

На правах рукописи



**Саенко Елизавета Владимировна**

**РЕАКЦИИ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ  
ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ КАРБОНИЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ**

02.00.09 – химия высоких энергий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

**Фельдман Владимир Исаевич**

доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет

Официальные оппоненты:

**Макаров Игорь Евгеньевич**

доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук

**Боровков Всеволод Игоревич**

доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Институт химической кинетики и горения имени В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБУН Институт проблем химической физики  
Российской академии наук

Защита состоится «19» июня 2015 года в 16:00 на заседании Диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» мая 2015 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.001.90

кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Проблемы транспорта, локализации и химических реакций избыточных электронов в молекулярных конденсированных средах имеют ключевое значение для ряда областей современной физики и физической химии, а также различных приложений, связанных с органической электроникой, радиационным модифицированием материалов и радиобиологией. Избыточные электроны, наряду с катион-радикалами (КР), возникают при действии ионизирующих излучений на любые молекулярные системы и, по существу, их можно рассматривать в качестве основных первичных интермедиатов, которые определяют направление и селективность радиационно-химических процессов. В последние 30 лет достигнут значительный прогресс в понимании структуры и реакционной способности КР в конденсированных средах. Между тем, судьба избыточных электронов и роль среды в их реакциях до сих пор не вполне ясны.

Термализованные избыточные электроны, избежавшие рекомбинации, могут локализоваться в структурных ловушках, либо захватываться молекулами среды с образованием анион-радикалов (АР). Принципиальная трудность при анализе реакций избыточных электронов с органическими молекулами в конденсированной фазе состоит в том, что многие соединения, известные как «эффективные акцепторы» электрона, не обладают газофазным сродством к электрону. Очевидно, что в этом случае сама возможность стабилизации анион-радикалов в конденсированной фазе определяется межмолекулярными взаимодействиями и должна критически зависеть от характеристик окружения. Однако, этот аспект практически не исследован ни с экспериментальной, ни с теоретической точки зрения. Данная работа представляет одну из первых попыток восполнить этот пробел на примере систематического исследования реакций избыточных электронов с молекулами ряда бифункциональных карбонильных соединений в низкотемпературных матрицах различной полярности.

**Цель работы** состоит в экспериментальном и теоретическом изучении влияния строения молекулы и свойств окружения на эффективность захвата радиационно-индуцированных избыточных электронов карбонильными соединениями, структуру и свойства образующихся анион-радикалов. В связи с этим в данной работе были поставлены следующие основные **задачи**:

1. Систематически исследовать реакции избыточных электронов с молекулами ряда карбонильных соединений в матрицах различной полярности с целью выявления факторов, влияющих на стабилизацию соответствующих АР в конденсированных средах.

2. Получить спектроскопические характеристики АР ряда бифункциональных карбонильных соединений с одинаковыми и различными

функциональными группами (на примере дикетонов и амидоэфиров) и выявить влияние взаимного расположения функциональных групп на структуру и устойчивость АР.

3. Исследовать возможность адекватного теоретического описания устойчивости и структуры анион-радикалов, образующихся из молекул, не имеющих собственного (газофазного) сродства к электрону, в рамках микросольватационной модели.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые получены спектроскопические характеристики анион-радикалов ряда бифункциональных карбонильных соединений (дикетонов и амидоэфиров).

2. Показана возможность теоретического описания структуры анион-радикалов в рамках микросольватационной модели.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Получение сравнительных данных об АР бифункциональных соединений имеет ключевое значение для развития и обоснования принципов управления радиационно-химическими процессами, а также представляет самостоятельный интерес для ряда других областей, в частности, радиобиологии и молекулярной электроники.

**Методология и методы исследования.** Методология состояла в систематическом варьировании структуры молекул карбонильных соединений двух рядов (дикетоны и амидоэфиры) и полярности матрицы для выявления различных эффектов. Избыточные электроны в среде генерировали с помощью рентгеновского излучения. Для стабилизации активных частиц (АР и радикальных продуктов их реакций) применялись низкотемпературная стабилизация и матричная изоляция. В качестве методов исследования использованы спектроскопия ЭПР, ИК-спектроскопия и электронная спектроскопия поглощения. Квантово-химические расчеты структуры и магнитно-резонансных параметров АР проводили с помощью современных квантово-химических методов с использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В. Ломоносова.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Эффективность реакций радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами карбонильных соединений и устойчивость образующихся АР критически зависит от свойств среды.

2. При взаимодействии избыточных электронов с молекулами бифункциональных карбонильных соединений возможно образование как локализованных, так и делокализованных АР.

3. Устойчивость и структура АР карбонильных соединений, образующихся из молекул, не имеющих собственного сродства к электрону, могут быть удовлетворительно описаны в рамках микросольватационной модели.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов. Все экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты частично проведены автором с использованием подходов и программного обеспечения, разработанного к.ф.-м.н. Лайковым Д.Н.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью данных различных современных экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются.

По материалам работы опубликовано 2 статьи в научных журналах из перечня ВАК и 6 тезисов докладов.

