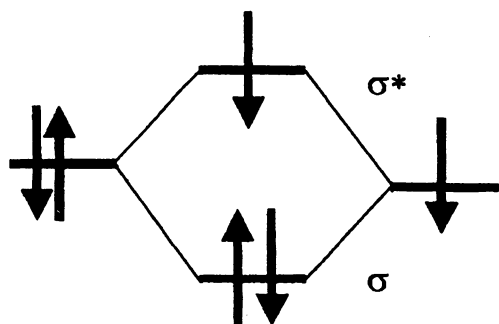


Рис. 14. Образование трехэлектронной связи S...S

работке одного из возможных путей структурной реорганизации, а именно, на индуцированном светом образовании новой химической связи в возбужденном состоянии, отсутствующей в основном состоянии исследуемых соединений.

В качестве модельного был выбран процесс образования промежуточной трехэлектронной связи S...S в возбужденном состоянии (рис. 14). Образование трехэлектронной связи при взаимодействии тиолат-аниона ( $RS^-$ ) и тиильного радикала ( $RS^\bullet$ ) – термодинамически выгодный процесс (при образовании связи  $MeS\cdot\cdot SMe$  выделяется 113 ккал/моль) [132], хорошо изученный [133–135] в химии органических серосодержащих радикалов. Можно ожидать, что образование S...S-связи создаст активационный барьер для обратного переноса электрона в реорганизованном электронно-возбужденном состоянии соединений, в которых образование такой связи в принципе возможно. Для проверки такой возможности в качестве модельных соединений были использованы диимин-(бис)-тиолатные комплексы Pt(II) – Pt(NN)(RS)<sub>2</sub>.

Как будет показано далее, низшее возбужденное состояние  $[Pt(NN)(RS)_2]^*$  является состоянием с переносом заряда с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), локализованной преимущественно на тиолатном лиганде с некоторым участием d-орбиталей центрального иона, на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), локализованную преимущественно на дииминном лиганде. Наличие в низшем возбужденном состоянии этого класса соединений тиильного радикала  $RS^\bullet$  и тиолат-аниона  $RS^-$ , связанных с металлическим центром (рис. 13), создает необходимые начальные условия для образования трехэлектронной связи S...S. Контроль над энергией трехэлектронной связи предполагалось осуществлять путем изменения электронно-донорных и электрон-акцепторных свойств тиолатного лиганда. Мы счи-

тали, что усиление электрон-акцепторных свойств тиолатного лиганда должно приводить к делокализации избыточной электронной плотности на разрыхляющей орбитали связи S...S (рис. 14), повышать энергию связи S...S и тем самым увеличивать активационный барьер для обратного переноса электрона, приводя к росту времени жизни возбужденного состояния и повышению его реакционной способности.

Далее будут кратко рассмотрены следующие аспекты выполненных исследований:

- 1) природа низшего возбужденного состояния модельных соединений;
- 2) связь между временем жизни возбужденного состояния модельных соединений и электронным строением тиолатного лиганда;
- 3) связь между реакционной способностью возбужденного состояния модельных соединений и электронным строением тиолатного лиганда;
- 4) непосредственное зондирование связи S...S методом времязрешенной рамановской спектроскопии.

#### Природа низшего возбужденного состояния в диимин-(бис)тиолатных комплексах Pt(II) [122–129]

Природа граничных орбиталей в комплексах Pt(II) была исследована методами электронной спектроскопии поглощения и (спектро)-электрохимии. Спектры поглощения исследуемых комплексов в растворе (рис. 15) характеризуются полосой поглощения средней интенсивности в видимой области спектра (500–600 нм), которая отсутствует в спектрах поглощения

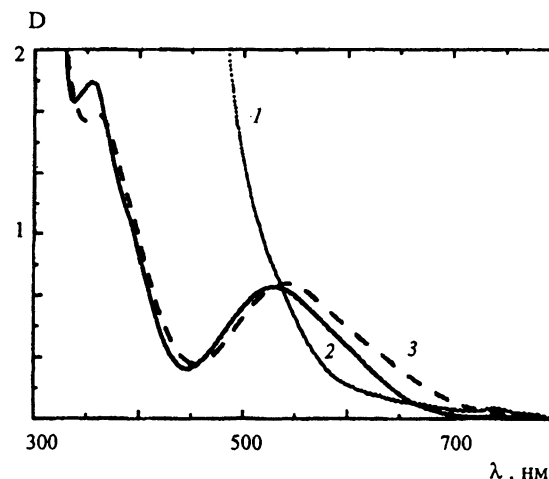


Рис. 15. Спектры поглощения диимин-бистиолатных комплексов Pt(II) в ДМФА: 1 – Pt(phen)(4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>, 2 – Pt(phen)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>, 3 – Pt(phen)(4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>



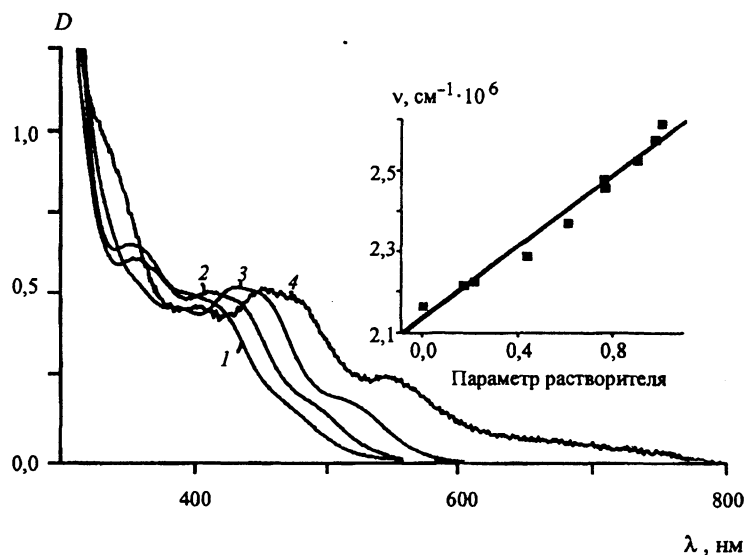


Рис. 16. Спектры поглощения  $\text{Ptphen}(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$  в различных растворителях, 298K (1 – ДМФА, 2 –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 4 –  $\text{CCl}_4$ ). На вставке: зависимость  $\nu_{\text{макс}}$  поглощения  $\text{Ptphen}(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$  от параметра растворителя ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1,0; ДМСО, 0,973; ДМФА, 0,901;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,765;  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 0,758;  $\text{CHCl}_3$ , 0,610;  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 0,218;  $\text{CCl}_4$ , 0,000)

комплексов, содержащих только дииминный лиганд ( $\text{Pt}(\text{NN})\text{Cl}_2$ ), или только тиолатный лиганд.

