

УДК 541.14

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ В ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ 77 К

М.Я. Мельников, Е.А. Белоконь, В.Н.Белевский, А.Д. Калугина,  
О.Л. Мельникова, В.И. Пергушов, М.П. Егоров\*

(кафедра химической кинетики; e-mail: melnikov@excite.chem.msu.ru)

**Обнаружено влияние матрицы на направление фотохимических реакций катион-радикалов циклических ацеталей (1,3-диоксолан, 1,3-диоксан) и определена их эффективность в различных фреоновых матрицах при 77 К. Высказаны предположения о возможной природе парамагнитных комплексов, образующихся в фотохимических реакциях катион-радикалов циклических ацеталей в фреоне-11.**

Катион-радикалы (КР) в конденсированной фазе участвуют в качестве промежуточных частиц в радиационно-химических, электрохимических, фотохимических, каталитических и др. процессах. В последние годы получили развитие исследования химических превращений КР органических соединений (алканов, простых и сложных эфиров, ацеталей, амидов, карбоновых кислот и т.п.) в основном и возбужденном состоянии [1–3] с использованием метода стабилизации КР во фреоновых матрицах при низких температурах [4]. Использование иных матриц, в частности гексафторида серы SF<sub>6</sub> с потенциалом ионизации, заметно превышающим потенциал ионизации фреонов, позволило обнаружить не наблюдавшиеся ранее в фреоновых матрицах фотохимические реакции КР [3, 5]. В частности, исследование фотохимических превращений КР 1,3-диоксолана [6, 7] в матрице SF<sub>6</sub> показало, что в первичном акте происходит образование дистонического КР.

Данная работа является продолжением исследований фотохимических реакций электронно-возбужденных КР циклических ацеталей, стабилизированных при низкой температуре в фреоновых матрицах. Цель работы – выяснение механизма реакций электронно-возбужденных КР 1,3-диоксана и 1,3-диоксолана, получение количественных характеристик их реакционной способности в фреоновых матрицах и сравнение ее с реакционной способностью КР циклических эфиров.

### Методика эксперимента

В качестве матриц использовали CFCl<sub>3</sub> (фреон-11, ~99%, фирма “Aldrich”), CFCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl (фреон-113,

99,99%), CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> (фреон-113а, 99%, фирма “Aldrich”), CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (фреон-12, 99,7%), SF<sub>6</sub> (~99,5%), в отдельных случаях фреоны подвергали дополнительной очистке по стандартным процедурам. 1,3-Диоксолан (99%, фирма “Lancaster”), 1,3-диоксан (97%, фирма “Aldrich”), 1,4-диоксан (99%, фирма “Aldrich”) использовались без дополнительной очистки.

Растворы (0,1–0,5 мол.%) исследуемых соединений в фреоновых матрицах помещали в кварцевые ампулы или ампулы из стекла СК-4Б, вакуумировали до давления ~0,1 Па и облучали при 77 К до 2–4 кГр; источником излучения служила рентгеновская трубка “5БХВ6-И” (50 кВ, 80 мА).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на радиоспектрометре “Varian E-3” с возможностью записи спектра в цифровом виде. Количество парамагнитных центров в образце определяли относительным способом с использованием в качестве стандарта монокристалла CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с известным числом парамагнитных ионов Cu<sup>2+</sup>; абсолютная ошибка при определении концентрации парамагнитных частиц в экспериментальных образцах не превышала ±20%. Моделирование спектров ЭПР проводили с использованием стандартных программ “PEST WinSim” и “Simfonia”.

Спектры оптического поглощения при 77 К регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40”; для регистрации спектров оптического поглощения использовали плоские кварцевые ампулы с длиной оптического пути ~0,1 см. Для определения величины силы осциллятора в электронном переходе использовали выражение  $f \cong 4,32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\text{макс}} \Delta H_{1/2}$ , где

\*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

$\epsilon_{\text{макс}}$  – коэффициент молярного поглощения в максимуме полосы поглощения,  $\Delta H_{1/2}$  – полуширина полосы поглощения.

Источником света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250 либо со стеклянными светофильтрами для выделения линий ртутного спектра с длинами волн 436 нм ( $T_{\text{макс}}^* = 27\%$ ,  $\Delta\nu_{1/2}^{**} = 2400 \text{ см}^{-1}$ ), 546 нм ( $T_{\text{макс}} = 58\%$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 900 \text{ см}^{-1}$ ) и 578 нм ( $T_{\text{макс}} = 45\%$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 1700 \text{ см}^{-1}$ ), либо с интерференционным фильтром для выделения света с длиной волны, равной 700 нм. Абсолютная интенсивность света, определенная с помощью ферриоксалатной актинометрии (436 нм), актинометрии на соли Рейнике (546 и 578 нм) и актинометрии с использованием комплекса тетранитрометан-трифениламин [8], составляла  $1,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $5,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,2 \cdot 10^{-7}$  и  $4,0 \cdot 10^{-9}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  для света с длиной волны 436, 546, 578 и 700 нм соответственно.

Квантовый выход фотохимической реакции рассчитывали по зависимости уменьшения количества КР от дозы света, поглощенного КР; абсолютная ошибка в определении квантовых выходов не превышала  $\pm 25\%$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### Магнитно-резонансные параметры КР 1,3-диоксолана, 1,3-диоксана и 1,4-диоксана

В результате рентгеновского облучения растворов ацеталей (1,3-диоксолана, 1,3-диоксана) в фреонах при 77 К в матрице кроме КР органических соединений стабилизируются и парамагнитные центры (ПЦ) иной природы, образовавшиеся из молекул фреонов и органических добавок, причем доля КР в исходных образцах в разных фреонах, как правило, не превышала 40%.

Особенностью ЭПР-спектров КР исследованных циклических ацеталей является то, что их низко- и высокополевая группы линий сверхтонкой структуры не перекрываются с сигналами других ПЦ и могут быть использованы для определения концентрации КР (рис. 1а–в, 2а,б).

