

УДК 541.14

## ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИРАНОВ ВО ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ 77 К

И.Д. Сорокин, О.Л. Мельникова, В.И. Пергушов, Д.А. Тюрин, В.И. Фельдман,  
М.Я. Мельников

(кафедра химической кинетики; e-mail: melnikov46@mail.ru)

Показано, что при рентгеновском облучении различных метилоксиранов во фреоновых матрицах при 77 К могут стабилизироваться катион-радикалы как в открытой, так и в циклической форме с удлинённой С–С-связью. Установлено, что наблюдаемые обратимые фотоиндуцированные превращения катион-радикалов 2,3-диметилоксирана и метилоксирана связаны с переходом между открытой и циклической формами катион-радикалов с высокими квантовыми выходами (0,02–0,39 в зависимости от оксирана и матрицы). Для катион-радикалов триметилоксирана действие света на *транс*-изомер открытой формы вызывает его фотоиндуцированное превращение в С-центрированный радикал с низкой квантовой эффективностью ( $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ ). Катион-радикалы тетраметилоксирана, стабилизирующиеся в открытой форме, устойчивы к действию света. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов. При рентгеновском облучении 2,2-диметилоксирана во фреоновых матрицах при 77 К стабилизируется циклическая форма катион-радикалов (возможно, в составе комплекса с молекулами матрицы), которая при действии света превращается в дистонический С-центрированный катион-радикал с квантовым выходом  $\sim 10^{-3}$ .

**Ключевые слова:** метилоксираны, рентгеновское облучение, фреоны, катион-радикалы, фотохимические реакции, механизм, эффективность.

Структура и фотохимия катион-радикалов (КР) малых гетероциклов представляют значительный интерес по причине их высокой лабильности и разнообразия возможных каналов реакций. Авторы [1–4] полагали, что КР оксиранов во фреоновых матрицах при 77 К стабилизируются в открытой форме, образующейся при разрыве С–С-связи. При более низкой температуре (4,2 К) во фреоне-11 отмечалась возможность стабилизации КР оксиранов в циклической форме, которая переходит в открытую форму при температуре выше 40 К [3], однако не были приведены какие-либо характеристики (магнитно-резонансные параметры, спектры оптического поглощения) парамагнитных центров, наблюдаемых при значениях температуры ниже 40 К. Обнаружено [4], что при действии света в области 400–600 нм на облученные растворы метилоксирана и *цис*-2,3-диметилоксирана во фреоне-11 при 77 К происходят обратимые изменения спектров ЭПР и оптического поглощения, которые были объяснены авторами [1–4] *цис-транс*-изомеризацией открытых форм КР оксиранов.

Цель настоящего исследования – выяснение природы и механизма взаимных термических и фотохимических превращений парамагнитных частиц, ста-

билизирующихся в облученных при 77 К растворах метилзамещенных оксиранов в различных фреонах.

### Методическая часть

В качестве матриц в настоящей работе использовали  $\text{CFCl}_3$  – фреон-11,  $\sim 99\%$ , фирма «Aldrich»,  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  – фреон-113а,  $>99\%$  (по данным ЯМР, был синтезирован по известной методике [5] из фреона-113, 99% фирмы «Aldrich»); в отдельных случаях фреоны подвергали дополнительной очистке стандартным способом. Метил-, *цис*- и *транс*-2,3-диметил-, 2,2-диметил-, триметил- и тетраметилоксиран (97%, фирма «Aldrich») использовали без дополнительной очистки.

Вакуумированные до давления  $\sim 0,1$  Па растворы метилоксиранов во фреонах (0,3–0,5 мол.%) в кварцевых ампулах и ампулах из стекла СК-4Б2 облучали (дозы до 2–4 кГр) при 77 К; источник излучения – рентгеновская трубка 5БХВ6-W (33 кВ, 80 мА).

Спектры ЭПР образующихся парамагнитных частиц регистрировали на радиоспектрометре E-32 фирмы «Varian» в условиях, исключающих насыщение и модуляционное уширение. Для моделирования спектров ЭПР использовали стандартные программы

«PEST WinSim» и «Simfonia» [6], а также программный пакет «ESRCom»<sup>1</sup>. Количество парамагнитных центров в образцах определяли относительным способом с использованием в качестве стандарта монокристалла  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Контроль постоянства условий записи в резонаторе ЭПР-спектрометра осуществляли путем одновременной записи со спектрами исследуемых образцов одной из компонент внутреннего стандарта – монокристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , допированного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Спектры оптического поглощения при 77 К регистрировали на спектрофотометре «Specord M-40» с использованием плоских кварцевых ампул с длиной оптического пути  $\sim 0,1$  см. Величину силы осциллятора в электронном переходе определяли как

$$f \approx 4,32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\text{макс}} \Delta\nu_{1/2},$$

где  $\epsilon_{\text{макс}}$  – коэффициент молярного поглощения в максимуме полосы поглощения, ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $\Delta\nu_{1/2}$  – полуширина полосы поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ) [7].

Источником света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Для выделения линии ртутного спектра с длиной волны 436 нм использовали стеклянный светофильтр ( $T_{\text{макс}} = 27\%$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 2400 \text{ cm}^{-1}$ ). Для выделения линий с длинами волн 546 и 578 нм использовали интерференционные фильтры ( $T_{\text{макс}} = 37\%$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 390 \text{ cm}^{-1}$ ;  $T_{\text{макс}} = 30\%$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 297 \text{ cm}^{-1}$ ). Интенсивность света на использованных длинах волн составила от  $1,2 \cdot 10^{-9}$  до  $1,1 \cdot 10^{-8}$  (436 нм),  $6,0 \cdot 10^{-9}$  (546 нм) и  $2,2 \cdot 10^{-9}$  (578 нм) Эйнштейн  $\cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$ . Квантовые выходы фотохимических реакций рассчитывали из зависимости уменьшения количества КР или накопления парамагнитных продуктов реакции от дозы света, поглощенной КР. Абсолютная точность определения коэффициентов экстинкции интермедиагов и квантовых выходов их превращений была не хуже 30%.

Квантовохимические расчеты проводили методом функционала плотности (DFT) в приближении PBE0 [8, 9] с использованием валентно-корреляционного базиса L2 [10]. Для ускорения расчетов применяли разложение обменно-корреляционной плотности по вспомогательному базисному набору [11]. Точность самосогласования составляла  $10^{-7}$  атомных единиц (а.е.), точность интегрирования обменно-корреляционной плотности –  $10^{-9}$  а.е. на атом, геоме-

три оптимизировались до нормы градиента  $10^{-5}$  а.е. Расчет зарядовых и спиновых заселенностей на атомах проводили представлением рассчитанной волновой функции в минимальном атомном базисе особого типа, ортогонализованном в соответствии с требованием нулевых диполей на связях [12]. Константы изотропного сверхтонкого взаимодействия рассчитывали по формуле Ферми [13]. Для проведения всех расчетов использовали пакет программ «PRIRODA» [14].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

**2,3-диметилоксиран.** Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0,3 мол.% растворов 2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО)<sup>2</sup> во фреоне-113а приводит к появлению спектра ЭПР (рис. 1, а), который представляет собой наложение двух сигналов, состоящих из 9 и 8 эквидистантных линий. Первый из них с близким к биномиальному соотношением интенсивностей может являться результатом взаимодействия неспаренного электрона с восемью

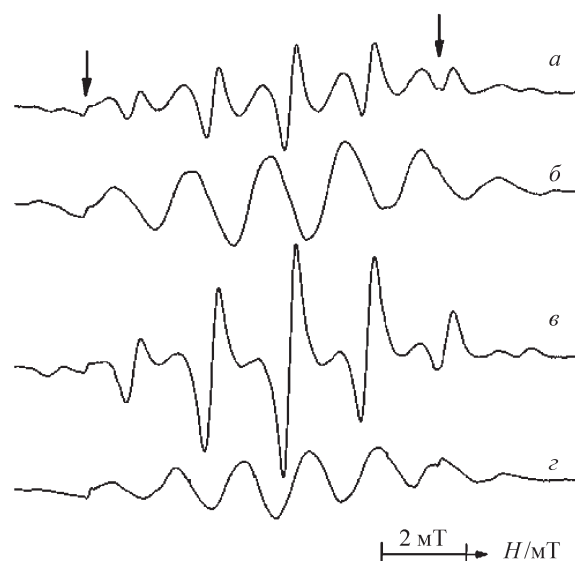


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,3-ДМО во фреоне-113а непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с  $\lambda = 578$  нм на облученный образец при 77 К (б), после действия света  $\lambda = 436$  нм на образец б (в), после разогрева образцов б и в до 111 К (г) (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в порошкообразном  $\text{MgO}$ )

<sup>1</sup> Любезно предоставлен профессором А.Х. Воробьевым.

<sup>2</sup> Природа парамагнитных центров, образующихся при облучении растворов *цис*- и *транс*-2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО) во фреонах при 77 К, наблюдаемых методами ЭПР и оптической спектроскопии, характер их взаимных термических и фотохимических превращений одинаковы. В связи с этим в дальнейшем мы не будем указывать на использование *цис*- или *транс*-изомера, подразумевая идентичность полученных для них результатов.