Анализ спектров электронного поглощения позволяет сделать следующие выводы.

1. Зависимость положения полосы поглощения от донорно-акцепторных свойств обоих лигандов указывает на участие орбиталей этих лигандов в соответствующем электронном переходе.

2. Для электронного перехода с переносом заряда характерны значения коэффициентов экстинкции  $\sim 10^3$  л/(моль · см) (табл. 22) [136]. Наиболее низкоэнергетическая полоса поглощения характеризуется отрицательным сольватхромизмом (уменьшение полярности растворителя приводит к понижению энергии поглощения).

Спектры поглощения  $\text{Ptphen}(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$  (phen-1,10-фенантролин) в растворителях разной полярности приведены на рис. 16. Зависимость положения максимума наиболее длинноволновой полосы поглощения от полярности растворителя линейна в координатах “ $\nu_{\text{макс}}$  – эмпирический параметр растворителя”. Шкала растворителей, характеризующаяся эмпирическим параметром растворителя, основана на зависимости положения максимума перехода с переносом заряда с лиганда на лиганд (ПЗЛЛ) в комплексе  $\text{Pt}(\text{dbbpy})(\text{tdt})$  (dbbpy-4,4'-дибутил-2,2'-бипиридил, tdt-толуол-дитиолат) от растворителя [137].

Отрицательный сольватхромизм, зависимость энергии наиболее низкоэнергетической полосы погло-

щения от донорно-акцепторных свойств как дииминного, так и тиолатного лиганда, и значения коэффициента экстинкции порядка  $\sim 10^3$  л/(моль · см) позволяют отнести переход, ответственный за данную полосу поглощения, к электронному переходу с межлигандным переносом заряда с участием d-орбиталей центрального иона. Согласно терминологии, введенной Айзенбергом [136] для диимин дитиолатных комплексов, возбужденное состояние такого типа обозначается как  $(d(\text{Pt})-p(\text{S}) \rightarrow \pi(\text{NN}))$ . Для установления природы граничных орбиталей в исследуемых соединениях использовали методы циклической вольтамперометрии и (спектро)электрохимии [123–127].

Первое электрохимическое восстановление всех исследуемых соединений является одноэлектронным химически и электрохимически обратимым процессом. Значения потенциалов восстановления комплекса  $\text{Pt}(\text{NN})(\text{RS})_2$  практически не зависят от тиолатного лиганда и близки к значениям первого потенциала восстановления соответствующих дихлоридных комплексов  $\text{Pt}(\text{NN})\text{Cl}_2$  (табл. 22), что указывает на преимущественную локализацию НСМО на дииминном лиганде. На рис. 17 представлены спектральные изменения, сопровождающие процесс одноэлектронного восстановления одного из модельных соединений – раствора  $\text{Pt}(\text{bpy})(4\text{-CN-C}_6\text{F}_4\text{S})_2$  в ДМФА. В ходе восстановления наблюдается появление новых полос поглощения, положение которых соответствует спектру поглощения координированного анион-ради-

Т а б л и ц а 22

Спектральные и электрохимические свойства комплексов Pt(NN)(4-X-RS)<sub>2</sub> в ДМФА, 298 К

Комплекс	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ , $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$ , В	$E_{1/2}^{\text{red}}$ , В
Pt(bpy)Cl <sub>2</sub>	390	+0,67 <sup>a</sup>	-1,64
Pt(bpy)(4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub>	542 (2,30)	-0,23 <sup>a</sup>	-1,78
Pt(bpy)(4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub>	509 (2,20)	-0,04 <sup>a</sup>	-1,76
Pt(bpy)(4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S) <sub>2</sub>	435(31,9); 510 <sup>b</sup>	+0,58 <sup>a</sup>	-1,60
Pt(bpy)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub>	498 (2,14)	+0,31	-1,67
Pt(phen)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub>	476(1,2)		
Pt(phen)(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S) <sub>2</sub>	471 (3,18)	+0,78	-1,61
Pt(phen)(4-CN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S) <sub>2</sub>	452 (2,20)	+0,99	-1,54
Pt(bpy)(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S) <sub>2</sub>	457 (3,20)	+0,77	-1,60
Pt(bpy)(4-CN-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S) <sub>2</sub>	444 (2,96)	+0,95	-1,54
Pt(phen)Cl <sub>2</sub>	390 (3,56)	+0,82	-1,61

<sup>a</sup> измерения выполнены в тетрагидрофуране; <sup>b</sup> перекрывается с интенсивной полосой поглощения, соответствующей  $\pi\pi^*$ -переходу NO<sub>2</sub>-группы. Электрохимические потенциалы измерены относительно н.к.э., приведены относительно Fc/Fc<sup>+</sup> (Fc – ферроцен).  $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$  – положение пика анодной волны, соответствующей химически необратимому окислению исследуемого соединения,  $E_{1/2}^{\text{red}}$  – потенциал первого восстановления исследуемого соединения

