

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.14

**ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ
1,3-БУТАДИЕНДИЭПОКСИДА В CF_3CCl_3 ПРИ 77 К****Дарья Анатольевна Помогайло¹, Олег Игоревич Громов², Владимир Иванович Пергушов³, Иван Дмитриевич Сорокин⁴, Михаил Яковлевич Мельников⁵**¹⁻⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет**Автор, ответственный за переписку:** Дарья Анатольевна Помогайло, texafirin@yandex.ru**Ключевые слова:** катион-радикалы, ЭПР, фотохимия, оксираны, 1,3-бутадиендиэпоксид, матричная стабилизация, метод функционала плотности

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-3-238-244

Аннотация. Методами ЭПР и оптической спектроскопии, а также квантовой химии установлена природа катион-радикалов (КР), стабилизирующихся в облученных замороженных растворах 1,3-бутадиендиэпоксида в CF_3CCl_3 . Установлено, что в образующихся в результате радиолитического распада циклических КР при действии света происходит раскрытие связей С–С в обоих оксирановых циклах с дальнейшим элиминированием молекулярного формальдегида и образованием дистонических КР строения $^{\cdot}CH_2OC^+CH_2$.**Финансирование.** Работа выполнена в рамках бюджетной темы «Кинетика и механизм фотохимических, криохимических и каталитических процессов и создание новых материалов и технологий на базе молекулярно-организованных систем» АААА-А21-121011590090-7 с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.**Для цитирования:** Помогайло Д.А., Громов О.И., Пергушов В.И., Сорокин И.Д., Мельников М.Я. Фотопревращения катион-радикалов 1,3-бутадиендиэпоксида в CF_3CCl_3 при 77 К // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2023. Т. 64. № 3. С. 238–244.

ORIGINAL ARTICLE

PHOTOTRANSFORMATIONS OF 1,3-BUTADIENE DIEPOXIDE RADICAL CATIONS IN CF_3CCl_3 AT 77 K**Daria A. Pomogailo¹, Oleg I. Gromov², Vladimir I. Pergushov³, Ivan D. Sorokin⁴, Mikhail Ya. Melnikov⁵**¹⁻⁵ Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry**Corresponding author:** Daria A. Pomogailo, texafirin@yandex.ru**Abstract.** The nature of radical cations stabilized in irradiated frozen 1,3-butadiene diepoxide/ CF_3CCl_3 solutions was determined *via* low-temperature UV/Vis spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy, and quantum chemistry. It was found that the cyclic radical cations yielded as radiolysis products undergo C—C bond cleavage in both oxirane cycles under the action

of light with further elimination of molecular formaldehyde resulting in distonic $^{\bullet}\text{CH}_2\text{OC}^+\text{CH}_2$ radical cations.

Keywords: radical cations, EPR, photochemistry, oxiranes, 1,3-butadiene diepoxide, matrix stabilization, density functional theory

Financial Support. This work has been performed as part of budget research topic AAAA-A21-121011590090-7, «Kinetics and mechanisms of photochemical, cryochemical and catalytic processes and the creation of new materials and technologies based on molecularly organized systems», with the use of equipment purchased on behalf of the Development Program of Moscow State University.

For citation: Pomogailo D.A., Gromov O.I., Pergushov V.I., Sorokin I.D., Melnikov M.Ya. Phototransformations of 1,3-butadiene diepoxide radical cations in CF_3CCl_3 at 77 K // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. 2023. Chemistry. T. 64. № 3. S. 238–244.