магнитно-эквивалентными протонами и характеризуется константой СТВ, равной  $\sim 1,9$  мТ. Из данных квантовохимических расчетов (табл. 1) можно видеть, что наиболее близкие величины констант (при их усреднении для каждой из метильных групп) имеют

КР III и IV (рис. 2), представляющие собой *цис-цис-транс*- и *цис-цис-цис*-изомеры открытой формы, хотя и для КР II (рис. 2), представляющего собой *цис-транс*-изомер открытой формы, отличия расчетных констант от экспериментальных невелики. Резуль-

Таблица 1

Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР 2,3-ДМО

КР	a (H <sub>6</sub> )	a (H <sub>7</sub> )	a (H <sub>8</sub> )	a (H <sub>9</sub> )	a (H <sub>10</sub> )	a (H <sub>11</sub> )	a (H <sub>12</sub> )	a (H <sub>13</sub> )
I	1,57	1,57	3,00	0,06	3,00	3,00	0,06	3,00
II	1,50	1,90	0,05	2,52	2,52	2,82	2,82	0,05
III	1,75	1,75	0,74	3,70	0,96	0,73	3,70	0,96
IV	1,75	1,75	0,73	0,96	3,70	0,73	0,96	3,70
V	1,11	1,11	1,56	0,39	3,36	1,56	3,36	0,39
VI	1,16	0,09	1,47	4,19	0,49	1,28	4,39	0,17
VII	2,91	2,91	0,68	0,13	0,05	0,68	0,13	0,05

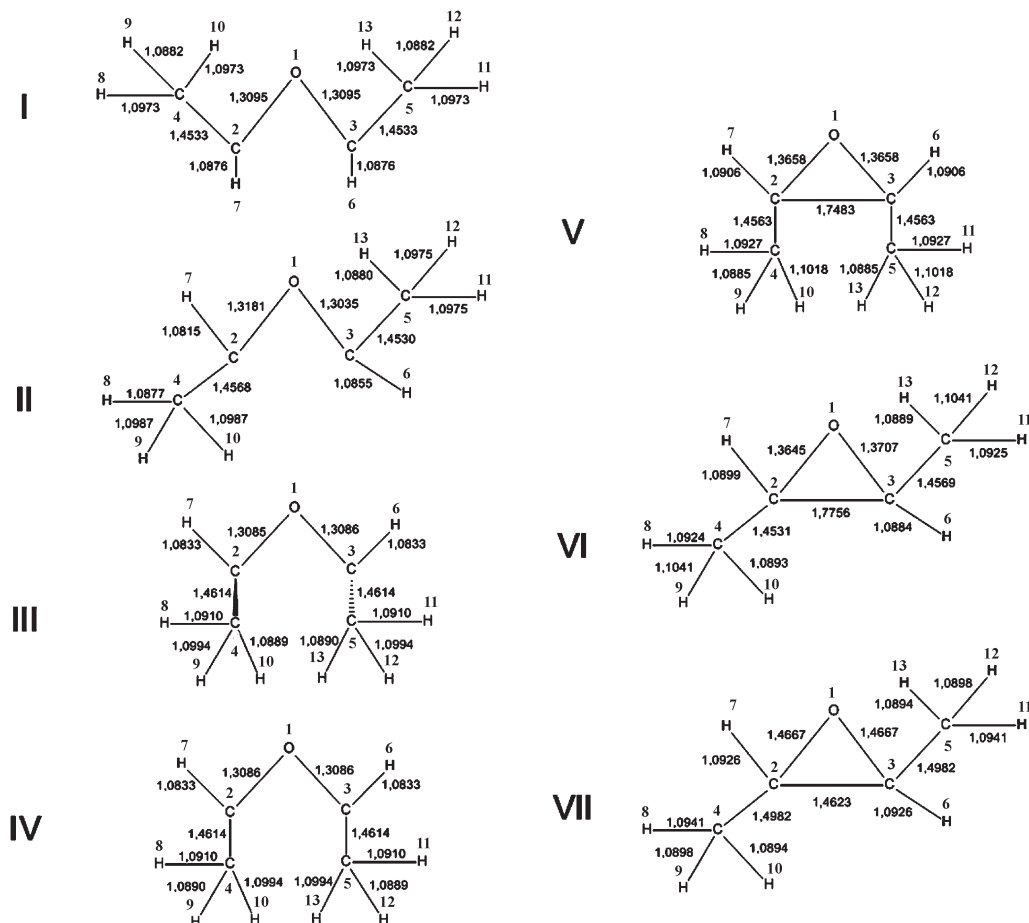


Рис. 2. Структуры циклических и открытых форм КР 2,3-ДМО (I – VII), образование которых возможно в облученных растворах 2,3-ДМО во фреонах, длины связей указаны в нм

таты моделирования второго сигнала, состоящего из восьми эквидистантных линий, обеспечивают оптимальное соответствие модельного спектра экспериментальному при следующих величинах констант СТВ:  $a(3H) \approx 2,1$  мТ,  $a(3H) \approx 1,8$  мТ,  $a(1H) \approx 1,6$  мТ,  $a(1H) < 0,1$  мТ (при ширине линии  $\sim 0,6$  мТ). Шесть протонов с константами СТВ, близкими к 2,1 и 1,8 мТ, можно отнести к двум метильным группам, а один протон с константой СТВ 1,6 мТ – к одной из метиновых групп. Полученные при моделировании константы СТВ близки к значениям (табл. 1), найденным при квантовохимическом расчете циклического *транс*-изомера КР с удлиненной С–С-связью (VI), за исключением заметного различия в величине константы СТВ на метиновом протоне  $H_6$  (рис. 2). Следует отметить, что рассчитанные величины констант СТВ для циклического *цис*-изомера КР с удлиненной С–С-связью (V) и циклического *транс*-изомера КР с укороченной С–С-связью (VII) (рис. 2) заметно отличаются от наблюдаемых в эксперименте.

В спектре оптического поглощения облученных образцов при 77 К в области длин волн  $\lambda > 380$  нм наблюдается появление наведенных полос. После стандартной процедуры отбеливания ионных продуктов радиолиза матрицы светом с  $\lambda > 690$  нм [15] действие света с  $\lambda = 578$  нм при 77 К приводит к практически полному переходу девятилинейного сигнала в спектре ЭПР в восьмиллинейный при практически полном сохранении общего числа парамагнитных центров в образце (рис. 1, б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения исчезает полоса с максимумом при 575 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 465 нм (рис. 3, а). Последующее действие света с  $\lambda = 436$  нм при 77 К вызывает обратный процесс, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 1, в), так и спектров оптического поглощения (рис. 3, а). Эти взаимные превращения можно осуществлять несколько раз, поскольку потеря интегральной интенсивности спектров ЭПР и интенсивности полос в спектрах поглощения в ходе одного цикла превращений не превышает 10%.

Из сопоставления изменений, происходящих при действии света с  $\lambda = 578$  и 436 нм в спектрах ЭПР и оптического поглощения, были определены коэффициенты экстинкции взаимно превращающихся частиц, составившие  $\epsilon_{578} \approx 5,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  ( $f \approx 0,56$ ) и  $\epsilon_{436} \approx 2,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  ( $f \approx 0,30$ ) соответственно. Согласно выполненным в [4] и нами квантовохимическим расчетам, *цис*- и *транс*-изомеры открытой формы КР 2,3-ДМО (I–IV) (рис. 2) должны иметь близкие

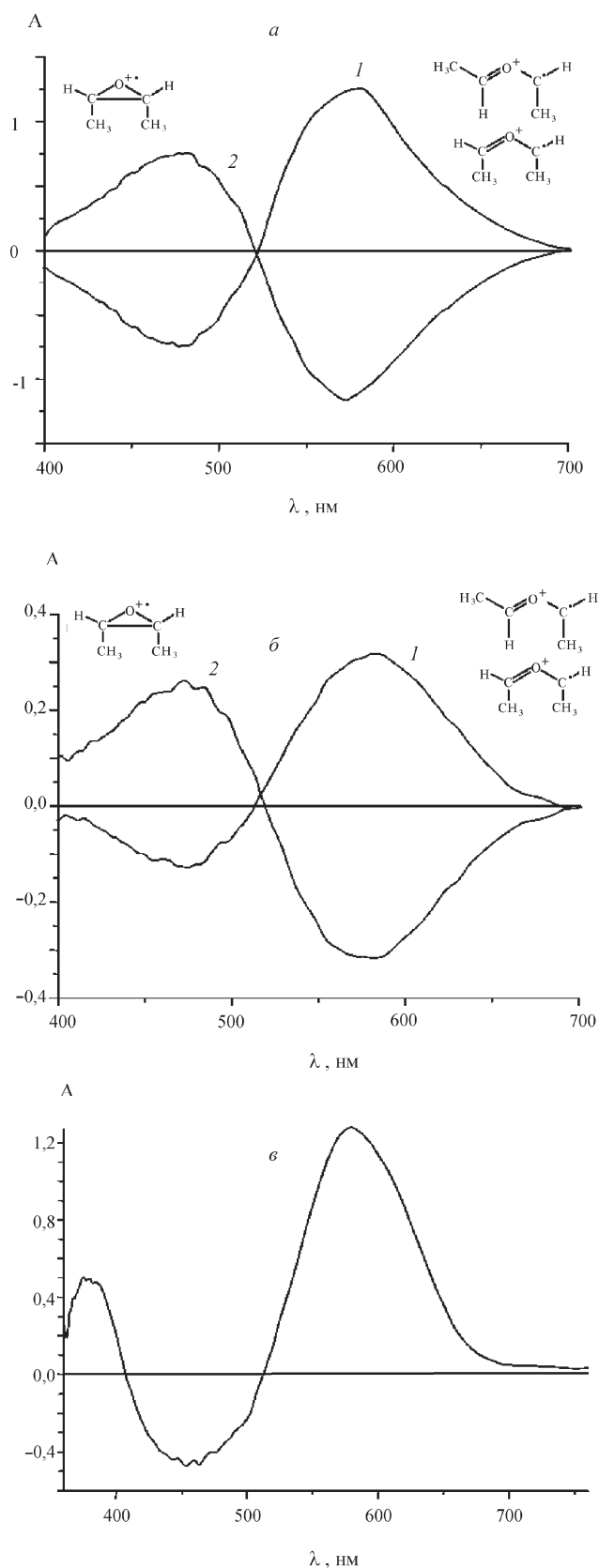


Рис. 3. Разностные спектры оптического поглощения, наблюдаемые при действии света с  $\lambda = 578$  (1) и 436 (2) нм на облученные растворы 2,3-ДМО во фреоне-113а (а) и фреоне-11 (б) при 77 К, при термических превращениях открытой формы КР 2,3-ДМО во фреоне-113а при 111 К (в)



спектры оптического поглощения, а также магнитно-резонансные параметры (табл. 1), которые не могут объяснить наблюдаемые в эксперименте обратимые изменения спектров ЭПР. Поэтому мы, в отличие от авторов [4], не можем связать наблюдаемые фотохимические превращения КР 2,3-ДМО с переходами между *цис*- и *транс*-изомерами открытой формы.