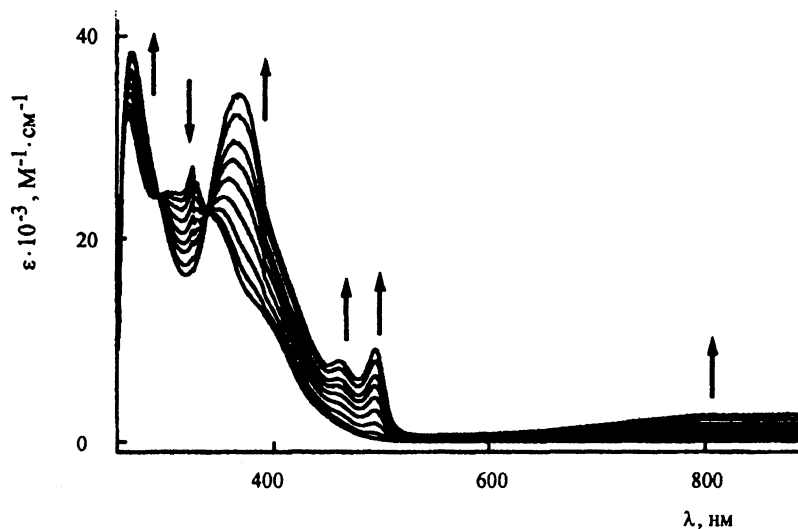


Рис. 17. Изменение спектров электронного поглощения в ходе одноэлектронного восстановления 1 мМ раствора Pt(bpy)(4-CN-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-S)<sub>2</sub> в дихлорометане в присутствии 0,4 М [n-Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>], 273 К (потенциал 1,19 В относительно н.к.э.)

кала 2,2'-бипиридила. Таким образом, предварительный вывод о локализации НСМО на дииминовом лиганде, сделанный на основе данных циклической вольтамперометрии, подтверждается результатами (спектро)электрохимического исследования.

Электрохимическое окисление всех исследованных соединений является необратимым одноэлектронным процессом, протекающим при комнатной температуре. Потенциалы полуволн окисления комплексов Pt(II) (табл. 22) существенно зависят от заместителя в тиолатном лиганде, что свидетельствует о большом вкладе орбиталей тиолатного лиганда в ВЗМО комплексов Pt(II). Одноэлектронный характер окисления указывает на то, что существует электронное взаимодействие между двумя монодентатными тиолатными лигандами, подтверждающее участие *d*-орбиталей металла в ВЗМО.

На основании данных электронной спектроскопии поглощения и (спектро)электрохимии, низшее возбужденное состояние соединений Pt(NN)(RS)<sub>2</sub> отнесено к состоянию с переносом заряда с тиолатного лиганда на дииминовый (с участием *d*-орбиталей центрального атома). Следовательно, соединения Pt(NN)(RS)<sub>2</sub> могли быть использованы в качестве модельных соединений для проверки гипотезы об образовании трехэлектронной связи S...S в электронно-возбужденном состоянии с разделенными зарядами.

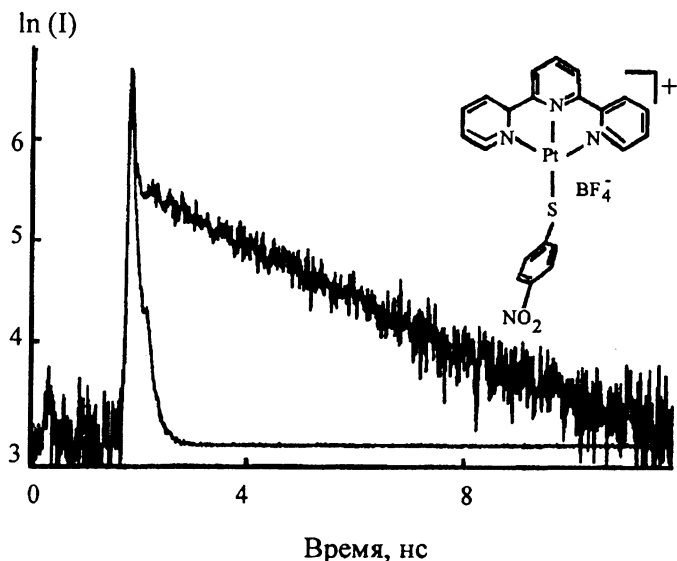


Рис. 18. Кинетика затухания люминесценции одного из модельных соединений (толстая сплошная линия) и аппаратная функция (тонкая линия) (*I* – интенсивность люминесценции)

### Динамика возбужденного состояния с разделенными зарядами как функция донорно-акцепторных свойств тиолатного лиганда [128–130]

Времена жизни возбужденного состояния исследуемых соединений определяли методами лазерного фотолиза и люминесцентной спектроскопии (метод времякоррелированного счета одиночных фотонов). Кинетические кривые гибели возбужденного состояния (затухание промежуточного поглощения или кинетика люминесценции) носили двухэкспоненциальный характер, причем быстрая компонента кинетической кривой отслеживала аппаратную функцию (рис. 18). Этот сверхбыстрый (<500 фс) процесс был отнесен к интеркомбинационной конверсии исходно образующегося синглетного возбужденного состояния <sup>1</sup>[Pt(NN)(RS)<sub>2</sub>]\* в соответствующее триплетное возбужденное состояние (сверхбыстрая интеркомбинационная конверсия в исследуемых комплексах Pt(II) возможна благодаря эффекту тяжелого атома).

### Связь между реакционной способностью возбужденного состояния модельных соединений и электронным строением тиолатного лиганда [130, 131]

Реакционную способность возбужденного состояния с разделенными зарядами исследовали методами стационарного, наносекундного импульсного и фемтосекундного лазерного фотолиза на примере модельной реакции бимолекулярного фотоокисления акцептором электрона – катион-радикалом бензилвиологена (4,4'-добензил-4,4'-бипиридил тетрафторборат, VzV(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) – в растворе ДМФА при комнатной температуре. В процессе стационарного фотолиза исчезали полосы поглощения исходного комплексного соединения и возникали новые полосы поглощения с максимумами при 390 и 608 нм, характерными для поглощения катион-радикала бензилвиологена. Этот факт подтверждает, что процесс фотоокисления [Pt(NN)(RS)<sub>2</sub>]\* протекает по механизму переноса электрона. Методами ЯМР и циклической вольтамперометрии установлено, что одним из продуктов фотолиза является дисульфид (RSSR), следовательно, окисляется тиолатный лиганд, а не платиновый центр, что согласуется с предположением о возникновении связи S...S в возбужденном состоянии с разделенными зарядами, а также с “тиолатной” природой ВЗМО. На основании данных стационарного и времяразрешенного фотолиза был предложен механизм процесса фотоокисления, приведенный на рис. 19.