При исследовании фотохимических и термических превращений катион-радикалов (КР), содержащих алкильные заместители и одну оксирановую группу [1, 2], было показано, что

при стабилизации в матрицах фреонов эти интермедиаты характеризуются широким набором возможных реакций в зависимости от числа и природы алкильных заместителей. Найдена

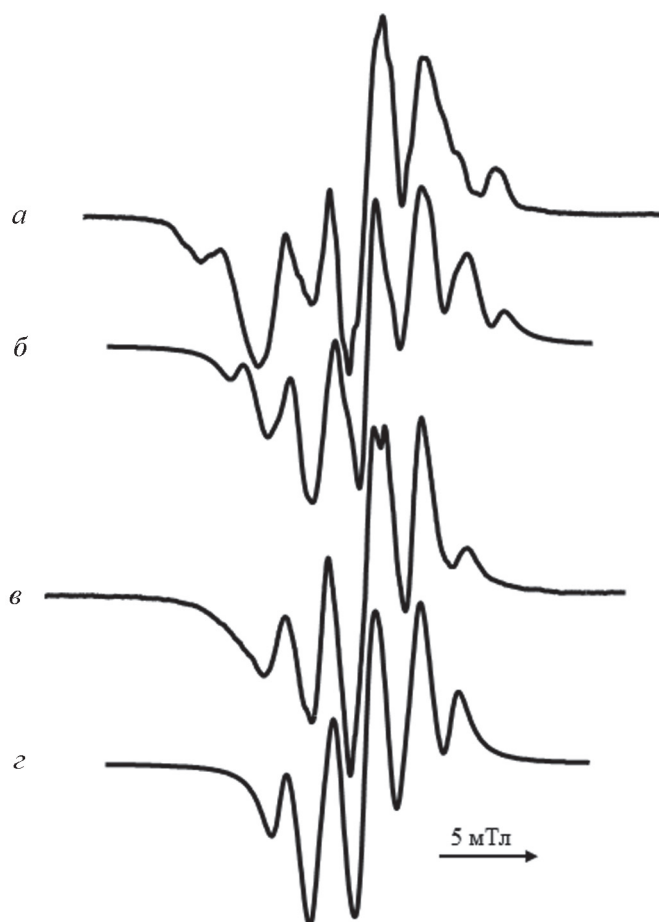


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные после рентгеновского облучения при 77 К в 0,3 мол.% растворах БДДЭ в CF_3CCl_3 – экспериментальный (а) и модельный (сигналы КР I и КР II взяты в интегральном соотношении ~10:1) (б); после дальнейшего действия светом с $\lambda > 400$ нм – экспериментальный (в) и модельный с параметрами КР V (з). Регистрацию спектров ЭПР проводили при 90 К. Расчетные параметры, использованные при моделировании, см. в табл. 2