На основании приведенных экспериментальных данных мы относим девятилинейный спектр ЭПР  $a(8H) = 1,9$  мТ и полосу поглощения с максимумом при 575 нм к открытой форме КР 2,3-ДМО, изоэлектронной аллильному радикалу и образующейся при разрыве С–С-связи цикла. Открытая форма может находиться как в *цис*-, так и в *транс*-конфигурации (*цис-цис-цис*-, *цис-цис-транс*- и *цис-транс-транс*-изомеры КР (табл. 1, рис. 2), которые обладают близкими к требуемому наборами констант СТВ). Восьмилинейный спектр ЭПР с расщеплением между компонентами 1,9 мТ и полосу поглощения с максимумом при 465 нм мы относим к КР 2,3-ДМО в циклической форме. Такое отнесение основано на результатах проведенных нами квантовохимических расчетов (табл. 1), показывающих, что подобные величины констант СТВ характерны для циклического *транс*-изомера КР (VI) (рис. 2) с удлиненной С–С-связью ( $\sim 0,178$  нм). Отличие в величине константы в 0,4 мТ, наблюдаемое для одного из метиновых протонов, в данном случае не представляется нам существенным.

Возможность образования циклического КР оксирана с удлиненной С–С-связью при рентгеновском облучении обсуждалась ранее [16], однако фотоиндуцированная циклизация открытой формы КР гомологического ряда оксирана впервые отмечена в настоящей работе. Наблюдаемый для *транс*-изомера циклической формы КР 2,3-ДМО спектр оптического поглощения близок к спектру КР триметиленоксида, зарегистрированному во фреоновых матрицах при 77 К и имеющему максимум при 450 нм [17].

Квантовые выходы фотохимических превращений КР, определенные из линейных начальных зависимостей изменения концентрации открытой (II–IV) и циклической (VI) форм КР от дозы поглощенного ими света, оказались весьма высокими и составили  $\sim 0,39$  при действии света с  $\lambda = 578$  нм и  $\sim 0,07$  при действии света с  $\lambda = 436$  нм при 77 К.

Разогрев образцов, в которых были стабилизированы циклические КР 2,3-ДМО, от 77 до 111 К приводит к переходу восьмилинейного спектра ЭПР с расщеплением между компонентами 1,9 мТ (рис. 1, б) в девятилинейный спектр с расщеплением  $\sim 1,7$  мТ

(рис. 1, з). Эти превращения являются обратимыми при последующем понижении температуры до 77 К и, вероятнее всего, связаны с динамикой внутримолекулярных движений в циклическом *транс*-изомере КР с удлиненной С–С-связью, что проявляется в росте константы СТВ с одним из метиновых протонов. Интересно отметить, что повышение температуры образцов, в которых стабилизирована открытая форма КР 2,3-ДМО, от 77 до 111 К также приводит к переходу девятилинейного спектра ЭПР с расщеплением между компонентами 1,9 мТ (рис. 1, в) в девятилинейный спектр с расщеплением  $\sim 1,7$  мТ (рис. 1, з). Понижение температуры образцов до 77 К вызывает в них переход, обратный описанному выше. Поскольку это превращение сопровождается изменением спектра оптического поглощения образца, при котором исчезает полоса с максимумом при 575 нм (исчезновение полосы в области 380–390 нм в этом случае связано с гибелью фреоновых центров [15, 18]) и растет интенсивность полосы с максимумом при 465 нм (рис. 3, в), то мы связываем наблюдаемый процесс с циклизацией открытой формы КР 2,3-ДМО. Таким образом, незначительное повышение температуры приводит к протеканию реакции циклизации открытой формы КР 2,3-ДМО в матрице фреона-113а. Следует отметить, что если реакции циклизации характерны для изоэлектронных рассматриваемым КР аллильным радикалам [19–21] при их фотовозбуждении, то протекание термической реакции циклизации для КР выглядит необычно и требует дополнительных исследований. Можно предположить, что это связано с различием сольватации циклической и открытой форм КР, имеющих разную геометрию и изменение пространственной локализации зарядов (рис. 2).

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0,3 мол.% растворов 2,3-ДМО во фреоне-11 приводит к появлению сложного спектра ЭПР (рис. 4, а), а в спектре оптического поглощения при 77 К в области длин волн  $\lambda > 380$  нм наблюдается появление наведенной полосы. После использования описанной выше процедуры отбеливания ионных продуктов радиолиза матрицы действие света с  $\lambda = 578$  нм при 77 К приводит к практически полному переходу наблюдавшегося после облучения сигнала в спектре ЭПР в восьмилинейный спектр с расщеплением между компонентами  $\sim 1,9$  мТ при неизменном общем числе парамагнитных центров в образце (рис. 4, б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения исчезает полоса с максимумом при 575 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 470 нм (рис. 3, б). Последующее действие света с

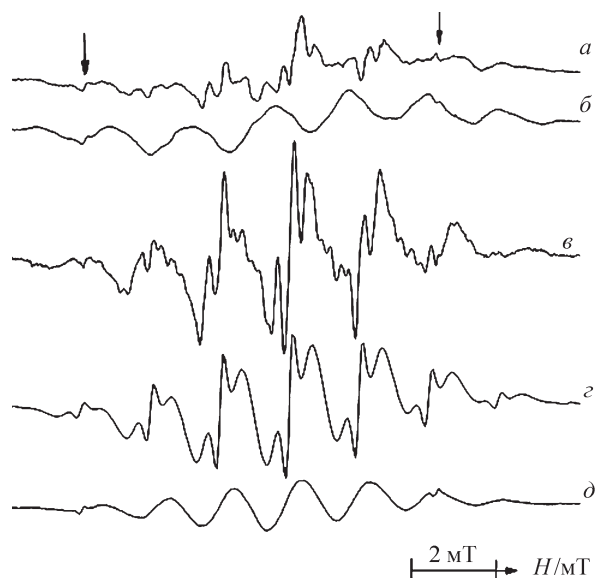


Рис. 4. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,3-ДМО во фреоне-11 непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с  $\lambda = 578$  нм на облученный образец при 77 К (б), после действия света с  $\lambda = 436$  нм на образец б (в), результаты моделирования спектра в (г), после разогрева образцов б и в до 90 К (д) (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $Mn^{2+}$  в порошкообразном MgO)

$\lambda = 436$  нм при 77 К вызывает обратный процесс, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 4, в), так и спектров оптического поглощения (рис. 3, б). Эти взаимные превращения, как и в рассмотренном выше случае использования матрицы фреона-113а, можно осуществлять несколько раз. Следует отметить, что в отличие от матрицы фреона-113а в матрице фреона-11 наблюдается переход восьмилинейного спектра ЭПР с расщеплением  $\sim 1,9$  мТ в спектр (рис. 4, в), который удовлетворительно моделируется суперпозицией двух сигналов. В одном из них при ширине линии  $\sim 0,55$  мТ и величинах констант СТВ  $a(8H) \approx 1,7$  мТ имеет место дополнительное взаимодействие с еще одним ядром со спином 0,5 и константой СТВ  $\sim 0,7$  мТ (около 90% интегральной интенсивности), а в другом – при ширине линии  $\sim 0,2$  мТ величины констант СТВ составляют  $a(8H) \approx 1,7$  мТ (около 10% интегральной интенсивности) (рис. 4, г). Поскольку известно [22], что в матрицах фреонов в спектрах ЭПР КР могут наблюдаться обусловленные взаимодействием КР с молекулами фреонов небольшие по величине (0,5–1,0 мТ) расщепления на ядрах фтора, то мы можем объяснить появление дополнительного расщепления в первом сигнале этим эффектом. Второй сигнал мы относим к КР, слабо взаимодействующим с матрицей и нахо-

дящимся, скорее всего, в дефектных областях поликристаллической матрицы фреона-11. Спектр поглощения образующейся парамагнитной частицы (рис. 3, б, полоса с максимумом при 575 нм) не оставляет сомнений в ее отнесении к открытой форме КР 2,3-ДМО.

Из сопоставления изменений, происходящих при действии света с  $\lambda = 578$  и 436 нм в спектрах ЭПР и оптического поглощения, нами были определены коэффициенты экстинкции взаимно превращающихся частиц, оказавшиеся равными  $\epsilon_{578} \approx 6,5 \cdot 10^4$   $M^{-1}cm^{-1}$  и  $\epsilon_{436} \approx 2,5 \cdot 10^4$   $M^{-1}cm^{-1}$  и близкими к величинам, найденным в матрице фреона-113а.

Так же, как и в матрице фреона-113а, мы отнесли наблюдаемые спектры ЭПР и оптического поглощения к открытой и циклической формам КР 2,3-ДМО. Повышение температуры образцов, в которых в матрице фреона стабилизирована открытая форма КР 2,3-ДМО, от 77 до 90 К приводит к переходу спектра ЭПР (рис. 4, в) в девятилинейный сигнал с  $a(8H) = 1,7$  мТ (рис. 4, г). Понижение температуры образцов до 77 К вызывает в них описанный выше переход девятилинейного спектра ЭПР с расщеплением между компонентами  $\sim 1,7$  мТ в восьмилинейный с величиной расщепления между компонентами 1,9 мТ (рис. 4, б). Изменения спектров ЭПР с температурой, как и в случае фреона-113а, можно объяснить специфической динамикой внутримолекулярных движений.