Важно отметить, что ранее методом импульсного фотолиза было показано, что возбужденное состояние диимин-(бис)тиолатных комплексов Pt(II) устой-

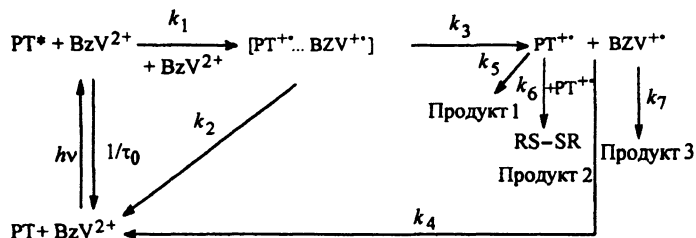


Рис. 19. Предполагаемый механизм фотоокисления Ptphen(4-X-RS)<sub>2</sub> в жидком растворе в присутствии BzV(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Pt – комплекс Pt(NN)(4-X-RS)<sub>2</sub>, Pt<sup>+</sup> – катион-радикал комплекса, BzV<sup>+</sup> – катион-радикал бензилвиологена, RSSR – дисульфид

чиво по отношению к диссоциации. В соответствии с приведенной выше схемой образующийся при поглощении света комплекс Pt(II) в возбужденном состоянии может либо безызлучательно гибнуть (стадия 2) с константой скорости, равной обратной величине времени жизни, либо вступать в реакцию фотопереноса электрона на внешний акцептор электрона

(дикатион бензилвиологена) с образованием ион-радикальной пары (стадия 3). Стадия 3 является термодинамически выгодным процессом ( $dG_{3n}$  составляет от  $-0,5$  до  $1,0$  эВ). Поскольку величины изменения энергии Гиббса имеют величину  $< -0,1$  эВ, то константа скорости фотопереноса электрона является диффузионной.

Т а б л и ц а 23

Сравнение времен жизни низшего возбужденного состояния Pt(bpy)(тиолат)<sub>2</sub>, рассчитанной энергии диссоциации связи S-S в соответствующем дисульфидном анион-радикале, реакционной способности в реакции фотоокисления внешним акцептором электрона, BzV(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и потенциалов окисления

Тиолатный лиганд	$E_p^{ox}$	Реакционная способность	Время жизни, пс	Метод	Энергия S-S связи в [RS-SR] <sup>-•</sup> , кДж / М
	+0,58	↓	840 ± 12	люминисценция / раман	130
	0,22		470 ± 9	люминисценция	96
	-0,04		40	раман / лазерный фотолиз	50
	+0,60		33 ± 3	раман	29

Образующаяся ион-радикальная пара может вступать в два конкурирующих процесса: 1) обратный перенос электрона в ион-радикальной паре (стадия 4) с образованием исходных реагентов (характерные константы скорости таких процессов составляют  $\approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ); 2) диссоциация ион-радикальной пары (стадия 5) с образованием свободных катион-радикалов комплекса Pt(II) и бензилвиологена (за изменением концентрации последнего следили спектрофотометрически в условиях стационарного и импульсного фотолиза).

Анализ экспериментальных кинетических кривых, полученных методом импульсного фотолиза, показывает, что полной гибели  $\text{BzV}^{+\bullet}$  по реакции 6 (рис. 19) не происходит. Дополнительными каналами расщепления  $\text{Pt}^{+\bullet}$  могут быть мономолекулярная или бимолекулярная гибель  $\text{Pt}^{+\bullet}$  с образованием в качестве одного из продуктов реакции дисульфида (RSSR), присутствие которого доказано методами ЯМР и циклической вольтамперометрии.

В процессе моделирования кинетической схемы, представленной на рис. 19, для описания экспериментальных кривых, полученных методом стационарного фотолиза, варьировали эффективный параметр  $t$

( $t = \tau_0 \frac{k_3}{k_2}$ ). Значение соотношения констант скорости

$k_3$  и  $k_2$ , равное 1/90, было получено методом импульсного фотолиза. При моделировании использовали следующие параметры:  $t_0 = 1,8 \text{ нс}$ ;  $k_1 = 9 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_4 = 3,3 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_5 = 2,8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_6 = 6,5 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ;  $k_7 = 13,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Время жизни комплекса  $\text{Ptphen}(\text{NO}_2\text{PhS})_2$  ( $t_0 = 1,8 \text{ нс}$ ), полученное моделированием данных стационарного фотолиза, в пределах ошибки моделирования коррелирует с временем затухания люминесценции данного комплекса (840 пс), определенным методом пикосекундной люминесцентной спектроскопии (табл. 23).

#### Анализ времени жизни и реакционной способности исследуемых модельных соединений в зависимости от электронной структуры тиолатного лиганда

Анализ времени жизни и данных по реакционной способности низшего возбужденного состояния для некоторых модельных соединений (табл. 23) позволяет сделать следующие выводы.

1. Отсутствует корреляция между временами жизни низшего возбужденного состояния и электрохимическими потенциалами окисления/восстановления исследуемых комплексов состава  $\text{Pt}(\text{NN})(\text{RS})_2$ .

2. Реакционная способность  $\text{Pt}(\text{NN})(\text{RS})_2$  в реакции бимолекулярного фотоокисления коррелирует с временем жизни низшего возбужденного состояния, в то время как корреляция с электрохимическими потенциалами окисления-восстановления отсутствует. Такая тенденция может быть наиболее ярко проиллюстрирована на примере сравнения свойств комплексов  $\text{Pt}(\text{bpy})(4\text{-NO}_2\text{-PhS})_2$  и  $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{trym})_2$  ( $\text{trym} = 4,6\text{-диметил-2-меркаптопиримидин}$ ). Эти соединения имеют практически идентичные значения потенциалов окисления и восстановления основного состояния, а также очень близкие значения энергии низшего возбужденного состояния (оцененной из спектров поглощения в растворе), в то время как времена жизни низшего возбужденного состояния и реакционная способность в реакции бимолекулярного фотоокисления различаются для них более чем на порядок.