Величины констант СТБ\*\*\* ( $a_1(1\text{H}) = 136,0 \text{ Гс}$ ,  $a_2(1\text{H}) = 167,5 \text{ Гс}$ ,  $a_3(4\text{H}) = 11,5 \text{ Гс}$ ) и значение ширины линии между точками максимального наклона ( $\Delta H_{\text{макс}} \approx 4,5 \text{ Гс}$ ), обеспечивающие наилучшее согласие расчетного спектра ЭПР (рис. 1з) с эксперимен-

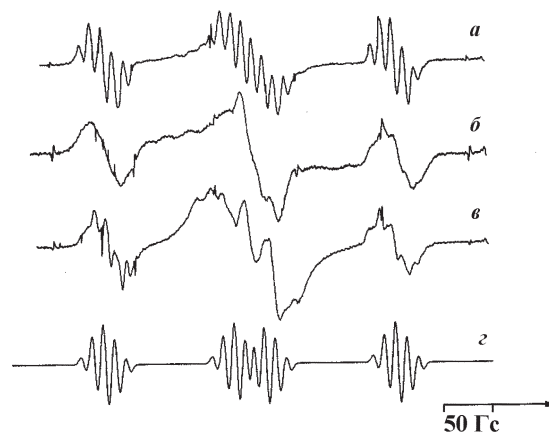


Рис. 1. Спектры ЭПР облученных рентгеновским излучением 0,1 мол.% растворов 1,3-диоксолана в фреоне-11 (а), фреоне-113 (б), фреоне-113а (в) при 77 К и модельный спектр ЭПР КР 1,3-диоксолана с параметрами  $a_1(1\text{H}) = 137 \text{ Гс}$ ,  $a_2(1\text{H}) = 168 \text{ Гс}$ ,  $a_3(4\text{H}) = 11,5 \text{ Гс}$  (г)

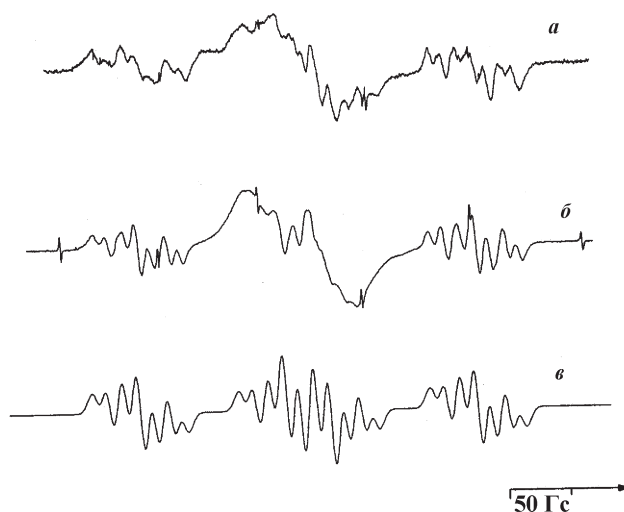


Рис. 2. Спектр ЭПР облученных рентгеновским излучением 0,1 мол.% при 77 К растворов 1,3-диоксана в фреоне-113а (а), фреоне-11 при механическом измельчении образца (б) и модельный спектр ЭПР КР 1,3-диоксана с параметрами  $a_1(1\text{H}) = 122 \text{ Гс}$ ,  $a_2(1\text{H}) = 160 \text{ Гс}$ ,  $a_3(2\text{H}) = 25 \text{ Гс}$  и  $a_4(2\text{H}) = 12 \text{ Гс}$  (в)

тальным спектром КР 1,3-диоксолана в матрице фреона-11, согласуются с данными [9] для констант СТБ этих КР в матрице фреона-11 ( $a_1(1\text{H}) = 134,0 \text{ Гс}$ ,  $a_2(1\text{H}) = 166,0 \text{ Гс}$ ,  $a_3(4\text{H}) = 11,0 \text{ Гс}$ ), но заметно отличаются от данных, приведенных в [10] для той же матрицы ( $a_1(2\text{H}) = 153,0 \text{ Гс}$ ,  $a_2(4\text{H}) = 11,2 \text{ Гс}$ ). Нами обнаружена зависимость ЭПР-спектров стабилизированных в матрице фреона-11 КР от ориентации образца относительно направления вектора индукции внеш-

\*  $T_{\text{макс}}$  – максимальное пропускание.

\*\*  $\Delta\nu_{1/2}$  – полуширина полосы пропускания.

\*\*\* СТБ – сверхтонкое взаимодействие.

него магнитного поля. Этот экспериментально установленный факт создает дополнительные сложности при моделировании спектров в матрице.

По спектрам ЭПР (рис. 1б) определены константы СТВ и значения  $\Delta H_{\text{макс}}$  для КР 1,3-диоксолана в матрице фреона-113 при 77 К ( $a_1(1\text{H}) = 136,0$  Гс,  $a_2(1\text{H}) = 167,5$  Гс,  $a_3(4\text{H}) = 11,5$  Гс,  $\Delta H_{\text{макс}} = 11,0$  Гс), обеспечивающие наилучшее согласие расчетного спектра ЭПР с экспериментальным. Они идентичны приведенным выше для матрицы фреона-11. Однако наблюдаемые спектры ЭПР имеют бóльшую ширину линий, и константы СТВ  $a_3(4\text{H})$  проявляются слабо. При интерпретации экспериментальных спектров ЭПР необходимо учитывать, что при облучении растворов 1,3-диоксолана в матрице фреона-113 образуются 1,3-диоксациклопент-2-ильные радикалы ( $a^\alpha(\text{H}) = 21,3$  Гс,  $g = 2,0032$ ) [10]. Кроме того, в спектре ЭПР облученных растворов 1,3-диоксолана помимо сигнала КР и 1,3-диоксациклопент-2-ильных радикалов присутствуют широкие линии плохоразрешенного спектра радикалов  $\text{CF}_2\text{C}(\text{Cl})\text{FC}(\text{Cl})$ , образующихся из молекул матрицы (в соответствии с [11] величины констант СТВ, измеренные в соединениях включения в тиомочевину, составляют:  $a_{\text{изо}}^\alpha(\text{F}) = 65,0$  Гс,  $a_{\text{изо}}^\beta(\text{Cl}) = 8,0$  Гс).

Величины констант СТВ для КР 1,3-диоксолана, стабилизированных в матрице фреона-113а при 77 К, обеспечивающие наилучшее согласие расчетного спектра ЭПР с экспериментальным спектром КР (рис. 1в), совпадают с полученными для этих частиц в других фреоновых матрицах ( $a_1(1\text{H}) = 136,0$  Гс,  $a_2(1\text{H}) = 167,5$  Гс и  $a_3(4\text{H}) = 11,5$  Гс), но несколько отличаются от данных [12] ( $a_1(1\text{H}) = 137$  Гс,  $a_2(1\text{H}) = 146$  Гс,  $a_3(2\text{H}) = 24,5$  Гс,  $a_4(2\text{H}) = 10,0$  Гс).

