

УДК 541.14

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ АЗЕТИДИНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ

© 2014 г. И. Д. Сорокин*, В. И. Пергушов*, Л. И. Савостина**, М. Я. Мельников*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, Воробьевы горы

E-mail: melnikov46@mail.ru

**Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

420029, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Поступила в редакцию 28.10.2013 г.

Установлено, что превращения катион-радикалов (КР) азетидина, наблюдаемые в фреоновых матрицах при действии света с $\lambda = 436$ нм ($T = 77$ К), связаны с разрывом связи C–N и переходом циклической формы КР в смесь открытых дистонических C-центрированных КР строения $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$.

DOI: 10.7868/S0023119714030144

КР малых циклов, отличающиеся высокой лабильностью и разнообразием возможных каналов реакций, часто рассматриваются в качестве модельных объектов для изучения различных эффектов, влияющих на направление термических и фотохимических реакций. Так, было показано, что в случае КР триметиленоксида (ТМО) и триметиленсульфида (ТМС) на направление фотопревращений КР этих четырехчленных гетероциклов влияло распределение не только спиновой, но и зарядовой плотности [1–3].

Несмотря на то, что по данным [4] при низкотемпературном рентгеновском облучении КР азетидина, как и КР ТМО и ТМС, стабилизируются в циклической форме, они являются плоскими, тогда как величины соответствующих двугранных углов в КР ТМС составляют $\approx 156^\circ$ [5] (для ТМО также доказано неплоское строение их КР [6]). КР азетидина были зарегистрированы в различных матрицах (фреоны, гексафторид серы [4, 7]), однако их фотохимические превращения ранее не исследовались. Цель настоящей работы – выяснение механизма фотохимических превращений КР азетидина, а также сопоставление полученных данных с результатами исследования фотохимических превращений их серо- и кислородсодержащих аналогов.

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 [8] из фреона-113 99% фирмы “Aldrich”); в

отдельных случаях фреоны подвергали дополнительной очистке по стандартным процедурам. Азетидин (98%, фирма “Aldrich”) использовался без дополнительной очистки.

Вакуумированные до давления ≈ 0.1 Па растворы азетидина 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 Е-3 фирмы “Varian” в условиях, исключающих насыщение и модуляционное уширение. Моделирование спектров ЭПР проводилось с использованием стандартной программы “Simfonia” [9], а также программного пакета “ESRCom”*. Спектры оптического поглощения при 77 К регистрировали на спектрофотометре “Specord М-40” с использованием плоских кварцевых ампул с длиной оптического пути ≈ 0.1 см.

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%.

* Любезно предоставлен профессором А.Х. Воробьевым.

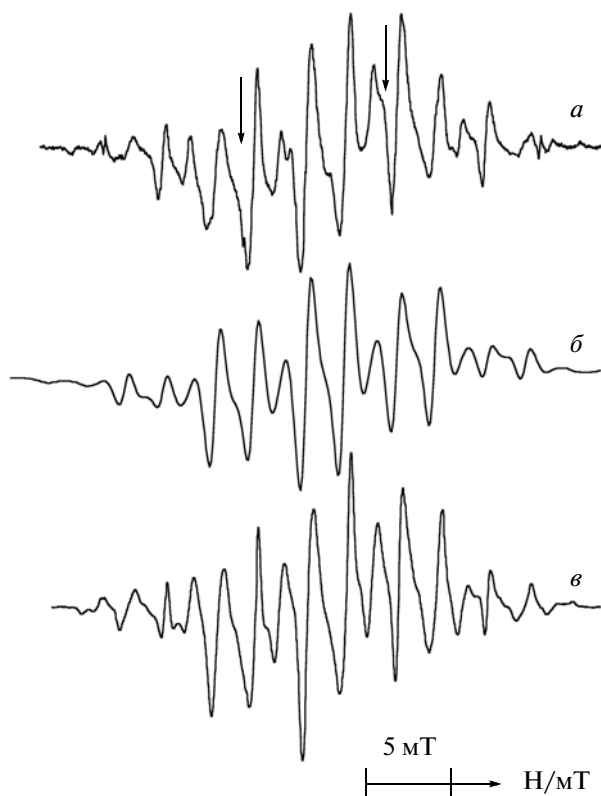


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах азетидина в фреоне-113а при 77 К (*a*) и после разогрева образца *a* до 125 К (*в*). Моделирование спектра *a* (*б*), параметры моделирования приведены в тексте. Стрелками здесь и в других спектрах ЭПР обозначены третья и четвертая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов Mn^{2+} в порошкообразном MgO .