3. Энергия трехэлектронной связи в соответствующих дисульфидах в газовой фазе (табл. 2), оцененная методом HF/B3LYP 6–31\*, существенно зависит от донорно-акцепторных свойств пара-заместителя в тиолатном лиганде. Увеличение энергии  $\text{S} \cdot \cdot \text{S}$ -связи в дисульфид анион-радикале  $[\text{RS} \cdot \cdot \text{SR}]^{\bullet-}$  коррелирует с увеличением времени жизни низшего возбужденного состояния и реакционной способностью соответствующего тиолатного комплекса при действии света. Интересно отметить, что оцененная энергия диссоциации связи  $\text{S} \cdot \cdot \text{S}$  в  $[4\text{-NO}_2\text{-PhS} \cdot \cdot \text{SPh-4-NO}_2]^{-\bullet}$  на 30 кДж/моль выше по сравнению с  $[\text{trym-S} \cdot \cdot \text{S-trym}]^{\bullet-}$ . Приведенные выше данные косвенно свидетельствуют о наличии трехэлектронной связи  $\text{S} \cdot \cdot \text{S}$  в низшем возбужденном состоянии модельных соединений.

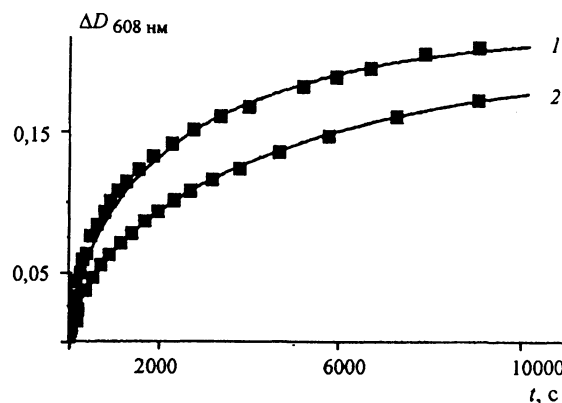


Рис. 20. Моделирование экспериментальных кривых накопления  $\text{BzV}^{+\bullet}$ , полученных методом стационарного фотолиза  $\text{Ptphen}(4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{S})_2$  в присутствии  $\text{BzV}(\text{BF}_4)_2$  в растворе ДМФА ( $[\text{BzV}^{2+}] = 0,10 \text{ М}$  (1) и  $0,05 \text{ М}$  (2))

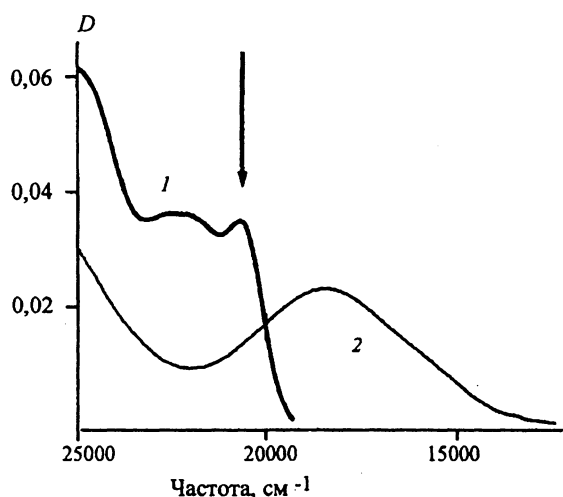


Рис. 21. Спектры поглощения основного состояния (1) и промежуточного поглощения (2) раствора  $\text{Pt}(\text{bpy})(4\text{-MeO-PhS})_2$  в ДМФА. Стрелкой указана длина волны зондирующего света, использованного в методе Рамановской спектроскопии

#### Непосредственное зондирование S–S связи в возбужденном состоянии $\text{Pt}(\text{NN})(\text{RS})_2$ методом резонансной рамановской спектроскопии [128, 129]

Времяразрешенная спектроскопия комбинационного рассеяния (далее Рамановская спектроскопия) широко используется для получения информации о структуре возбужденных состояний комплексов металлов [138]. Применение Рамановской спектроскопии к исследованию возбужденного состояния  $\text{Pt}(\text{NN})(\text{RS})_2$  предоставляет возможность непосредственного зондирования связи сера–сера в возбужденном состоянии исследуемых соединений, что по-

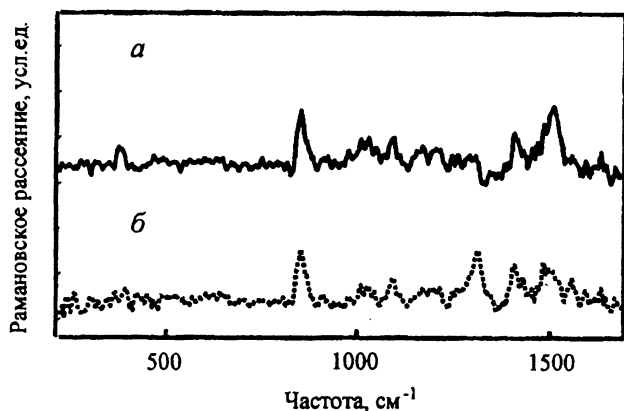


Рис. 22. Спектры резонансного рамановского рассеяния основного (а) и возбужденного (б) состояния образованного при возбуждении 400 нм раствора  $\text{Pt}(\text{bpy})(4\text{-MeO-PhS})_2$  в ДМФА при зондировании 493 нм

зволяет проверить правильность высказанной нами гипотезы.

Применение данного метода для исследования модельных соединений структуры  $\text{Pt}(\text{NN})(\text{RS})_2$  возможно благодаря следующим факторам:

1) валентное колебание  $\nu(\text{SS})$  активно в рамановских спектрах;

2) для соответствующих дисульфидов ( $\text{RSSR}$ ) энергия  $\nu(\text{SS})$  зависит от электронодонорных/акцепторных свойств R-группы, изменяясь от 545 до 470  $\text{cm}^{-1}$  при переходе от  $\text{R}=\text{Ph}$  к  $\text{H}_2\text{N-Ph}$ ;

3) валентное колебание  $\nu(\text{SS})$  в дисульфид анион-радикалах  $[\text{RSSR}]^{\bullet-}$  проявляется при меньших энергиях, чем в соответствующих дисульфидах, благодаря разрыхляющему характеру ВЗМО (рис. 14) (например, 218 и 450  $\text{cm}^{-1}$  в  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  и  $(\text{SCN})_2$ ) соответственно [139]);

4) можно ожидать, что энергия  $\nu(\text{S}\cdot\text{S})$  в возбужденном состоянии  $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{RS})_2$  будет выше, чем в соответствующих  $[\text{RSSR}]^{\bullet-}$ , благодаря участию d-орбиталей Pt в делокализации электронной плотности на разрыхляющей ВЗМО.

