

УДК 541.14

## ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ОКСИРАНОВ ВО ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ 77 К

М.Я. Мельников<sup>1\*</sup>, И.Д. Сорокин<sup>1</sup>, О.И. Громов<sup>1</sup>, В.И. Пергушов<sup>1</sup>,  
Д.А. Помогайло<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет;* <sup>2</sup> *ФГБУН ВИНТИ РАН;* \**e-mail: melnikov46@mail.ru*)

Обобщены данные о строении катион-радикалов (КР) различных оксиранов (эпоксидов), стабилизирующихся во фреоновых матрицах при 77 К, и особенностях их фотохимических реакций. С использованием методов квантовой химии, электронного парамагнитного резонанса и низкотемпературной оптической спектроскопии установлена природа КР и продуктов их фотохимических реакций. Показано, что в зависимости от строения молекулы-прекурсора для КР под действием света могут осуществляться переходы между их открытыми и циклическими формами, реакции депротонирования с образованием С-центрированных радикалов, а также более сложные превращения. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов.

**Ключевые слова:** катион-радикалы, оксираны, фотохимия, механизмы реакций, строение интермедиатов.

Установление путей фотохимических превращений ион-радикальных продуктов радиолиза в условиях матричной стабилизации сопряжено со значительными трудностями в интерпретации экспериментальных спектроскопических данных, что осложняет выявление общих закономерностей таких реакций. Исследование влияния структуры катион-радикалов (КР) малых гетероциклов на направление и эффективность их фотохимических реакций в условиях матричной стабилизации представляет интерес как по причине высокой лабильности этих КР и разнообразия возможных каналов их превращения, так и благодаря широким синтетическим возможностям направленного варьирования строения молекул-прекурсоров КР.

Авторы [1–4] полагали, что КР оксиранов (эпоксидов), образующиеся при косвенной ионизации во фреоновых матрицах при 77 К, стабилизируются в открытой форме, возникающей при разрыве С–С-связи в оксирановом цикле. Отмечалась возможность стабилизации КР метил- и 2,3-диметилоксиранов в циклической форме при более низкой температуре (4,2 К) во фреоне-11 (CFCl<sub>3</sub>), которая переходила в открытую форму при температуре выше 40 К [3], однако авторы не смогли привести каких-либо характеристик (магнитно-резонансные параметры, спектры оптического поглощения) парамагнитных центров, наблюдаемых при температуре ниже 40 К. Эффект, связанный с тем, что

при действии света в области 400–600 нм на КР, стабилизирующиеся в облученных растворах метилоксирана и *цис*-2,3-диметилоксирана во фреоне-11 при 77 К, происходят обратимые изменения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптического поглощения, был обнаружен в [4]. Авторы объяснили наблюдаемые при действии света изменения *цис-транс*-изомеризацией открытой формы КР оксиранов. В [3] было отмечено, что облученные при 77 К растворы циклогексеноксида (ЦГО) в матрице CFCl<sub>3</sub> имеют фиолетовую окраску, что может косвенно указывать на образование открытой псевдоаллильной формы КР, однако наблюдаемый при этом спектр ЭПР не позволил авторам сделать какие-либо выводы о природе стабилизирующихся в этих условиях парамагнитных частиц. Таким образом, к началу настоящего исследования в литературе был отмечен ряд интересных фактов, касающихся возможной природы и реакционной способности КР оксиранов, однако во многих случаях интерпретация природы образующихся КР и продуктов их превращения, возможного механизма наблюдаемых термических и фотохимических превращений КР либо отсутствовала, либо не была однозначной.

Цель настоящего исследования – выяснение природы КР, стабилизирующихся в облученных при 77 К растворах оксиранов различного строения во фреонах, а также механизмов их термических и фотохимических превращений, влияния

строения КР на направление и эффективность этих процессов.

### Методическая часть

В качестве матриц в работе использовали  $\text{CFCl}_3$  (фреон-11, ~99%, «Aldrich»),  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  (фреон-113а, >99%, по данным ЯМР) был синтезирован согласно известной методике [5] из  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  (фреон-113, 99%, «Aldrich»). Метил- (МО), *цис*- и *транс*-2,3-диметил- (2,3-ДМО), тетраметилоксиран (4МО) (97%, «Aldrich»), циклогексеноксид (ЦГО) (~98%, «Aldrich»), циклопентенноксид (ЦПО) (~98%, «Aldrich»), 2,3-экто-норборненоксид (ЭНБО) (97%, «Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Структуры использованных оксиранов приведены на схеме 1.

Для приготовления образцов, их облучения, регистрации спектров ЭПР и оптического поглощения, а также проведения фотохимического эксперимента использовали стандартные методики. Регистрацию спектров ЭПР проводили на приборах «Varian E3» и Bruker «EMX Plus» (X-диапазон). Квантовые выходы фотохимических реакций рассчитывали на основании зависимости уменьшения количества КР или накопления парамагнитных продуктов реакции от дозы света, поглощенной КР. Точность определения коэффициентов экстинкции интермедиатов и квантовых выходов их превращений была не хуже 30%. Для моделирования спектров ЭПР использовали программный пакет «ESRCom». Квантово-химические расчеты проводили с помощью метода функционала плотности (DFT), используя

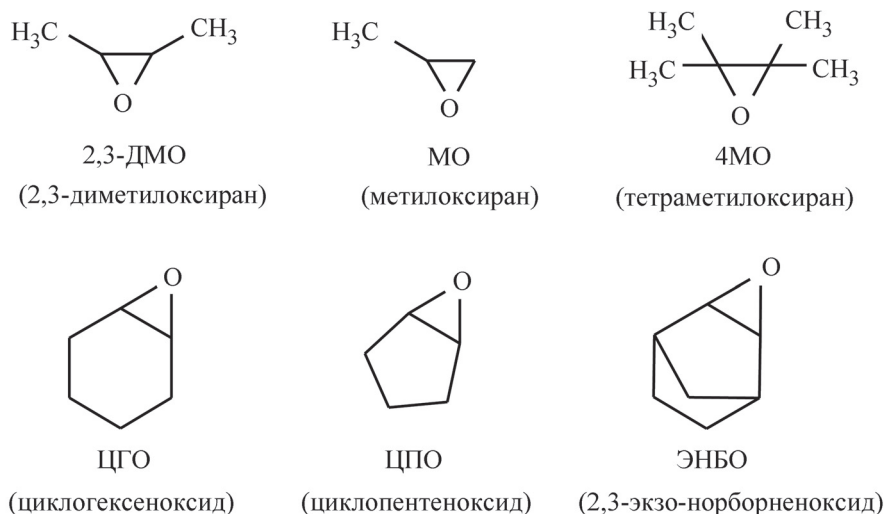
программный пакет ORCA 4.1.1 [6]. Для расчета геометрических параметров минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) применяли функционал B3LYP с полноэлектронным базисом def2-TZVP [7]. Достижение минимумов на ППЭ проверяли по отсутствию мнимых частот колебаний. Параметры спин-гамильтониана рассчитывали, используя функционал B3LYP с полноэлектронным базисным набором N07D [8]. Влияние растворителя учитывали с помощью модели COSMO [9].

### Экспериментальные результаты

#### Квантово-химические расчеты структур и магнитно-резонансных параметров интермедиатов

Поскольку в качестве основного экспериментального метода исследования КР и парамагнитных продуктов их превращения выступает ЭПР, то в условиях многообразия форм, в которых может осуществляться их стабилизация, основное значение приобретает надежное отнесение наблюдаемых спектров ЭПР, опирающееся на использование результатов квантово-химического расчета магнитно-резонансных параметров. В табл. 1, 2 приведены результаты выполненных нами расчетов изотропных констант СТВ, компонент  $g$ -тензора для различных форм КР и некоторых парамагнитных продуктов их превращения, а структуры некоторых из них представлены на рис. 1, 2. Квантово-химические расчеты (помимо необходимых для интерпретации спектров ЭПР данных)

Схема 1



Т а б л и ц а 1

Расчетные значения (DFT/B3LYP/N07D) изотропных констант СТВ (мТл), компонент g-тензора и полной энергии (E) для различных форм КР 2,3-ДМО и МО