Поскольку в [12] регистрацию спектров проводили при 95 К, наблюдаемые различия в величинах констант СТВ на протонах мостиковой метиленовой группы фрагмента  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$  могут возникать из-за усреднения их значений с повышением температуры. Среднее значение полученных нами констант СТВ на этих протонах (141 Гс) близко к среднему значению (141,5 Гс), определенному в [12–15]. Большие константы СТВ на протонах метиленовой группы фрагмента  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$  в КР ацеталей говорят об эффективной  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -делокализации спиновой плотности в основном по этому фрагменту. Неэквивалентность протонов метиленовой группы указывает на то, что эта группа выходит из плоскости молекулы. По данным [9], угол между молекулярной плоскостью и направлением на мостиковую группу составляет около  $20^\circ$ . Близость величин  $a_1(1\text{H})$  и  $a_2(1\text{H})$  для КР 1,3-

диоксолана, стабилизированных в разных фреонах, свидетельствует о том, что геометрия КР в изученных матрицах практически одинакова.

После рентгеновского облучения растворов 1,3-диоксана в матрице фреона-113а при 77 К в спектре ЭПР, наряду с сигналами от ПЦ, образовавшихся из молекул фреона-113а и 1,3-диоксана, наблюдался сигнал КР 1,3-диоксана (рис. 2а). Величины констант СТВ ( $a_1(1\text{H}) = 122,0$  Гс,  $a_2(1\text{H}) = 160,0$  Гс,  $a_3(2\text{H}) = 24,5$  Гс и  $a_4(2\text{H}) = 10,5$  Гс), которые дают наилучшее согласие расчетного спектра ЭПР КР 1,3-диоксана (рис. 2а) с экспериментальным, отличаются от данных [12] ( $a_1(1\text{H}) = 137$  Гс,  $a_2(1\text{H}) = 146$  Гс,  $a_3(2\text{H}) = 24,5$  Гс,  $a_4(2\text{H}) = 10,0$  Гс). В других исследованных нами фреоновых матрицах (фреон-11, фреон-113) спектры ЭПР облученных растворов 1,3-диоксана значительно отличаются от зарегистрированных в фреоне-113а. Однако в этих случаях дополнительную сложность в интерпретацию спектров ЭПР КР 1,3-диоксана вносят наблюдаемая угловая зависимость спектра от ориентации образца в магнитном поле радиоспектрометра при использовании в качестве матрицы фреона-11 и большая ширина линий, не позволяющая экспериментально наблюдать меньшую из констант СТВ на протонах КР в матрице фреона-113. Угловую зависимость ЭПР-спектров КР 1,3-диоксана в фреоне-11 мы попытались устранить, используя механическое измельчение образцов при 77 К перед облучением (рис. 2б). В этом случае величины констант СТВ, обеспечивающие наилучшее согласие расчетного спектра ЭПР с экспериментальным, совпадают с приведенными выше для фреона-113а.

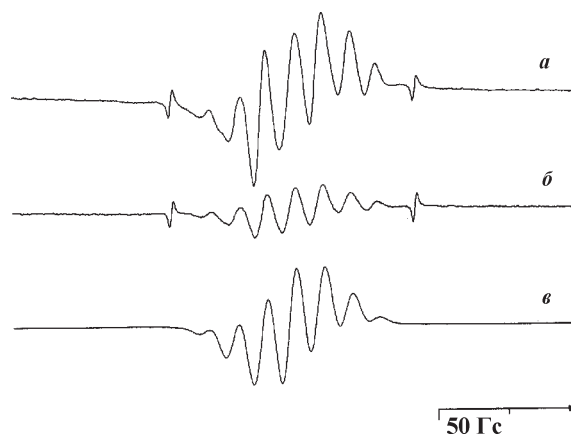


Рис. 3. Спектр ЭПР облученных рентгеновским излучением 0,2 мол.% растворов 1,4-диоксана в фреоне-11 (а), после действия света с  $\lambda = 436$  нм (б) и модельный спектр ЭПР КР 1,4-диоксана с параметрами  $a_1(4\text{H}) = 9,0$  Гс,  $a_2(1\text{H}) = 10,5$  Гс (в)

После облучения растворов 1,4-диоксана в матрице фреона-11 при 77 К в спектре ЭПР наблюдался сигнал КР 1,4-диоксана (рис. 3а). Величины констант СТВ от двух групп эквивалентных протонов, обеспечивающие наилучшее согласие расчетного спектра ЭПР с экспериментальным, составляют  $a_1(4H) = 9,0$  Гс,  $a_2(1H) = 10,5$  Гс (рис. 3в), они практически совпадают с данными [16]. В других использованных нами фреоновых матрицах (фреон-113а, фреон-113) отличие спектров ЭПР облученных растворов 1,4-диоксана обусловлено как присутствием в них сигналов радикалов матрицы, так и разным выходом 1,4-диоксан-2-ильных радикалов.

### Спектры поглощения КР циклических ацеталей и эфиров

Спектр поглощения интермедиатов, полученный в качестве разностного после действия света с длиной волны, равной 436, 546 и 578 нм, на облученные растворы 1,3-диоксолана в матрице фреона-11 при 77 К (рис. 4, а), имеет выраженный максимум в об-

ласти  $\lambda = 440$  нм и широкую бесструктурную полосу в длинноволновой области ( $\lambda > 650$  нм). Аналогичный спектр, имеющий выраженный максимум в области  $\lambda = 385 \pm 5$  нм и широкую бесструктурную полосу в длинноволновой области ( $\lambda > 600$  нм), был получен и для интермедиатов, исчезающих при действии света с длиной волны, равной 436, 546 и 578 нм на облученные растворы 1,3-диоксана в фреоновых матрицах (фреон-11, фреон-113) (рис. 4, б). Поскольку интенсивность полос с максимумами в области  $\lambda = 440$  нм и  $\lambda = 385 \pm 5$  нм меняется симбатно с изменением концентрации КР 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана, регистрируемых методом ЭПР, то мы относим эти полосы к поглощению соответствующих КР циклических ацеталей. Используя гауссово разложение в длинноволновой области зарегистрированных нами разностных спектров поглощения, можно выделить полосы с максимумами в области  $\lambda = 580 \pm 10$  и  $\lambda = 700 \pm 10$  нм. При этом полоса поглощения в области  $\lambda = 580 \pm 10$  нм по литературным данным [17] может принадлежать ионным парам состава  $F^{+}/Cl^{-}$ , где  $F^{+}$  –