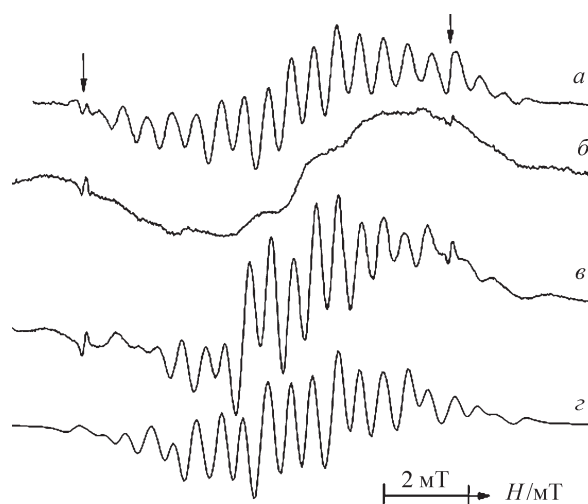


Рис. 5. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,2-ДМО во фреоне-11 при 77 К (а), во фреоне-113а при 77 К (б), во фреоне-113а при 140 К (в), результаты моделирования (а (4H) = 1,63 мТ, а (3H) = 1,13 мТ, а (F) = 0,67 мТ) спектра, наблюдаемого во фреоне-11 при 77 К (г). Вычтены экспериментальные спектры радикалов матриц (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $Mn^{2+}$  в порошкообразном MgO)

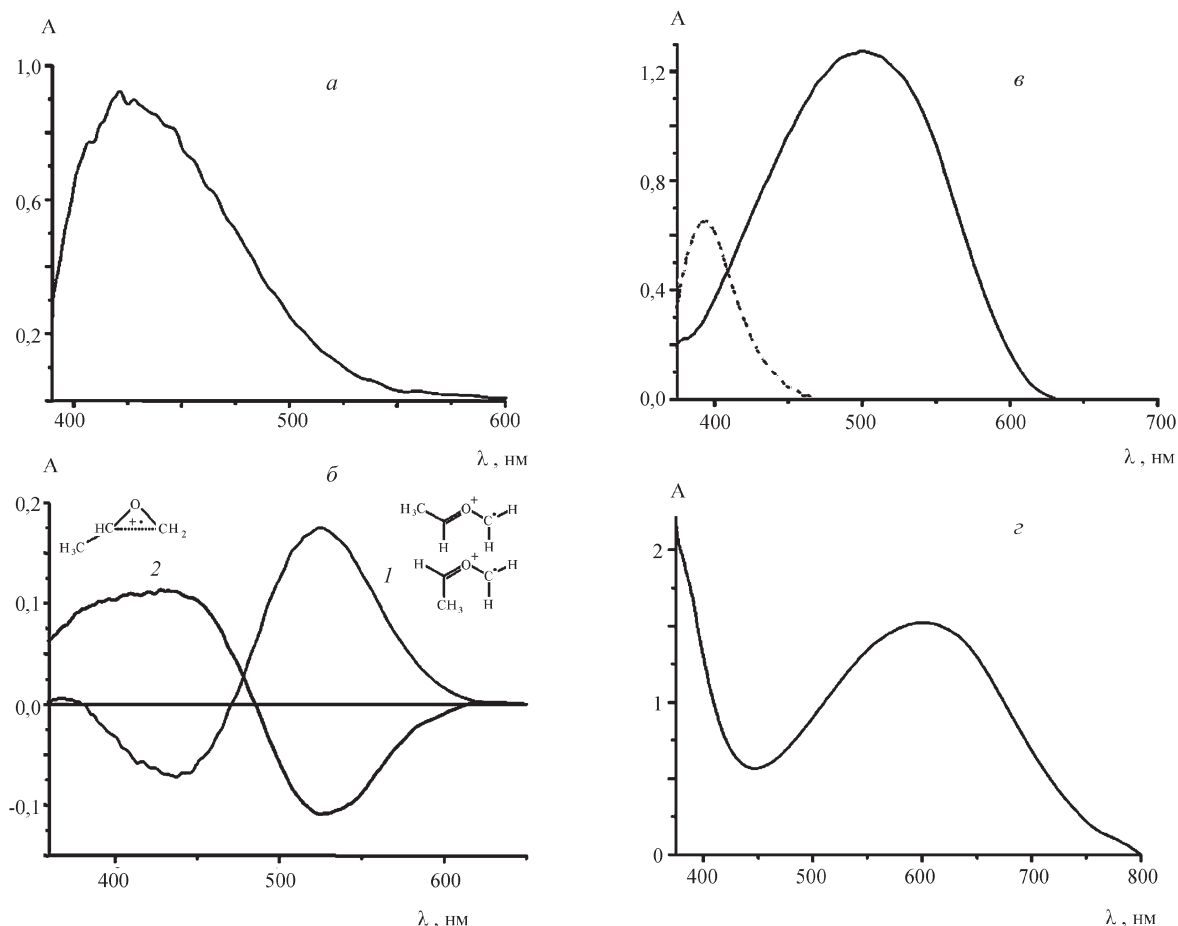


Рис. 6. Разностные спектры поглощения, наблюдаемые при 77 К при действии света с  $\lambda = 436$  нм на облученные растворы 2,2-ДМО во фреоне-113а (а), при действии света с  $\lambda = 546$  (1) и 436 (2) нм на облученные растворы метилоксирана во фреоне-11 (б), пунктиром выделена полоса фреоновых центров, исчезающая при разогреве облученных образцов до 111 К, и спектр наведенного поглощения при облучении растворов тетраметилоксирана во фреоне-113а (г)

**2,2-диметилоксиран.** Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0,5 мол.% растворов 2,2-диметилоксирана (2,2-ДМО) во фреоне-11 приводит к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешенного мультиплетного сигнала (рис. 5, а), состоящего из не менее чем двадцати практически эквидистантных линий с расщеплением 0,65–0,7 мТ. В спектре оптического поглощения образца при этом наблюдается появление широкой полосы поглощения (рис. 6, а) с максимумом при  $\lambda = 435\text{--}440$  нм ( $\epsilon_{436} \approx 7,3 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ ,  $f \approx 0,19$ ), характерной для КР простых, в том числе и циклических, эфиров ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 430\text{--}450$  нм,  $f \approx 0,1$ ) [17, 23, 24]. Появление полосы поглощения с максимумом в области 425 нм ( $\epsilon_{436} \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ ,  $f \approx 0,25$ ) происходит и в облученных при 77 К растворах 2,2-ДМО во фреоне-113а. При этом в спектре

ЭПР регистрируется плохо разрешенный сигнал (рис. 5, б), а при повышении температуры образца до 111 К в нем проявляется сверхтонкая структура, при 140 К переходящая в мультиплет, состоящий из практически эквидистантных линий с расщеплением  $\approx 0,6$  мТ (рис. 5, в) и весьма близкий к наблюдаемому в матрице фреона-11. Эти превращения обратимы при последующем понижении температуры до 77 К. Полученные экспериментальные данные указывают на идентичность парамагнитных частиц, образующихся при облучении растворов 2,2-ДМО в использованных фреонах.

Как показывает анализ расчетных данных (табл. 2), открытая форма КР 2,2-ДМО VIII (рис. 7), образующаяся при разрыве связи С–С, не может быть соотнесена с подобным спектром ЭПР. Раскрытие цикла по

Таблица 2

Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР 2,2-ДМО

КР	a (H <sub>6</sub> )	a (H <sub>7</sub> )	a (H <sub>8</sub> )	a (H <sub>9</sub> )	a (H <sub>10</sub> )	a (H <sub>11</sub> )	a (H <sub>12</sub> )	a (H <sub>13</sub> )
VIII	2,22	2,32	0,02	1,09	1,09	1,89	0,03	1,89
IX	0,08	1,57	1,02	0,52	3,22	0,84	2,81	0,03
IXa	0,68	1,58	0,96	0,49	3,36	1,08	3,26	0,03
X	3,89	3,89	0,84	0,10	0,08	0,84	0,08	0,10

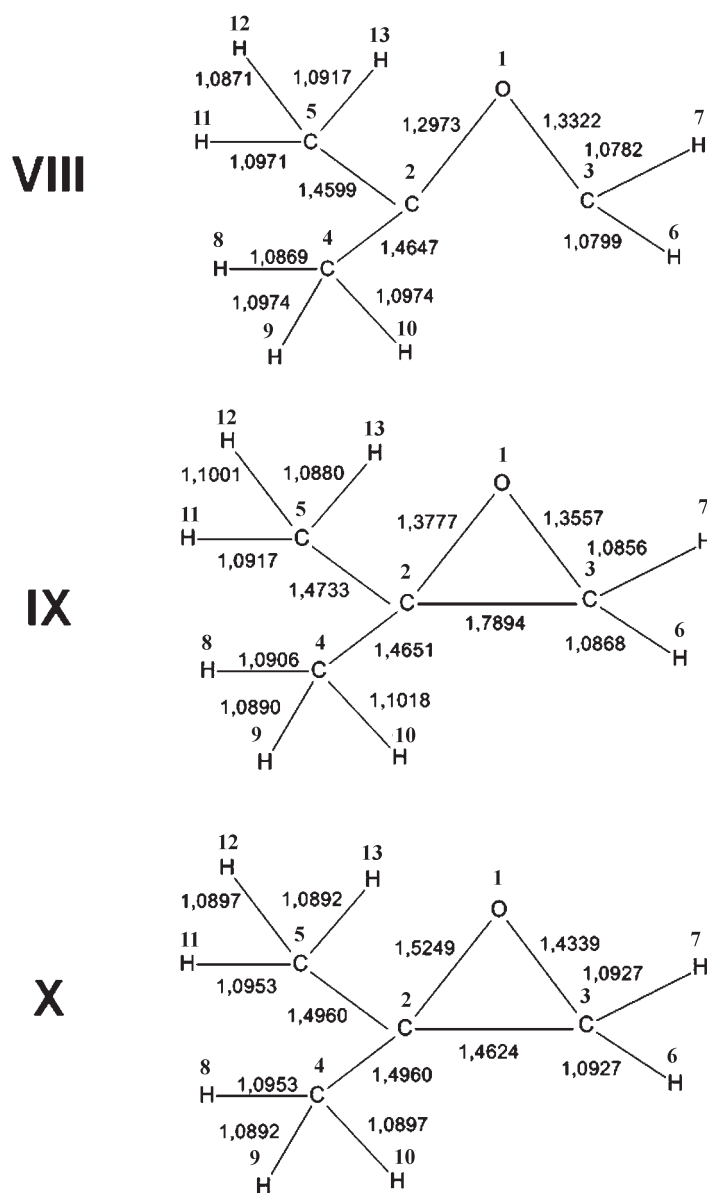


Рис. 7. Структуры КР 2,2-диметилоксирана (VIII – X), образование которых возможно в облученных растворах 2,2-ДМО во фреонах; длины связей указаны в нм