2,3-ДМО									
КР	магнитно-резонансные параметры								E, кДж/моль
	$a_{iso}(H^1)$	$a_{iso}(H^2)$	$a_{iso}(H^3)$	$a_{iso}(H^4)$	$a_{iso}(H^5)$	$a_{iso}(H^6)$	$a_{iso}(H^7)$	$a_{iso}(H^8)$	
I	1,58	1,58	<0,1	2,86	2,85	2,86	2,85	<0,1	0
	$g_{xx} = 2,0021, g_{yy} = 2,0021, g_{zz} = 2,0022$								
II	1,50	1,85	<0,1	2,71	2,69	<0,1	2,43	2,40	1,1
	$g_{xx} = 2,0019, g_{yy} = 2,0021, g_{zz} = 2,0022$								
III	0,83	0,84	3,25	1,51	0,39	1,49	3,26	0,41	88,9
	$g_{xx} = 2,0023, g_{yy} = 2,0054, g_{zz} = 2,0061$								
IV	0,47	1,09	4,14	1,34	0,50	1,32	0,27	4,32	95,6
	$g_{xx} = 2,0025, g_{yy} = 2,0050, g_{zz} = 2,0064$								
V	2,98	3,04	0,12	0,54	<0,1	0,54	<0,1	0,12	127,2
	$g_{xx} = 2,0022, g_{yy} = 2,0104, g_{zz} = 2,0156$								
МО									
КР	магнитно-резонансные параметры						E, кДж/моль		
	$a_{iso}(H^1)$	$a_{iso}(H^2)$	$a_{iso}(H^3)$	$a_{iso}(H^4)$	$a_{iso}(H^5)$	$a_{iso}(H^6)$			
VI	1,16	2,20	2,04	<0,1	2,42	2,42	0		
	$g_{xx} = 2,0019, g_{yy} = 2,0021, g_{zz} = 2,0022$								
VII	1,48	2,06	1,95	1,93	<0,1	1,94	5,3		
	$g_{xx} = 2,0018, g_{yy} = 2,0020, g_{zz} = 2,0022$								
VIII	1,47	1,34	0,97	3,03	1,93	0,27	103,9		
	$g_{xx} = 2,0022, g_{yy} = 2,0055, g_{zz} = 2,0067$								

позволили получить дополнительную информацию о структуре тех или иных парамагнитных интермедиатов, которые имеют минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и образование которых возможно в условиях косвенной ионизации. Так, они показали, что для 2,3-ДМО и МО открытые формы КР I, II, VI, VII стабильнее циклических форм III-V, VIII, а возможные продукты внутримолекулярного переноса протона отличаются заметно

меньшей стабильностью и могут быть исключены из рассмотрения. Расчеты, выполненные для КР ЦГО, показали, что при ионизации возможно образование циклической формы КР IX, искаженной циклической формы с удлинённой связью С-С в оксиановом цикле X и открытой по этой же связи формы КР XI (рис. 2). При этом открытая форма XI оказывается наиболее стабильной среди вышеперечисленных. Величина барьера на пути превращения IX → X не

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения (DFT/B3LYP/N07D) изотропных констант СТВ (мТл) компонент  $g$ -тензора и полной энергии ( $E$ ) для различных форм КР ЦГО, ЦПО, ЭНБО

ЦГО [17]											
КР	магнитно-резонансные параметры										$E$ , кДж/ моль
	$a_{iso}(H^1)$	$a_{iso}(H^2)$	$a_{iso}(H^3)$	$a_{iso}(H^4)$	$a_{iso}(H^5)$	$a_{iso}(H^6)$	$a_{iso}(H^7)$	$a_{iso}(H^8)$	$a_{iso}(H^9)$	$a_{iso}(H^{10})$	
IX	<0,1	0,64	0,52	0,20	0,21	5,48	0,62	0,31	3,04	<0,1	116,0
	$g_{xx} = 2,0026, g_{yy} = 2,0087, g_{zz} = 2,0146$										
X	<0,1	<0,1	4,62	1,34	0,47	<0,1	<0,1	2,77	<0,1	<0,1	84,7
	$g_{xx} = 2,0029, g_{yy} = 2,0056, g_{zz} = 2,0064$										
XI	<0,1	<0,1	0,84	3,42	1,67	1,66	0,83	3,42	<0,1	<0,1	0
	$g_{xx} = 2,0018, g_{yy} = 2,0021, g_{zz} = 2,0022$										
ЦПО [21]											
КР	магнитно-резонансные параметры								$E$ , кДж/ моль		
	$a_{iso}(H^1)$	$a_{iso}(H^2)$	$a_{iso}(H^3)$	$a_{iso}(H^4)$	$a_{iso}(H^5)$	$a_{iso}(H^6)$	$a_{iso}(H^7)$	$a_{iso}(H^8)$			
XII	0,38	3,04	<0,1	1,25	1,25	3,05	<0,1	0,29	126,3		
	$g_{xx} = 2,0072, g_{yy} = 2,0020, g_{zz} = 2,0047$										
XIII	<0,1	3,36	1,13	1,12	1,12	3,36	1,15	0,47	105,9		
	$g_{xx} = 2,0077, g_{yy} = 2,0033, g_{zz} = 2,0047$										
XIV	0,13 0,25*	0,83 0,76*	3,19 3,07*	1,72 1,61*	1,73 1,61*	0,82 0,76*	3,18 3,07*	0,16 0,25*	0		
	$g_{xx} = 2,0021, g_{yy} = 2,0022, g_{zz} = 2,0019$ ( $\Delta(g_{yy} - g_{xx}) \sim 0,007; \Delta(g_{yy} - g_{zz}) \sim 0,011$ )										
ЭНБО											
КР	магнитно-резонансные параметры										$E$ , кДж/ моль
	$a_{iso}(H^1)$	$a_{iso}(H^2)$	$a_{iso}(H^3)$	$a_{iso}(H^4)$	$a_{iso}(H^5)$	$a_{iso}(H^6)$	$a_{iso}(H^7)$	$a_{iso}(H^8)$	$a_{iso}(H^9)$	$a_{iso}(H^{10})$	
XV	<0,1	0,15	<0,1	0,15	<0,1	0,19	2,45	2,45	1,02	1,02	114,9
	$g_{xx} = 2,0027, g_{yy} = 2,0057, g_{zz} = 2,0065$										
XVI	<0,1 0*	0,85 0,70*	<0,1 0*	0,86 0,83*	0,12 0*	0,23 0,35*	1,70 1,96*	1,70 1,47*	<0,1 0*	<0,1 0*	0
	$g_{xx} = 2,0018, g_{yy} = 2,0020, g_{zz} = 2,0022$										

\*Параметры, полученные при моделировании спектров ЭПР.

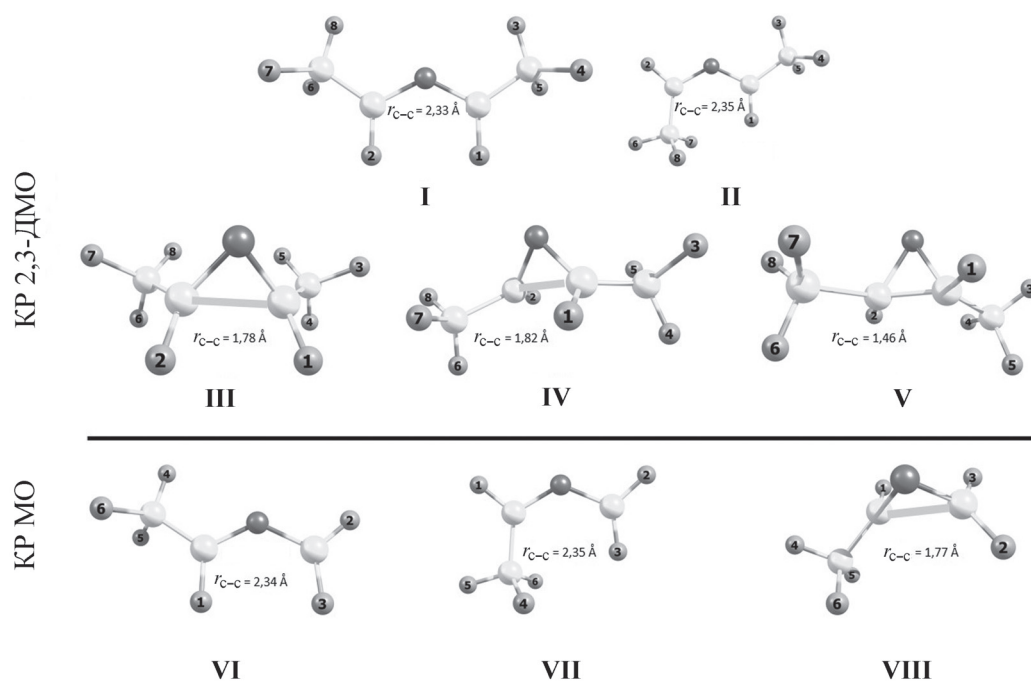


Рис. 1. Расчетные структуры циклических и открытых форм КР 2,3-ДМО (I–V), МО (VI–VIII), образование которых возможно в облученных растворах субстратов во фреонах (указаны расстояния между атомами углерода в оксирановом цикле)