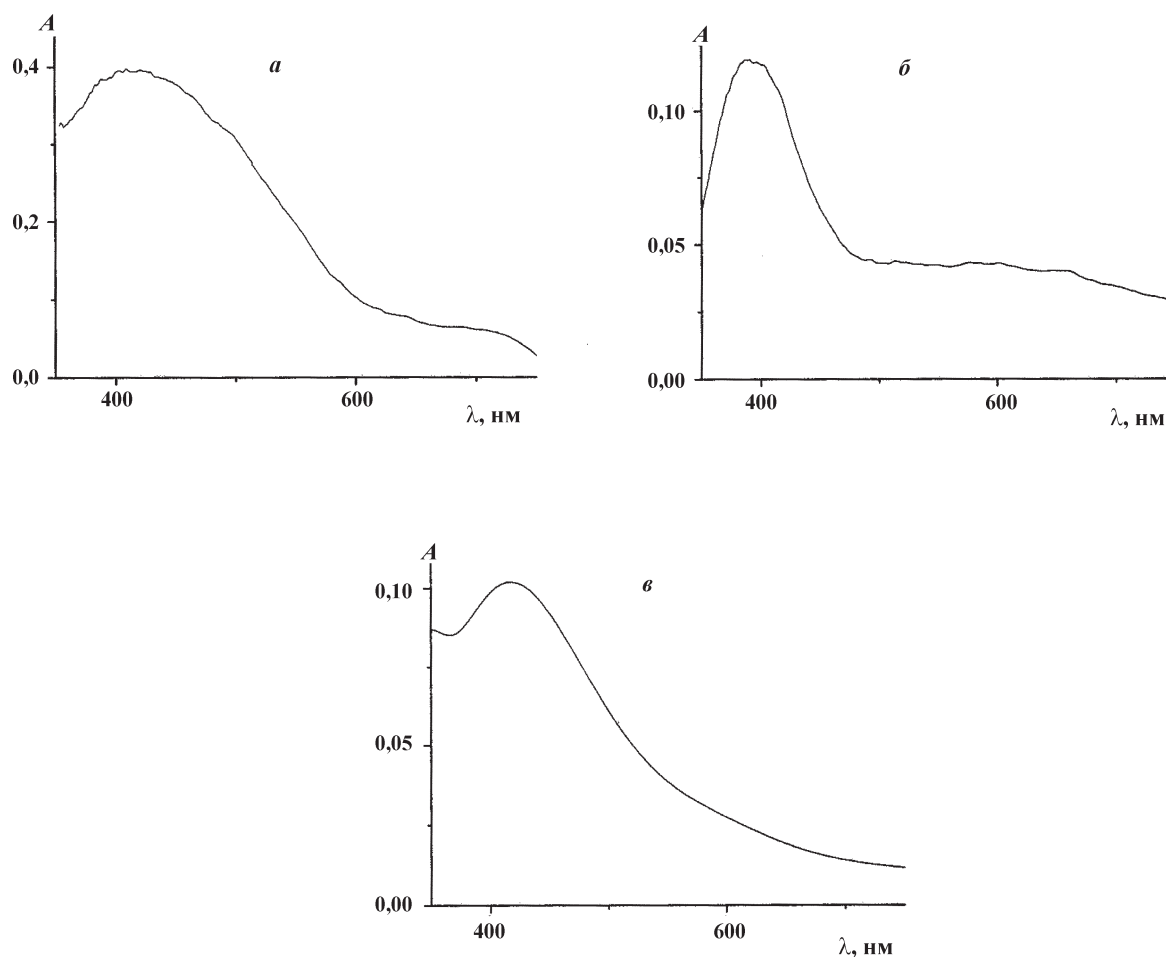


Рис. 4. Спектры оптического поглощения КР 1,3-диоксолана (а), 1,3-диоксана (б) и 1,4-диоксана (в) в матрице фреона-11 при 77 К

КР молекул матрицы, а появление длинноволновой полосы с максимумом в области  $\lambda = 700 \pm 10$  нм мы связываем с наличием в исследуемых образцах КР циклических ацеталей. Следует отметить, что авторы [19] также наблюдали две полосы поглощения с максимумами при 450 и 730 нм для КР 2,4-диоксопентана (метилалалая) при 77 К. Сопоставление величин изменения концентрации КР 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана, измеренных методом ЭПР, и интенсивности полос их поглощения при 77 К позволяет оценить коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) и силу осциллятора ( $f$ ) для электронных переходов (табл. 1) в сравнении с известными из литературы величинами для КР циклических ацеталей и простых эфиров. Величины коэффициента экстинкции и силы осциллятора для КР циклических ацеталей заметно возрастают при переходе от 1,3-диоксолана к 1,3-диоксану и 1,3,5-триоксану. Повидимому, искажение структуры КР 1,3-диоксана и 1,3,5-триоксана в фреоновых матрицах вызывает ослабление запрета по симметрии и является причиной такого роста для перехода  $n \rightarrow \pi^*$ -типа.

Спектр поглощения КР 1,4-диоксана в матрице фреона-11 при 77 К, полученный в качестве разностного после действия света с  $\lambda = 365$  нм на облученный образец, имеет выраженный максимум в области  $\lambda = 430$  нм (рис. 4, в). При оценке величины коэффициента экстинкции и силы осциллятора для данного электронного перехода получено:  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^3$

$M^{-1} \text{ см}^{-1}$  и  $f \approx 0,08$ , что близко к значениям, характерным для КР простых эфиров (табл. 1).

### **Превращения КР 1,3-диоксолана, 1,3-диоксана и 1,4-диоксана при действии света**

Действие света с длинами волн 436, 546, 578 и 700 нм при 77 К приводит к гибели КР 1,3-диоксолана в матрице фреона-11 и появлению в спектре ЭПР сигнала (рис. 5а), характерного для частиц, имеющих спиновую плотность, локализованную на атоме Cl молекулы фреона (по экспериментальному спектру можно определить величины констант СТВ на атоме хлора  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 65 \pm 1$  Гс,  $Dg = g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,003$ ). При этом действие света с длиной волны, равной 436 и 546 нм приводит к уменьшению общей концентрации ПЦ, тогда как при действии света с длиной волны, равной 578 и 700 нм, концентрация ПЦ сохраняется. Для устранения угловой зависимости спектров ЭПР продуктов превращения КР 1,3-диоксана в матрице фреона-11 перед облучением проводили механическое измельчение образцов при 77 К.