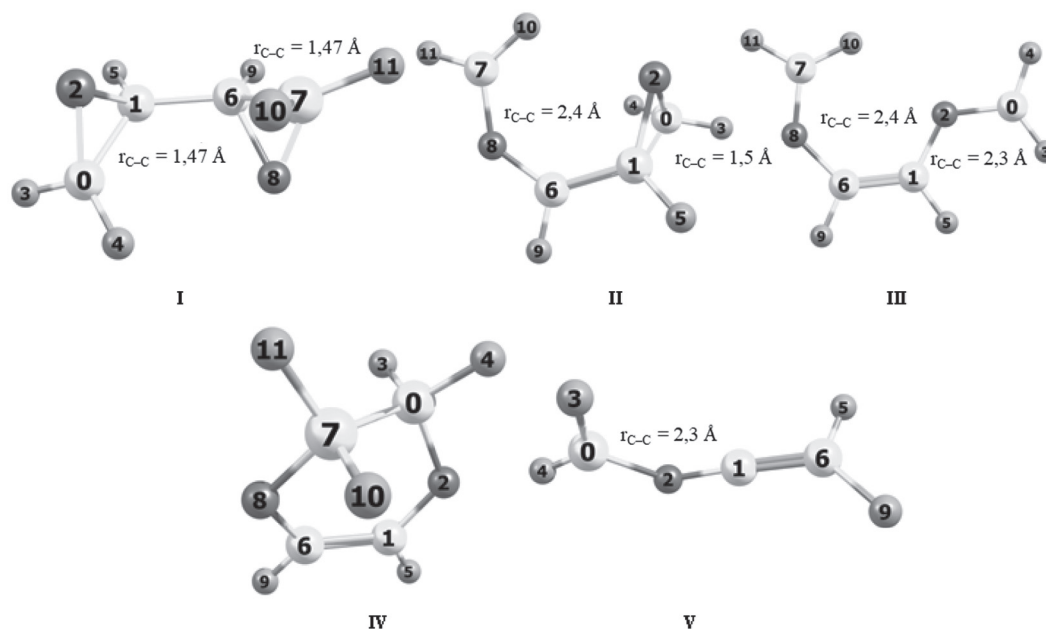


Рис. 2. Расчетные структуры различных форм КР БДДЭ (I–IV), образование которых возможно в облученных растворах БДДЭ в CF_3CCl_3 , а также предполагаемого продукта фотолиза ${}^1\text{CH}_2\text{OC}^+\text{CH}_2$ (V). Указаны расстояния между атомами углерода в оксиановых циклах

корреляция механизмов реакций с характером распределения спиновой и зарядовой плотности в КР, полученных в результате косвенной ионизации. При этом вопрос о влиянии дополнительных оксиановых групп в исходной молекуле на природу и механизмы фотопревращений образующихся в этих условиях КР оставался открытым.

В настоящей работе методами квантовой химии, ЭПР и оптической спектроскопии изучали облученные при 77 К растворы 1,3-бутадиендиоксида (БДДЭ) в CF_3CCl_3 с целью установить, как наличие второй оксиановой группы в структуре исходной молекулы может влиять на состав продуктов фотохимических реакций КР при их стабилизации в замороженных фреонах, а также на состав продуктов радиолиза.

Методическая часть

Фреон CF_3CCl_3 по методике синтеза и чистоте был идентичен использованному в [3–5]. В качестве субстрата применяли 1,3-бутадиендиоксид («Sigma-Aldrich», 97%) без дополнительной очистки.

В работе использовали стандартные методики приготовления образцов, их облучения, регистрации спектров ЭПР и оптического поглощения, а также проведения фотохимического эксперимента [1]. Регистрацию спектров ЭПР

проводили на приборе «Bruker EMX 500 Plus». Моделирование спектров ЭПР осуществляли с помощью программного пакета «ESRCom». Квантово-химические расчеты выполняли с использованием неограниченного метода функционала плотности (DFT) с помощью программного пакета «ORCA 5.0.2» [6].

Для расчета геометрии КР в минимумах поверхностей потенциальной энергии использовали функционал B3LYP, полноэлектронный базисный набор def2-TZVP [7] и проверяли на наличие мнимых частот колебаний.

Параметры спин-гамильтониана вычисляли, используя функционал B3LYP и полноэлектронный базисный набор N07D [8]. Учет влияния растворителя проводили с использованием модели COSMO [9]. Расчет энергии электронных переходов и силы осциллятора в них осуществляли в рамках время-зависимой теории функционала плотности (TD DFT) с помощью функционала B3LYP и полноэлектронного базисного набора def2-QZVPP [7].

Экспериментальные результаты

В результате действия рентгеновского излучения на разбавленные (0,3 мол.%) замороженные при 77 К растворы БДДЭ в CF_3CCl_3 в спектре ЭПР можно наблюдать плохо разрешенный мультиплетный сигнал с расщеплени-

ем $\sim 2,4$ мТл (рис. 1, *a*), для отнесения которого к конкретным КР потребовалось обратиться к результатам квантово-химических расчетов. По аналогии с исследованными ранее КР оксиранов [1, 2], среди множества возможных энергетических минимумов для КР БДДЭ можно найти как центральносимметричные частицы, в которых связи С–С в оксирановых фрагментах незначительно удлинены до $\sim 1,47$ Å (рис. 2, **I**), так и продукты диссоциации связи С–С в одном (рис. 2, **II**) или обоих (рис. 2, **III**) оксирановых циклах, а также продукты, способные в результате перегруппировок преобразоваться, например, в шестичленный цикл (рис. 2, **IV**). Отметим, что КР

типа **I**, **II** и **IV** обнаружены в расчетах впервые. Отдельный интерес представляет распределение спиновой (ρ) и зарядовой (Q) плотности в КР **I** (табл. 1): в этой форме КР БДДЭ спиновая плотность сконцентрирована преимущественно на атомах кислорода, в то время как зарядовая плотность распределена по всем скелетным атомам. Четырем упомянутым выше типам КР БДДЭ соответствуют принципиально отличающиеся сигналы в спектрах ЭПР (рис. 3).