Спектр промежуточного поглощения раствора  $\text{Pt}(\text{bpy})(4\text{-MeO-PhS})_2$  в ДМФА характеризуется наиболее низкоэнергетической полосой поглощения при 490 нм (рис. 21). Рамановский спектр основного состояния и резонансный Рамановский спектр, полученный в резонансе с электронным переходом возбужденного состояния при 493 нм, представлены на рис. 22. В низкоэнергетической области спектра наблюдается принципиальное различие между Рамановскими спектрами основного и возбужденного состояний. В частности, спектр возбужденного состояния характеризуется наличием дополнительной полосы при 390  $\text{cm}^{-1}$  в той области, где можно ожидать проявления  $\nu(\text{S}\cdot\text{S})$ . Данный результат является первым прямым свидетельством наличия  $\text{S}\cdot\text{S}$ -связи в возбужденном состоянии с переносом заряда модельных соединений.

Авторы считают приятным долгом вспомнить своих учителей: академика Н.М. Эмануэля, доцента Н.В. Фок, профессора М.Г. Кузьмина и канд. хим. наук Н.А. Садовского. Авторы признательны своим коллегам по кафедре химической кинетики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, а также профессору В.Ф. Плюснину (Институт химической кинетики и горения СО РАН), профессору О.М. Саркисову (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН), профессору П.М.У. Гилл (Австралийский национальный университет) за плодотворное сотрудничество.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 04-03-32030, 03-03-32300), программы "Университеты России" (грант ур.05.02.546) и CCLRC (Англия).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Хим. физика. 1991. 10. С. 93.
2. Мельников М.Я., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1972. 206. С. 1391.
3. Мельников М.Я., Байдер Л.М., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1972. 206. С. 122.
4. Мельников М.Я., Склярченко В.И., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1974. 218. С. 930.
5. Мельников М.Я., Зиньковская О.В., Фуки В.К., Беттгер Т., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1975. 221. С. 1136.
6. Mel'nikov M.Ya., Sklyarenko V.I., Fock N.V. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975. N 5. P. 167.
7. Мельников М.Я., Малкин Я.Н., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1975. 9. С. 81.
8. Мельников М.Я., Иванова Т.В., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1976. 231. С. 649.
9. Мельников М.Я., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1976. 10. С. 466.
10. Мельников М.Я., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1976. 10. С. 311.
11. Мельников М.Я., Фуки В.К., Глазман Е.Б., Фок Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1976. 17. С. 495.
12. Мельников М.Я., Байдер Л.М., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1977. 11. С. 338.
13. Мельников М.Я., Бочкарева Л.И., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1978. 239. С. 132.
14. Мельников М.Я., Строкина Л.М., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1978. 239. С. 377.
15. Мельников М.Я., Липскерова Е.М., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1978. 12. С. 253.
16. Мельников М.Я., Липскерова Е.М., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1979. 13. С. 182.
17. Мельников М.Я., Михайлик О.М., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1979. 13. С. 250.
18. Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1979. 245. С. 647.
19. Мельников М.Я., Фок Н.В. // Усп. хим. 1980. 49. С. 252.
20. Липскерова Е.М., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1980. 14. С. 143.
21. Липскерова Е.М., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1980. 14. С. 282.
22. Михайлик О.М., Серопегина Е.Н., Мельников М.Я., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1981. 257. С. 943.
23. Михайлик О.М., Мельников М.Я., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1981. 260. С. 940.
24. Mikhailik O.M., Seropagina E.N., Mel'nikov M.Ya., Fock N.V. // Eur. Polym. J. 1981. 17. P. 1011.
25. Razskazovsky Yu.V., Mel'nikov M.Ya. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1981. 46. P. 129.
26. Михайлик В.В., Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1982. 263. С. 934.
27. Мельников М.Я. // ЖФХ. 1982. 56. С. 2643.
28. Mel'nikov M.Ya., Lipskerova E.M., Mikhailik O.M., Fock N.V. // Polym. Photochem. 1982. 2. P. 133.
29. Mel'nikov M.Ya. // Chem. Phys. Lett. 1982. 86. P. 105.
30. Razskazovsky Yu.V., Mel'nikov M.Ya. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1982. 54. P. 339.
31. Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1983. 273. С. 136.
32. Мельников М.Я., Серопегина Е.Н., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1984. 18. С. 532.
33. Razskazovsky Yu.V., Mel'nikov M.Ya. // J. Photochem. 1984. 27. P. 239.
34. Мельников М.Я., Серопегина Е.Н., Разсказовский Ю.В., Фок Н.В. // Химия высоких энергий. 1985. 19. С. 442.
35. Seropagina E.N., Kochetkova G.G., Fock N.V., Mel'nikov M.Ya. // Polym. Photochem. 1985. 6. P. 195.
36. Мельников М.Я., Разсказовский Ю.В., Вагина Л.И. // Химия высоких энергий. 1986. 20. С. 343.
37. Мельников М.Я. Электронно-возбужденные радикалы // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М., 1987. С. 48.
38. Серопегина Е.Н., Фок Н.В., Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1987. 293. С. 399.
39. Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1987. 21. С. 99.
40. Мельников М.Я., Фок Н.В. // Химическая физика. 1988. 7. С. 1124.
41. Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1989. 23. С. 46.
42. Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Химическая физика. 1989. 8. С. 1060.
43. Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Химическая физика. 1989. 8. С. 1513.
44. Серопегина Е.Н., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1990. 24. С. 249.
45. Королькова Е.М., Радциг В.А., Мельников М.Я. // Химическая физика. 1990. 9. С. 1046.
46. Королькова Е.М., Радциг В.А., Мельников М.Я. // Химическая физика. 1991. 10. С. 41.
47. Пергушов В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. 32. С. 32.
48. Осокина Н.Ю., Серопегина Е.Н., Мельников М.Я. // Докл. РАН. 1993. 330. С. 77.
49. Королькова Е.М., Радциг В.А., Мельников М.Я. // Докл. РАН. 1993. 331. С. 188.
50. Mel'nikov M.Ya., Razskazovsky Yu.V., Seropagina E.N., Korol'kova E.M., Radzig V.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. 248. P. 91.
51. Osokina N.Yu., Pergushov V.I., Razskazovsky Yu.V., Roginskaya M.V., Seropagina E.N., Mel'nikov M.Ya. // Modern Trends in Low Temperature Chemistry. M., 1994. P. 48.
52. Mel'nikov M.Ya., Osokina N.Yu., Pergushov V.I. // Mendeleev Comm. 1995. N 4. P. 140.
53. Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1995. 29. С. 204.
54. Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Разсказовский Ю.В., Рогинская М.В., Серопегина Е.Н., Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. 36. С. 312.
55. Осокина Н.Ю., Разсказовский Ю.В., Пергушов В.И., Мельников М.Я. // ЖФХ. 1995. 69. С. 1853.
56. Серопегина Е.Н., Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Мельников М.Я. // ЖФХ. 1996. 70. С. 4176.
57. Mel'nikov M.Ya. // Intern. J. Polym. Mater. 1996. 32. P. 1.
58. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1997. 31. С. 25.
59. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1997. 31. С. 224.