Гибель КР 1,3-диоксолана под действием света с уменьшением концентрации ПЦ дает основание предполагать протекание в системе процесса фотоиндуцированного переноса заряда на молекулы матрицы. С учетом разности в

Таблица 1

Спектральные характеристики КР циклических ацеталей и простых эфиров

Соединение	Матрица	Длина волны $\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Коэффициент экстинкции $\epsilon$ , $M^{-1} \text{ см}^{-1}$ ( $f$ )	Литература
1,3-Диоксолан	фреон-11	440, > 650	-	[7]
		410, > 650	$6,5 \times 10^3$ (0,28)	*
1,3-Диоксан	фреон-11, фреон-113	$385 \pm 5$ , $700 \pm 10$	$1,8 \times 10^4$ (0,45)	*
1,3,5-Триоксан	фреон-11	430	$1,6 \times 10^4$ (0,4)	[18]
2,4-Диоксопентан	фреон-11	450, 730	-	[19]
1,4-Диоксан	фреон-11	430	$2 \times 10^3$ (0,08)	*
Диметилловый эфир	фреон-11	435	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^3$ (0,07)	[5]
Тетрагидрофуран	фреон-11	430	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^3$ (0,07)	[20]

\* Настоящая работа.

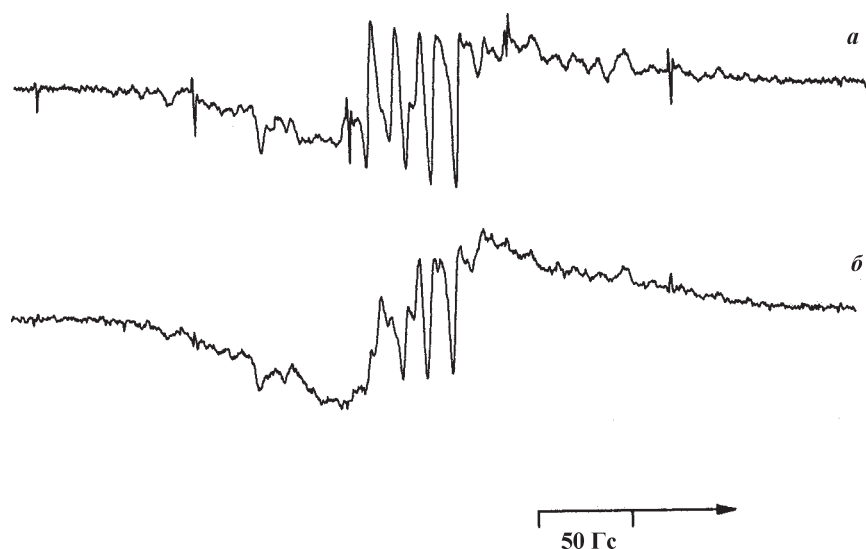


Рис. 5. Спектры ЭПР, наблюдаемые при 77 К в матрице фреона-11 при действии света с  $\lambda = 546$  нм на КР 1,3-диоксолана (а) и 1,3-диоксана (б)

потенциалах ионизации молекул матрицы (11,77 эВ) и органической добавки (9,9–10,0 эВ) этот процесс энергетически возможен при энергии фотона в использованной нами области длин волн ( $\lambda = 436$ –578 нм). Квантовые выходы реакций передачи заряда и образования частиц, имеющих спиновую плотность, локализованную на атоме Cl, для КР 1,3-диоксолана при действии света с различной длиной волны приведены в табл. 2.

Использование в качестве матрицы фреона-12 (потенциал ионизации 12,2 эВ) приводит к тому, что при действии света с  $\lambda = 436$ –578 нм при 77 К КР 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана гибнут без образования каких-либо парамагнитных центров. Действие света с  $\lambda = 436$  нм и  $\lambda = 546$  нм на КР 1,3-диоксолана в матрице фреона-113 при 77 К приводит к гибели КР, однако это происходит без изменения суммарной концентрации парамагнитных частиц. Парамагнитными продуктами фотопревращения являются радикалы структуры  $O=CHON_2C\cdot H_2$  ( $a^{\alpha}(2H) = 20$  Гс,  $a^{\beta}(1H) = 30$  Гс), что согласуется с данными [7]. Квантовые выходы расходования КР 1,3-диоксолана под действием света с различной длиной волны в матрице фреона-113 приведены в табл. 2.

Фотолиз светом с  $\lambda = 436$  нм или  $\lambda = 546$  нм КР 1,3-диоксолана в матрице фреона-113а при 77 К приводит к их гибели без образования каких-либо парамагнитных продуктов, что указывает на протекание процесса фотоиндуцированного переноса заряда на молекулы матрицы с квантовыми выходами, приведенными в табл. 2.

При действии света с  $\lambda = 546$  нм на КР 1,3-диоксана в матрице фреона-11 при 77 К одновременно с их гибелью при сохранении общей концентрации парамагнитных центров образуются новые парамагнитные частицы, имеющие спектр ЭПР, близкий к наблюдаемому при действии света на КР 1,3-диоксолана (рис. 5б).

Действие света с длиной волны, равной 436 нм и 546 нм приводит к гибели КР 1,3-диоксана в матрице фреона-113 без изменения суммарной концентрации ПЦ: в ходе фотолиза появляется и растет спектр ЭПР, который можно отнести к радикалам структуры  $O=CHON_2C\cdot H_2$ . Величины констант СТВ, обеспечивающие наилучшее соответствие модельного спектра экспериментальному, равны ( $a^{\alpha}(2H) = 20$  Гс,  $a^{\beta}(1H) = 30$  Гс).


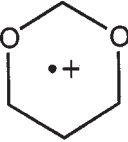
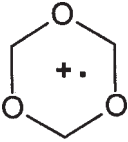
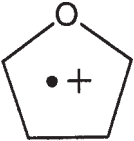
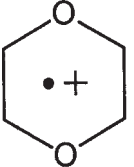
В матрице фреона-113а (потенциал ионизации 11,8 эВ такой же, как у фреона-11) КР 1,3-диоксана при действии света с  $\lambda = 546$  нм гибнут без образования новых парамагнитных частиц, т.е. происходит передача заряда на матрицу. Аналогичная ситуация наблюдается и для КР 1,3-диоксолана в матрице фреона-113а при действии света с  $\lambda = 546$  нм.