Для большинства исследованных КР монооксиранов [1, 2] в результате радиолиза обнаруживается предпочтительная стабилизация одной формы соответствующего КР. В свою очередь,

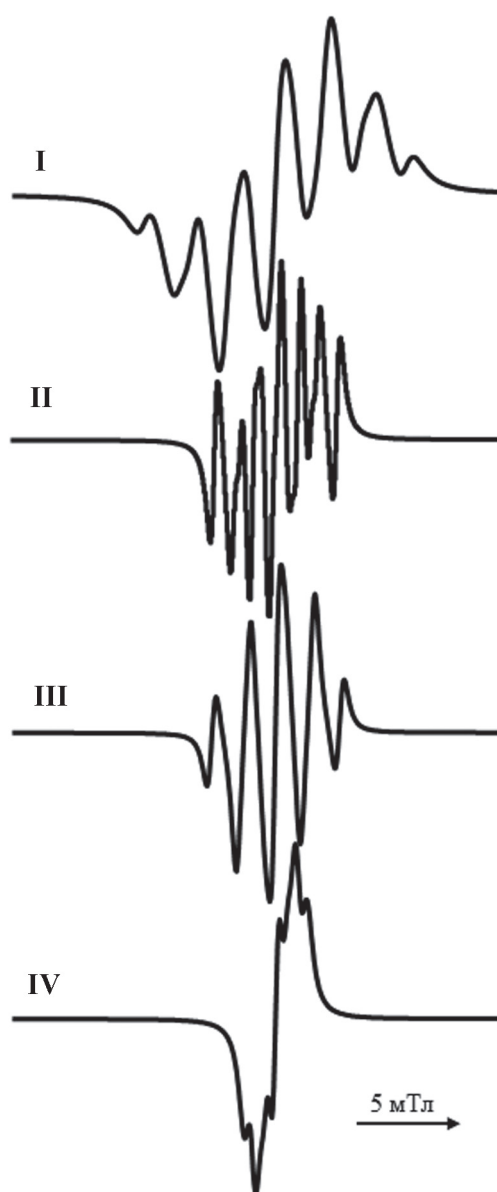


Рис. 3. Модельные спектры ЭПР, построенные из расчетных параметров форм КР БДДЭ **I–IV** (рис. 2). Параметры моделирования см. в табл. 2 ($\Delta H_{pp} \approx 1,0$ мТл для **I**; $\Delta H_{pp} \approx 0,4$ мТл для **II–IV**)

Т а б л и ц а 1

Расчетные величины спиновой (ρ) и зарядовой (Q) плотности по Малликену, локализованной на ядрах атомов C и O, для различных форм КР БДДЭ и возможного продукта фотолиза V [B3LYP/def2-svp//B3LYP/N07D]

КР	C ⁰		C ¹		O ²		C ⁶		C ⁷		O ⁸	
	ρ	Q	ρ	Q	ρ	Q	ρ	Q	ρ	Q	ρ	Q
I	0,001	0,102	0,015	0,178	0,414	-0,389	0,014	0,178	0,001	0,102	0,414	-0,388
II	0,080	0,107	0,046	0,088	0,022	-0,514	0,423	0,359	0,711	0,223	0,106	-0,405
III	0,681	0,175	0,033	0,220	0,044	-0,449	0,027	0,242	0,537	0,214	0,049	-0,419
IV	0,001	0,100	0,336	0,295	0,172	-0,468	0,336	0,295	0,001	0,100	0,172	-0,468
V	0,931	0,177	0,233	0,547	0,073	-0,381	0,049	-0,208	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2

