

УДК 541.14

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИРАНОВ

© 2012 г. И. Д. Сорокин, О. Л. Мельникова, В. И. Пергушов, Д. А. Тюрин,
В. И. Фельдман, М. Я. Мельников

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, 1

E-mail: melnikov46@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2011 г.

В окончательном виде 10.01.2012 г.

Установлено, что наблюдаемые во фреоновых матрицах при 77 К обратимые фотоиндуцированные превращения катион-радикалов (КР) 2,3-диметилоксирана и метилоксирана связаны с переходом между открытой и циклической формами КР. Для КР триметилоксирана действие света на *транс*-изомер открытой формы вызывает его фотоиндуцированное превращение в С-центрированный радикал с низкой квантовой эффективностью ($\approx 4 \times 10^{-3}$). При рентгеновском облучении 2,2-диметилоксирана в фреоновых матрицах при 77 К стабилизируется циклическая форма КР (возможно в составе комплекса с молекулами матрицы), которая при действии света превращается в дистонический С-центрированный КР с квантовым выходом $\approx 10^{-3}$. КР тетраметилоксирана, стабилизирующиеся в открытой форме, устойчивы к действию света. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов.

Структура и фотохимия катион-радикалов малых гетероциклов представляют значительный интерес по причине их высокой лабильности и разнообразия возможных каналов реакций. Авторы [1–4] полагают, что КР оксиранов в фреоновых матрицах при 77 К стабилизируются в открытой форме, образующейся при разрыве С–С-связи. При более низких температурах (4.2 К) в фреоне-11 отмечалась возможность стабилизации КР оксиранов в циклической форме, которая переходит в открытую форму при температурах выше 40 К [3], однако не были приведены какие-либо характеристики (магнитно-резонансные параметры, спектры оптического поглощения) парамагнитных центров, наблюдаемых при температурах ниже 40 К. Обнаружено [4], что при действии света в области 400–600 нм на облученные растворы метилоксирана и *цис*-2,3-диметилоксирана в фреоне-11 при 77 К происходят обратимые изменения спектров ЭПР и оптического поглощения, которые были объяснены авторами *цис-транс*-изомеризацией открытых форм КР оксиранов.

Целью настоящего исследования было выяснение природы и механизма фотохимических превращений парамагнитных частиц, стабилизирующихся при рентгеновском облучении при 77 К растворов метилзамещенных оксиранов в различных фреонах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве матриц использовали CFCl_3 (фреон-11, $\approx 99\%$, фирма “Aldrich”), CF_3CCl_3 (фреон-113а, $>99\%$ по данным ЯМР, был синтезирован по методике [5] из фреона-113 99% фирмы “Aldrich”); в отдельных случаях фреоны подвергали дополнительной очистке по стандартным процедурам. Метил-, *цис*- и *транс*-2,3-диметил-, 2,2-диметил-, триметил- и тетраметилоксиран (97%, фирма “Aldrich”) использовались без дополнительной очистки.

Вакумированные до давления ≈ 0.1 Па растворы метилоксиранов в фреонах (0.3–0.5 мол. %) в кварцевых ампулах и ампулах из стекла СК-4Б облучали при 77 К до доз 2–4 кГр; источник излучения – рентгеновская трубка 5БХВ6-W (33 кВ, 80 мА).

Спектры ЭПР образующихся парамагнитных частиц регистрировали на радиоспектрометре E-3 фирмы “Varian” в условиях, исключающих насыщение и модуляционное уширение. Моделирование спектров ЭПР проводилось с использованием стандартных программ “PEST WinSim” и “Simfonia” [6], а также программного пакета “ESRCom”¹. Спектры оптического поглощения при 77 К регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40” с использованием плоских кварцевых ампул с длиной оптического пути ≈ 0.1 см.

¹ Любезно предоставлен профессором А.Х. Воробьевым.

Величину силы осциллятора f в электронном переходе определяли как описано в [7].

Источником света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Для выделения различных спектральных областей использовали стеклянные и интерференционные светофильтры. 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 интермедиатов и квантовых выходов их превращений была не хуже 30%.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием метода функционала плотности (DFT) в приближении РВЕ0 [8, 9]. Для ускорения расчетов использовалось разложение обменно-корреляционной плотности по вспомогательному базисному набору [10]. Для проведения расчетов использовался валентно-корреляционный базис L2 [11]. Точность самосогласования составляла 10^{-7} атомных единиц (а.е.), точность интегрирования обменно-корреляционной плотности составляла 10^{-9} а.е. на атом, геометрии оптимизировались до нормы градиента 10^{-5} а.е. Расчет зарядовых и спиновых заселенностей на атомах проводился представлением рассчитанной волновой функции в минимальном атомном базисе особого типа, ортогонализованном в соответствии с требованием нулевых диполей на связях [12]. Константы изотропного сверхтонкого взаимодействия рассчитывались по формуле Ферми [13]. Для проведения всех расчетов использовался пакет программ PRIRODA [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2,3-Диметилоксиран. Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0.3 мол. % растворов 2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО)² в фреоне-113а приводит к появлению спектра ЭПР (рис. 1а), который представляет собой наложение двух сигналов, состоящих из 9 и 8 эквидистантных линий соответственно. Первый из них с близким к биномиальному соотношением интенсивностей может являться результатом взаимодействия неспаренного электрона с восемью магнитно-эквивалентными протонами и характеризуется величиной константы СТВ ≈ 1.9 мТ. Из данных квантово-химических расчетов (табл. 1) видно, что наиболее близкие величины констант (при их усреднении для каждой из метильных групп) имеют КР III и

² Природа парамагнитных центров, образующихся при облучении растворов *цис*- и *транс*-2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО) в фреонах при 77 К, одинакова. В связи с этим в дальнейшем мы не будем использовать указания на использование *цис*- или *транс*-изомера, подразумевая идентичность полученных для них результатов.