Результаты работы были представлены автором в виде докладов на следующих международных конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2011, 2013), 27th Miller Conference on Radiation Chemistry (Tallberg, Sweden, 2011), Gordon Research Seminar: Radiation Driven Processes in Physics, Chemistry, Biology, and Industry (Andover, USA, 2012).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, обзора литературы, методики эксперимента и квантово-химических расчетов, трех глав с изложением и обсуждением основных результатов работы, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, и 6 приложений. Диссертация изложена на 183 страницах основного текста, содержит 67 рисунков, 9 таблиц и 26 страниц приложений. Список литературы содержит 205 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, выбор подходов и объектов исследования.

**Обзор литературы**, изложенный в **главе 1**, содержит четыре раздела. В **разделе 1.1** рассмотрены данные о взаимодействии низкоэнергетических избыточных электронов с молекулами в конденсированных средах, в **разделе 1.2** проанализированы современные представления о структуре и свойствах локализованных и сольватированных электронов, причем основной упор сделан на результаты недавних экспериментальных и теоретических исследований в этой области. В **разделе 1.3** кратко рассмотрен «пограничный» случай, связанный

с особенностями поведения термализованных (но не обязательно сольватированных) электронов в неполярных жидкостях. В **разделе 1.4** представлены имеющиеся данные о реакциях электронов с алифатическими карбонильными соединениями, строении и свойствах соответствующих анион-радикалов.

В **главе 2** приведена методика эксперимента и квантово-химических расчетов.

Исходные вещества получали и очищали следующим образом.

Ацетон (ХЧ, «Реахим»), ацетон-d6 (В/О «Изотоп»), диацетил (бутандион-2,3,  $\geq 99,0\%$ , «Fluka»), диацетонил (гександион-2,5,  $98+\%$ , «Aldrich»), метилциклогексан (МЦГ,  $99\%$ , «Acros Organics»), 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ,  $99+\%$ ,  $<0,005\%$  H<sub>2</sub>O, «Acros Organics»), диметиловый эфир (ДМЭ,  $99+\%$ , «Aldrich»), этанол-d6 (В/О «Изотоп»), метанол-d4 (В/О «Изотоп»), D<sub>2</sub>O (В/О «Изотоп»), фреон-113 (CFCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl,  $99,99\%$ , «Галоген», Пермь) и фреон-11 (CFCl<sub>3</sub>,  $99,9\%$ , «Химпром», Волгоград) использовали без дополнительной очистки.

Ацетилацетон (пентандион-2,4, ЧДА, «Реахим»), 3-метилпентан (3-МП,  $99+\%$ , «Acros Organics»), диэтиловый эфир (ДЭЭ, ЧДА, «Химмед»), этанол (ХЧ, «Реахим») и метилаль (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, синтезированный ранее Барановой И.А.) очищали по известной методике. Ацетилацетон-d2 (CH<sub>3</sub>C(O)CD<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>) получали путем изотопного обмена. Дейтерированный диэтиловый эфир (ДЭЭ-d10) получали из C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD.

N,N-диметилами́ды метилового эфира щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот (АЭ-*n*, *n* — число мостиковых метиленовых фрагментов) были синтезированы ранее Нуждиным К.Б. по реакции хлоридов соответствующих кислот с диметиламином.

Для приготовления образцов применялась дегазация растворов исследуемых веществ (как правило, три цикла: замораживание, откачка, размораживание). Концентрация растворов варьировалась в диапазоне 0,2-7,5%. Ампулы были изготовлены из стекла СК-4Б (область пропускания  $\lambda > 370$  нм), не дающего сигнала ЭПР и наведенного оптического поглощения при облучении. Образцы облучали при 77 К на рентгеновской установке с трубкой 5БХВ-6W (33 кВ, 80 мА). Суммарная поглощенная доза составляла 1-3 кГр.

В качестве основного метода исследования в работе была использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре "СПИН" X-диапазона с ВЧ модуляцией 100 кГц. Уровень СВЧ мощности выбирался таким, чтобы избежать насыщения сигнала парамагнитных частиц (0,003÷3 мВт). Для моделирования изотропных спектров ЭПР использовалась программа PEST WinSim.

Спектры оптического поглощения при 77 К записывались на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 9 (диапазон длин волн 190-900 нм), оборудованном сосудом Дьюара из оптического кварца со специальным держателем для ампул.

В качестве источника света использовалась установка для фотолиза на основе ртутной лампы высокого давления мощностью 250 Вт (ДРШ-250). Установка была оборудована регулируемой фокусирующей системой и водными фильтрами для фильтрации теплового излучения дуговых ламп, а также наборами отсекающих светофильтров.

Эксперименты при температурах гелиевого диапазона (от 6 К) проводились с использованием комплекса оригинальных гелиевых криостатов на основе криорефрижераторов замкнутого цикла Sumitomo Heavy Ind. RDK-101E, разработанных в Лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством д.х.н. Сухова Ф.Ф.

Осаждение паров исследуемого вещества (смеси) на холодную поверхность KBr в ИК-криостате или сапфирового стержня в ЭПР-криостате осуществлялось с использованием вакуумной установки осаждения. После осаждения образец облучался рентгеновским излучением трубки 5-БХВ-6(W) через окошко криостата из алюминиевой фольги. С помощью предустановленных в криостате нагревателей производились контролируемые отжиги образца.

ИК-спектры регистрировали при температурах 7–50 К с использованием Фурье ИК-спектрометра Perkin Elmer 1720X. Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра X-диапазона (см. выше).