Квантово-химические расчеты проводились с использованием метода функционала плотности (DFT) в приближении PBE0 [10, 11] (базис $cc-pCVTZ$) [12]. Точность самосогласования электронной задачи проводилась до нормы градиента 10^{-7} – 5×10^{-6} атомных единиц (а.е.), точность интегрирования обменно-корреляционного функционала плотности составляла 10^{-9} а.е. на атом, геометрии рассчитанных структур оптимизировались до нормы градиента 10^{-4} а.е. Константы изотропного сверхтонкого взаимодействия рассчитывались по формуле Ферми [13]. Для проведения всех расчетов использовался комплекс для квантово-химических расчетов ORCA [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К растворов азетидина в фреоне-113а (0.3–0.5 мол. %) приводит к появлению спектра ЭПР (рис. 1*a*), который принадлежит КР азетидина и может быть успешно смоделирован при исполь-

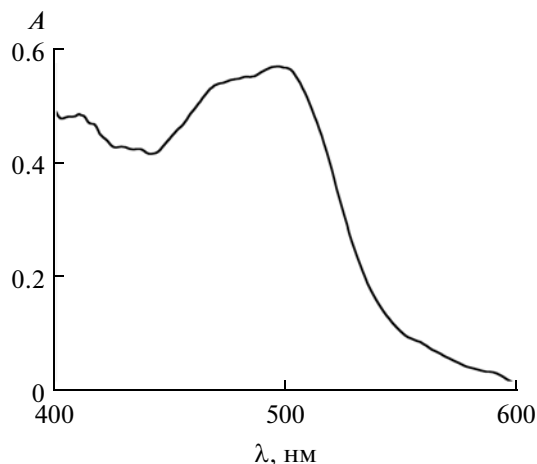


Рис. 2. Разностный спектр оптического поглощения, наблюдаемый при действии света с $\lambda = 436$ нм на облученные растворы азетидина в фреоне-113а при 77 К.

зовании следующих параметров, практически идентичных известным [7] для КР азетидина в матрице фреона-11 (рис. 1*б*): $a(2H) = 5.40$ мТ, $a(2H) = 5.36$ мТ, $a_{N-H} \approx 2.27$ мТ, $a_{\parallel}(^{14}N) \approx 4.6$ мТ, $a_{\perp}(^{14}N) \approx 1.2$ мТ. При разогреве до 125 К в спектре не наблюдается заметных изменений (рис. 1*в*).

В спектре оптического поглощения растворов азетидина в фреоне-113а в результате рентгеновского облучения при 77 К наблюдается появление двух полос поглощения с максимумами при $\lambda \approx 485$ – 495 нм и $\lambda < 400$ нм (рис. 2, коротковолновая полоса принадлежит ионным продуктам радиолиза фреона [16]). Действие света с длиной волны $\lambda \geq 450$ нм не вызывает изменений ни в спектрах оптического поглощения, ни в спектрах ЭПР облученных образцов. Однако при использовании света с $\lambda = 436$ нм в электронных спектрах поглощения происходит полное и необратимое исчезновение полосы поглощения с максимумом в области $\lambda \approx 485$ – 495 нм, сопровождающееся гибелью КР азетидина, регистрируемой методом ЭПР-спектроскопии. Наблюдаемый экспериментальный спектр (полоса с максимумом в области $\lambda \approx 485$ – 495 нм) на основании литературных данных о спектрах поглощения КР триэтилендиамина в матрице смеси фреонов (полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 470$ нм [17]) и КР N-метокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина в растворе *n*-бутилхлорида (полоса с максимумом в области $\lambda \approx 500$ нм [18]) может быть отнесен к циклическому КР азетидина. Исходя из значения оптической плотности в максимуме поглощения спектра, был оценен молярный коэффициент поглощения: $\varepsilon_{490} \approx 1 \times 10^4$ М $^{-1}$ см $^{-1}$.

Одновременно с гибелью КР азетидина в спектрах ЭПР появляется сигнал, представляющий собой наложение двух индивидуальных сигналов

с разной шириной линий: квартетного (сигнал 1) и более узкого квинтетного (сигнал 2) (рис. 3а). Повышение температуры до 111 К приводит к дополнительному разрешению линий в квартетном спектре ЭПР (рис. 3в) при неизменности структуры квинтетного; этот процесс продолжается при дальнейшем повышении температуры до 125 К (рис. 3д). Подобное независимое поведение сигналов косвенно подтверждает то, что они относятся к различным парамагнитным частицам. В свою очередь, тот факт, что фотопревращение происходит только в коротковолновой части полосы поглощения, представляется необычным и требует дополнительного обсуждения. Отметим, что эта ситуация отличается от рассмотренной ранее для КР ТМО и ТМС, где фотохимические реакции протекают во всей полосе поглощения.