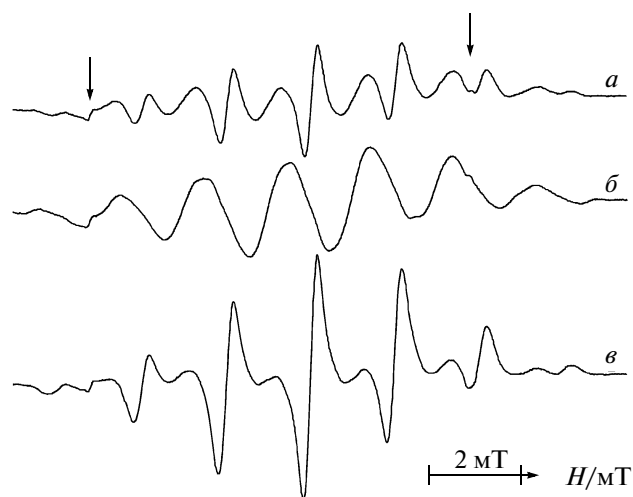


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,3-ДМО в фреоне-113а непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с $\lambda = 578$ нм на облученный образец при 77 К (б), после действия света $\lambda = 436$ нм на образец б (в). Стрелками здесь и в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

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. Результаты моделирования второго сигнала, состоящего из восьми эквидистантных линий, обеспечивают оптимальное соответствие модельного спектра экспериментальному при величинах констант СТВ: а (3H) ≈ 2.1 мТ, а (3H) ≈ 1.8 мТ, а (1H) ≈ 1.6 мТ, а (1H) < 0.1 мТ (при ширине линии ≈ 0.6 мТ). Шесть протонов с константами СТВ, близкими к 2.1 и 1.8 мТ, можно отнести к двум метильным группам, а протон с константой СТВ 1.6 мТ — к одной из метиновых групп. Полученные при моделировании константы СТВ близки к значениям (табл. 1), найденным при квантово-химическом расчете циклического *транс*-изомера КР с удлиненной С—С-связью (VI), за исключением заметного различия в величине константы СТВ на метиновом протоне H₆ (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

Таблица 1. Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР 2,3- и 2,2-ДМО

КР	a(H ₆)	a(H ₇)	a(H ₈)	a(H ₉)	a(H ₁₀)	a(H ₁₁)	a(H ₁₂)	a(H ₁₃)
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
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
IX a	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

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 восьмилинейный при практически полном сохранении общего числа парамагнитных центров в образце (рис. 1б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения исчезает полоса с максимумом при 575 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 465 нм (рис. 3а). Последующее действие света с $\lambda = 436$ нм при 77 К вызывает обратный процесс, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 1в), так и спектров оптического поглощения (рис. 3а). 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 $\varepsilon_{578} \approx 5.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($f \approx 0.56$) и $\varepsilon_{436} \approx 2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($f \approx 0.30$), соответственно. Согласно выполненным в [4] и нами квантово-химическим расчетам, *цис*- и *транс*-изомеры открытой формы КР 2,3-ДМО (I–IV) (рис. 2) должны обладать близкими спектрами оптического поглощения, а также магнитно-резонансными параметрами (табл. 1), которые не могут объяснить наблюдаемые в эксперименте обратимые изменения спектров ЭПР. Поэтому мы, в отличие от авторов [4], не связываем 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 $a(8\text{H}) = 1.9$ 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), обладающие близкими к требуемому набором 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 квантово-химических расчетов (табл. 1), показывающих, что подобные величины констант СТВ характерны для циклического *транс*-изомера КР (VI) (рис. 2) с удлинённой С–С-связью (≈ 0.178 нм). Отличие в величине константы в 0.4 мТ, наблюдаемое для одного из метиновых протонов, в данном случае не существенно.

Возможность образования циклического КР оксирана с удлинённой С–С-связью при рентгеновском облучении обсуждалась ранее [16], однако фотоиндуцированная циклизация открытой формы КР гомологического ряда оксирана наблюдалась нами впервые. Наблюдаемый для *транс*-изомера циклической формы КР 2,3-ДМО спектр оптического поглощения близок к спектру КР триметиленоксида, зарегистрированному в 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 высокими и составили ≈ 0.39 при действии света с $\lambda = 578$ нм и ≈ 0.07 при действии света с $\lambda = 436$ нм при 77 К.