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программы PRIRODA, предоставленной автором к.ф.-м.н. Лайковым Д.Н., на суперкомпьютере «Чебышёв» (НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова). Квантово-химические расчеты равновесных геометрий конформеров AP с явным учетом молекул матрицы (диметилового эфира) проводились с помощью многочастичной теории возмущений второго порядка MP2 (в отдельных случаях использовался метод CCSD) в базисах гауссова типа [181]. Применялись базисные наборы Ln и Lna (n=1-3). Для вычисления констант изотропного протонного СТВ на полученных равновесных геометриях были рассчитаны значения спиновых плотностей в точках ядер как с помощью метода MP2, так и с помощью метода функционала плотности (DFT), в котором обобщенное градиентное приближение PBE сочеталось с дальнедействующей частью обменной энергии Хартри-Фока. Вертикальные потенциалы ионизации (ВПИ) для AP (в составе кластера) рассчитывались как разность энергий AP в его

равновесной геометрии и незаряженной системы в той же геометрии.<sup>1</sup>

**Глава 3** посвящена исследованию реакций избыточных электронов с ацетоном в различных низкотемпературных матрицах. В **разделе 3.1** рассмотрен радиолиз системы ацетон/аргон. ЭПР спектры облученного осажденного образца ацетона в аргоновой матрице при 7 К (Рисунок 1) представляют собой суперпозицию узкого квартетного сигнала метильных радикалов ( $a_{3H} = 2,3$  мТл), и широкого триплета радикала  $\dot{C}H_2C(O)CH_3$  ( $a_{2H} \approx 2,0$  мТл). При этом в спектре ЭПР отсутствует сигнал, который можно было бы отнести к АР ацетона. Квантово-химические расчеты в рамках микросольватационной модели (MP2/L2+1(O)/L2) согласуются с этим выводом: даже для достаточно большого кластера, содержащего 19 атомов аргона, расчетная величина вертикального потенциала ионизации анион-радикала ацетона остается существенно отрицательной (-0,58 эВ), и дальнейшее добавление атомов аргона не оказывает значительного стабилизирующего эффекта.

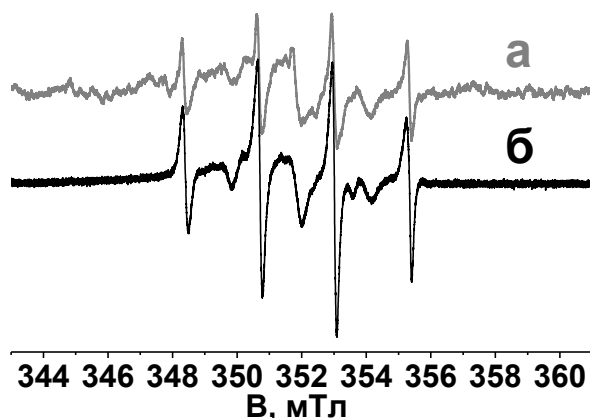


Рисунок 1 – ЭПР спектры облученного осажденного образца ацетона в аргоне при 7 К, 0,005 мВт: а) ацетон/Ar 1/1000; б) ацетон/Ar 1/50.

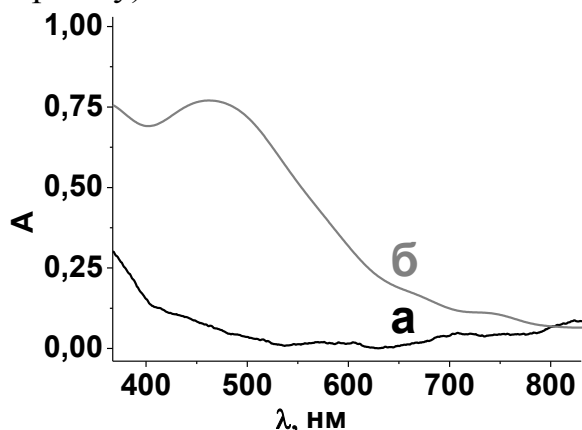
В **разделе 3.2** рассмотрены реакции избыточных электронов с ацетоном в неполярных и малополярных органических стеклах. Как показали ЭПР-спектроскопические исследования, в углеводородных матрицах в присутствии ацетона наблюдается подавление образования стабилизированного электрона, но при этом не удается обнаружить образования стабилизированного АР ацетона.

После облучения стеклообразных растворов ацетона в диэтиловом эфире в оптических спектрах появляется полоса поглощения с  $\lambda_{max} \approx 470$  нм (Рисунок 2), интенсивность которой становится заметной для образцов с концентрацией  $\geq 1\%$  ацетона, быстро достигая насыщения при концентрации около 5%. Такое поведение можно объяснить тем, что частица, ответственная за наблюдаемое поглощение, образуется при захвате электрона димерами или кластерами ацетона. Действительно, квантово-химические расчеты (MP2/L2+1(O)/L2)

<sup>1</sup> Автор выражает признательность к.ф.-м.н. Лайкову Д.Н. за разработку алгоритма расчетов с использованием микросольватационной модели и проведение части квантово-химических расчетов.



предсказывают, что ВПИ для мономерного АР ацетона отрицателен (-0,27 эВ), но уже для димера становится существенно положительным (0,43 эВ) и возрастает далее для кластерных АР ацетона. Таким образом, полоса поглощения в оптическом спектре с  $\lambda_{\max} \approx 470$  нм может быть отнесена к димерному (или кластерному) АР ацетона.