В квантово-химических расчетах было найдено шесть стабильных форм КР, образующихся в результате разрыва связей С–С и С–N в азетидиновом цикле (рис. 4, I–VI). Две формы (I и II) образуются в результате разрыва связи С–С и в них сохраняется положение атомов водорода в цикле, в то время как образованию форм III–VI предшествует перенос β-атома водорода на атом азота. В таблице приведены расчетные значения изотропных констант СТВ для указанных выше форм КР, а также для циклического КР азетидина. Отметим, что в циклическом КР атомы водорода магнитно эквивалентны (за исключением расположенного при атоме азота), а в формах III–VI константы СТВ с ядром азота составляют менее 0.15 мТ и могут не проявляться в спектрах ЭПР. В открытых формах КР найденные константы СТВ существенно ниже, чем для циклического КР, а в случае форм IV–VI они достаточно хорошо соответствуют экспериментальным константам СТВ, известным из литературы для дистонического КР пропиленмина: $a(2H) = 2.26$ мТ, $a(2H) = 1.7$ мТ [19].

Сопоставление результатов квантово-химических расчетов с экспериментальными данными показало, что наблюдаемый после действия света с $\lambda = 436$ нм сигнал в спектрах ЭПР может принадлежать двум изомерным формам дистониче-

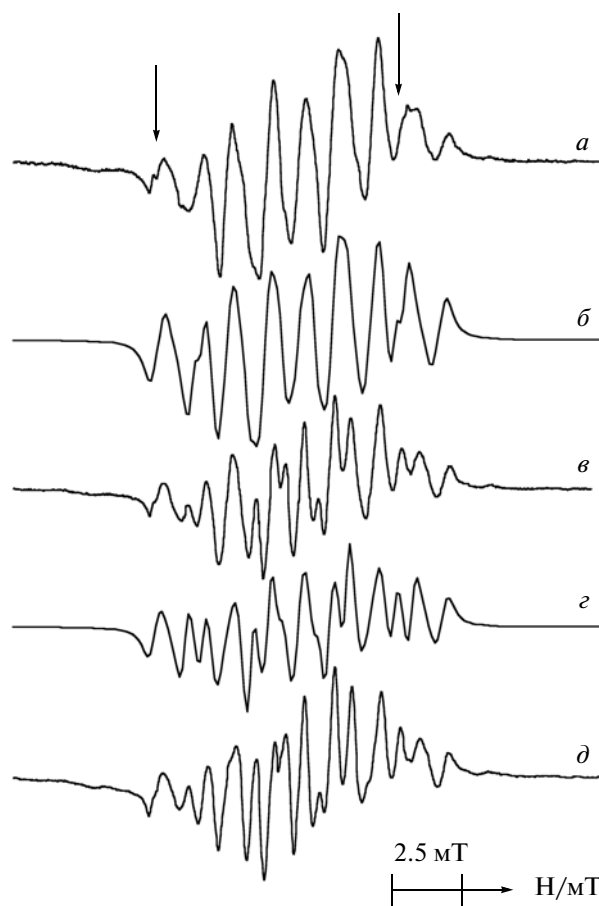


Рис. 3. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах азетидина в фреоне-113а после их фотолиза светом с $\lambda = 436$ нм при 77 К (а), после разогрева образца а до 111 К (в), после разогрева образца в до 125 К (д). Моделирование спектра а (б) и спектра в (г), параметры моделирования приведены в тексте.

ского КР строения $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$, образующимся при разрыве связи С–N и отличающимся друг от друга углом поворота метиленовой группы, на которой локализован неспаренный электрон, по отношению к иминовому фрагменту (III и IV, рис. 4, таблица). Дистонический характер этих КР объясняет отсутствие в спектрах оптиче-

Расчетные значения изотропных констант СТВ (мТ) КР азетидина и продуктов их превращений

Частица	$a(H_5)$	$a(H_6)$	$a(H_7)$	$a(H_8)$	$a(H_9)$	$a(H_{10})$	$a(H_{11})$	$a(N_{\text{iso}})$
Циклический КР	5.58	5.68	—	—	5.68	5.57	2.10	1.36
I	0.83	1.01	0.03	0.10	2.35	2.34	0.05	1.42
II	0.17	3.38	0.05	0.10	2.21	2.38	0.03	1.00
III	2.15	2.35	0.13	3.06	0.08	0.06	0.03	0.10
IV	2.36	2.34	2.10	2.12	0.21	0.02	0.03	0.02
V	2.10	2.11	1.86	1.13	0.22	0.26	0.18	0.14
VI	2.09	2.11	1.78	1.19	0.22	0.18	0.26	0.14