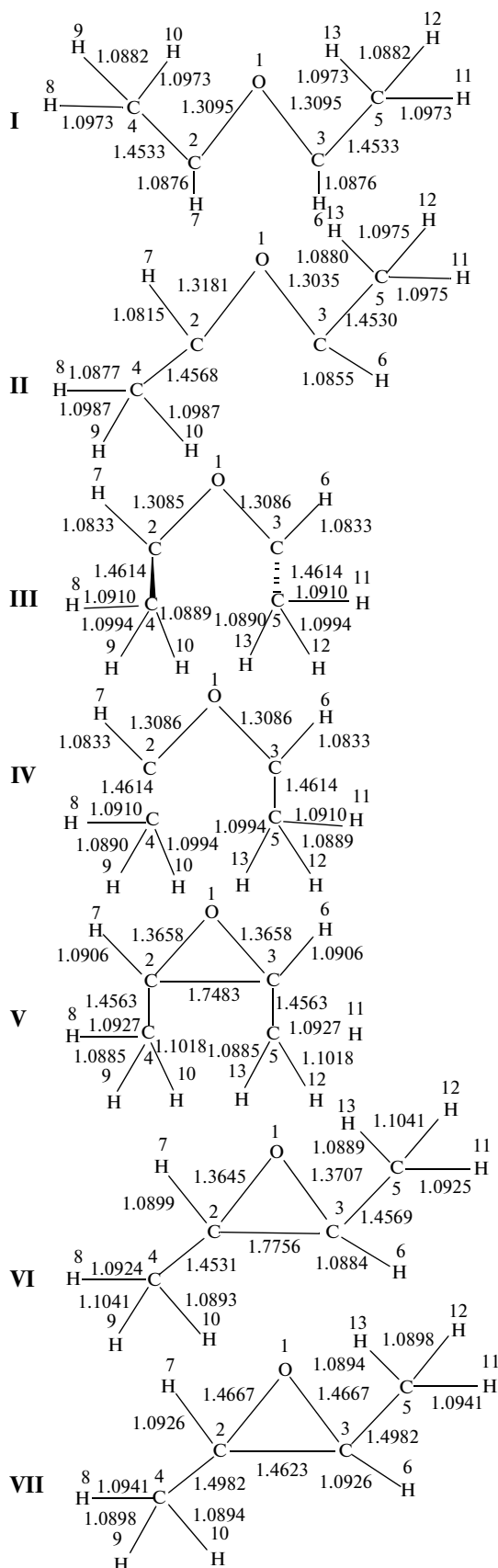


Рис. 2. Структуры циклических и открытых форм КР 2,3-ДМО (I–VII), образование которых возможно в облученных растворах 2,3-ДМО в фреонах (длины связей указаны в нм).

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0.3 мол. % растворов 2,3-ДМО в фреоне-11 приводит к появлению сложного спектра ЭПР (рис. 4а), 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 радиолитической матрицы действие света с $\lambda = 578$ нм при 77 К приводит к практически полному переходу наблюдавшегося после облучения сигнала в спектр ЭПР в вось-

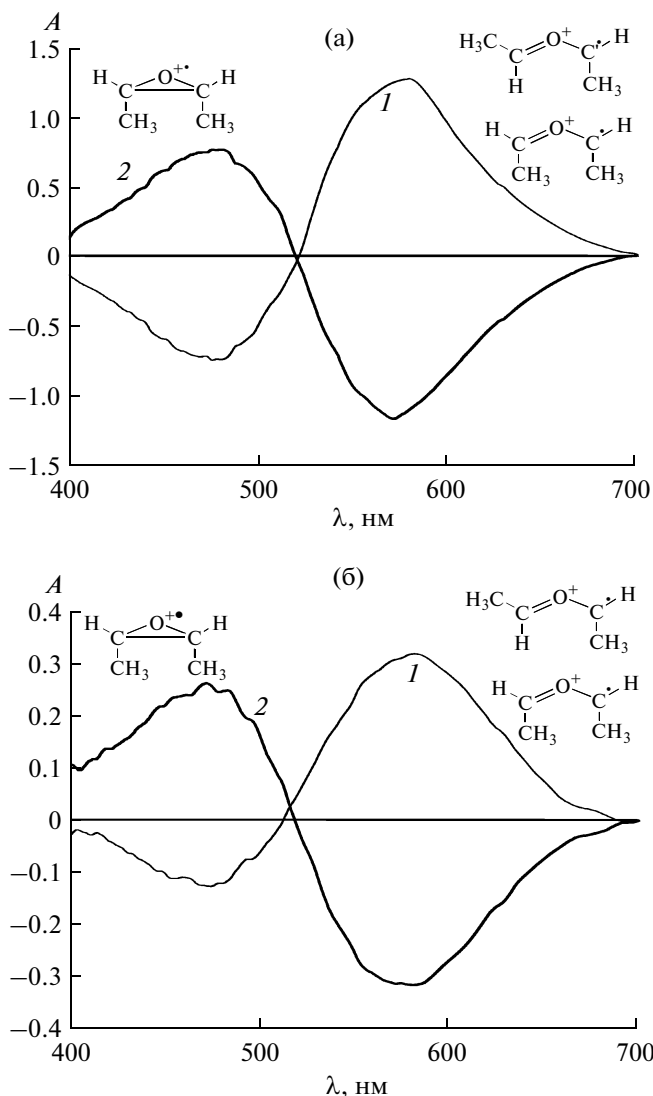


Рис. 3. Разностные спектры оптического поглощения, наблюдаемые при действии света с $\lambda = 578$ (1) и 436 (2) нм на облученные растворы 2,3-ДМО в фреоне-113а (а) и фреоне-11 (б) при 77 К.

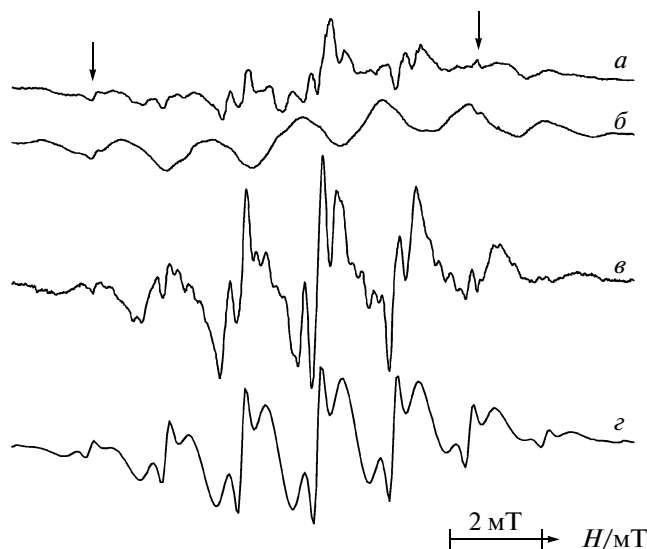


Рис. 4. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,3-ДМО в фреоне-11 непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с $\lambda = 578$ нм на облученный образец при 77 К (б), после действия света с $\lambda = 436$ нм на образец (в), результаты моделирования спектра в (г).