**Рисунок 2 – Оптические спектры облученных образцов при 77 К: а) чистый диэтиловый эфир; б) 5% об. ацетона в диэтиловом эфире.**

В спектре ЭПР облученных растворов 0,5-5,0% об. ацетона-d6 в диэтиловом эфире подавляется узкий синглет стабилизированного электрона. При этом появляется сдвинутый в область более высоких значений g-фактора относительно сигнала стабилизированного электрона широкий синглетный сигнал ( $\Delta B = 1,1$  мТл), который исчезает при фотолизе светом с  $\lambda > 370$  нм и, очевидно, принадлежит продукту захвата электрона дейтерированным ацетоном. Тем не менее, его нельзя отнести к мономерному АР ацетона-d6, так как в этом случае, даже с учетом  $a(H)/a(D) = 6,5$ , можно ожидать разрешенной СТС и существенно большей общей протяженности сигнала. Логично отнести этот сигнал к димерному АР ацетона с симметричной делокализацией спиновой плотности и сравнительно небольшими константами СТВ. Рассчитанные константы СТВ для димерного АР ацетона ( $MP2/L2+1(O)/L2$ ) качественно согласуются с таким предположением.

В спектрах ЭПР облученных замороженных растворов 0,5-5,0% об. ацетона в дейтерированном диэтиловом эфире наряду с подавлением сигнала стабилизированного электрона появляется дополнительный сигнал, который, предположительно является суперпозицией сигналов мономерного АР ацетона (мультиплет с общей протяженностью около 8,5–9,0 мТл) и димерного (кластерного) АР (сигнал с общей протяженностью 4,5–5,0 мТл), причем относительная концентрация мономерного АР заметно не увеличивается с ростом концентрации ацетона, а интенсивность сигнала димерного АР существенно больше в растворе с большей концентрацией ацетона.

Таким образом, в случае ацетона в эфирных матрицах возможна стабилизация как мономерных, так и димерных (или кластерных) АР ацетона, причем последние, по данным наших квантово-химических расчетов, являются

существенно более устойчивыми. Проведенные квантово-химические расчеты в рамках микросольватационной модели (MP2/L2+1(O)/L2) показывают что, рассчитанный ВПИ для мономерного АР ацетона становится положительным при сольватации его тремя молекулами диметилового эфира (модельный эфир), а рассчитанный ВПИ даже для изолированного димерного АР ацетона существенно положителен и растет значительно быстрее при добавлении молекул ДМЭ, чем для мономерного АР.

В **разделе 3.3** обсуждаются реакции избыточных электронов с ацетоном в спиртовых матрицах.

В спектрах ЭПР облученных замороженных стеклообразных растворов ацетона в метаноле-d<sub>4</sub> уже при малой концентрации ацетона (0,5% об.), наряду с подавлением сигнала стабилизированного электрона, наблюдается появление дополнительного сигнала с большой общей протяженностью (~12 мТл), существенно превышающей протяженность сигнала димерного (4,5 – 5,0 мТл) и мономерного АР ацетона (8,5 – 9,0 мТл). Структура и протяженность дополнительного сигнала ЭПР позволяют приписать его протонированному АР ацетона  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$ . Необходимо отметить, что протонирование (дейтерирование) происходит даже в дейтерированной матрице.

В оптическом спектре облученного образца с большой концентрацией ацетона (5% об.) в дейтероэтаноле полоса поглощения стабилизированного электрона полностью исчезает, при этом не появляется поглощения в видимой области, отнесенного к димерному (кластерному) АР ацетона. Таким образом, в спиртовых матрицах не наблюдается стабилизации димерного АР ацетона, вместо этого образуется мономерный протонированный АР  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$  (или  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OD}$ ).

В целом, можно заключить, что захват избыточных электронов ацетоном в малополярных эфирных матрицах и сильно взаимодействующих протонодонорных спиртовых матрицах происходит по разным механизмам.

В **главе 4** обсуждается образование и стабилизация анион-радикалов дикетонов.

**Раздел 4.1** посвящен анион-радикалу диацетила.

Молекула диацетила обладает отчетливо положительным газофазным сродством к электрону ( $0,69 \pm 0,10$  эВ) [<http://webbook.nist.gov/chemistry/>] и эффективно захватывает избыточные электроны, образующиеся при облучении в матрицах различной полярности (МЦГ, ДЭЭ, этанол), причем во всех случаях образуются стабилизированные АР диацетила, магнитно-резонансные параметры которых практически идентичны. Наименьшая эффективность захвата электрона (и наименьший выход АР) наблюдаются в углеводородном стекле (метилциклогексан). Одна из возможных причин состоит в агрегации небольших

полярных молекул диацетила в неполярной углеводородной матрице.

Сигнал ЭПР АР диацетила представляет собой септет с константой СТВ  $a_{\text{6H}} \approx 0,7$  мТл и  $\Delta g = + 0,0038$  относительно сигнала стабилизированного электрона. Этот сигнал практически не насыщается при увеличении мощности СВЧ до 0,5 мВт и вполне стабилен при 77 К в лабораторной шкале времени. Квантово-химические расчеты (MP2/L2a(O)/L2) показывают делокализацию спиновой плотности, а рассчитанные константы СТВ близки к экспериментальным.