60. Пергушов В.И., Мельников М.Я., Осокина Н.Ю. // Докл. РАН. 1997. **353**. С. 513.
61. Radtsig V.A., Ustyuyuk L.Yu., Osokina N.Yu., Pergushov V.I., Mel'nikov M.Ya. // J. Phys. Chem. 1998. **102**. P. 5220.
62. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 367.
63. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 440.
64. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // ЖФХ. 1999. **73**. С. 693.
65. Razskazovsky Yu.V., Mel'nikov M.Ya. // In S-Centered Radicals. 1999. L., P. 225.
66. Мельников М.Я., Пергушов В.И., Осокина Н.Ю. // Кинетика и катализ. 1999. **40**. С. 789.
67. Mel'nikov M.Ya., Pergushov V.I., Osokina N.Yu. // Spectrochimica Acta, Part A: Mol&Biomol. Spectroscopy. 2000. **56**. P. 2517.
68. Mel'nikov M.Ya. // Chinese J. Polym.Sci. 2001. **19**. P. 167.
69. Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 188.
70. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Кинетика и катализ. 2002. **43**. С. 50.
71. Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 274.
72. Богатырева А.И., Бучаченко А.Л. // Усп. хим. 1975. **44**. № 12. С. 2171.
73. Gurman V.S., Pergushov V.I. // Chem.Phys. 1981. **55**. N 1. С. 131.
74. Bhattacharya D., Willard J.E. // J. Phys. Chem., 1982. **86**. N 6. С. 962.
75. Ase P., Bock W., Snelson A. // J. Phys. Chem. 1985. **90**. N 10. С. 2099.
76. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. М., 1994.
77. Mel'nikov M.Ya., Smirnov V.A. Handbook of Photochemistry of Organic Radicals: Absorption and Emission Properties, Mechanisms and Aging. N.Y., 1996.
78. Богатырева А.И., Бучаченко А.Л. // Кинетика и катализ. 1967. **12**. № 6. С. 1380.
79. Богатырева А.И., Склярова А.Г., Бучаченко А.Л. // Химия высоких энергий. 1971. **5**. № 1. С. 37.
80. Пергушов В.И., Абкевич В.И., Гурман В.С. // Химия высоких энергий. 1991. **25**. С. 357.
81. Пергушов В.И., Абкевич В.И., Гурман В.С. // Химия высоких энергий. 1991. **25**. С. 443.
82. Пергушов В.И., Пергушов Д.В. // Химическая физика. 1992. **10**. С. 1612.
83. Пергушов В.И., Королькова М.Л. // Химическая физика. 1992. **11**. С. 365.
84. Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1992. **26**. С. 507.
85. Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1993. **27**. С. 65.
86. Mel'nikov M.Ya., Pergushov V.I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. **248**. P. 85.
87. Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 42.
88. Шелимов Б.Н., Фок Н.В., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1963. **4**. № 3. С. 534.
89. Мельников М.Я., Фок Н.В. // ДАН СССР. 1976. **231**. С. 388.
90. Mel'nikov M.Ya., Zinkovskaya O.V., Fuki V.K., Fock N.V. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1978. **16**. P. 41.
91. Липскерова Е.М., Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1980. **253**. С. 1154.
92. Lipskerova E.M., Mel'nikov M.Ya. // Polymer Bull. 1980. **2**. P. 653.
93. Mel'nikov M.Ya., Seropegina E.N. // Radiat. Phys. Chem. 1989. **33**. P. 151.
94. Mel'nikov M.Ya., Seropegina E.N. // Int. J. Biochem. Chem. Kinet. 1992. **2**. P. 11.
95. Mel'nikov M.Ya., Seropegina E.N. // Intern. J. Polymeric Mater. 1996. **31**. P. 41.
96. Mel'nikov M.Ya., Pergushov V.I., Seropegina E.N. // Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci. 1995. **107**. P. 841.
97. Фуки В.К., Глазман Е.Б., Мельников М.Я., Фок Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1974. **15**. С. 710.
98. Мельников М.Я., Фок Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1975. **16**. С. 494.
99. Isaeva O.V., Razskazovsky Yu.V., Mel'nikov M.Ya. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 1986. **106**. P. 281.
100. Isaeva O.V., Razskazovsky Yu.V., Mel'nikov M.Ya. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 1987. **117**. P. 285.
101. Разказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1988. **22**. С. 379.
102. Богданова С.А., Исаева О.В., Мельников М.Я., Немухин А.В., Разказовский Ю.В. // ДАН СССР. 1988. **301**. С. 1404.
103. Mel'nikov M.Ya., Isaeva O.V., Razskazovsky Yu.V., Bogdanova S.A., Nemukhin A.V. // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 1989. **46**. P. 193.
104. Mills G., Schmidt K.H., Matheson M.S., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 1590.
105. Mel'nikov M.Ya., Seropegina E.N., Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Baskakov D.V. // Mendeleev Comm. 1996. N 5. P. 183.
106. Мельников М.Я., Серопегина Е.Н., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 281.
107. Мельников М.Я., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Изв. РАН, сер.хим. 1997. № 7. С. 1302.
108. Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Baranova I., Belevskii V.N., Mel'nikova O.L. // Mendeleev Comm. 1998. N 1. P. 2.
109. Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Feldman V.I., Mel'nikov M.Ya. // Acta Chem.Scand. 1998. **52**. P. 903.
110. Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 39.
111. Фельдман В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 279.
112. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Баранова И.А., Фельдман В.И. // Докл. РАН. 2000. **375**. С. 56.
113. Торин Д.А., Белевский В.Н., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 266.
114. Мельников М.Я., Баранова И.А., Мельникова О.Л. // Докл. РАН. 2001. **381**. С. 214.
115. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Мельникова О.Л., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 138.
116. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 346.
117. Мельников М.Я., Марушкевич К.И., Баранова И.А., Мельникова О.Л., Торин Д.А. // Химия высоких энергий. 2003. **37**. С. 346.
118. Bally T. // Radical Ionic Systems. Dordrecht, 1991. P. 3.
119. Fridgen T.D., Parnis J.M. // Int. J. Mass Spectrom. 1999. **190/191**. P. 181.
120. Momose T., Suzuki, Shida T. // Chem. Phys. Lett. 1984. **107**. P. 568.
121. Tabata M., Lund A. // Radiat. Phys. Chem. 1984. **23**. P. 545.
122. Вайнштейн Ю.А., Желиговская Н.Н., Лилеев И.В., Галин А.М., Мельников М.Я. // Неорганическая химия. 1998. **43**. С. 1361.
123. Weinstein J.A., Zheligovskaya N.N., Mel'nikov M.Ya., Hartl F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 2459.