превышает 5 кДж/моль, т.е. стабилизация **IX** в условиях облучения при 77 К представляется маловероятной. Квантово-химические расчеты геометрии указывают на существенное различие образующихся КР ЦПО и ЦГО. Так, оказывается, что для КР ЦПО циклическая конфигурация атомов, содержащая «короткую» связь С–С в оксирановом цикле, не имеет минимума на ППЭ в отличие от КР ЦГО, где форме с  $r_{C-C} = 1,47 \text{ \AA}$  соответствует локальный минимум на ППЭ. Циклической форме КР ЦПО с удлиненной связью С–С в оксирановом цикле (1,7–1,8 Å) отвечают два локальных минимума на ППЭ – конформации «ванна» и «кресло» (в случае «кресла» с минимумом глубиной около 0,1 кДж/моль). Формы **XII** и **XIII** (рис. 2) имеют большие различия в наборах констант СТВ, которые должны проявляться в спектрах ЭПР (табл. 2).

На основании квантово-химических расчетов при облучении во фреоновых матрицах для ЭНБО можно ожидать образования двух форм КР

(рис. 2, табл. 2): **XV** с расстоянием между атомами углерода в оксирановом цикле 1,78 Å и **XVI** с расстоянием между этими атомами 2,32 Å. Расчет энергии электронных переходов для **XV** и **XVI** показал, что они находятся практически в одной и той же видимой области спектра (разница в положении максимумов полос поглощения ~10 нм) при существенном (почти в 20 раз) различии в величинах сил осциллятора в них.

**Природа интермедиатов, образующихся в облученных замороженных растворах оксиранов в фреонах, их термические и фотохимические превращения**

**2,3-диметилоксиран** [10]. Рентгеновское облучение замороженных при 77 К растворов (0,3 мол.%) 2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО)<sup>1</sup> во фреоне-113а приводит к появлению в спектрах ЭПР (рис. 3, а)<sup>2</sup>, суперпозиции сигналов, состоящих из 9 и 8 эквидистантных линий. Первый из них с соотношением интенсивностей, близким к биномиальному, и величиной расщепле-

<sup>1</sup> Парамагнитные центры, образующиеся при облучении растворов *цис*- и *транс*-2,3-ДМО во фреонах при 77 К, наблюдаемые методами ЭПР и оптической спектроскопии, а также характер их взаимных термических и фотохимических превращений одинаковы. В дальнейшем мы не будем отмечать использование *цис*- или *транс*-изомера ввиду идентичности полученных для них результатов.

<sup>2</sup> Крайние низкоинтенсивные компоненты мультиплетных спектров ЭПР, не представленные на рис. 3, 5, регистрируются при большем усилении сигнала.

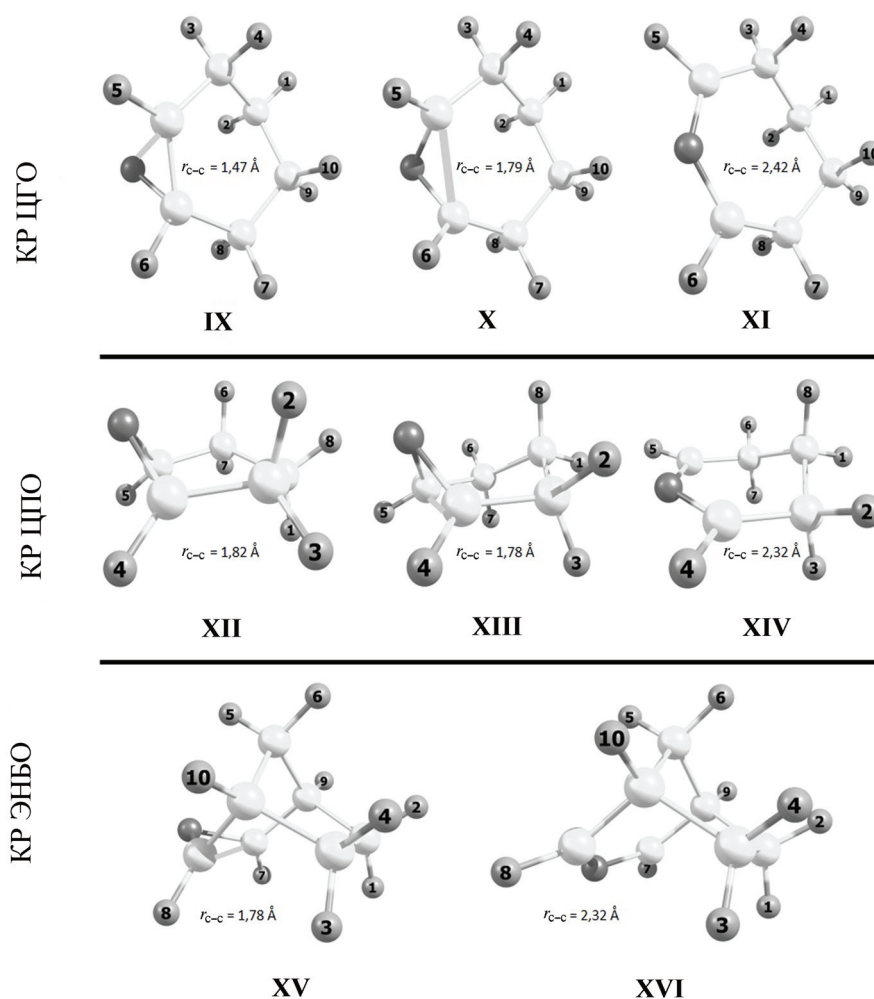


Рис. 2. Расчетные (DFT/B2PLYP/def2-TZVP) структуры КР ЦГО (IX–XI), ЦГО (XII–XIV) и ЭНБО (XV–XVI), образование которых возможно в облученных растворах субстратов во фреонах (указаны расстояния между атомами углерода в оксированном цикле)

ния  $\sim 1,9$  мТл (исходя из рассчитанных величин констант СТВ при их усреднении для каждой из метильных групп) (табл. 1) может быть отнесен к КР II (*цис-транс*-изомер открытой формы) (рис. 1). Результаты моделирования второго сигнала дают оптимальное соответствие модельного спектра экспериментальному при величинах констант СТВ:  $a(3H) \approx 2,1$  мТл,  $a(3H) \approx 1,8$  мТл,  $a(1H) \approx 1,6$  мТл,  $a(1H) < 0,1$  мТл (при ширине линии  $\sim 0,6$  мТл). Шесть протонов с константами СТВ, близкими к 2,1 и 1,8 мТл, могут быть отнесены к двум метильным группам, а протон с константой СТВ 1,6 мТл – к одной из метиновых групп. Полученные константы СТВ близки к значениям, найденным при расчете для циклического *транс*-изомера КР с удлиненной С–С-связью (IV), за исключением заметного различия в величине константы СТВ на метиновом протоне  $H_6$  (табл. 1, рис. 2). Рассчитанные величины констант СТВ для циклического

*цис*-изомера КР с удлиненной С–С-связью (III) и циклического *транс*-изомера КР с укороченной С–С-связью (V) (табл. 1, рис. 1) заметно отличаются от наблюдаемых в эксперименте, и эти интермедиаты могут быть исключены из рассмотрения.