милинейный спектр с расщеплением между компонентами ≈ 1.9 мТ при неизменном общем числе парамагнитных центров в образце (рис. 4б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения исчезает полоса с максимумом при 575 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 470 нм (рис. 3б). Последующее действие света с $\lambda = 436$ нм при 77 К вызывает обратный процесс, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 4в), так и спектров оптического поглощения (рис. 3б). 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 ≈ 1.9 мТ в спектр (рис. 4в), который удовлетворительно моделируется суперпозицией двух сигналов. В одном из них при ширине линии ≈ 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 ≈ 0.7 мТ (около 90% интегральной интенсивности), а в другом при ширине линии ≈ 0.2 мТ величины констант СТВ составляют $a(8H) \approx 1.7$ мТ (около 10% интегральной интенсивности) (рис. 4г). Поскольку известно [18], 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

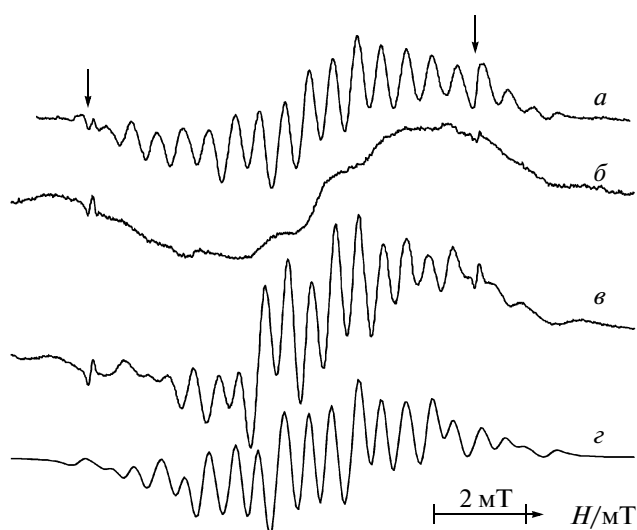


Рис. 5. Спектры ЭПР*, зарегистрированные в облученных растворах 2,2-ДМО в фреоне-11 при 77 К (а), в фреоне-113а при 77 К (б), в фреоне-113а при 140 К (в), результаты моделирования ($a(4H) = 1.63$ мТ, $a(3H) = 1.13$ мТ, $a(F) = 0.67$ мТ) спектра, наблюдаемого в фреоне-11 при 77 К (г). *Спектры приведены после вычитания из них спектров ЭПР радикалов матрицы.

фтора, то мы можем объяснить появление дополнительного расщепления в первом сигнале этим эффектом. Второй сигнал мы относим к КР, слабо взаимодействующим с матрицей и находящимся, скорее всего, в дефектных областях поликристаллической матрицы фреона-11. Спектр поглощения образующейся парамагнитной частицы (рис. 3б, 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 $\epsilon_{578} \approx 6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\epsilon_{436} \approx 2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ 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.

2,2-Диметилоксиран. Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0.5 мол. % растворов 2,2-диметилоксирана (2,2-ДМО) в фреоне-11 приводит к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешенного мультиплетного сигнала (рис. 5а), 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 с максимумом при $\lambda =$

= 435–440 нм ($\epsilon_{436} \approx 7.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $f \approx 0.19$), характерной для КР простых, в том числе и циклических, эфиров ($\lambda_{\text{макс}} \approx 430\text{--}450 \text{ нм}$, $f \approx 0.1$) [17, 19, 20]. Появление полосы поглощения с максимумом в области 425 нм ($\epsilon_{436} \approx 1.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $f \approx 0.25$) происходит и в облученных при 77 К растворах 2,2-ДМО в фреоне-113а. При этом в спектре ЭПР регистрируется плохо разрешенный сигнал (рис. 5б), 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 $\approx 0.6 \text{ мТ}$ (рис. 5в) 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. 1), открытая форма КР 2,2-ДМО VIII (рис. 6), образующаяся при разрыве связи С–С, не может быть соотнесена с подобным спектром ЭПР. Раскрытие цикла по связи С–О привело бы к образованию радикалов типа RO^\bullet , которые характеризуются большими константами СТВ с β -протонами (более 5 мТ [21, 22]), что, очевидно, также не согласуется с экспериментальным спектром ЭПР. Рассчитанная нами циклическая форма КР IX (рис. 6) с удлинненной связью С–С ($\approx 0.179 \text{ нм}$), в предположении усреднения констант СТВ с протонами в каждой из метильных групп, имеет следующий набор констант СТВ (табл. 1): $a(4\text{H}) \approx 1.6 \text{ мТ}$, $a(3\text{H}) \approx 1.2 \text{ мТ}$, $a(1\text{H}) < 0.1 \text{ мТ}$. Использование этого набора констант как стартового при моделировании позволяет описать экспериментальный спектр ЭПР в предположении о наличии дополнительного расщепления ($\approx 0.6 \text{ мТ}$) на одном из протонов метиленовой группы: $a(4\text{H}) \approx 1.6 \text{ мТ}$, $a(3\text{H}) \approx 1.1 \text{ мТ}$, $a(1\text{H}) = 0.6 \text{ мТ}$ (рис. 5з). Как показали расчеты (табл. 1), небольшое искажение оптимальной расчетной геометрии формы IX в IXа (поворот метиленовой группы на $\approx 8^\circ$ 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 нам предполагать возможность стабилизации искаженного циклического КР за счет взаимодействия с матрицей.