124. Ларионов О.В., Вайнштейн Ю.А., Желиговская Н.Н., Мельников М.Я. // Координационная химия. 1999. № 4. С. 45.
125. Weinstein J.A., Grills D.C., Towrie M., Matousek P., Parker A.W., George M.W. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 2002. P. 382.
126. Рахимов Р., Вайнштейн Ю.А., Лилеева Е. В., Желиговская Н.Н., Мельников М.Я., Бутин К.П. // Изв. АН. Сер. Хим. 2003. С. 1089.
127. Weinstein J.A., Lileev I.V., Mel'nikov M.Ya. et al. // Inorg. Chem. 2003. 42. P. 7077.
128. Weinstein J.A., Lileev I.V., Mel'nikov M.Ya. et al. // Central Laser Facility Rutherford Appleton Laboratory Annual Report. 2002–2003. P. 126.
129. Mel'nikov M.Ya., Matousek P., Parker A. W. et al. // Central Laser Facility Rutherford Appleton Laboratory Annual Report. 2003–2004. P. 134.
130. Гостев Ф.Е., Товбин Д.Г., Вайнштейн Ю.А., Мельников М.Я., Саркисов О.М. // (в печати).
131. Плюснин В.Ф., Лилеев И.В., Иванов Ю.В., Гривин В.П., Мельников М.Я., Вайнштейн Ю.А. // (в печати).
132. Ballardini R., Balzani V., Credi A., Gandolfi M.T., Venturi M. // Acc. Chem. Res. 2001. 34. P. 445.
133. Armstrong D.A. // S-Centered Radicals, 1999. P. 27.
134. Asmus K.-D. // Sulfur-Centered Three-Electron Bonded Radical Species. Chatgililoglu, C., N.Y., 1990. P. 155.
135. Mezyk S.P., Armstrong D.A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. P. 1411.
136. Hissler M., McGarrah J.E., Connick W.B., Geiger D.K., Cummings S.D., Eisenberg R. // Coord. Chem. Rev. 2000. 208. P. 115.
136. Cummings S.D., Eisenberg R. // J. Am. Chem. Soc. 1996. 118. P. 1949.
137. Zink J.I., Shin K.-S. K. // Advances in Photochemistry. 1991. 16. P. 119.
138. Wilbrandt R., Jensen N.H., Pagsberg P., Sillesen A.H., Hansen K.B., Hester R.E. // Chem. Phys. Lett. 1979. 60. P. 315.

Поступила в редакцию 01.03.05

## CHEMISTRY OF ELECTRONICALLY EXCITED INTERMEDIATES (RADICALS, RADICAL IONS, EXCITED STATES OF COORDINATION COMPOUNDS). MATRIX EFFECTS AND MOLECULAR ORGANIZATION OF PROCESSES

M.Ya. Mel'nikov, V.I. Pergushov and J.A. Weinstein

Reactivity of electronically excited intermediates of different types (radicals, radical-ions, excited states of coordination compounds) is discussed. For different classes of radical anions the main types of photochemical transformations have been identified and characterised quantitatively through establishing kinetic rules governing these transformations. The ways of controlling efficiency and direction of competitive photochemical pathways through changes in the molecular organization of the media and intermediates, and by using various matrix effects have been established. The mechanism of photoradical ageing of various polymer materials has been elucidated. The new type of unbranched chain reactions in solid state – photoradical chain reactions – has been discovered and studied experimentally in detail. The development of such reactions in solid state has been followed in spatial and time domains, which has enabled us to predict the changes in the properties of the materials, including those associated with photoradical ageing. A conceptually new method of investigating of radical reactions – matrix isolation on activated surfaces – has been developed and allowed for obtaining unique information on novel, previously unknown reactions of radical species, and on inversion of selectivity in these processes. A new method of controlling photoreactivity of coordination compounds – structural reorganization in the excited state through formation of a transient three-electron sulphur-sulfur bond – has been designed and tested by a combination of advanced spectroscopic techniques.