Действие света с  $\lambda = 578$  нм при 77 К приводит к практически полному переходу девятилинейного сигнала в спектре ЭПР в восьмилинейный (рис. 3, б) при сохранении общего числа парамагнитных центров в образце. Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения исчезает полоса с максимумом при 575 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 465 нм (рис. 4, а). Последующее действие света с  $\lambda = 436$  нм при 77 К вызывает обратный переход, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 3, в), так и спектров оптического поглощения (рис. 4). Эти взаимные превращения можно осуществлять неоднократно,



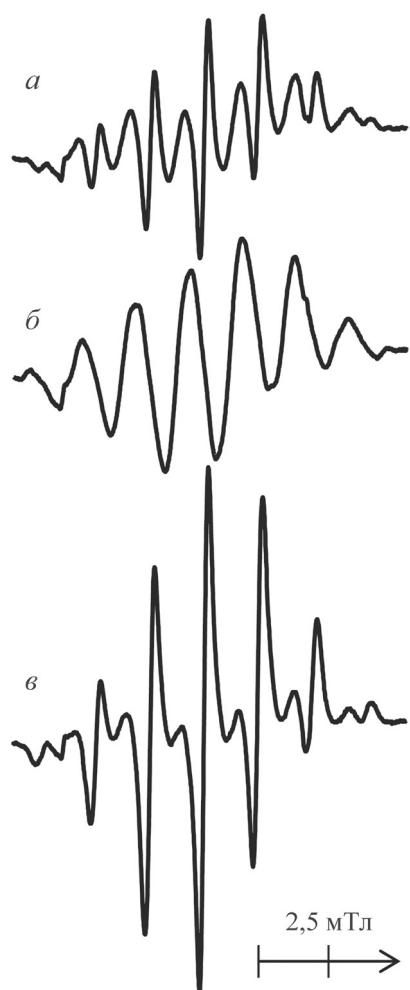


Рис. 3. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,3-ДМО в  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  при 77 К после рентгеновского облучения (а), после действия света с  $\lambda = 578$  нм на облученный образец (б), после действия света  $\lambda = 436$  нм на образец б (в)

поскольку потеря интегральной интенсивности спектров ЭПР и интенсивности полос в спектрах поглощения в ходе одного цикла превращений не превышает 10%. Полосы поглощения с максимумами в диапазоне 420–480 нм характерны для КР простых эфиров [11–13].

Из сопоставления изменений, происходящих при действии света с  $\lambda = 578$  и  $\lambda = 436$  нм в спектрах ЭПР и оптического поглощения, были определены коэффициенты экстинкции для превращающихся частиц:  $\varepsilon_{578} \approx 5,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и  $\varepsilon_{436} \approx 2,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Выполненные в [4] и в настоящей работе квантово-химические расчеты показали, что *цис*- и *транс*-изомеры открытой формы КР 2,3-ДМО I, II (рис. 1) должны обладать близкими спектрами оптического поглощения, а также магнитно-

резонансными параметрами (табл. 1), которые не соответствуют наблюдаемым в эксперименте. Таким образом, наблюдаемые фотопревращения КР 2,3-ДМО не связаны с переходами между *цис*- и *транс*-изомерами открытой формы КР, как это предполагалось в [4].

На основании экспериментальных данных девятилинейный спектр ЭПР с  $a(8\text{H}) = 1,9$  мТл и полосу поглощения с максимумом при 575 нм мы относим к образующейся при разрыве С–С-связи в цикле открытой форме КР 2,3-ДМО, изоэлектронной аллильному радикалу. Восьмилинейный спектр ЭПР с расщеплением между компонентами 1,9 мТл и полосу поглощения с максимумом при 465 нм мы относим к КР 2,3-ДМО в циклической форме. Такое отнесение основано на результатах квантово-химических расчетов, показывающих, что подобные величины констант СТВ характерны для циклического *транс*-изомера КР IV (табл. 1, рис. 1) с удлиненной С–С-связью (1,78 Å). Незначительное отличие в расчетной величине константы СТВ для одного из метиновых протонов не представляется нам существенным. Возможность образования циклического КР оксирана с удлиненной связью С–С обсуждалась ранее [14], однако фотоиндуцированная циклизация открытой формы КР гомологического ряда оксирана обнаружена нами впервые. Квантовые выходы фотохимических превращений КР, определенные при 77 К по линейным начальным зависимостям изменения концентрации открытой (II) и циклической (IV) форм КР от дозы поглощенного ими света, оказались весьма высокими и составили ~0,39

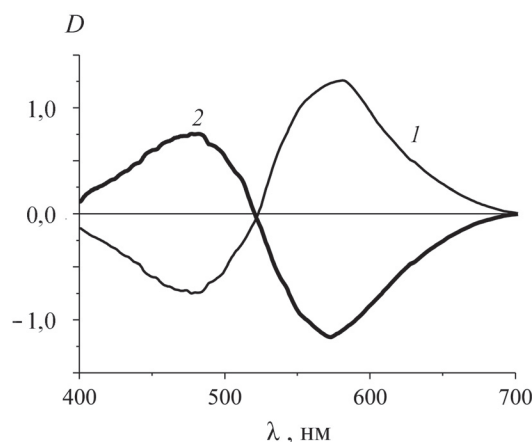


Рис. 4. Разностные спектры оптического поглощения, наблюдаемые при действии света с  $\lambda = 578$  (1) и 436 (2) нм на облученные растворы 2,3-ДМО в  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  при 77 К

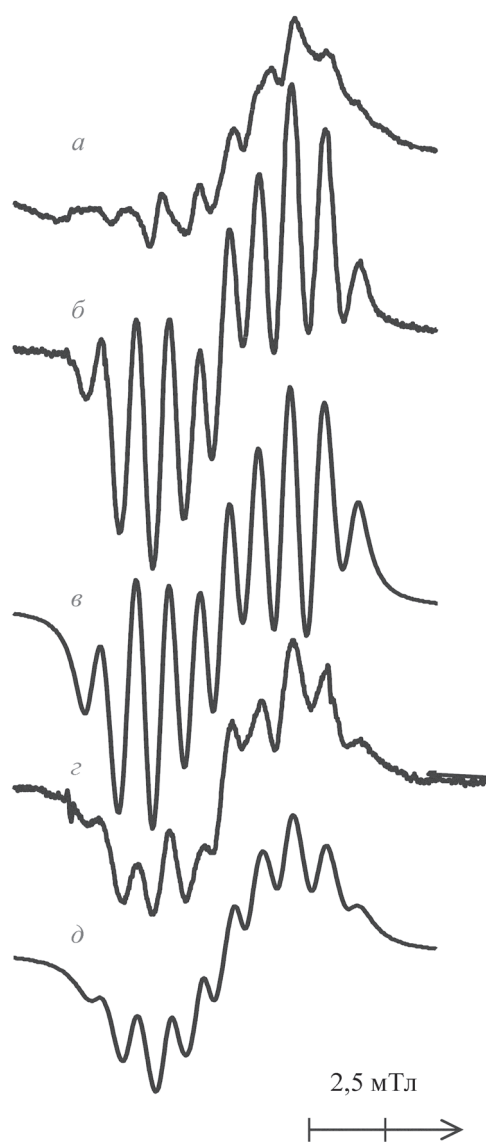


Рис. 5. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах МО в  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  при 77 К после рентгеновского облучения (а), после действия света с  $\lambda = 546$  нм на облученный образец (б), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра б (в), после действия света с  $\lambda = 436$  нм на образец б (з), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра з (д)

при действии света с  $\lambda = 578$  нм и  $\sim 0,07$  при действии света с  $\lambda = 436$  нм.

**Метилоксиран** [15]. Для облученных и замороженных при 77 К растворов (0,3 мол.%) метилоксирана (МО) во фреоне-113а в спектрах ЭПР наблюдается плохо разрешенный мультиплетный спектр ЭПР (рис. 5, а). Действие света с  $\lambda = 546$  нм при 77 К вызывает переход этого сигнала в хорошо разрешенный девятилинейный спектр ЭПР при сохранении общего числа парамагнитных центров в образце (рис. 5, б).

При этом в спектрах оптического поглощения уменьшается интенсивность полосы с максимумом при 530 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 435 нм (рис. 4, кривая 1). В связи с этим можно предположить, что частица, обладающая такой полосой поглощения, представляет собой циклическую форму КР VIII. При использовании расчетного набора констант СТВ (табл. 1) для КР VIII с удлиненной связью С–С в цикле (рис. 1) для оптимизации модельного спектра (при отсутствии усреднения констант СТВ с протонами метильной группы) наилучшее согласие экспериментального (рис. 5, б) и модельного (рис. 5, в) спектров ЭПР наблюдается при следующем наборе констант СТВ:

$$\begin{aligned} a^{\text{CH}_3}(1\text{H}) &\approx 2,91 \text{ мТл}; & a^{\text{CH}_3}(1\text{H}) &\approx 2,14 \text{ мТл}; \\ a^{\text{CH}_3}(1\text{H}) &\approx 0,28 \text{ мТл}; & a^{\text{CH}}(1\text{H}) &\approx 1,26 \text{ мТл}; \\ a^{\text{CH}_2}(1\text{H}) &\approx 1,00 \text{ мТл}; & a^{\text{CH}_2}(1\text{H}) &\approx 1,15 \text{ мТл}. \end{aligned}$$

Оптимизированные константы СТВ, отнесенные нами к протонам метиленовой группы, на 0,4–0,6 мТл меньше полученных в расчетах, однако подобное несовпадение не является критическим при такого рода оценках.