связи С–О привело бы к образованию радикалов типа  $RO\cdot$ , которые характеризуются большими константами СТВ с  $\beta$ -протонами (более 5 мТ [25, 26]), что, очевидно, также не согласуется с экспериментальным спектром ЭПР. Рассчитанная нами циклическая форма КР **IX** (рис. 7) с удлиненной связью С–С ( $\sim 0,179$  нм) в предположении усреднения констант СТВ с протонами в каждой из метильных групп имеет следующий набор констант СТВ (табл. 2):  $a(4H) \approx 1,6$  мТ,  $a(3H) \approx 1,2$  мТ,  $a(1H) < 0,1$  мТ. При моделировании использование этого набора констант как стартового позволяет описать экспериментальный спектр ЭПР в предположении о наличии дополнительного расщепления ( $\sim 0,6$  мТ) на одном из протонов метиленовой группы:  $a(4H) \approx 1,6$  мТ,  $a(3H) \approx 1,1$  мТ,  $a(1H) = 0,6$  мТ (рис. 5, *з*). Как показали расчеты (табл. 2), небольшое искажение оптимальной расчетной геометрии формы **IX** в **IXa** (поворот метиленовой группы на  $\sim 8$  град при изменении энергии не более чем на 0,8 кДж/моль) приводит к увеличению константы СТВ со вторым метиленовым протоном до 0,7 мТ при относительно малом изменении других констант. Небольшое изменение энергии системы при искажении геометрии позволяет предположить возможность стабилизации искаженного циклического КР за счет взаимодействия с матрицей.

Альтернативное объяснение матричного эффекта может быть связано с образованием  $\pi$ -комплекса формы **IX** (рис. 7) с молекулой фреона-11, в результате которого появляется дополнительное СТВ с ядром фтора. Как было отмечено выше, образование такого рода комплексов, характеризующихся небольшими константами СТВ на ядрах фтора, известно в литературе [22]. У нас нет оснований для однозначного выбора между этими двумя отнесениями, однако следует подчеркнуть, что в обоих случаях речь идет о циклической форме КР с удлиненной связью С–С. В дальнейшем, говоря о превращениях КР 2,2-ДМО во фреонах, мы будем использовать этот термин, подразумевая любой из двух возможных вариантов стабилизации их циклической формы с удлиненной С–С-связью. Для плохо разрешенного при 77 К спектра ЭПР, наблюдаемого в облученных растворах 2,2-ДМО во фреоне-113а, также можно говорить об образовании  $\pi$ -комплекса с молекулой матрицы. Однако в этом случае приходится считаться с заметным уширением спектральных линий (рис. 5, *б*), которое, вероятно, связано с различием динамики этих КР в разных фреоновых матрицах.

Сопоставляя результаты расчетов наборов констант СТВ (табл. 2) с результатами моделирования

экспериментальных спектров ЭПР облученных растворов 2,2-ДМО во фреонах, можно сделать вывод о том, что в экспериментальных спектрах отсутствуют сигналы, которые могли бы быть отнесены к циклической форме КР **X** с укороченной связью С–С (рис. 7).

Отметим, что максимум спектра оптического поглощения первичных продуктов радиолиза 2,2-ДМО во фреоне-113а (рис. 6, *а*) смещен в коротковолновую область спектра по сравнению с максимумом спектра поглощения циклической формы КР 2,3-ДМО в той же матрице ( $\lambda_{\text{макс}} = 425\text{--}440$  для КР 2,2-ДМО и 465 нм в случае КР 2,3-ДМО).

Действие света с  $\lambda = 436$  нм на КР 2,2-ДМО во фреоне-11 и -113а при 77 К приводит к их превращению в парамагнитную частицу, спектр ЭПР которой представляет собой триплет септетов с  $a(6H) \approx 0,6$  мТ и  $a(2H) \approx 1,9$  мТ (рис. 8, *а*). Результаты численного моделирования экспериментального спектра ЭПР (рис. 8, *б*) обеспечивают наилучшее согласие при следующих параметрах:  $a(6H) = 0,58$  мТ,  $a(1H) = 1,85$  мТ,  $a(1H) = 1,96$  мТ.

Одновременно с этим при действии света исчезает наведенное при облучении оптическое поглощение в области длин волн  $\lambda > 380$  нм (полоса с максимумом в области  $\lambda = 425\text{--}440$  нм). Образовавшиеся при фотолизе парамагнитные частицы не претерпевают каких-либо превращений при повышении температуры вплоть до своей гибели. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что продукт фотолиза является С-центрированным радикалом, причем в нем сохраняются обе метильные группы. Мы полагаем,

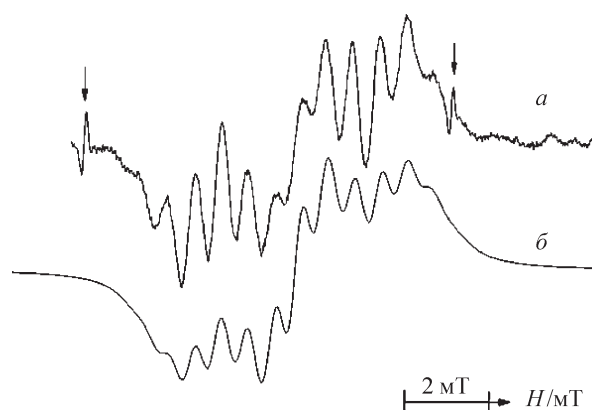


Рис. 8. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,2-диметилоксирана во фреонах после их фотолиза светом с  $\lambda = 436$  нм при 77 К (*а*) и результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра ЭПР продукта фотолиза (*б*) (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $Mn^{2+}$  в порошкообразном MgO)

что эта частица представляет собой дистонический КР, образующийся из циклического КР 2,2-ДМО с удлиненной С–С-связью. К сожалению, использование квантовохимического расчета констант СТВ для открытой формы КР VIII (табл. 2) не позволяет удовлетворительно описать спектр ЭПР продукта фотолиза (расчетные константы СТВ с протонами одной из метильных групп оказываются сильно завышенными). Скорее всего, это либо результат переоценки делокализации спиновой плотности в расчете методом DFT, либо свидетельство искажения структуры за счет сильного взаимодействия с матрицей.

Оценка квантового выхода реакции при действии света с  $\lambda = 436$  нм дает величину, близкую к 0,001. Этот квантовый выход заметно ниже величин, измеренных для фотопревращений циклического КР 2,3-ДМО, происходящих в той же спектральной области ( $\sim 0,07$  в матрице фреона-113а и  $\sim 0,03$  в матрице фреона-11), а также для превращений КР циклического эфира триметиленоксида [17], где он составляет  $\sim 0,4$ – $0,5$ .

**Метилоксиран.** Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0,3 мол.% растворов метилоксирана (МО) во фреоне-113а приводит к появлению плохо разрешенного спектра ЭПР (рис. 9, а). В спектре оптического поглощения образцов после облучения в области длин волн  $\lambda > 380$  нм при этом наблюдается появление наведенных полос. После стандартного отбеливания ионных продуктов радиолитической матрицы последующее действие света с  $\lambda = 546$  нм при 77 К приводит к практически полному переходу плохо разрешенного сигнала в спектре ЭПР в дублет квинтетов при сохранении общего числа парамагнитных центров в образце (рис. 9, б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения уменьшается интенсивность полосы с максимумом при 530 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 435 нм (рис. 6, б, 1). Как уже упоминалось выше, полосы поглощения с максимумами в диапазоне 420–480 нм характерны для КР простых эфиров. По этой причине мы можем сделать предположение о том, что частица, характеризующаяся таким спектром ЭПР и полосой поглощения с максимумом при 435 нм, является одной из циклических (т.е. эфирных) форм КР. При использовании расчетного набора констант СТВ (табл. 3) циклической формы КР XIII с удлиненной связью С–С в цикле (рис. 10) как стартовых для оптимизации модельного спектра (в предположении об отсутствии усреднения констант СТВ с протонами метильной группы) наилучшее согласие экспериментального (рис. 9, б) и модельного