Альтернативное объяснение матричного эффекта может быть связано с образованием π -комплекса формы IX (рис. 6) с молекулой фреона-11, в результате которого появляется дополнительное СТВ с ядром фтора. Как отмечено выше, об-

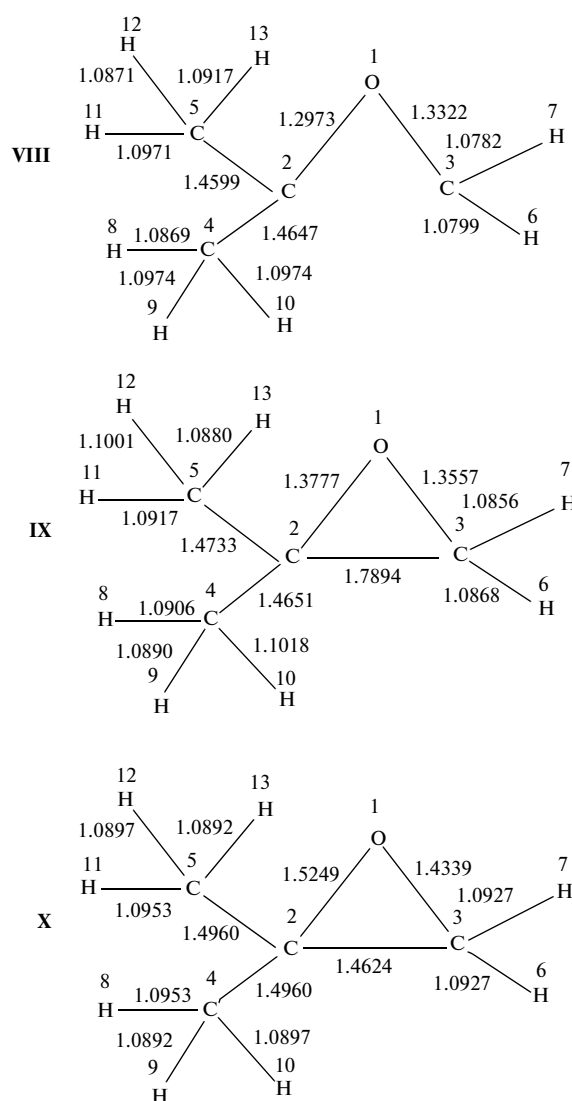


Рис. 6. Структуры КР 2,2-диметилоксирана (VIII–X), образование которых возможно в облученных растворах 2,2-ДМО в фреонах. Длины связей указаны в нм.

разование такого рода комплексов, характеризующихся небольшими константами СТВ на ядрах фтора, известно [18]. 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 удлинненной связью С–С. В дальнейшем, говоря о превращениях КР 2,2-ДМО в фреонах, мы будем использовать этот термин, подразумевая любой из двух возможных вариантов стабилизации их циклической формы с удлинненной С–С-связью.

Для плохо разрешенного при 77 К спектра ЭПР, наблюдаемого в облученных растворах 2,2-ДМО в фреоне-113а, также можно говорить об образовании π -комплекса с молекулой матрицы. Однако в этом случае приходится считаться с за-

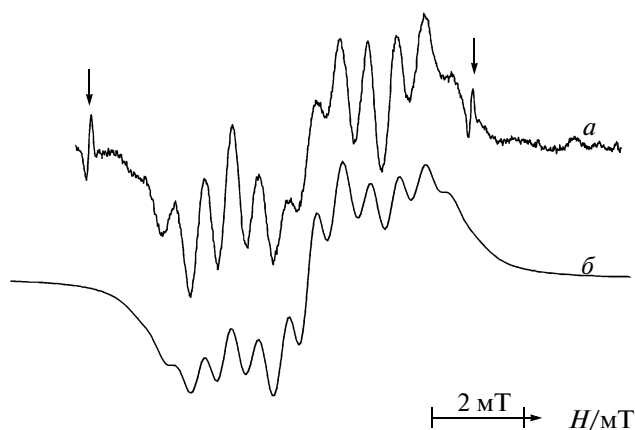


Рис. 7. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,2-диметилоксирана в фреонах после их фотолиза светом с $\lambda = 436$ нм при 77 К (а), и результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра ЭПР продукта фотолиза (б).

метным уширением спектральных линий (рис. 5б), которое, вероятно, связано с различием динамики этих КР в разных фреоновых матрицах.

Сопоставляя результаты расчетов наборов констант СТВ (табл. 1) с результатами моделирования экспериментальных спектров ЭПР облученных растворов 2,2-ДМО в 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. 6).

Максимум спектра оптического поглощения первичных продуктов радиолиза 2,2-ДМО в фреоне-113а 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 в фреонах-11 и -113а при 77 К приводит к их превращению в парамагнитную частицу, спектр ЭПР которой представляет собой триплет септетов с $a(6\text{H}) \approx 0.6$ мТ и $a(2\text{H}) \approx 1.9$ мТ (рис. 7а). Результаты численного моделирования экспериментального спектра ЭПР (рис. 7б) обеспечивают наилучшее согласие при следующих параметрах: $a(6\text{H}) = 0.58$ мТ, $a(1\text{H}) = 1.85$ мТ, $a(1\text{H}) = 1.96$ 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-центриро-