В связи с тем, что молекула диацетила обладает собственным сродством к электрону, и соответствующий АР стабилизируется в матрицах различной полярности, диацетил служит удобным объектом для изучения различных свойств анион-радикалов, в том числе, для получения колебательного спектра. Необходимо отметить, что данных по колебательной спектроскопии анион-радикалов очень мало, а для алифатических анион-радикалов их практически нет.

В качестве матрицы был использован диметиловый эфир, который имеет относительно широкое спектральное «окно» для ИК-измерений вследствие простоты его химической структуры. При этом применялась методика осаждения, типичная для исследований по матричной изоляции.

Спектр ЭПР образца диацетила в матрице диметилового эфира при 50 К представляет собой суперпозицию сигнала матричного радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$  и септетного сигнала с расщеплением около 0,7 мТл, который принадлежит продукту реакции диацетила с электроном (а именно, анион-радикалу диацетила) и не появляется в присутствии акцептора электронов (фреона).

В ИК-спектре необлученного образца диацетила в диметиловом эфире при 7-50 К присутствует полоса поглощения с максимумом при  $1715 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3, а), которая относится к валентным колебаниям С=О в молекуле диацетила. В чистом диметиловом эфире такая полоса отсутствует (Рисунок 3, б).

После облучения образца диацетила в диметиловом эфире интенсивность полосы поглощения с максимумом  $1715 \text{ см}^{-1}$  несколько уменьшается, и появляется новая полоса поглощения с максимумом  $1396 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 4, а). В чистом облученном диметиловом эфире такая полоса отсутствует (Рисунок 4, б). Для смеси, содержащей фреон-11 в качестве акцептора электронов, интенсивность полосы поглощения с максимумом  $1715 \text{ см}^{-1}$  не изменяется после облучения, и не появляется полосы поглощения при  $1396 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3, в, Рисунок 4, в). Поведение полосы поглощения при  $1396 \text{ см}^{-1}$  коррелирует с поведением сигнала анион-радикала диацетила в спектре ЭПР.

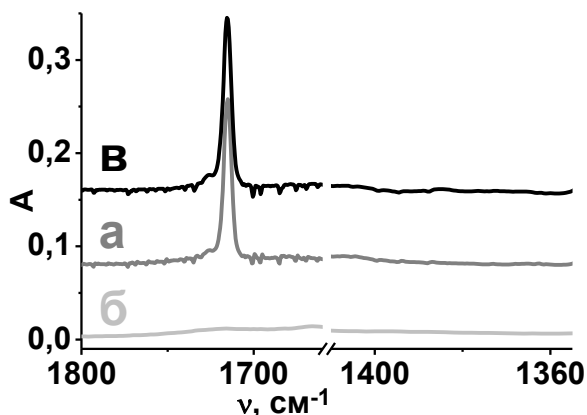


Рисунок 3 - ИК-спектры необлученных образцов при 50 К: а) осажденная смесь диацетил/ДМЭ 1/200; б) осажденный чистый ДМЭ; в) осажденная смесь фреон-11/диацетил/ДМЭ 1/2/200.

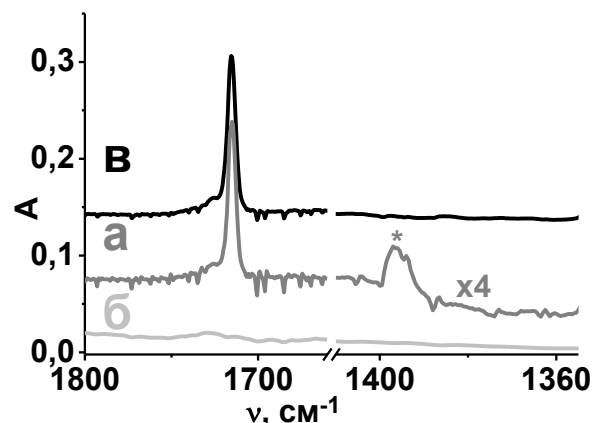


Рисунок 4 - ИК-спектры облученных образцов при 50 К: а) осажденная смесь диацетил/ДМЭ 1/200; б) осажденный чистый ДМЭ; в) осажденная смесь фреон-11/диацетил/ДМЭ 1/2/200.

Квантово-химические расчеты (MP2/L2a(O)/L2) предсказывают существование только транс-конформера для нейтральной молекулы диацетила (цис переходное состояние на 6 ккал/моль выше по энергии). Для анион-радикала предсказано существование двух конформеров, цис- и транс-, с барьером перехода между ними около 33 ккал/моль, причем транс-изомер на 8 ккал/моль ниже по энергии. Расчетное адиабатическое электронное сродство для молекулы диацетила (0,5 эВ) сравнимо с экспериментальными данными (см. выше).

Расчет (MP2/L2a(O)/L2) хорошо воспроизводит частоты и относительные интенсивности колебаний для нейтральной молекулы. Наибольшую расчетную интенсивность для транс-конформера анион-радикала диацетила имеет полоса при  $1438\text{ см}^{-1}$ , в разумном согласии с экспериментальным значением  $1396\text{ см}^{-1}$ . Необходимо отметить, что рассчитанная интенсивность полосы поглощения для AP диацетила существенно выше, чем для нейтральной молекулы, что позволяет наблюдать полосу поглощения AP, несмотря на малый выход AP.