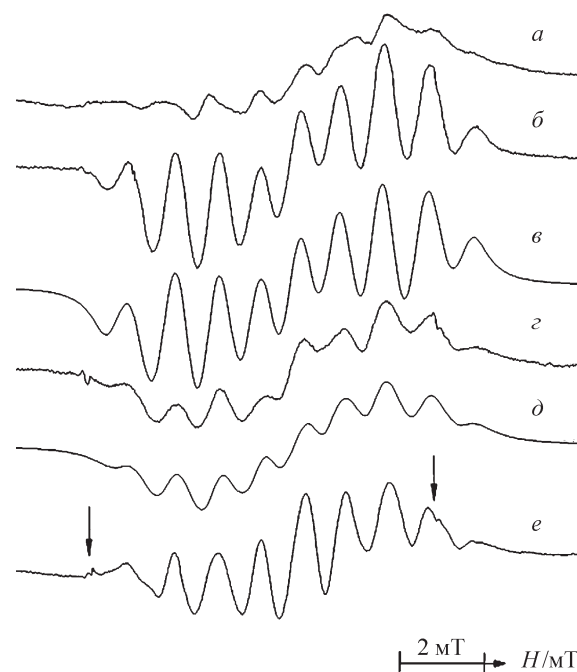


Рис. 9. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах метилоксирана во фреоне-113а непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с  $\lambda = 546$  нм на облученный образец при 77 К (б), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра б (в), после действия света с  $\lambda = 436$  нм на образец б (з), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра з (д), при разогреве образцов з до 111 К (е) (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $Mn^{2+}$  в порошкообразном MgO)

(рис. 9в) спектров ЭПР наблюдается при следующем наборе констант СТВ: метильная группа – а (1H)  $\approx 2,91$ , а (1H)  $\approx 2,14$  и а (1H)  $\approx 0,28$  мТ; метиновая группа – а (1H)  $\approx 1,26$  мТ; метиленовая группа – а (1H)  $\approx 1,00$  и а (1H)  $\approx 1,15$  мТ. Оптимизированные константы СТВ, которые мы относим к протонам метиленовой группы, на 0,4–0,6 мТ меньше полученных в расчетах, однако такое несовпадение, как уже отмечалось выше, не является критическим при такого рода оценках. Использование набора констант СТВ, характеризующего циклическую форму КР XIV с укороченной связью С–С в цикле (рис. 10), не позволяет описать экспериментальный спектр ЭПР.

Последующее действие света с  $\lambda = 436$  нм при 77 К вызывает обратный процесс, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 9, з), так и спектров оптического поглощения (рис. 6, б, 2). Эти взаимные превращения можно так же, как и в случае КР 2,3-ДМО, осуществлять несколько раз. Из сопоставления изменений, происходящих при действии света с  $\lambda = 546$  и 436 нм в спектрах ЭПР и оптического

Таблица 3

Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР метилоксирана

КР	a (H <sub>5</sub> )	a (H <sub>6</sub> )	a (H <sub>7</sub> )	a (H <sub>8</sub> )	a (H <sub>9</sub> )	a (H <sub>10</sub> )
XI	2,27	2,38	0,04	2,38	1,12	2,08
XII	2,11	0,03	1,92	1,92	1,49	1,99
XIII	1,26	3,23	0,28	2,00	1,78	1,40
XIV	4,38	1,16	0,03	0,1	3,29	2,69

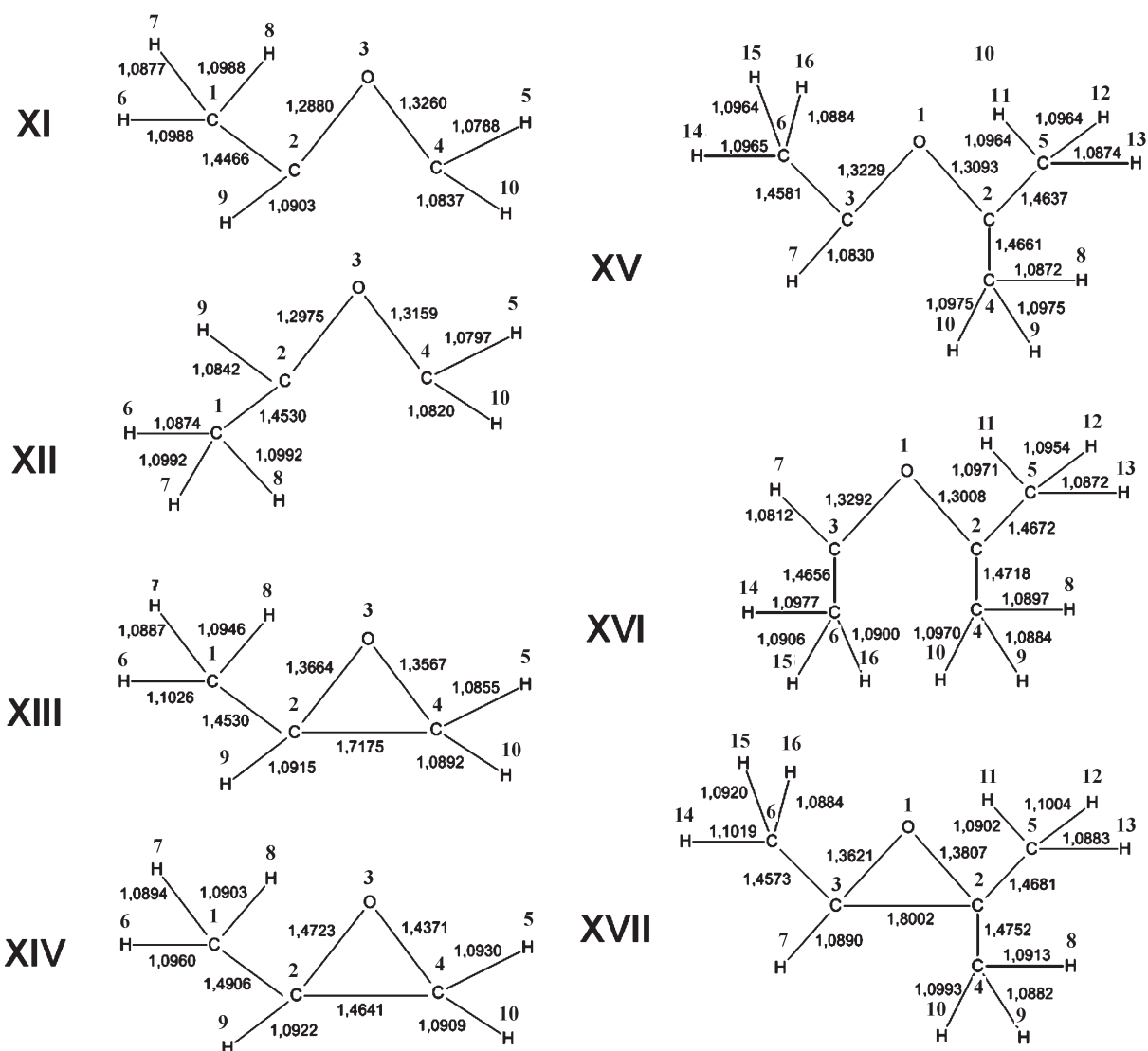


Рис. 10. Структуры КР метилоксирана (XI – XIV) и триметилксирана (XV – XVII), образование которых возможно в облученных растворах метил- и триметилксирана во фреонах; длины связей указаны в нм

поглощения, нами были определены коэффициенты экстинкции взаимно превращающихся частиц, составившие  $\varepsilon_{546} \approx 3,3 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и  $\varepsilon_{436} \approx 1,9 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$  соответственно. Частица, образующаяся после фотолиза светом с  $\lambda = 436 \text{ нм}$ , имеет полосу поглощения с максимумом при 530 нм. По аналогии с КР 2,3-ДМО положение максимума полосы поглощения позволяет нам предполагать, что эта частица является одним из изомеров открытой формы КР МО. Использование рассчитанных нами наборов констант СТВ изомеров открытой формы КР МО как стартовых для оптимизации модельного спектра ЭПР приводит к оптимальному согласию экспериментального (рис. 9, з) и модельного (рис. 9, д) спектров ЭПР при следующих величинах констант СТВ на протонах: а (3Н)  $\approx 1,07$ , а (1Н)  $\approx 2,17$ , а (1Н)  $\approx 1,29$  и а (1Н)  $\approx 1,76$  мТ. Сравнение данных моделирования и выполненных квантовохимических расчетов показывает, что с большой долей вероятности этот сигнал принадлежит *цис*-изомеру открытой формы КР XII (табл. 3, рис. 10). Использование расчетных величин констант СТВ для *транс*-изомера XI (рис. 10) открытой формы КР МО показывает, что его спектр ЭПР имеет заметные отличия от спектра *цис*-изомера. Это позволяет нам говорить, по крайней мере, о преимущественном образовании *цис*-изомера открытой формы КР МО (XII) при фотолизе циклической формы КР с удлиненной С–С-связью (XIII).

Спектр ЭПР, наблюдаемый после действия света с  $\lambda = 436 \text{ нм}$  на КР МО в циклической форме, имеет лучшее разрешение по сравнению со спектром, зарегистрированным непосредственно после действия ионизирующего излучения (рис. 9, в) – вероятно, за счет того, что в нем в меньшей степени присутствует сигнал, отнесенный нами к циклической форме КР XIII.

Процессы, протекающие при действии света с длинами волн 546 и 436 нм на КР МО, стабилизированные в матрице фреона-11, аналогичны рассмотренным выше в матрице фреона-113а. Отличием наблюдаемых в этой матрице спектров ЭПР (по сравнению с матрицей фреона-113а) является их заметно лучшее разрешение как после рентгеновского облучения, так и при последующем действии света на циклическую форму КР МО.

**Триметилоксиран.** В наведенном при облучении 0,3 мол.% растворов триметилоксирана (ЗМО) во фреоне-113а при 77 К оптическом поглощении можно выделить две полосы с максимумами при 500 и  $\sim 390 \text{ нм}$  (рис. 6, в). Отметим, что полоса с максимумом  $\sim 390 \text{ нм}$  исчезает при повышении температуры в образце до 111 К при практической неизменности его

спектра ЭПР. На этом основании исчезающая полоса может быть отнесена к фреоновым центрам, стабилизирующимся при облучении в этой матрице и характеризующимся максимумом поглощения в области 365–390 нм [15, 18]. Полоса с максимумом при 500 нм по аналогии с рассмотренными выше примерами облученных растворов МО и 2,3-ДМО во фреонах была отнесена нами к открытой форме КР ЗМО.