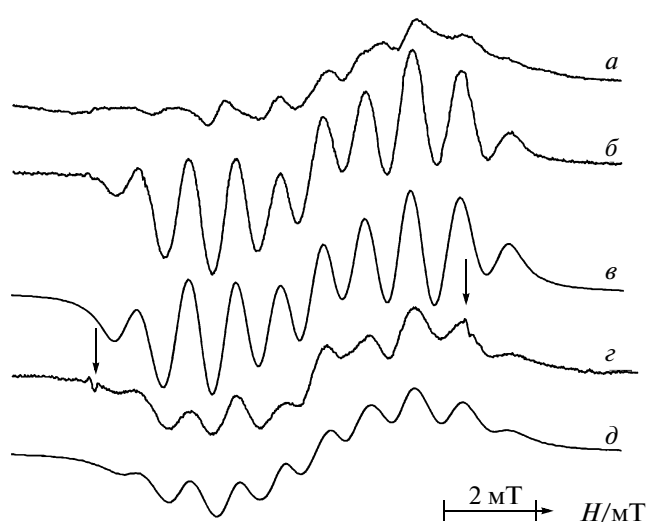


Рис. 8. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах метилоксирана в фреоне-113а непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с $\lambda = 546$ нм на облученный образец при 77 К (б), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра ЭПР продукта фотолиза (в), после действия света с $\lambda = 436$ нм на образец б (г), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра г (д).

ванным радикалом, причем в нем сохраняются обе метильные группы. Мы полагаем, 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. 1) 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 (≈ 0.07 в матрице фреона-113а и ≈ 0.03 в матрице фреона-11), а также для превращений КР циклического эфира триметиленоксида [17], где он составляет $\approx 0.4\text{--}0.5$.

Метилоксиран. Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0.3 мол. % растворов метилоксирана (МО) в фреоне-113а приводит к появлению плохо разрешенного спектра ЭПР (рис. 8а). В спектре оптического поглощения образцов после облучения в области длин волн

Таблица 2. Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР метилоксирана

КР	a(H ₅)	a(H ₆)	a(H ₇)	a(H ₈)	a(H ₉)	a(H ₁₀)
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

$\lambda > 380$ нм при этом наблюдается появление наведенных полос. После 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. 8б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения уменьшается интенсивность полосы с максимумом при 530 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 435 нм. Как упоминалось выше, полосы поглощения с максимумами в диапазоне 420–480 нм характерны для КР простых эфиров. По этой причине мы можем предположить, что частица, характеризующаяся таким спектром ЭПР и полосой поглощения с максимумом при 435 нм, является одной из циклических форм КР. При использовании расчетного набора констант СТВ (табл. 2) циклической формы КР XIII с удлиненной связью С–С в цикле (рис. 9) как стартовых для оптимизации модельного спектра (в предположении об отсутствии усреднения констант СТВ с протонами метильной группы) наилучшее согласие экспериментального (рис. 8б) и модельного (рис. 8в) спектров ЭПР наблюдается при следующем наборе констант СТВ: метильная группа – $a(1H) \approx 2.91$, $a(1H) \approx 2.14$ и $a(1H) \approx 0.28$ мТ; метиновая группа – $a(1H) \approx 1.26$ мТ; метиленовая группа – $a(1H) \approx 1.00$ и $a(1H) \approx 1.15$ 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. 9), 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. 8з), так и спектров оптического поглощения. 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 поглощения, нами были определены коэффици-

енты экстинкции взаимно превращающихся частиц, составившие $\epsilon_{546} \approx 3.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ и $\epsilon_{436} \approx 1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Частица, образующаяся после фотолиза светом с $\lambda = 436$ 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 для оптимизации модельного спектра ЭПР приводит к оптимальному согласию экспериментального (рис. 8з) и модельного (рис. 8д) спектров ЭПР при следующих величинах констант СТВ на протонах: $a(3H) \approx 1.07$, $a(1H) \approx 2.17$, $a(1H) \approx 1.29$ и $a(1H) \approx 1.76$ мТ. Сравнение данных моделирования и выполненных квантово-химических расчетов показывает, что с большей долей вероятности этот сигнал принадлежит *цис*-изомеру открытой формы КР XII (табл. 2, рис. 9). Использование расчетных величин констант СТВ для *транс*-изомера XI (рис. 9) 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).

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% растворов триметилоксирана (ЗМО) в фреоне-113а при 77 К оптическом поглощении можно выделить две полосы с максимумами при 500 и ≈ 390 нм. Полоса с максимумом ≈ 390 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