Для цис-конформера анион-радикала диацетила расчеты предсказывают две интенсивных полосы поглощения (симметричные колебания C=O при  $1615\text{ см}^{-1}$  и асимметричные колебания C=O при  $1517\text{ см}^{-1}$ ), однако, ни одна из этих полос (даже с учетом разумного сдвига) не наблюдается в экспериментальном спектре.

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные подтверждают отнесение поглощения при  $1396\text{ см}^{-1}$  к асимметричным валентным колебаниям C=O в транс-конформере AP диацетила. При этом наблюдается экстремально большой «красный» сдвиг (более  $300\text{ см}^{-1}$ ) для частоты колебаний C=O в анион-радикале диацетила по сравнению с нейтральной молекулой, который свидетельствует о существенном ослаблении связи C=O при электронном захвате.

Необходимо отметить, что газофазные квантово-химические расчеты, даже

без использования микросольватационной модели, достаточно хорошо описывают экспериментальные параметры АР диацетила в молекулярных матрицах.

В **разделе 4.2** обсуждаются реакции избыточных электронов с молекулой диацетонила.

Экспериментальные данные о газофазном сродстве к электрону молекулы диацетонила  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  в известной нам литературе отсутствуют. Как показали проведенные квантово-химические расчеты, ожидаемый вертикальный потенциал ионизации изолированного анион-радикала диацетонила близок к нулю (см. далее).

Согласно данным ЭПР спектроскопии, несмотря на эффективный захват электрона молекулой диацетонила в углеводородных матрицах, образования АР диацетонила при этом не наблюдается. По-видимому, сольватирующий эффект неполярных матриц 3-метилпентана и метилциклогексана недостаточен для стабилизации АР диацетонила в условиях эксперимента. Можно предположить, что молекулы диацетонила работают как «промежуточные» ловушки радиационно-индуцированных электронов, которые обеспечивают эффективный перенос на более глубокие ловушки (аналогично случаю ацетона в углеводородных матрицах).

При облучении образца замороженных стеклообразных растворов диацетонила (0,25 – 1 %) в диэтиловом эфире при 77 К в спектре ЭПР (Рисунок 5, а) отсутствует сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся при облучении чистого диэтилового эфира (Рисунок 5, б). При этом на сигнал эфирного радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  накладывается мультиплет с наблюдаемым расщеплением около 0,8 мТл (Рисунок 5, а), который логично приписать анион-радикалу диацетонила. При повышении мощности СВЧ до 0,5 мВт сигнал АР диацетонила практически не насыщается, в отличие от сигнала стабилизированного электрона.

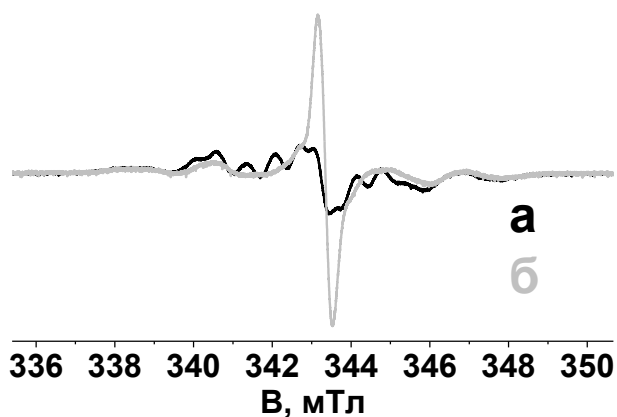


Рисунок 5 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К, 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,05 мВт.

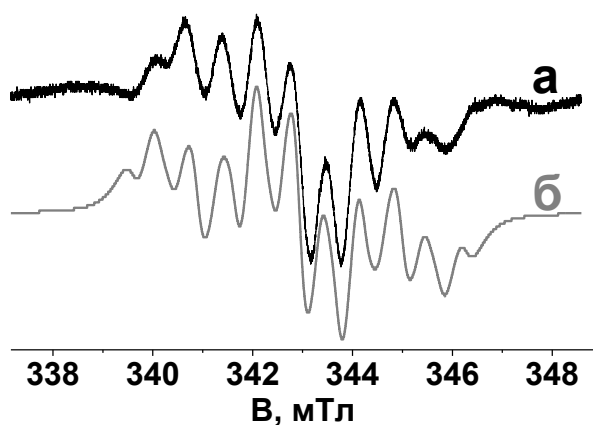


Рисунок 6 – а) Спектр ЭПР АР диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием; б) оптимизированный модельный спектр АР диацетонила.

Индивидуальный экспериментальный спектр ЭПР АР диацетонила состоит из одиннадцати линий (Рисунок 6, а). Очевидно, что такой сигнал в спектре ЭПР может быть получен только в условиях неэквивалентности протонов метильных групп, т. е., отсутствия свободного вращения метильных групп в характерной шкале времени ЭПР ( $\sim 10 - 100$  нс) при 77 К.