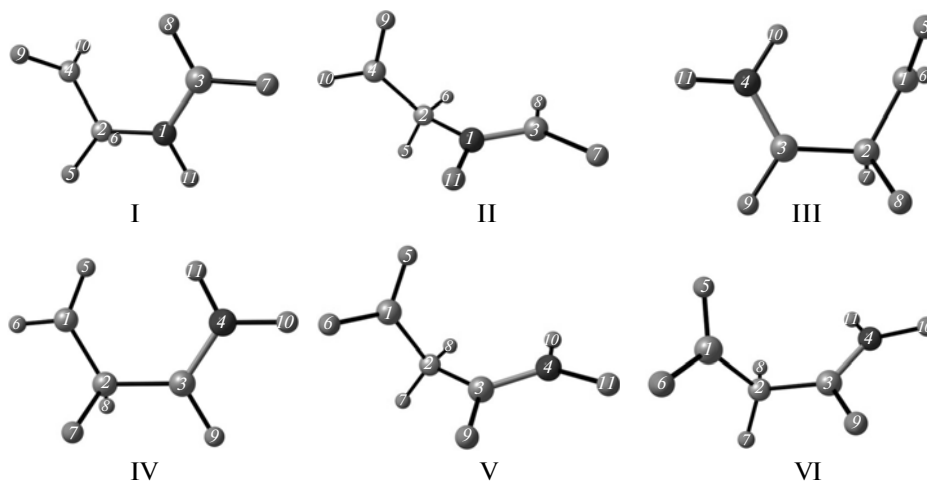


Рис. 4. Структуры открытых форм КР азетидина (I–VI), образование которых возможно в результате действия света на циклический КР азетидина в фреоновых матрицах.

ского поглощения, наблюдаемых после фотолиза, полос в видимой области спектра. Скорее всего, разрыву связи предшествует перенос “кислого” β -атома водорода (т.е. атома с пониженной зарядовой плотностью) на атом азота, что согласуется с предлагавшимся в [2, 3] механизмом раскрытия цикла в КР ТМО. Моделирование спектров ЭПР, наблюдаемых при действии света на КР азетидина, с использованием близких к расчетным величинам констант СТВ позволяет описать спектры с хорошей точностью как при 77 К (сигнал 1: $a(1H) = 2.1$ мТ, $a(1H) = 2.3$ мТ, $a(1H) = 0.4$ мТ, $a(1H) = 2.5$ мТ; сигнал 2: $a(2H) = 2.25$ мТ, $a(1H) = 2.7$ мТ, $a(1H) = 0.3$ мТ, $a(1H) = 2.4$ мТ; рис. 3б), так и при 111 К (сигнал 1: $a(2H) = 2.25$ мТ, $a(1H) = 0.6$ мТ, $a(1H) = 2.6$ мТ; сигнал 2: $a(2H) = 2.3$ мТ, $a(1H) = 2.7$ мТ, $a(1H) = 0.2$ мТ, $a(1H) = 2.5$ мТ; рис. 3г). Отметим, что соотношение интегральных интенсивностей сигналов в модельных спектрах близко к 1 : 1.

Эксперименты в низкотемпературных матрицах фреона-11 и гексафторида серы качественно подтверждают результаты, полученные в матрице фреона-113а. Так, в фреоне-11 в результате рентгеновского облучения раствора азетидина при 77 К регистрируется сигнал, который отнесен к КР азетидина [7], а действие света с $\lambda = 436$ нм с последующим разогревом до 111 К приводит к возникновению сложного сигнала, который можно качественно описать при помощи величин констант СТВ, полученных в расчетах для форм III и IV. Исходя из этих данных, можно говорить о том, что механизмы превращений в матрицах фреона-11 и фреона-113а аналогичны. В свою очередь, в матрице фреона-113 в результате рентгеновского облучения при 77 К не удается стабилизировать КР азетидина (в согласии с [4]), а регистрируемый спектр ЭПР принадлежит 1-азетидинильному ра-

дикалу и отличается от сигнала, наблюдаемого в матрицах фреона-113а и фреона-11 после фотолиза светом с длиной волны $\lambda = 436$ нм.