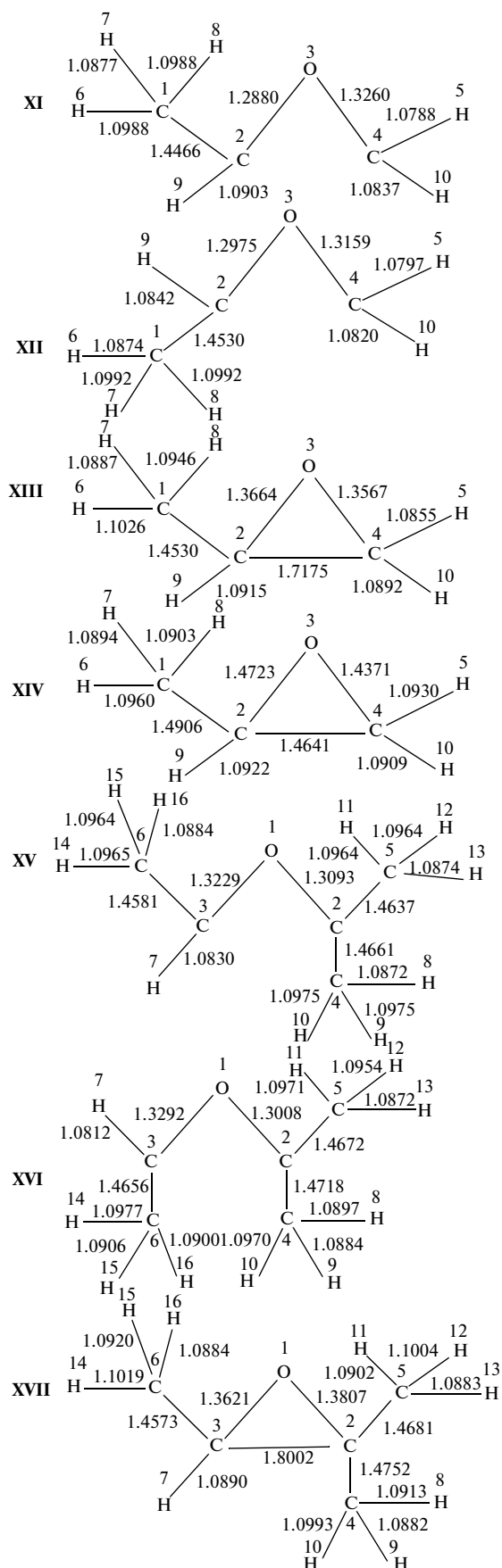


Рис. 9. Структуры КР метилоксирана (XI–XIV) и триметилоксирана (XV–XVII), образование которых возможно в облученных растворах метил- и триметилоксирана в фреонах. Длины связей указаны в нм.

и характеризующихся максимумом поглощения в области 365–390 нм [15, 23]. Полоса с максимумом при 500 нм по аналогии с рассмотренными выше примерами облученных растворов МО и 2,3-ДМО в фреонах была отнесена нами к открытой форме КР ЗМО.

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0.3 мол. % растворов ЗМО в фреоне-113а приводит к появлению в спектре ЭПР четного сигнала, состоящего из не менее чем 12 линий (рис. 10а), который при повышении температуры до 111 К переходит в нечетный сигнал, в котором можно выделить не менее 17 линий с меньшей величиной расщепления (при сохранении полной ширины спектра). При понижении температуры от 111 К до 77 К исходная структура спектра восстанавливается. Наблюдаемая обратимость в изменении спектров ЭПР при изменении температуры позволяет связать ее с динамикой внутренних движений в КР ЗМО. Результаты квантово-химических расчетов (рис. 9, табл. 3) 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, позволяющих описать экспериментальные спектры ЭПР этой частицы при разных температурах: 77 К, “заторможенное” движение метильных групп – $a(1H) = 1.27$ мТ, $a(2H) = 3.45$ мТ, $a(2H) = 2.24$ мТ, $a(2H) = 1.27$ мТ (рис. 10б); 111 К, свободное вращение метильных групп – $a(1H) = 1.46$ мТ, $a(3H) = 2.23$ мТ, $a(3H) = 1.46$ мТ, $a(3H) = 0.79$ мТ. Расчеты констант СТВ в совокупности с данными

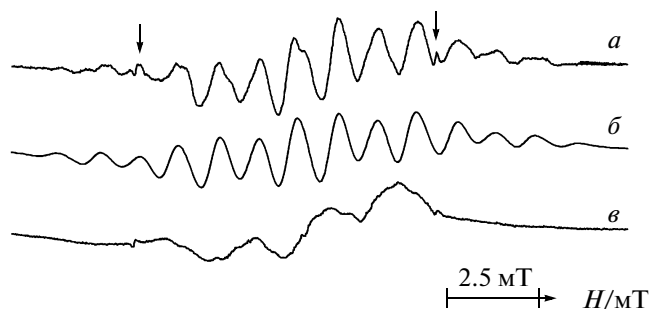


Рис. 10. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах триметилоксирана в фреоне-113а после рентгеновского облучения и действия светом с $\lambda > 500$ нм при 77 К (а), результат моделирования (параметры моделирования приведены в тексте) спектра а (б), после действия света с $\lambda = 436$ нм на образец а (в).

Таблица 3. Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР триметилоксирана

КР	a(H ₇)	a(H ₈)	a(H ₉)	a(H ₁₀)	a(H ₁₁)	a(H ₁₂)	a(H ₁₃)	a(H ₁₄)	a(H ₁₅)	a(H ₁₆)
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

низкотемпературной УФ-спектроскопии позволяют утверждать, что циклическая форма КР ЗМО с удлиненной С—С-связью (XVII, рис. 9) непосредственно после облучения не наблюдается.

Действие света $\lambda = 436$ нм при 77 К на облученные растворы ЗМО в 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. 10б). Наблюдаемая величина константы СТВ и отсутствие оптического поглощения в области $\lambda \geq 360$ нм, позволяет предположить, что этот сигнал относится к С-центрированному радикалу. Результаты квантово-химических расчетов констант СТВ для различных дистонических КР и радикалов, образование которых возможно в случае ЗМО, показывают, что с наибольшей вероятностью ими являются радикалы структуры $(\cdot\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ($a(2\text{H}) \approx 2.3\text{--}2.4$ мТ). Важно отметить, что действие света с длиной волны $\lambda \geq 480$ нм, практически перекрывающего полосу поглощения открытой формы КР триметилоксирана, не вызывает 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, был оценен коэффициент экстинкции открытой формы КР ЗМО, составивший $\epsilon_{436} \approx 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Эффективность этого процесса в расчете на поглощенный КР триметилоксирана свет с длиной волны $\lambda = 436$ нм составила ≈ 0.004 .