Квантово-химические расчеты (MP2/L2+1(O)/L2) показали, что вертикальный потенциал ионизации для изолированного АР диацетонила близок к нулю ( $V_{PI} \leq 0,04$  эВ), однако, существенно возрастает для кластера, содержащего четыре молекулы эфира (0,79 эВ), а для кластера, содержащего шесть молекул эфира, достигает 1 эВ. Таким образом, как и в случае АР ацетона, изолированный анион-радикал диацетонила неустойчив в газовой фазе (и, по-видимому, в неполярных углеводородных матрицах), однако он может существенно стабилизироваться межмолекулярными взаимодействиями с матрицей. Расчеты предсказывают, что сольватация анион-радикала уже малополярными молекулами простого эфира достаточна для его стабилизации.

Расчеты в рамках микросольватационной модели предсказывают существование, по меньшей мере, трех конформеров АР диацетонила с близкими энергиями, при этом низший по энергии конформер имеет симметрию  $C_2$  (Рисунок 7). Расчетные спиновые плотности на ядрах и константы изотропного протонного СТВ для этой структуры представлены в Таблице 2 (нумерация ядер приведена на Рисунке 7).

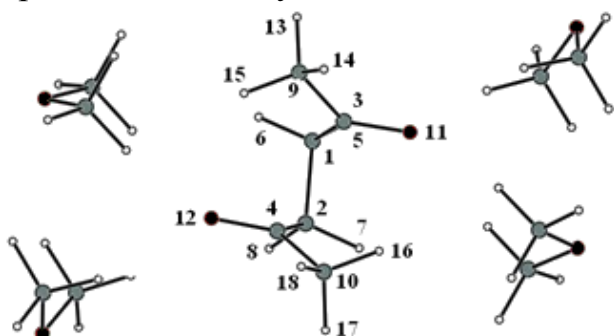


Рисунок 7 – Равновесная геометрия симметричного конформера АР диацетонила для кластера, содержащего четыре молекулы диметилового эфира.

**Таблица 2 – Рассчитанные и экспериментальные константы изотропного протонного СТВ для AP диацетонила.**

Ядро	5 Н	6 Н	7 Н	8 Н	13 Н	14 Н	15 Н	16 Н	17 Н	18 Н
$a_{\text{теор, мТл}}$	0,87	0,00	0,00	0,87	0,10	1,39	0,52	0,52	0,10	1,39
$a_{\text{эксп, мТл}}$	0,76			0,76		2,05	0,53	0,53		2,05

С другой стороны, оптимизация экспериментальных параметров с помощью моделирования спектра в изотропном приближении с использованием программы WINSIM приводит к следующему набору констант СТВ  $a_{2H} = 2,05$  мТл,  $a_{2H} = 0,53$  мТл,  $a_{2H} = 0,76$  мТл (Рисунок 6, б). Как можно видеть из сопоставления теоретических и экспериментальных данных (Таблица 2), расчет правильно описывает распределение спиновой плотности в AP диацетонила на качественном уровне. Значимое различие наблюдается лишь для наибольших констант СТВ с двумя метильными протонами (отметим, что небольшой поворот метильных групп может привести к заметному изменению констант протонного СТВ в соответствии с «правилом  $\cos^2\theta$ »). Можно заключить, что AP диацетонила является симметричным делокализованным анион-радикалом, метильные группы не вращаются в условиях эксперимента.

Следует подчеркнуть, что захват избыточных электронов молекулами диацетонила в матрицах простых эфиров характеризуется высокой эффективностью и во всех случаях сопровождается появлением сигнала ЭПР анион-радикалов диацетонила, который отчетливо фиксируется уже при малых концентрациях кетона (0,25 %). Параметры СТВ сигнала AP диацетонила одинаковы в различных матрицах простых эфиров. Характер этого сигнала практически не изменяется с ростом концентрации диацетонила. Таким образом, с точки зрения концентрационной зависимости, этот случай коренным образом отличается от случая ацетона, что позволяет определенно говорить о стабилизации именно мономерного, а не димерного AP диацетонила.

Наряду с характерным мультиплетным сигналом AP в спектрах ЭПР облученных образцов диацетонила в ДЭЭ и ДЭЭ-d10 (Рисунок 8, а), в оптическом спектре образцов появляется широкая полоса поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \approx 600$  нм (Рисунок 9 а, б), которую можно отнести к AP исходя из симбатности поведения сигнала ЭПР AP и полосы поглощения при фотоотбеливании (см. далее).

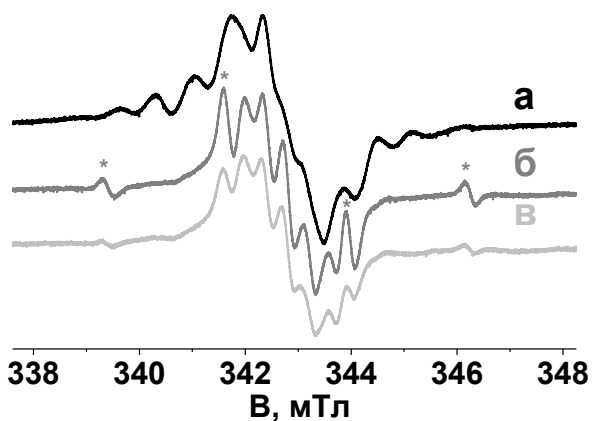


Рисунок 8 – Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в дейтерированном диэтиловом эфире при 77 К, 0,5 мВт: а) после облучения; б) после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм; в) при выдерживании в течение 24 часов при 77 К. (Звездочками отмечен сигнал метильных радикалов.)