Расчетные величины изотропных констант СТВ (мТл) с ядрами ¹H для различных форм КР БДДЭ и возможного продукта фотолиза V [B3LYP/def2-svp//B3LYP/N07D]

КР	$a_{iso}(H^3)$	$a_{iso}(H^4)$	$a_{iso}(H^5)$	$a_{iso}(H^9)$	$a_{iso}(H^{10})$	$a_{iso}(H^{11})$
I	2,61	1,70	2,33	2,33	1,72	2,62
II	<0,1	0,18	0,98	1,32	1,91	2,00
III	1,79	1,85	<0,1	0,18	1,44	1,45
IV	0,54	0,15	0,89	0,89	0,54	0,15
V	2,46	2,59	1,87	1,87	-	-

экспериментальный мультиплетный спектр ЭПР КР БДДЭ (рис. 1, а) может быть описан суммой спектров двух расчетных форм КР БДДЭ (рис. 1, б), конформеров I и II. Отметим, что спектр КР I вносит заметно больший интегральный вклад в суммарный модельный спектр ЭПР: отношение значений интегральной интенсивности сигналов I и II в нем составляет ~10:1. Это позволяет считать стабилизацию КР I предпочтительным каналом при радиолитическом разложении растворов БДДЭ в CF₃CCl₃, в то время как вклад спектра КР II проявляется в дополнительных перегибах в экспериментальных спектрах ЭПР.

В спектрах оптического поглощения замороженных растворов БДДЭ в CF₃CCl₃ при 77 К в результате рентгеновского облучения наблюдается полоса с $\lambda_{max} \approx 495$ нм (рис. 4). Действие света с $\lambda > 400$ нм приводит к ее исчезновению, что предположительно позволяет отнести полосу к КР БДДЭ, но не дает возможности отдать предпочтение конкретной форме КР, которому она принадлежит, на основании расчетов.

Одновременно с исчезновением полосы в спектре оптического поглощения в ходе фотолиза светом с $\lambda > 400$ нм в спектре ЭПР можно

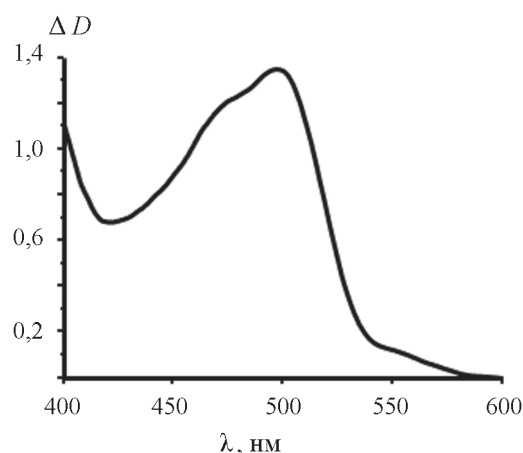
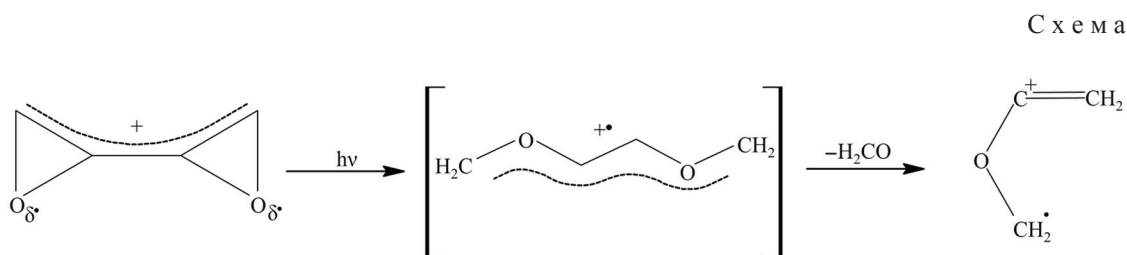