Тетраметилоксиран. Рентгеновское облучение замороженных при 77 К 0.5 мол. % растворов тетраметилоксирана (4МО) в 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 мТ. Этот спектр может являться результатом взаимодействия неспарен-

ного электрона как с двумя группами эквивалентных протонов, отличающихся по величинам констант СТВ (данные квантово-химического расчета дают несколько завышенные величины, обеспечивающие появление одиннадцати линейного спектра: $a(6\text{H}) = 1.46$ мТ и $a(6\text{H}) = 1.68$ мТ), так и с двенадцатью эквивалентными протонами. И в том, и в другом случае наблюдаемый спектр ЭПР отнесен нами, 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. В [24] при облучении растворов 4МО в фреоне-11 и фреоне-113 при 77 К наблюдали широкую полосу с максимумом при ≈ 560 нм.

В то же время вид спектра ЭПР, 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 и в этой матрице приближается к наблюдаемой при 77 К в матрице фреона-11, одновременно с появлением в нем мультиплетного сигнала радикалов матрицы $\text{CF}_3\text{C}\cdot\text{Cl}_2$. 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: $\epsilon_{590} \approx 8.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 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, т.е. КР тетраметилоксирана проявляют высокую фотостабильность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В табл. 4 приведены данные о положении максимумов в спектрах оптического поглощения открытой и циклической форм КР исследованных нами метилоксиранов. В целом, полученные экспериментальные и расчетные данные показывают, что фотохимические реакции КР 2,3-ДМО и метилоксирана в фреонах связаны с переходами

Таблица 4. Положение максимумов в спектрах оптического поглощения открытых и циклических форм КР метилоксиранов

КР	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		Величины спиновой заселенности ρ_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
Триметилоксиран	500	—	XIII (C ₂ ; O ₃ ; C ₄) 0.456; –0.141; 0.733
2,2-диметилоксиран	—	435–440	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
			—

* Для аллильного радикала величины спиновых плотностей (C₁; C₂; C₃) составляют 0.58; –0.16; 0.58.

между открытыми и циклическими формами, а не с переходами между *цис*- и *транс*-изомерами открытых форм КР. Этот вывод подтверждается как ЭПР-спектроскопическими данными, 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 ρ_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 данные показывают, что, когда число метильных заместителей становится больше двух, то 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 удлиненной связью С–С. Эта реакция, происходящая с изоэлектронными аллильным радикалам частицами, — аналог хорошо известной для аллильных радикалов фотоиндуцированной реакции циклизации с образованием соответствующих β -замещенных циклопропильных радикалов [25–27]. Независимо от механизма циклизации открытых форм КР в этом процессе требуется пространственное перемещение концевых метильных групп. Если концевая группа оказывает-

ся геминальной, то процесс циклизации в твердой фазе становится маловероятным вследствие стерических затруднений. Это может объяснить 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 (≈ 2.75 эВ или ≈ 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 квантово-химических расчетов в КР дин-пропилового эфира позволяют оценить разницу в энергиях активации для такого рода процессов (≈ 50 кДж/моль [28]). Последующее эффективное самопроизвольное депротонирование образующегося термализованного дистонического КР (полный заряд на атоме водорода при этом может возрасти до 0.3) приводит к образованию нейтрального С-центрированного радикала.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление вычислительных ресурсов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snow L.D., Williams F.* // Chem. Phys. Letters. 1988. V. 143. № 6. P. 521.
2. *Qin X.Zh., Snow L.D., Williams F.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 17. P. 3602.
3. *Rideout J., Symons M.C.R., Wren B.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. P. 167.
4. *Ushida K., Shida T., Shimokoshi K.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 14. P. 5388.
5. *Miller W.T., Fager E.W., Griswald P.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 2. P. 705.
6. *Duling D.R.* // J. Magn. Resonance. Series B. 1994. V. 104. № 2. P. 105.
7. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Беккера Г.О. М.: Химия, 1976.
8. *Adamo C., Barone V.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. № 1–3. P. 113.
9. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
10. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–3. P. 151.
11. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.
12. *Laikov D.N.* // Int. J. Quantum Chem. 2011. V. 111. № 12. P. 2851.
13. *Eriksson L.A., Malkin V.G., Malkina O.L., Salahub D.R.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 12. P. 9756.
14. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3. С. 804.
15. *Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Фельдман В.И.* // Химия высоких энергий. 2002. Т. 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. Т. 43. № 4. С. 355.
18. *Sjoqvist L., Shiotani M., Lund A.* // Chemical Phys. 1990. V. 141. № 2–3. P. 417.
19. *Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Baranova I.A., Belevskii V.N., Mel'nikova O.L.* // Mendeleev Commun. 1998. V. 8. № 1. P. 2.
20. *Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Белевский В.Н., Белопушкин С.И.* // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 1. С. 39.
21. *Toriyama K., Iwasaki M.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 10. P. 2516.
22. *Samskog P.-O., Kispert L.D., Lund A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 9. P. 5790.
23. *Van den Bosch A., Luyckx G., Kinnaes A., Stienlet D., Ceulemans J.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 128. P. 13.
24. *Bally T., Nitsche S., Haselbach E.* // Helv. Chim. Acta. 1984. V. 67. № 1. P. 86.
25. *Holtzhauer K., Cometta-Morini C., Oth J.E.M.* // J. Phys. Org. Chem. 1990. V. 3. № 4. P. 219.
26. *Radzig V.A., Ustynyuk L.Yu., Osokina N.Yu., Pergushov V.I., Mel'nikov M.Ya.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 27. P. 5220.
27. *Getty J.D., Burmeister M.J., Westre S.G., Kelly P.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 3. P. 801.
28. *Тюрин Д.А.* Структура и реакции некоторых алифатических катион-радикалов в основном и возбужденном состоянии. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2006.