Последующее действие света с  $\lambda = 436$  нм при 77 К вызывает обратный переход, регистрируемый по изменениям спектров ЭПР (рис. 5, з) и оптического поглощения (рис. 4, кривая 2). Так же, как и в случае КР 2,3-ДМО, эти взаимные превращения можно осуществлять неоднократно. Для коэффициентов экстинкции взаимно превращающихся частиц получены следующие значения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{546} &\approx 3,3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}; \\ \varepsilon_{436} &\approx 1,9 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Частица, образующаяся после фотолиза светом с  $\lambda = 436$  нм, имеет полосу поглощения с максимумом при 530 нм и по аналогии с КР 2,3-ДМО ее можно отнести к одному из изомеров открытой формы КР МО. Использование наборов констант СТВ изомеров открытой формы КР МО (табл. 1) как стартовых для оптимизации модельного спектра ЭПР приводит к лучшему согласию экспериментального (рис. 5, з) и модельного (рис. 5, д) спектров ЭПР при следующих величинах констант СТВ:

$$\begin{aligned} a(3\text{H}) &\approx 1,07 \text{ мТл}; & a(1\text{H}) &\approx 2,17 \text{ мТл}; \\ a(1\text{H}) &\approx 1,29 \text{ мТл}; & a(1\text{H}) &\approx 1,76 \text{ мТл}. \end{aligned}$$

Сравнение данных моделирования и квантово-химических расчетов показывает, что с большей долей вероятности этот сигнал принадлежит *цис*-изомеру открытой формы КР VII (табл. 1, рис. 1), поскольку спектр ЭПР *транс*-изомера VI, построенный с использо-



ванием расчетных констант СТВ, заметно отличается от экспериментально наблюдаемого. Это позволяет нам говорить, по крайней мере, о преимущественном образовании *цис*-изомера открытой формы КР МО VII при фотолизе циклической формы КР с удлинённой связью С–С (VIII).

**Тетраметилоксиран** [15]. Рентгеновское облучение при 77 К растворов (0,5 мол.%) тетраметилоксирана (4МО) во фреоне-11 приводит к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешенного мультиплетного сигнала, в котором можно выделить не менее одиннадцати эквидистантных линий с расщеплением 1,2 мТл. Этот спектр мог быть получен в результате взаимодействия неспаренного электрона с двумя группами эквивалентных протонов, отличающихся по величинам констант СТВ (данные квантово-химического расчета для открытой формы КР дают несколько завышенные по сравнению с экспериментом величины ( $a(6H) = 1,46$  мТл;  $a(6H) = 1,68$  мТл)) и подтверждают отнесение этого сигнала, сделанное ранее [3].

В спектре оптического поглощения после облучения наблюдается появление полосы поглощения с максимумом при  $\sim 590$  нм (в [16] была зарегистрирована полоса поглощения с

максимумом при  $\sim 560$  нм). Сопоставление величин оптической плотности и концентрации КР позволило оценить их коэффициент экстинкции ( $\epsilon_{590} \approx 8,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Важно отметить, что действие света с  $\lambda > 400$  нм не вызывает каких-либо изменений ни в спектрах оптического поглощения, ни в спектрах ЭПР, т.е. открытая форма КР 4МО проявляет высокую фотостабильность.

**Циклогексеноксид** [17]. В облученных при 77 К растворах (0,3–0,5 мол.%) циклогексеноксида (ЦГО) в  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  зарегистрировано появление семилинейного сигнала в спектре ЭПР (рис. 6, а), разрешение в котором улучшается при увеличении температуры до 111 К (рис. 6, б). Использование магнитно-резонансных параметров, полученных в квантово-химических расчетах для искаженной циклической формы КР с удлинённой связью С–С в оксирановом цикле X (табл. 2), позволяет удовлетворительно описать этот сигнал в спектре ЭПР (рис. 6, в). Использование оптимизированных расчетных параметров формы XI позволяет достичь лучшего соответствия модельного спектра экспериментальному спектру ЭПР продукта радиолитического разложения растворов ЦГО/ $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  (рис. 6, б), однако для этого при моделировании необходимо пренебречь двумя константами СТВ

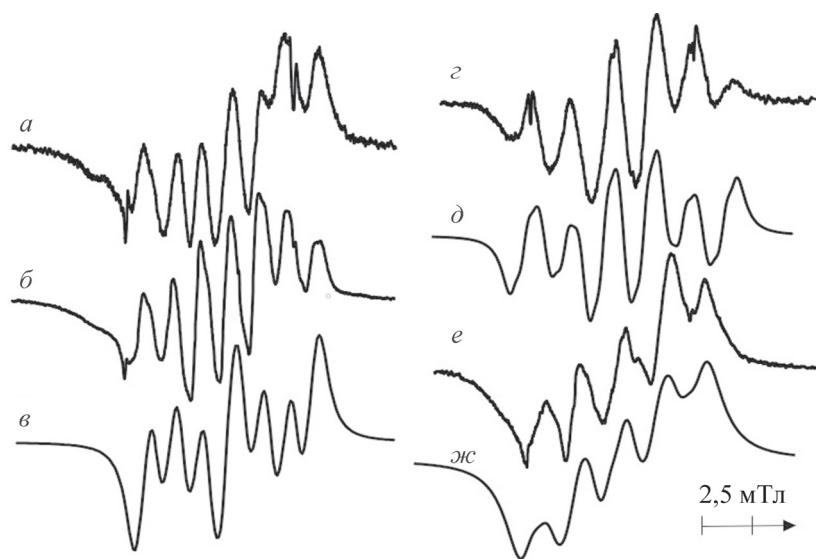


Рис. 6. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах ЦГО в  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  после рентгеновского облучения при 77 К (а), последующего разогрева до 111 К (б – экспериментальный спектр, в – моделирование в соответствии с расчетными параметрами формы X), действия светом с  $\lambda = 546$  нм на образец при 77 К (z – разностный спектр частиц, образующихся в ходе фотолиза и исчезающих при 77 К, д – моделирование в соответствии с расчетными параметрами для 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-ильного радикала, е – экспериментальный спектр после выдерживания при 77 К, ж – моделирование в соответствии с расчетными параметрами для 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-2-ильного радикала)

величиной  $\sim 0,8$  мТл, что не позволяет считать форму **XI** предпочтительной при интерпретации строения продукта радиолиза.

В спектрах оптического поглощения после облучения регистрируется полоса с максимумом в области 480–490 нм. Последующее действие света с  $\lambda = 546$  нм приводит к ее исчезновению и кардинальному изменению спектра ЭПР при сохранении его интегральной интенсивности.

Поскольку парамагнитные продукты фотолиза КР ЦГО не обладают поглощением в видимой области спектра, то они могут быть либо дистоническими КР, либо нейтральными радикалами. Спектр ЭПР, зарегистрированный непосредственно после фотолиза КР ЦГО в матрице  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ , представляет собой наложение шестилинейного (рис. 6, з) и пятилинейного (рис. 6, е) сигналов с расщеплениями 2,2 и 1,9 мТл соответственно. В течение суток при 77 К шестилинейный сигнал количественно переходит в пятилинейный.

Расчетные параметры констант СТВ различных дистонических КР, образование которых могло бы происходить в исследуемой системе, не дают возможности описать взаимопревращения в вышеупомянутых спектрах ЭПР. В связи с этим в качестве продуктов превращения были рассмотрены нейтральные радикалы, которые могут образоваться в результате депротонирования КР ЦГО. Важным аргументом в пользу

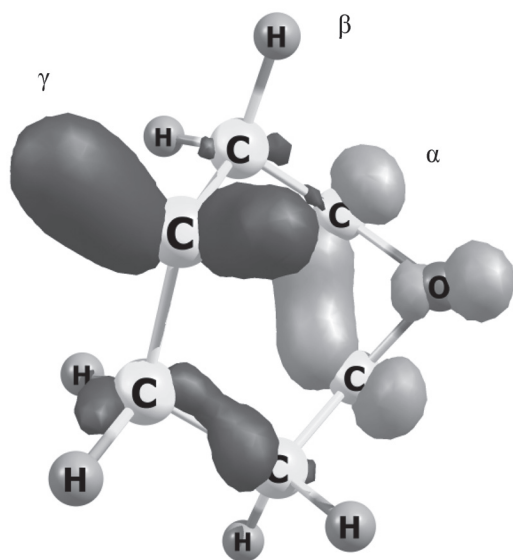


Рис. 7. Изменение электронной плотности при электронном возбуждении КР ЦГО X (в возбужденном состоянии происходит увеличение кислотности  $\gamma$ -H по сравнению с другими атомами водорода в структуре КР)

того, что механизм фотолиза связан с депротонированием КР ЦГО, служит обнаруженное нами при расчетах изменение электронной плотности в одном из возбужденных состояний КР X (при возбуждении происходит увеличение кислотности  $\gamma$ -H по сравнению с другими атомами водорода) (рис. 7).