Рис. 4. Разностный спектр оптического поглощения, зарегистрированный в облученных растворах БДДЭ в CF₃CCl₃ после действия света с $\lambda > 400$ нм при 77 К



наблюдать превращение исходного мультиплетного спектра (рис. 1, а) в новый, состоящий из пяти линий с расщеплением ~2,3 мТл (рис. 1, в). Образовавшиеся частицы, обладающие таким сигналом в спектре ЭПР, не поглощают свет в видимой области, и в силу этого могут быть только радикалами или дистоническими КР. Проведенные нами квантово-химические расчеты показали, что магнитно-резонансные параметры нейтральных радикалов и дистонических КР, в которых сохраняется структура БДДЭ, не способны описать экспериментально наблюдаемый спектр продукта фотолиза. Согласно квантово-химическим расчетам, подходящим набором констант сверхтонкого взаимодействия (табл. 2, рис. 1, з) обладает дистонический КР строения $\cdot\text{CH}_2\text{OC}^+\text{CH}_2$ (табл. 1; рис. 2, V). По аналогии с фотопревращениями КР триоксана, стабилизированного в CF_3CCl_3 [10], можно предположить, что КР V образуется в исследованной системе в результате фотопревращения циклического КР I с образованием «открытого» по связям С–С в обоих оксирановых циклах КР III и последующего элиминирования молекулярного формальдегида. Проведенные квантово-химические расчеты также подтверждают,

что дистонический КР V не способен к поглощению ($f < 0,1$) в области спектра, использованной нами для фотолиза, $\lambda > 400$ нм. В силу того, что КР II содержится в системе в примесных количествах, его участием в фотопревращениях можно пренебречь.

На основании сопоставления экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов можно заключить, что в результате радиолиза раствора БДДЭ в CF_3CCl_3 при 77 К образуются преимущественно циклические КР I с нехарактерным для КР алкилоксиранов распределением спиновой и зарядовой плотности, а «открытый» по связи С–С в одном из оксирановых циклов КР II, аналогичный по строению КР, обнаруженным ранее для монооксиранов, присутствует в системе в незначительных количествах. Фотолиз светом с $\lambda > 400$ нм приводит к переходу I \rightarrow III в результате «раскрытия» обоих оксирановых циклов с последующим элиминированием молекулярного формальдегида и образованием дистонического КР V. Этот канал фотопревращений обнаружен для КР оксиранов впервые и, вероятно, связан с введением второго оксиранового цикла в структуру КР (схема).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Melnikov M.Ya., Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.). 2021. Vol. 76. N 1. P. 1.
- Sorokin I.D., Gromov O.I., Pergushov V.I., Pomogailo D.A., Melnikov, M.Ya. // Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.). 2021. Vol. 76. N 6. P. 361.
- Sorokin I.D., Feldman V.I., Mel'nikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Mel'nikov, M.Y. // Mendeleev Commun. 2011. Vol. 21. N 3. P. 155.
- Sorokin I.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Feldman V.I., Melnikov M.Ya. // High Energy Chem. 2012. Vol. 46. N 3. P. 183.
- Sorokin I.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Feldman V.I., Melnikov M.Ya. // Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.). 2012. Vol. 67. N 2. P. 59.
- Neese F., Wennmohs F. // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 224108
- Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297
- Barone V., Cimino P., Stendardo E. // J. Chem. Theory Comput. 2008. Vol. 4. P. 751.
- Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 2235.
- Belokon E.A., Belevskii V.N., Golubeva E.N., Pergushov V.I., Egorov M.P., Mel'nikov M.Y. // High Energy Chem. 2006. Vol. 40. N 4. P. 259.

Информация об авторах

Помогайло Дарья Анатольевна – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (texafirin@yandex.ru);

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);

Сорокин Иван Дмитриевич – доцент кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (ivan.d.sorokin@gmail.com);

Мельников Михаил Яковлевич – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор (melnikov46@mail.ru).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.11.2022;
одобрена после рецензирования 12.12.2022;
принята к публикации 14.01.2023.