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0,3 мол.% растворов ЗМО во фреоне-113а приводит к появлению в спектре ЭПР четного сигнала, состоящего из не менее чем 12 линий (рис. 11, а), который при повышении температуры до 111 К переходит в нечетный сигнал, в котором можно выделить не менее 17 линий (рис. 11, в) с меньшей величиной расщепления (при этом полная ширина спектров сохраняется). При понижении температуры от 111 К до 77 К исходная структура спектра восстанавливается. Наблюдаемая обратимость в изменении спектров ЭПР при изменении температуры позволяет предположить, что она связана с динамикой внутренних движений в КР ЗМО. Результаты квантовохимических расчетов (рис. 10, табл. 4) показывают, что из рассчитанных констант СТВ для *транс*- и *цис*-изомеров открытой формы КР (XV и XVI соответственно) только набор для *транс*-изомера обеспечивает удовлетворительное согласие с наборами констант оптимизированных модельных спектров ЭПР, которые позволяют описать экспериментальные спектры ЭПР (рис. 11, а, в) этой частицы при разных температурах: 77 К, «заторможенное» движение метильных групп – а (1Н) = 1,27 мТ, а (2Н) = 3,45 мТ, а (2Н) = 2,24 мТ, а (2Н) = 1,27 мТ (рис. 11, б); 111 К, свободное вращение метильных групп – а (1Н) = 1,46 мТ, а (3Н) = 2,23 мТ, а (3Н) = 1,46 мТ, а (3Н) = 0,79 мТ (рис. 11, з). Расчеты констант СТВ в совокупности с данными низкотемпературной УФ-спектроскопии позволяют нам утверждать, что циклическая форма КР ЗМО с удлиненной С–С-связью (XVII, рис. 10) непосредственно после облучения не наблюдается.

Действие света  $\lambda = 436 \text{ нм}$  при 77 К на облученные растворы ЗМО во фреоне-113а при 77 К (предварительно выдержанные при 111 К образцы) приводит к исчезновению полосы оптического поглощения с максимумом при 500 нм и появлению в спектрах ЭПР триплета с величиной расщепления 2,2–2,3 мТ (рис. 11, д). Наблюдаемая величина константы СТВ и отсутствие оптического поглощения в области  $\lambda \geq 360 \text{ нм}$  позволяют предположить, что этот сигнал относится к С-центрированному радикалу. Результаты квантовохимических расчетов констант СТВ для различных



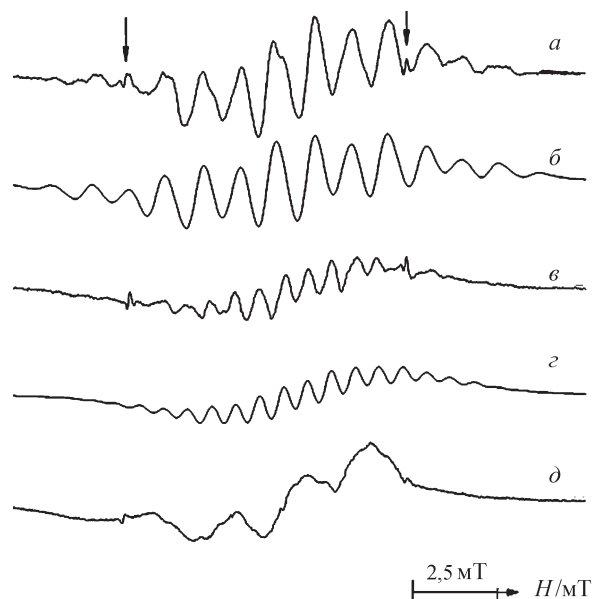


Рис. 11. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах триметилсиликсана во фреоне-113а после рентгеновского облучения и действия светом с  $\lambda > 500$  нм при 77 К (а), результат моделирования спектра а (б), после разогрева образца а до 111 К (в), результат моделирования спектра в (г), после действия света с  $\lambda = 436$  нм на образец а (д). Параметры моделирования приведены в тексте (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $Mn^{2+}$  в порошкообразном MgO)

дистонических КР и радикалов, образование которых возможно в случае ЗМО, показывают, что с наибольшей вероятностью этими С-центрированными радикалами являются радикалы структуры  $(\dot{C}H_2)C(CH_3)OSiCH_3$  ( $a(2H) \approx 2,3-2,4$  мТ). Важно отметить, что действие света с длиной волны  $\lambda \geq 480$  нм, практически перекрывающего полосу поглощения открытой формы КР триметилсиликсана, не вызывало изменений ни в спектрах ЭПР, ни в спектрах оптического

поглощения. Этот экспериментальный факт заставляет нас считать описанный выше процесс фотоиндуцированным, в отличие от прямых фотохимических реакций, наблюдавшихся для рассмотренных выше КР метилоксиранов. Вероятнее всего, он протекает из нерелаксированного состояния КР, которое заселяется только при использовании фотонов с большей энергией. Из сопоставления изменений, происходящих при действии света с  $\lambda = 436$  нм в спектрах ЭПР и оптического поглощения, нами был оценен коэффициент экстинкции открытой формы КР ЗМО, составивший  $\epsilon_{436} \approx 4 \cdot 10^3$   $M^{-1}cm^{-1}$ . Эффективность этого процесса в расчете на поглощенный КР триметилсиликсана свет с длиной волны  $\lambda = 436$  нм составила  $\approx 0,004$ .

Спектр ЭПР, регистрируемый после облучения растворов ЗМО во фреоне-11 при 77 К, характеризуется наличием существенной угловой зависимости, затрудняющей анализ. Однако окраска образца и сходная природа фотоиндуцированного процесса (основные расщепления в спектре ЭПР продукта превращения во фреоне-11 весьма близки к таковым для спектра продукта превращения во фреоне-113а) позволяют нам считать, что природа КР, стабилизирующихся после облучения, и их превращений в этих матрицах одинаковы.

**Тетраметилсиликсан.** Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0,5 мол.% растворов тетраметилсиликсана (4МО) во фреоне-11 приводит к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешенного мультиплетного сигнала (рис. 12, а), в котором можно выделить не менее одиннадцати эквидистантных линий с расщеплением 1,2 мТ. Этот спектр может являться результатом взаимодействия неспаренного электрона как с двумя группами эквивалентных протонов, отличающихся по величинам констант СТВ (данные квантовохимического расчета дают

Таблица 4

Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР триметилсиликсана

КР	a (H <sub>7</sub> )	a (H <sub>8</sub> )	a (H <sub>9</sub> )	a (H <sub>10</sub> )	a (H <sub>11</sub> )	a (H <sub>12</sub> )	a (H <sub>13</sub> )	a (H <sub>14</sub> )	a (H <sub>15</sub> )	a (H <sub>16</sub> )
XV	1,84	0,03	1,54	1,54	2,35	2,35	0,05	3,27	3,27	0,07
XVI	2,08	0,37	0,69	2,32	2,32	1,74	0,07	4,23	0,67	1,47
XVII	0,27	0,84	0,02	2,94	0,91	3,18	0,51	3,44	1,41	0,39



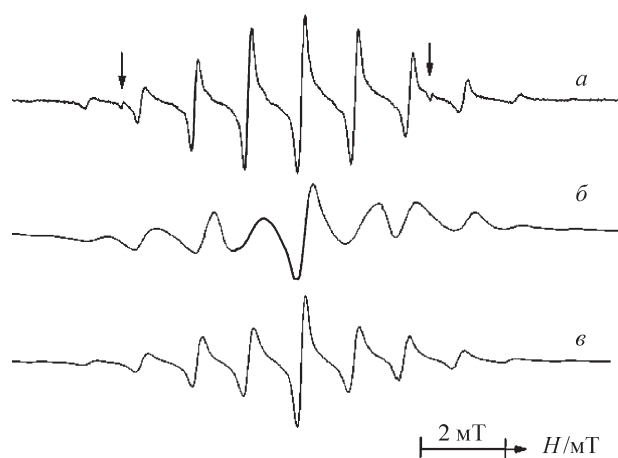


Рис. 12. Спектры ЭПР, зарегистрированные в растворах тетраметилоксирана непосредственно после рентгеновского облучения во фреоне-11 при 77 К (а), во фреоне-113а при 77 К (б) и 155 К (в) (стрелками обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов  $Mn^{2+}$  в порошкообразном MgO)

несколько завышенные величины, обеспечивающие появление одиннадцатилинейного спектра: а (6Н) = 1,46 мТ и а (6Н) = 1,68 мТ), так и с двенадцатью эквивалентными протонами. И в том, и в другом случае наблюдаемый спектр ЭПР отнесен нами, так же, как и авторами [3], к открытой форме КР. В спектре оптического поглощения образца при этом наблюдается появление широкой полосы поглощения с максимумом при ~590 нм (рис. 6, з). В [27] при облучении растворов 4МО во фреоне-11 и фреоне-113 при 77 К наблюдали широкую полосу с максимумом

при ~560 нм. В то же время вид спектра ЭПР (рис. 12, б), регистрируемого после облучения раствора 4МО в матрице фреона-113а при 77 К, отличается от рассмотренного выше для матрицы фреона-11. Однако при повышении температуры образца до 155 К форма спектра ЭПР (рис. 12, в) и в этой матрице приближается к наблюдаемой при 77 К в матрице фреона-11 (рис. 12, а), одновременно с появлением в нем мультиплетного сигнала радикалов матрицы  $CF_3C\cdot Cl_2$ . Понижение температуры образца до 77 К восстанавливает исходный спектр ЭПР. Мы связываем наблюдаемую при этой температуре форму спектра с динамическими эффектами, обусловленными заторможенным вращением метильных групп в открытой форме КР. Сопоставление величины наведенной оптической плотности и концентрации КР позволило оценить их коэффициент экстинкции:  $\epsilon_{590} \approx 8,4 \cdot 10^3 M^{-1} cm^{-1}$ . Важно отметить, что действие света с  $\lambda > 400$  нм не вызывает каких-либо изменений ни в наведенном при облучении поглощении, ни в наблюдаемых после облучения спектрах ЭПР – то есть КР тетраметилоксирана проявляют высокую фотостабильность.