Установлено, что наблюдаемый шестилинейный спектр ЭПР, зарегистрированный после фотолиза КР ЦГО (рис. 6, з), можно описать (рис. 6, д), используя следующие величины констант СТВ:

$$\begin{aligned} a_1(1\text{H}) &= 4,44 \text{ мТл}; a_2(1\text{H}) = 4,31 \text{ мТл}; \\ a_3(1\text{H}) &= 2,25 \text{ мТл}; a_4(1\text{H}) = 0,69 \text{ мТл}; \\ a_5(1\text{H}) &= 0,48 \text{ мТл}. \end{aligned}$$

Эти константы получены путем оптимизации значений констант СТВ, рассчитанных для 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-ильного радикала:

$$\begin{aligned} a_1(1\text{H}) &= 4,42 \text{ мТл}; a_2(1\text{H}) = 4,28 \text{ мТл}; \\ a_3(1\text{H}) &= 2,40 \text{ мТл}; a_4(1\text{H}) = 0,81 \text{ мТл}; \\ a_5(1\text{H}) &= 0,22 \text{ мТл}. \end{aligned}$$

В свою очередь, пятилинейный спектр ЭПР (рис. 6, е), принадлежащий в изучаемой системе конечному продукту превращений, может быть описан (рис. 6, ж) при оптимизации констант СТВ:

$$\begin{aligned} a_1(1\text{H}) &= 4,17 \text{ мТл}; a_2(1\text{H}) = 2,29 \text{ мТл}; \\ a_3(1\text{H}) &= 1,75 \text{ мТл}; a_4(1\text{H}) = 0,84 \text{ мТл}, \end{aligned}$$

которые получены на основе констант СТВ, рассчитанных для 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-2-ильного радикала:

$$\begin{aligned} a_1(1\text{H}) &= 4,35 \text{ мТл}; a_2(1\text{H}) = 2,28 \text{ мТл}; \\ a_3(1\text{H}) &= 2,21 \text{ мТл}; a_4(1\text{H}) = 0,41 \text{ мТл}. \end{aligned}$$

Альтернативной интерпретацией строения термически нестабильного продукта фотолиза КР ЦГО (рис. 6, з) могло бы послужить его отнесение дистоническому КР, образовавшемуся в результате переноса протона из  $\beta$ -положения относительно оксианового цикла на атом кислорода и раскрытия оксианового цикла. Использование расчетных магнитно-резонансных параметров для подобной частицы позволяет хорошо описать разностный спектр ЭПР продукта фотолиза и при этом достичь лучшего совпадения модельного спектра с экспериментальным. Однако дальнейший путь ее превращения при 77 К в 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-2-ильный радикал должен быть связан с термическими реакциями депротонирования и циклизации в оксиановом фрагменте, что представляется маловероятным, прежде всего, с энергетической точки зрения.

Совокупность рассмотренных данных позволила предложить следующий механизм превра-

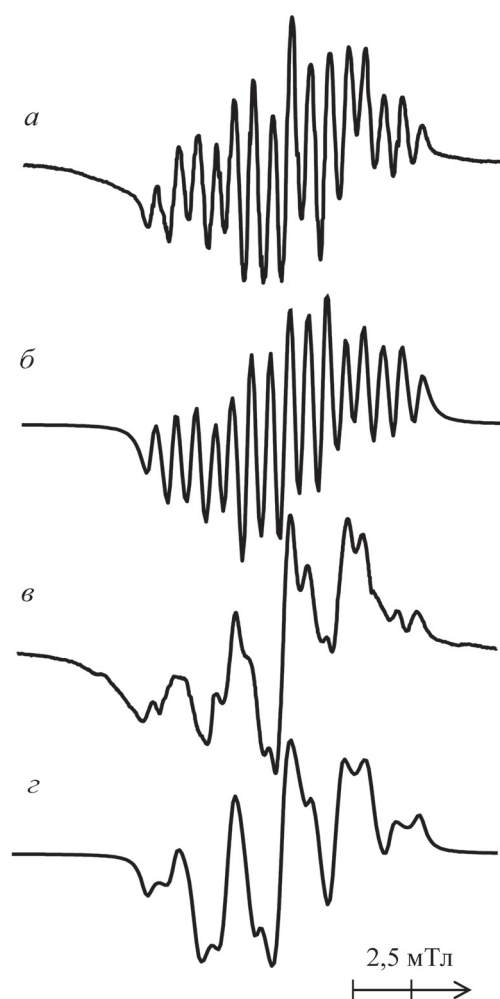


Рис. 8. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах ЦПО/ $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К и разогрева до 111 К (*a* – экспериментальный, *б* – моделирование с оптимизированными параметрами формы XIV, см. табл. 2), а также после действия светом с длиной волны  $\lambda = 546$  нм при 77 К: *в* – экспериментальный (111 К), *г* – спектр, смоделированный на основе расчетных параметров для радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ .

щений КР X: под действием света с  $\lambda = 546$  нм происходит депротонирование X, за которым следует 1,2-миграция атома водорода, приводящая к переходу 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-ильного радикала в 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-2-ильный радикал. 1,2-Миграция атома водорода в условиях эксперимента может протекать по туннельному механизму, поскольку оценка величины барьера для подобной реакции составляет более 160 кДж/моль [18]. Квантовые выходы превращения КР X, оцененные из кинетики их распада, относительно невелики и составляют  $\varphi_{546} = 0,02\text{--}0,06$  в различных фреонах. Эти величины квантовых выходов в соответствии с вы-

сказанным ранее [19] предположением для КР тетрагидрофурана, впоследствии подтвержденным экспериментально [20], указывают на возможность переноса протона на молекулы субстрата.

**Циклопентенонксид** [21]. При рентгеновском облучении растворов (0,3–0,5 мол.%) ЦПО во фреонах при 77 К в спектрах ЭПР наблюдаются близкие мультиплетные сигналы, которые в случае  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  приобретают лучшее разрешение при разогреве образцов до 111 К (рис. 8, *a*) и могут быть успешно смоделированы с помощью оптимизированных параметров, найденных в расчетах для КР XIV (рис. 8, *б*, табл. 2). В спектрах оптического поглощения после облучения регистрируется полоса с максимумом при 490–500 нм, которая может быть отнесена к КР XIV. Последующее действие света с  $\lambda = 546$  нм при 77 К на облученные образцы приводит к исчезновению этой полосы поглощения, и в спектрах ЭПР вместо мультиплетного сигнала, принадлежащего КР XIV, появляется пятилинейный сигнал, зарегистрированный при 111 К (рис. 8, *в*).