КР азетидина характеризуется более длинноволновой полосой поглощения по сравнению с таковыми для КР ТМО и ТМС ($\lambda_{\text{макс}} \approx 485\text{--}495$ нм для КР азетидина; 450 нм для КР ТМО и 460 нм для КР ТМС) и не подвергается фотолизу светом с длиной волны, практически полностью перекрывающей полосу поглощения КР. Механизм образования продукта для него соответствует одному из путей образования продукта в фотохимической реакции КР ТМО, характерному для процессов в матрицах фреона-11 и фреона-113а [2, 3]. Оценка квантового выхода на длине волны фотолиза позволяет получить величину $\Phi_{436} \approx 0.001$. Нам не удалось найти каких-либо свидетельств превращения КР азетидина в результате фотодиссоциации связи N–H.

Таким образом, несмотря на определенную схожесть в структуре, характере распределения спиновой плотности и заряда, а также в природе конечных продуктов превращения, образующихся при действии света на КР ТМО, ТМС и азетидина (во всех трех случаях продуктами являются дистонические КР различной структуры: $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+$, $\cdot\text{CH}_2\text{SH}^+\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ соответственно), фотохимический процесс для последнего КР характеризуется принципиальными отличиями. При этом если различия в природе образующихся дистонических КР ТМО и ТМС могут быть объяснены разной эффективностью внутримолекулярного переноса протона, то обнаруженное поведение КР азетидина пока не находит однозначного объяснения.

Подобное поведение КР азетидина могло быть вызвано двумя причинами. Первая связана с воз-

возможностью смешанного поглощения КР субстрата и ионных/ион-радикальных матричных интермедиатов при использовании света в данной спектральной области. Подобные интермедиаты образуются в исследуемых системах как при действии ионизирующего излучения (эти частицы устраняются в ходе предварительной подготовки образцов), так и при действии света на КР субстрата (за счет протекания реакции передачи заряда на матрицу). Это могло бы создавать канал образования “нерелаксированных” КР азетидина. Однако здесь следует обратить внимание на то, что при стабилизации КР в матрице SF_6 наблюдался аналогичный эффект, хотя в этом случае спектр поглощения интермедиатов матрицы не перекрывается с используемым при фотолизе спектральным диапазоном, а передача заряда на матрицу невозможна из-за существенной разницы в потенциалах ионизации добавки (азетидина) и матрицы (SF_6). Таким образом, подобное объяснение наблюдаемого эффекта мы считаем маловероятным.

Вторая причина подобного эффекта может быть связана с более сложной структурой термов возбужденных состояний КР азетидина — например, возможным пересечением терма возбужденного состояния с диссоциативным термом. Детальное рассмотрение этого вопроса связано с объемными расчетными исследованиями.

Авторы выражают благодарность Г.М. Жидову за помощь в подготовке расчетной части работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 13-03-00099-а, 12-03-33104-а, 12-03-31130-мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mel'nikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Pergushov V.I., Tyurin D.A. // *Mendeleev Commun.* 2008. V. 18. P. 67.
2. Melnikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A. // *Mendeleev Commun.* 2008. V. 18. P. 305.
3. Мельников М.Я., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А. // *Химия высоких энергий.* 2009. Т. 43. С. 303.
4. Sjoqvist L., Lund A., Eriksson L.A., Lunell S., Shiota-ni M. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. V. 87. № 2. P. 1083.
5. Lee H.L., Li W.K., Chiu S.W. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2003. V. 620. № 2–3. P. 107.
6. Momose T. // *Theor. Chim. Acta.* 1992. V. 81. № 4–5. P. 291.
7. Qin X.Z., Williams F. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 11. P. 2292.
8. Miller W.T., Fager E.W., Griswald P.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 2. P. 705.
9. Duling D.R. // *J. Magn. Resonance. Series B.* 1994. V. 104. № 2. P. 105.
10. Adamo C., Barone V. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 298. № 1–3. P. 113.
11. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
12. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007.
13. Eriksson L.A., Malkin V.G., Malkina O.L., Salahub D.R. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 12. P. 9756.
14. Neese F. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* 2012. V. 2. № 1. P. 73.
15. Petrenko T., Krylova O., Neese F., Sokolowski M. // *New J. Phys.* 2009. V. 11. 015001.
16. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Фельдман В.И. // *Химия высоких энергий.* 2002. Т. 36. № 5. С. 346.
17. Shida T., Nosaka Y., Kato T. // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. № 6. P. 696.
18. Brede O., Beckert D., Windolph C., Göttinger H.A. // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 1457.
19. Qin X.Z., Williams F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 595.