Таким образом, КР циклических ацеталей (1,3-диоксана, 1,3-диоксолана) практически во всех случаях вступают в идентичные фотохимические реакции.

Квантовые выходы расходования КР 1,3-диоксана в различных матрицах при фотолизе светом с разной длиной волны представлены в табл. 2. Квантовый выход реакции образования частиц, имеющих спиновую плотность, локализованную на атоме хлора, в

Таблица 2

## Квантовые выходы реакций КР циклических ацеталей и эфиров в различных матрицах при 77 К

Катион-радикал	Матрица	$\lambda$ , нм	Реакция/продукт реакции	Квантовый выход $\Phi$	Литература
	SF <sub>6</sub>	436	дистонический КР	0,02	[7]
	фреон-11	436	передача заряда	0,1	[7], *
		546		0,07	
		578,700		0	
	фреон-11	436	парамагнитный комплекс	?0,02	[7], *
		578		0,1	
		700		0,4	
	фреон-113	436	депротонирование	0,08	[7], *
		546		0,07	
	CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	436	передача заряда	0,1	[7], *
546		0,06			
	фреон-11	546	парамагнитный комплекс	0,44	*
	фреон-113	436	депротонирование	0,02	
		546		0,02	
	фреон-113а	546	передача заряда	0,02	
	фреон-11	546	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> =COCH <sub>2</sub> O <sup>•</sup>	0,24	[18]
	фреон-113	546		0,26	
	фреон-113а	546		0,36	
	фреон-11	436	передача заряда	0,3±0,1	[20]
	смесь фреонов**	436	передача заряда	0,06±0,03	
	фреон-11	365	передача заряда	0,15±0,05	*
	фреон-113	365	депротонирование передача заряда	?0,02 ?0,04	
	фреон-113а	365	передача заряда	0,08±0,04	

Примечание. \* Настоящая работа, \*\* фреон-11(50%)+фреон-114Б2(50%).

матрице фреона-11 практически совпадает со значением квантового выхода для аналогичной реакции КР 1,3-диоксолана, хотя это равенство достигается при действии света в разных спектральных областях (фотолиз светом с  $\lambda = 546$  нм и  $\lambda = 700$  нм для 1,3-диоксана и 1,3-диоксолана соответственно). При этом необходимо отметить, что для КР 1,3-диоксолана квантовые выходы образования дистонического КР в матрице  $\text{SF}_6$  и парамагнитного комплекса в матрице фреона-11 при действии света с  $\lambda = 436$  нм сравнимы, а при действии света в длинноволновой полосе поглощения КР последние заметно увеличиваются. Реакции в других фреоновых матрицах протекают с образованием иных продуктов и с заметно меньшей эффективностью.

Действие света с  $\lambda = 436$  нм или  $\lambda = 365$  нм на КР 1,4-диоксана в матрицах фреона-11 и фреона-113а приводит к их гибели (рис. 3б) без образования каких-либо парамагнитных продуктов, что указывает на протекание процесса фотоиндуцированного переноса заряда на молекулы матрицы. Квантовые выходы этих реакций приведены в табл. 2. В матрице фреона-113 основным парамагнитным продуктом фотохимической реакции КР являются 1,4-диоксан-2-ильные радикалы, для которых характерны следующие величины констант СТВ:  $a^\alpha(1\text{H}) = 17,2$  и  $\Sigma a^\beta(2\text{H}) = 45,5$  Гс [21]. Полученные нами данные о направлении и эффективности фотохимических реакций КР циклических ацеталей в разных по природе матрицах позволяют вернуться к рассмотрению механизма этих процессов, а также к выяснению возможных причин так называемых “матричных” эффектов.

Авторы [7] отмечали, что близость величин магнитно-резонансных параметров КР в матрицах гексафторида серы и инертных газов может указывать на отсутствие сильных специфических взаимодействий КР с молекулами этих матриц. В связи с этим данные [7] об образовании при действии света на КР 1,3-диоксолана в этой матрице дистонического КР можно рассматривать как указание на механизм процесса в условиях, когда взаимодействие исходного КР с матрицей минимизировано.

В то же время в матрице фреона-11 после облучения растворов различных органических соединений (альдегиды, лактоны, метилформиат, алкилгалогениды и др.) в спектрах ЭПР достаточно часто [22, 23] наблюдают появление СТВ на атоме хлора, что можно объяснить образованием комплексов КР с молекулами матрицы. Авторы [22] на примере различных типов КР показали, что имеет место корреляция между

величинами  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl})$  и потенциалом ионизации (ПИ) субстрата в диапазоне изменения ПИ от 9 до 11 эВ. В работах [22, 23] речь шла о комплексах КР, образующихся при 77 К непосредственно при действии ионизирующего излучения на изучаемые системы. В растворах 2,4-диоксопентана и 1,3-диоксана в фреоне-11 авторы [7, 24] наблюдали образование подобных частиц не после облучения образцов при 77 К, а при последующем действии на них света. При этом для КР ацеталей в качестве возможного продукта фотопревращения предполагали образование парамагнитных комплексов КР формальдегида и молекул фреона. Использование величины  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) \approx 65$  Гс [7], полученной по зависимости, приведенной в [22], позволило оценить величину ПИ (~10,6–10,7 эВ) прекурсора КР, образующего парамагнитный комплекс (с учетом величины ошибки при подобной аппроксимации эта величина может находиться в диапазоне 10,2–11,0 эВ). Приведенные оценки не противоречат гипотезе об образовании парамагнитных комплексов КР формальдегида (10,9 эВ) с молекулами фреона в рассматриваемых нами системах.

Однако с нашей точки зрения есть ряд причин, которые ставят такое отнесение спектров ЭПР, наблюдаемых после действия света, под сомнение. Одна из причин заключается в том, что в случае облученных разбавленных растворов формальдегида в матрице фреона-11 на фоне высоких концентраций других ПЦ наблюдается [25] незначительное количество частиц с набором магнитно-резонансных параметров ( $A_x = A_y = 139$  Гс,  $A_z = 141$  Гс,  $g_x = g_y = 2,0045$  и  $g_z = 2,0025$ ), близких к параметрам, полученным для КР формальдегида в матрице неона при 4 К [26] ( $A_x = 129,8$  Гс,  $A_y = 134,5$  Гс,  $A_z = 134,9$  Гс,  $g_x = 2,0069$ ,  $g_y = 2,0015$ ,  $g_z = 2,0025$ ). Таким образом, есть основания считать, что КР формальдегида могут стабилизироваться в матрице фреона-11 без образования комплекса с молекулами матрицы и при этом обладать спектром ЭПР, отличным от наблюдавшегося после действия света на КР ацеталей в [7, 24].