Поскольку после действия света с  $\lambda = 546$  нм в оптических спектрах образцов не наблюдается какого-либо поглощения в видимой области спектра, то образующиеся при этом парамагнитные центры могут быть либо дистоническими КР, либо С-центрированными радикалами, образующимися в результате депротонирования КР XIV. Расчетные значения магнитно-резонансных параметров для всех дистонических КР, образование которых возможно в результате внутримолекулярного переноса протона, не дают возможности описать наблюдаемые экспериментальные спектры ЭПР. Магнитно-резонансные параметры, полученные в расчетах для изомерных 6-оксабицикло[3.1.0]гексан-2-ила или 6-оксабицикло[3.1.0]гексан-3-ила, также не позволяют смоделировать спектр ЭПР, близкий экспериментально наблюдаемому. В расчетах мы не нашли минимума на ППЭ, отвечающего стабильной форме еще одного (изомерного вышеперечисленным) радикала – 6-оксабицикло[3.1.0]гексан-1-ила. Это позволяет говорить о лабильности и возможности перегруппировки такой частицы с образованием карбонильных 2-оксоциклопентильных радикалов. При расчете магнитно-резонансных параметров для 2-оксоциклопентильных радикалов получено:

$$\begin{aligned} a_1 (1\text{H}) &= 4,76 \text{ мТл}; a_2 (1\text{H}) = 2,61 \text{ мТл}; \\ a_3 (1\text{H}) &= 1,83 \text{ мТл}; a_4 (1\text{H}) = 0,37 \text{ мТл}; \\ a_5 (1\text{H}) &= 0,29 \text{ мТл}. \end{aligned}$$

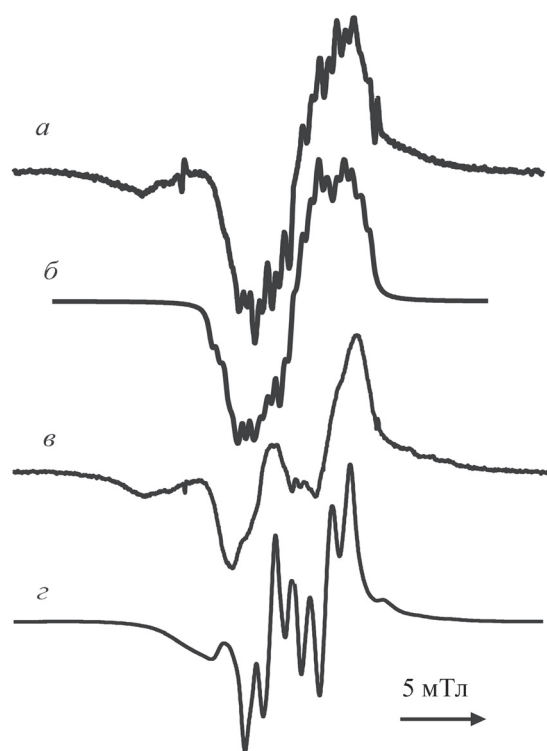


Рис. 9. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах ЭНБО/ $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  после рентгеновского облучения (*a* – экспериментальный при 77 К, *б* – моделирование с оптимизированными параметрами XVI, см. табл. 2), после действия светом с длиной волны  $\lambda = 436$  нм при 77 К (*в*) и последующего разогрева образца *в* до 130 К (*г*)

Вышеприведенные, а также имеющиеся литературные данные [22] позволяют получить для этих радикалов пятилинейный спектр ЭПР, однако при этом не удастся добиться близости формы линий модельного и экспериментально наблюдаемого спектров. Еще одним возможным каналом превращения 6-оксабицикло[3.1.0]гексан-1-ильных радикалов может быть образование концевых алкильных радикалов строения  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ , модельные спектры ЭПР которых ( $a_\alpha(2\text{H}) \approx 2,1$  мТл,  $a_\beta(2\text{H}) \approx 2,4$  мТл) [23] оказываются достаточно близкими к экспериментально наблюдаемому при условии наличия у радикалов заметной анизотропии  $g$ -тензора ( $\Delta(g_{yy} - g_{xx}) \approx 0,007$ ;  $\Delta(g_{yy} - g_{zz}) \approx 0,011$ ), которая не характерна для радикалов такого типа (рис. 8, *з*). Таким образом, в данном случае нельзя говорить о надежной интерпретации конечного радикального продукта превращения, однозначно являющегося С-центрированным радикалом.

**2,3-эзо-норборненоксид.** При рентгеновском облучении растворов (0,3–0,5 мол.%) ЭНБО в  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  при 77 К наблюдается спектр ЭПР, приведенный на рис. 9, *a*. В спектре оптического по-

глощения имеется интенсивная полоса с максимумом в области около 550 нм.

Анализ экспериментально наблюдаемого после облучения спектра ЭПР (рис. 9, *a*) путем его сопоставления с результатами оптимизации расчетных значений констант СТВ (табл. 2) показывает, что он принадлежит преимущественно КР XVI (рис. 9, *б*). Действие света с  $\lambda = 546$  нм вызывает исчезновение в спектрах поглощения полосы с максимумом в области около 550 нм ( $\epsilon_{550} \approx 1,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а в спектре ЭПР при этом наблюдается переход сигнала, относимого к КР XVI, в дублетный сигнал с расщеплением около 3,1 мТл (рис. 9, *в*), который при повышении температуры до 130 К трансформируется в сигнал, приведенный на рис. 9, *г*. Этот спектр ЭПР хорошо моделируется при следующих величинах констант СТВ и  $g$ :

$$a_1(1\text{H}) = 3,10 \text{ мТл}; a_2(1\text{H}) = 0,90 \text{ мТл}; \\ a_3(1\text{H}) = 1,16 \text{ мТл}; g_{iso} = 2,006.$$

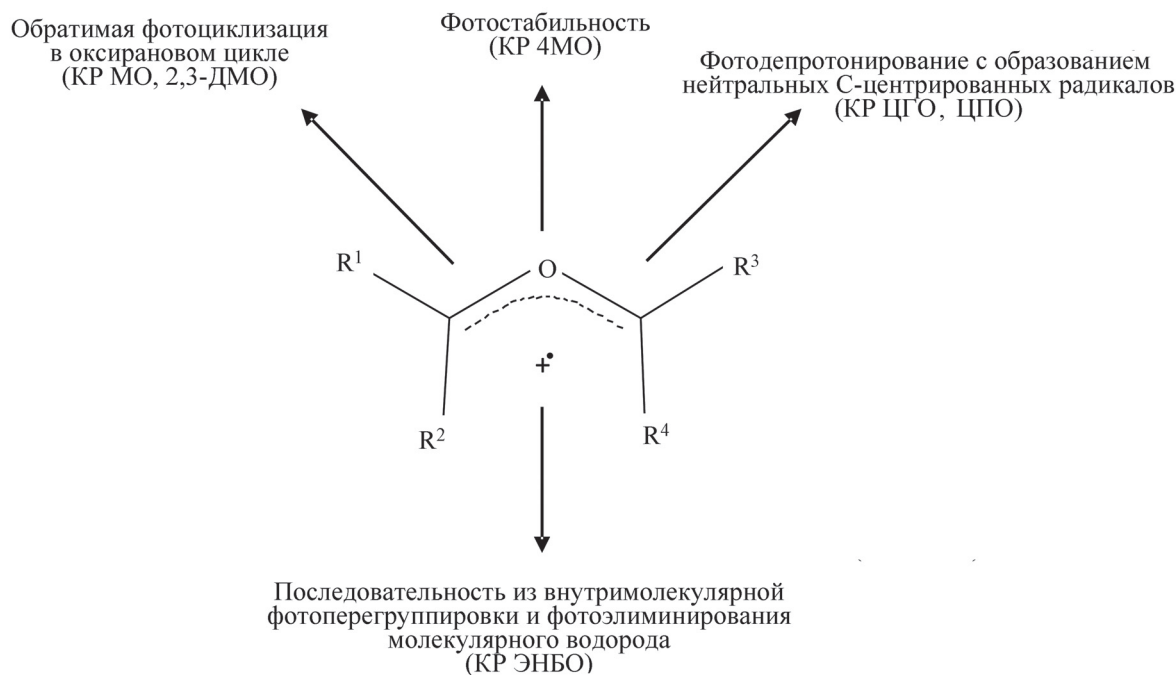
Понижение температуры до 77 К полностью восстанавливает дублетный спектр ЭПР, относящийся к продукту фотопревращения.

Необходимо отметить, что действие света с  $\lambda = 546$  нм на КР XVI на начальных стадиях фотолиза приводит к смещению наблюдаемого поглощения в разностных спектрах в область больших длин волн ( $\lambda \geq 570$  нм), скорее всего, связанное с образованием КР циклоалкана [24]. Одновременно с этим в спектрах ЭПР проявляется дополнительный сигнал, интенсивность которого в ходе фотолиза проходит через максимум и о природе которого мы можем судить только по наблюдаемым низко- и высокополевой компонентам.

Поскольку после действия света с  $\lambda = 546$  нм в оптических спектрах не наблюдается значимого поглощения в диапазоне длин волн  $\lambda > 400$  нм, то образующиеся при этом парамагнитные центры могут быть либо дистоническими КР, либо С-центрированными радикалами. Проведенный квантово-химический анализ структуры возможного конечного продукта превращения КР XVI, обеспечивающего наблюдаемый спектр ЭПР продукта фотопревращения, показал, что им с высокой степенью надежности является дистонический КР, образующийся по фотохимической реакции элиминирования молекулярного водорода из КР циклоалкана [25]. На основании этих данных можно представить следующую последовательность фотохимических реакций: действие света на КР XVI приводит на первой стадии к образо-



Схема 2



ванию КР циклоалкана, который, в свою очередь, претерпевает элиминирование молекулярного водорода с образованием дистонического КР с преимущественной локализацией заряда на атоме кислорода.