В табл. 5 приведены данные о положении максимумов в спектрах оптического поглощения открытой и циклической форм КР исследованных нами метилоксиранов. В целом, полученные нами экспериментальные и расчетные данные показывают, что фотохимические реакции КР 2,3-ДМО и метилоксирана во фреонах связаны с переходами между открытыми и циклическими формами, а не с переходами между *цис*- и *транс*-изомерами открытых форм КР. Этот вывод подтверждается как ЭПР-спектроскопическими

Т а б л и ц а 5

Положение максимумов в спектрах оптического поглощения открытых и циклических форм КР метилоксиранов

КР	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм		Величины спиновой заселенности $\rho_Z$ атомов Z КР*
	открытая форма	циклическая форма	
Тетраметилоксиран	590	–	XVIII ( $O_1; C_2; C_3$ ) –0,122; 0,522; 0,522
2,3-Диметилоксиран	575	465	III ( $O_1; C_2; C_3$ ) –0,139; 0,564; 0,564
Метилоксиран	530	435	XII ( $C_2; O_3; C_4$ ) 0,396; –0,135; 0,778 XIII ( $C_2; O_3; C_4$ ) 0,456; –0,141; 0,733
Триметилоксиран	500	–	XVI ( $O_1; C_2; C_3$ ) –0,125; 0,435; 0,645 XVII ( $O_1; C_2; C_3$ ) –0,122; 0,401; 0,683
2,2-Диметилоксиран	–	435–440	–

\*Для аллильного радикала величины спиновых плотностей ( $C_1; C_2; C_3$ ) составляют: 0,58; –0,16; 0,58.

данными (см. выше), так и данными оптической спектроскопии (экспериментально наблюдаемый в ходе фотохимических реакций сдвиг максимумов полос поглощения достигает 110 нм).

Сопоставление положения максимума полосы поглощения открытых форм КР различных метилоксиранов с величинами спиновой заселенности  $\rho_z$  атомов показывает, что для КР 4МО и 2,3-ДМО характерно симметричное распределение спиновой заселенности на атомах углерода, связанных с атомом кислорода, и поглощение в длинноволновой области спектра (575–590 нм). В случае же КР МО и 3МО с несимметричным распределением спиновой заселенности максимумы полос поглощения смещаются в коротковолновую область спектра на 45–90 нм.

Полученные в работе данные показывают, что когда число метильных заместителей больше двух, при 77 К не удается наблюдать КР метилзамещенных оксиранов в циклической форме.

В результате фотохимических реакций открытых форм КР 2,3-МО и МО (под действием света  $\lambda = 578$  и 546 нм соответственно) в полосе поглощения открытых форм КР (независимо от того, какие изомеры стабилизируются в системах) происходит образование циклической формы КР с удлинённой связью С–С. Эта реакция, происходящая с изоэлектронными аллильными радикалами частицами, является аналогом хорошо известной для аллильных радикалов фотоиндуцированной реакции циклизации с образованием соответствующих  $\beta$ -замещенных циклопропильных

радикалов [19–21]. Если концевая группа оказывается геминальной, то процесс циклизации в твердой фазе становится крайне маловероятным вследствие стерических затруднений. Это может объяснить наблюдаемую в эксперименте фотостабильность открытой формы КР 4МО и отсутствие прямой фотохимической реакции для КР 3МО. В последнем случае мы наблюдали фотоиндуцированное превращение открытой формы КР в С-центрированный радикал при действии фотона с энергией, превышающей некоторое пороговое значение ( $\sim 2,75$  эВ или  $\sim 265$  кДж/Эйнштейн). Мы полагаем, что в данном случае происходит распад нерелаксированного КР. Такое превращение, возможно, связано с наличием в КР кислых протонов (метинового и метильных). Мы предполагаем, что на первой стадии процесса может происходить перенос одного из протонов на неподеленную электронную пару атома кислорода: более низкая кислотность протонов метильных групп по сравнению с метиновым протоном может компенсироваться энергетическим выигрышем для процесса 1,3-переноса по сравнению с 1,2-переносом. Например, результаты квантовохимических расчетов в КР ди-*n*-пропилового эфира позволяют оценить разницу в энергиях активации для такого рода процессов ( $\sim 50$  кДж/моль [28]). Последующее эффективное самопроизвольное депротонирование образующегося термализованного дистонического КР (полный заряд на атоме водорода при этом может возрасти до 0,3) и приводит к образованию нейтрального С-центрированного радикала.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление вычислительных ресурсов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00195).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snow L.D., Williams F. // Chem. Phys. Letters. 1988. **143**. N 6. P. 521.
2. Qin X.-Zh., Snow L.D., Williams F. // J. Phys. Chem. 1985. **89**. N 17. P. 3602.
3. Rideout J., Symons M.C.R., Wren B.W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. **82**. P. 167.
4. Ushida K., Shida T., Shimokoshi K. // J. Phys. Chem. 1989. **93**. N 14. P. 5388.
5. Miller W.T., Fager E.W., Griswald P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1950. **72**. N 2. P. 705.
6. Duling D.R. // J. Magn. Resonance. Series B. 1994. **104**. N 2. P. 105.
7. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. М., 1976.
8. Adamo C., Barone V. // Chem. Phys. Lett. 1998. **298**. N 1–3. P. 113.
9. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. **110**. P. 6158.
10. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. **416**. N 1–3. P. 116.
11. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. **281**. N 1–3. P. 151.
12. Laikov D.N. // International Journal of Quantum Chemistry. 2011. **111**. N 12. P. 2851.
13. Eriksson L.A., Malkin V.G., Malkina O.L., Salahub D.R. // J. Chem. Phys. 1993. **99**. N 12. P. 9756.
14. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2005. **54**. № 3. С. 804.
15. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. № 5. С. 346.
16. Clark T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 666.
17. Мельников М.Я., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А. // Химия высоких энергий. 2009. **43**. № 4. С. 355.
18. Van den Bosch A., Luyckx G., Kinnaes A., Stienlet D., Ceulemans J. // J. Mol. Struct. 1990. **128**. P. 13.

19. Holtzhauer K., Cometta-Morini C., Oth J.E.M. // J. Phys. Org. Chem. 1990. **3**. N 4. P. 219.
20. Radzig V.A., Ustynyuk L.Yu., Osokina N.Yu., Pergushov V.I., Mel'nikov M.Ya. // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. N 27. P. 5220.
21. Getty J.D., Burmeister M.J., Westre S.G., Kelly P.B. // J. Am. Chem. Soc. 1991. **113**. N 3. P. 801.
22. Sjoqvist L., Shiotani M., Lund A. // Chemical Phys. 1990. **141**. N 2–3. P. 417.
23. Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Baranova I.A., Belevskii V.N., Mel'nikova O.L. // Mendeleev Commun. 1998. **8**. N 1. P. 2.
24. Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Белевский В.Н., Белоушкин С.И. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. N 1. С. 39.
25. Toriyama K., Iwasaki M. // J. Am. Chem. Soc. 1979. **101**. N 10. P. 2516.
26. Samskog P.-O., Kispert L.D., Lund A. // J. Chem. Phys. 1983. **78**. N 9. P. 5790.
27. Bally T., Nitsche S., Haselbach E. // Helvetica Chimica Acta. 1984. **67**. N 1. P. 86.
28. Тюрин Д.А. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2006.

Поступила в редакцию 20.12.2011

## PHOTOCONVERSIONS OF METHYLOXIRANES RADICAL CATIONS IN FREONIC MATRICES AT 77 K

I.D. Sorokin, O.L. Melnikova, V.I. Pergushov, D.A. Tyurin, V.I. Feldman, M.Ya. Melnikov

(Division of Chemical Kinetics)

It has been shown that upon x-ray irradiation of various methyloxiranes in freonic matrices at 77 K radical cations may be stabilized both in the open form and in the cyclic form with an elongated C–C bond. It has been established that reversible photoinduced transformations of 2,3-dimethyloxirane and methyloxirane are associated with a transition between the open and cyclic forms of the radical cations that proceeds with high quantum yields (0.02 – 0.39, depending on the oxirane or the matrix). In the case of trimethyloxirane radical cations the influence of light on the *trans*-isomer of the open forms promotes its photoinduced transformation into a C-centered radical with low quantum efficiency ( $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ ). Radical cations of tetramethyloxirane that are stabilized in the open form are resistant to the action of light. Possible causes of the observed effects are discussed. Upon the x-ray irradiation of 2,2-dimethyloxirane in freonic matrices at 77 K, a cyclic form of the radical cations is formed (supposedly, as part of a complex with matrix molecules) which transforms into a distonic C-centered radical cation upon the action of light with a quantum yield of  $\sim 10^{-3}$ .

**Key words:** methyloxiranes, x-ray irradiation, freonic matrices, radical cations, photochemical reactions, mechanisms, efficiency.

**Сведения об авторах:** Сорокин Иван Дмитриевич – мл. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ (4959391814); Мельникова Ольга Леонидовна – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ; Пергушов Владимир Иванович – вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, канд. хим. наук (4959394900); Тюрин Даниил Александрович – вед. науч. сотр. кафедры электрохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (4959392568); Фельдман Владимир Исаевич – вед. науч. сотр. кафедры электрохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (4959394380); Мельников Михаил Яковлевич – глав. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, докт. хим. наук (melnikov46@mail.ru).