Другой причиной является необходимость выполнения правила Стивенсона–Одье. В соответствии с этим правилом при распаде КР заряд локализуется на той его части, которая имеет меньшую энергию ионизации. Следовательно, при термоактивированном распаде КР 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана заряд не может локализоваться на молекуле формальдегида, поскольку она обладает наибольшим среди возможных продуктов распада потенциалом ионизации.



Кроме того, можно сослаться на результаты работы [18], в которой установлено, что универсальный механизм фотохимических реакций КР 1,3,5-триоксана в различных фреоновых матрицах заключается в их диссоциации с раскрытием цикла и образованием дистонического КР, в котором спин локализован преимущественно на атоме кислорода. Выполненные квантово-химические расчеты (в отсутствие учета взаимодействия КР со средой) показали, что образующийся первоначально дистонический КР неустойчив и может распадаться с отщеплением молекулы формальдегида, координация с которой предотвращает дальнейший распад дистонического КР состава  $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{CH}_2\text{O}^-$ . Таким образом, данные, полученные для КР 1,3,5-триоксана [18], показывают, что образование формальдегида в качестве возможного продукта превращения КР циклического ацеталя в матрице фреона-11 не приводит к появлению в ЭПР-спектрах СТВ на атоме хлора, характерного для парамагнитных комплексов.

Мы полагаем, что возможной причиной различия в поведении КР циклических ацеталей (1,3-диоксолан,

1,3-диоксан, 1,3,5-триоксан) при действии света является разная структура интермедиатов, образующихся в их фотохимических реакциях. Эта структура может быть в значительной степени предопределена различиями в распределении спиновой и зарядовой плотности в основном состоянии рассматриваемых КР. Так, по данным расчетов, выполненных в [27], в КР 1,3-диоксолана наибольший положительный заряд локализован на метиленовой группе фрагмента  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ , а максимальные спиновые заселенности принадлежат двум атомам кислорода. В то же время для КР 1,3-диоксана при сохранении области локализации максимального положительного заряда спиновая заселенность двух атомов кислорода кардинально отличается (0,67 и 0,03). Для КР 1,3,5-триоксана спиновая заселенность атомов кислорода также заметно отличается (0,56; 0,05 и 0,05) [27]. Если для КР 1,3,5-триоксана мы с достаточной уверенностью можем говорить об образовании и стабилизации в разных фреоновых матрицах, в том числе и во фреоне-11, дистонического КР  $^+\text{CH}_2=\text{OCH}_2\text{O}^-$ , то

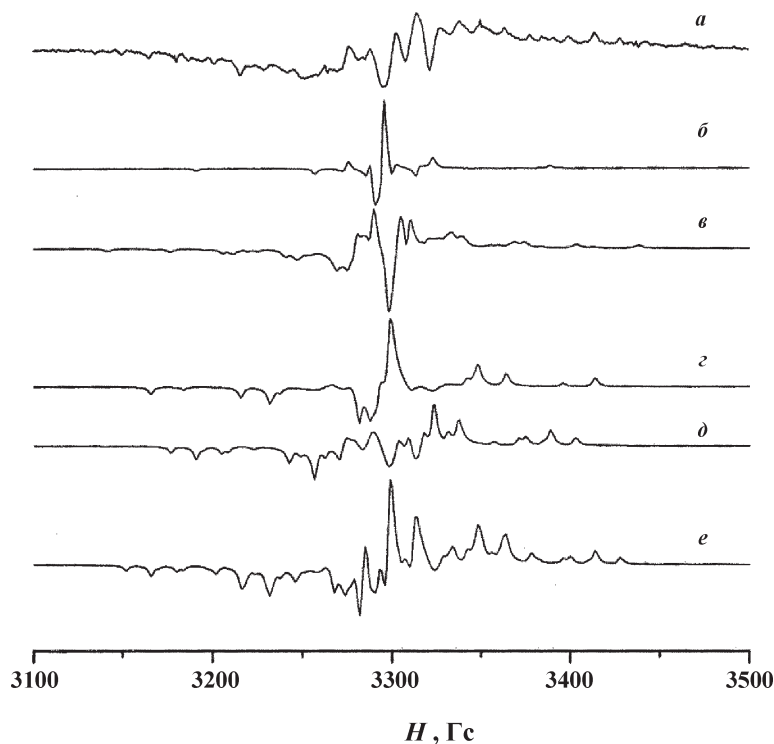
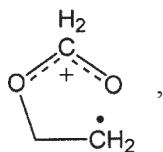
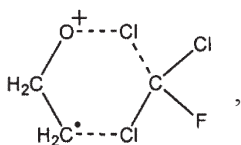


Рис. 6. Спектры ЭПР, наблюдаемые при действии света с  $\lambda = 546$  нм при 77 К на КР 1,3-диоксолана в механически измельченной матрице фреона-11 (а) (записан в условиях многократного накопления сигнала), модельные спектры ЭПР для комплекса (I) с параметрами  $g_{\parallel} = 2,018$ ,  $g_{\perp} = 2,015$ ,  $a(^{35}\text{Cl})/a(^{37}\text{Cl}) \approx 1,2$  и константами СТВ: (б)  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 64$  Гс,  $a_{\perp}(^{35}\text{Cl}) = 13$  Гс; (в)  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 64$  Гс,  $a_{\perp}(^{35}\text{Cl}) = 13$  Гс; (г)  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 64$  Гс,  $a_{\perp}(^{35}\text{Cl}) = 13$  Гс; (д)  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 64$  Гс,  $a_{\perp}(^{35}\text{Cl}) = 13$  Гс,  $a_{\parallel}(\text{F}) = 50$  Гс,  $a_{\perp}(\text{F}) = 22$  Гс; (е)  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 64$  Гс,  $a_{\perp}(^{35}\text{Cl}) = 13$  Гс,  $a_{\text{iso}}(2\text{H}) = 14$  Гс; (е)  $a_{\parallel}(^{35}\text{Cl}) = 64$  Гс,  $a_{\perp}(^{35}\text{Cl}) = 13$  Гс,  $a_{\parallel}(\text{F}) = 50$  Гс,  $a_{\perp}(\text{F}) = 22$  Гс,  $a_{\text{iso}}(2\text{H}) = 14$  Гс

в случае КР 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана для объяснения наблюдаемых в матрице фреона-11 эффектов необходимо предполагать образование дистонических КР иного строения:



идентичных наблюдавшимся экспериментально в матрице SF<sub>6</sub> [7]. При этом мы считаем, что именно продукты превращения таких дистонических КР, возникающие при отщеплении от них молекулы формальдегида, могут образовывать парамагнитные комплексы с молекулами фреона-11 следующей структуры (I):



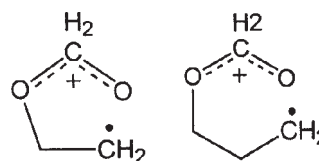
наблюдаемые в качестве продуктов фотохимических реакций КР циклических ацеталей в этой матрице.