### Заключение

Полученные нами экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том, что исследованные КР оксиранов в результате рентгеновского облучения в низкотемпературных фреоновых матрицах стабилизируются в формах, «открытых» по связи С–С в оксирановом цикле. Несмотря на эту схожесть, механизмы фотохимических превращений «открытых» форм КР разнообразны и зависят от распределения спиновой и зарядовой плотности в частицах (как в основном, так и в возбужденных состояниях), расположения алкильных заместителей и связанной с этим стерической затрудненности. Так, фотохимические реакции КР 2,3-ДМО и МО во фреонах обусловлены переходами между открытыми и циклическими формами КР. Эта реакция, происходящая с изоэлектронными аллильным радикалам частицами, является аналогом хорошо известной для аллильных радикалов фотоиндуцированной реакции циклизации с образованием соответствующих  $\beta$ -замещенных циклопропильных радикалов [26–28]. Если концевая группа в КР метилоксиранов оказывается геминальной, то процесс их ци-

клизации в твердой фазе становится крайне маловероятным вследствие стерических затруднений в рамках представлений свободно-объемной модели. Для КР ЦГО и ЦПО, в которых структурные особенности исключают протекание подобных процессов, действие света вызывает депротонирование КР с образованием С-центрированных радикалов.

Для КР ЭНБО последовательность фотохимических реакций, происходящих при действии света на КР XVI, имеет более сложный характер и, скорее всего, на первой стадии связана с промежуточным образованием КР циклоалкана, который, в свою очередь, претерпевает элиминирование молекулярного водорода с образованием дистонического КР.

Стоит упомянуть два экспериментальных факта, обнаруженных в исследованных системах и заслуживающих отдельного рассмотрения, хотя они и не касаются механизма фотохимических реакций КР оксиранов. Полученные в работе и имеющиеся в литературе данные показывают, что в том случае, когда в КР метилзамещенных оксиранов число метильных заместителей больше двух, при 77 К не удается наблюдать образования соответствующих КР в циклической форме. Также заслуживает внимания наблюдаемая методами ЭПР и оптической спектроскопии в матрице  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  при повышении температуры от 77 до 111 К циклизация



открытых форм КР 2,3-ДМО II–IV в VI. Протекание термической реакции циклизации для КР выглядит необычно и требует дополнительных исследований, а в качестве предположения ее можно связать со специфической сольватацией циклической формы КР по сравнению с открытой формой – своеобразным «эффектом памяти» матрицы.

Таким образом, наблюдаемую общность в природе первично образующихся при косвенной ионизации различных оксиранов КР нельзя перенести на механизм их фотохимических реакций,

где для этих частиц в зависимости от строения реализуются различные каналы превращения (схема 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00015) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Расчеты проводили с использованием мощностей Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова [29].

Конфликта интересов нет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snow L.D., Williams F.* // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 143. P. 521.
2. *Qin X.-Zh., Snow L.D., Williams F.* // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3602.
3. *Rideout J., Symons M.C.R., Wren B.W.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. Vol. 82. P. 167.
4. *Ushida K., Shida T., Shimokoshi K.* // J. Phys. Chem., 1989. Vol. 93. P. 5388.
5. *Miller W.T., Fager E.W., Griswald P.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 705.
6. *Neese F.* // Wiley Interdiscip. Rev., Comput. Mol. Sci., 2012 Vol. 2. P. 73.
7. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005 Vol. 7. P. 3297.
8. *Barone V., Cimino P., Stendardo E.* // J. Chem. Theory Comput., 2008 Vol. 4. P. 751.
9. *Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F.* // J. Phys. Chem. A, 2006 Vol. 110. P. 2235.
10. *Sorokin I.D., Feldman V.I., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Melnikov M.Ya.* // Mendeleev Commun. 2011 Vol. 21. P. 153.
11. *Мельников М.Я., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А.* // Химия высоких энергий, 2009 Vol. 43. P. 355.
12. *Van den Bosch A., Luyckx G., Kinnaes A., Stienlet D., Ceulemans J.* // J.Mol. Struct., 1990 Vol. 128. P. 13.
13. *Holtzhauer K., Cometta-Morini C., Oth J.E.M.* // J. Phys. Org. Chem, 1990 Vol. 3. P. 219.
14. *Clark T.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 666.
15. *Sorokin I.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Feldman V.I., Melnikov M.Ya.* // High Energy Chemistry, 2012 Vol. 46. P. 183.
16. *Bally T., Nitsche S., Haselbach E.* // Helvetica Chimica Acta, 1984 Vol. 67. P. 86.
17. *Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Melnikov M.Ya.* // Mendeleev Commun., 2018 Vol. 28. P. 618.
18. *Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотов П.А.* // Химическая физика, 1988 Vol. 7. P. 781.
19. *Fel'dman V.I., Mel'nikov M.Ya.* // High Energy Chemistry, 2000 Vol. 34. P. 236.
20. *Taletskiy K.S., Borovkov V.I., Shchegoleva L.N., Beregovaya I.V., Bagryansky V.A., Molin Yu.N.* // Doklady Physical Chemistry, 2014 Vol. 455. P. 41.
21. *Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Melnikov M.Ya.* // Mendeleev Commun. 2020 Vol. 30. P. 67.
22. *Smith P., Weathers C.I., Donovan W.H.* // J. Magn. Reson., 1988 Vol. 79. P. 124.
23. *Sorokin I.D., Pergushov V.I., Savostina L.I., Melnikov M.Ya.* // High Energy Chemistry, 2014 Vol. 48, 180 (Khim. Vys. Energ. 2014. P. 219).
24. *Buhler R.E., Katsumura Y.* // J. Phys. Chem. A. 1998 Vol. 102. P. 111.
25. *Tabata M., Lund A.* // Chemical Physics, 1983 Vol. 75. P. 379.
26. *Radzig V.A., Ustynyuk L.Yu., Osokina N.Yu., Pergushov V.I., Mel'nikov M.Ya.* // J. Phys. Chem. A, 1998 Vol. 102. P. 5220.
27. *Getty J.D., Burmeister M.J., Westre S.G., Kelly P.B.* // J. Am. Chem. Soc., 1991 Vol. 113. P. 801.
28. *Sjoqvist L., Shiotani M., Lund A.* // Chemical Phys., 1990. Vol. 141. P. 417.
29. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V.* / Contemporary high-performance computing: from petascale toward exascale. 2013. P. 283.

Поступила в редакцию 10.09.2020  
Получена после доработки 12.10.2020  
Принята к публикации 20.10.2020

## PHOTOCHEMISTRY OF OXIRANE-DERIVED RADICAL CATIONS IN FREONIC MATRICES AT 77 K

M.Ya. Melnikov<sup>1\*</sup>, I.D. Sorokin<sup>1</sup>, O.I. Gromov<sup>1</sup>, V.I. Pergushov<sup>1</sup>, D.A. Pomogailo<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department; <sup>2</sup>All-Russian Institute for Scientific and Technical Information; \*e-mail: melnikov46@mail.ru)

Data on the structure and features for photochemical reactions of radical cations (RC) derived from various oxiranes (epoxides) that can be stabilized in Freon matrices at 77 K are summarized. The nature of the RC and the products of their photochemical transformations have been determined by means of quantum chemistry, electron paramagnetic resonance (EPR), and low-temperature optical spectroscopy. For RC, it is shown that, depending on the structure of the precursor molecule, transitions between their open and cyclic forms, deprotonation reactions affording C-centered radicals, and more complex transformations can take place when exposed to light. Possible explanations of the observed effects are discussed.

**Key words:** radical cations, oxiranes, photochemistry, mechanisms of reactions, structure of intermediates.

**Сведения об авторах:** Мельников Михаил Яковлевич – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор (melnikov46@mail.ru); Сорокин Иван Дмитриевич – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (ivan.d.sorokin@gmail.com); Громов Олег Игоревич – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (aalchm@gmail.com); Пергушов Владимир Иванович – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (pergushov@yandex.ru); Помогайло Дарья Анатольевна – мл. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (texafirin@yandex.ru).