На возможность образования интермедиатов с подобной структурой в матрице фреона-11 указывает сравнение экспериментального спектра ЭПР парамагнитного комплекса (рис. 6а), полученного при действии света на КР 1,3-диоксолана в механически измельченной матрице фреона-11 в условиях накопления сигнала, с расчетными спектрами ЭПР (рис. 6б–е). Из представленных данных видно, что для достаточно хорошего описания спектра ЭПР необходимо предполагать наличие значительной спиновой плотности не только на фрагменте комплекса, представляющем собой молекулу матрицы, но и на дистоническом КР. Тот факт, что при действии света на КР циклических

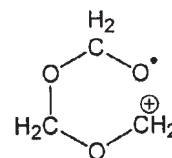
ацеталей не происходит образования парамагнитных комплексов в близкой по структуре матрице фреона-12, связано, очевидно, с ее большим потенциалом ионизации (12,2 эВ), не позволяющим образовываться р-комплексам между дистоническими КР и молекулами матрицы.

Таким образом, в целом подтверждая схему превращений КР циклических ацеталей, приведенную в [7], мы должны внести в нее уточнения, касающиеся природы частиц, стабилизирующихся в матрице фреона-11. Наблюдаемые различия в поведении КР циклических ацеталей могут быть связаны с тем, что в результате фотохимической реакции в них образуются разные по структуре дистонические КР:

в 1,3-диоксолане и 1,3-диоксане



в 1,3,5-триоксане



Первые, отщепляя от себя молекулу формальдегида, способны образовывать комплекс (I) с молекулами матрицы, а последний претерпевает мономолекулярный распад. Окончательную ясность в этот вопрос могут внести, по-видимому, только квантовохимические расчеты, которые мы планируем выполнить в дальнейшем, а также экспериментальное исследование природы парамагнитных комплексов в линейных ацеталах (метилале).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-03-00105) и программы Президиума РАН ОХ-01 (проект “Комплексное экспериментальное и квантово-химическое изучение строения, реакционной способности и механизмов реакций ключевых интермедиатов реакций органических и элементоорганических соединений – карбенов, их аналогов, радикалов, ион-радикалов и других родственных интермедиатов, выявление основных закономерностей между их строением и реакционной способностью”).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radical Ionic Systems / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. 1991.
2. Mel'nikov M. Ya., Smirnov V. A. Handbook of Photochemistry of Organic Radicals: Absorption, Emission, Properties, Mechanisms, Aging. N. Y., 1996.
3. Фельдман В. И., Мельников М. Я. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 279.
4. Shida T., Kato T. // Chem. Phys. Lett. 1979. **68**. P. 106.
5. Mel'nikov M. Ya., Baskakov D. V., Baranova I. A., Belevskii V. N., Mel'nikova O. L. // Mendeleev Commun. 1998. № 1. P. 2.

6. Баскаков Д.В., Баранова И.А., Фельдман В.И., Мельников М.Я. // Докл. РАН. 2000. **375**. С. 56.
7. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Мельникова О.Л., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 130.
8. Леенсон И.А., Сергеев Г.Б. // Докл. АН СССР. 1972. **205**. С. 121.
9. Motose T., Tanimura R., Ushida K., Shida T. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 5582.
10. Баранова И.А., Белевский В.Н., Фельдман В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. **31**. С. 480.
11. Hurni B., Buhler R.E. // Radiat. Phys. Chem. 1980. **15**. P. 231.
12. Janovsky I., Naumov S., Knolle W., Mehnert R. // Rad. Phys. Chem. 2003. **67**. P. 237.
13. Symons M.C.R., Wren B.W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 511.
14. Snow L.D., Wang T.J., Williams F. // J. Am. Chem. Soc. 1982. **104**. P. 2062.
15. Rao D.N.R., Symons M.C.R., Wren B.W. // Tetrahedron Lett. 1982. **23**. P. 4739.
16. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И., Ракитин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1985. **282**. С. 1161.
17. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 346.
18. Белоконь Е.А., Белевский В.Н., Голубева Е.Н., Пергушов В.И., Егоров М.П., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2006. **40**. С. 303.
19. Ushida K., Shida T. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. **104**. P. 7332.
20. Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 57.
21. Dobbs A.J., Gilbert B.C., Norman R.O.C. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 124.
22. Symons M.C.R., Wren B.W., Muto H., Toriyama K., Iwasaki M. // Chem. Phys. Lett. 1986. **127**. P. 424.
23. Rideout J., Symons M.C.R., Swarts S., Besler B., Sevilla D.M. // J. Phys. Chem. 1985. **89**. P. 5251.
24. Baranova I.A., Feldman V.I., Belevskii V.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1988. **126**. P. 39.
25. Rhodes C.J., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1988. **84**. P. 4501.
26. Knight L.B., Steadman J. // J. Chem. Phys. 1984. **80**. P. 1018.
27. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Чувылкин Н.Д. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 202.

Поступила в редакцию 10.10.07

## PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF CYCLIC ACETALS RADICAL CATIONS IN FREONIC MATRICES AT 77 K

M.Ya. Melnikov, E.A. Belokon, V.N. Belevskii, A.D. Kalugina, O.L. Melnikova,  
V.I. Pergushov, M.P. Egorov

(Division of Chemical Kinetic)

The efficiency of the photochemical reactions of cyclic acetals radical cations (1,3-dioxolane, 1,3-dioxane) is measured in different freonic matrices at 77 K and also the influence of matrix on the reaction path is discovered. The suggestions of nature of paramagnetic complexes formed in photochemical reactions of cyclic acetals in freon-11 are made.