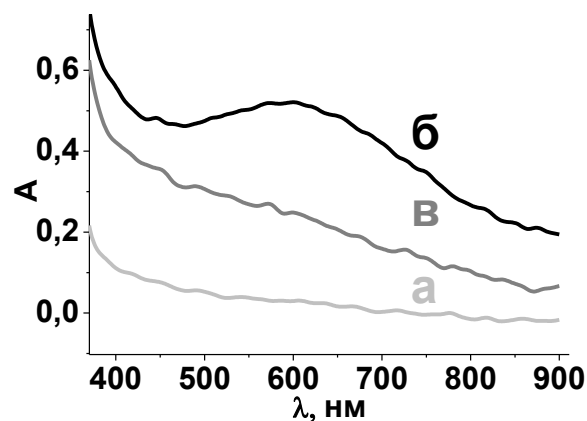
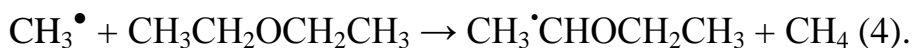
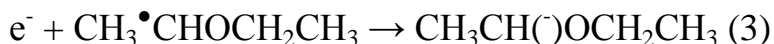
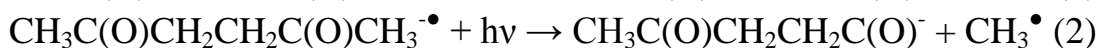
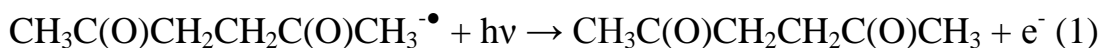


Рисунок 9 – Оптические спектры 1% об. раствора диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К в ампуле из СК-4Б: а) до облучения; б) после облучения; в) после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм.

При фотолизе образцов диацетонила в ДЭЭ и ДЭЭ-d10 светом с длиной волны  $\lambda > 370$  нм в течение часа в оптическом спектре «отбеливается» полоса поглощения с максимумом  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм, относящаяся к АР диацетонила (Рисунок 9, в), а в спектре ЭПР практически полностью исчезает сигнал, относящийся к АР диацетонила (Рисунок 8, б). Кроме того, в ЭПР спектре диацетонила в ДЭЭ-d10 появляется характерный квартетный сигнал метильных радикалов ( $a_{3\text{H}} = 2,3$  мТл), который постепенно исчезает при 77 К (Рисунок 8, б, в). Поскольку сигнал метильных радикалов не наблюдается в матрице недейтерированного диэтилового эфира, можно предположить, что реакция метильных радикалов с молекулами недейтерированного эфира протекает гораздо быстрее (до момента измерения,  $k(\text{H})/k(\text{D}) > 700$ ).

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно предложить общую схему фотохимических превращений АР диацетонила по двум независимым каналам:



Реакции (1) и (3) отвечают за снижение суммарной концентрации парамагнитных частиц, наблюдаемое в ходе фотолиза. Необходимо отметить, что реакции типа (2) с образованием алкильных радикалов ранее были обнаружены для АР с группой  $\text{RCOO}^-$ , но не наблюдались для АР кетонов.

В спектре ЭПР облученного раствора диацетонила в этаноле не появляется



отчетливого дополнительного сигнала, который можно было бы отнести к АР диацетонила, в оптическом спектре присутствует полоса поглощения стабилизированного электрона. Следует отметить, что эффективность захвата избыточного электрона молекулой диацетонила в матрице этанола заметно ниже, чем в эфирных матрицах. Таким образом, нет достаточных оснований говорить об образовании протонированных АР диацетонила в спиртовой матрице (в отличие от случая ацетона).

Можно заключить, что захват электрона молекулой диацетонила в матрице этанола характеризуется невысокой эффективностью, в отличие от углеводородных и эфирных матриц, что, предположительно, связано с большой глубиной собственных ловушек для электрона в спирте («оптическая» глубина ловушек, отвечающая  $E(\lambda_{\max})$ , достигает 2,3 эВ), и более сильными межмолекулярными взаимодействиями между молекулами этанола по сравнению с взаимодействиями «этанол-диацетонил». В результате этого стабилизация электронов в структурных ловушках этанола становится более выгодной, чем образование АР диацетонила в спиртовых матрицах.

**Раздел 4.3** посвящен АР, образующимся в результате реакций избыточных электронов с молекулами ацетилацетона.

В алкановых растворах с  $\epsilon \sim 2$  ацетилацетон существует практически только в виде енола. Сигнал стабилизированного электрона в спектре ЭПР чистого облученного метилциклогексана существенно подавляется в присутствии ацетилацетона, однако при этом не появляется сигнала, который можно было бы приписать АР ацетилацетона, а также не наблюдается радиационно-индуцированного поглощения в видимой области. Можно предположить, что, как и в случае диацетонила и ацетона, АР ацетилацетона не стабилизируется в метилциклогексане.

В случае малополярных простых эфиров равновесие кетон – енол для ацетилацетона также сильно смещено в сторону енольной формы. После облучения при 77 К образец ацетилацетона в диэтиловом эфире приобретает оранжево-коричневую окраску, при этом в оптическом спектре облученного образца появляется полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 500$  нм (Рисунок 10, а, б), отнесенная к АР ацетилацетона.

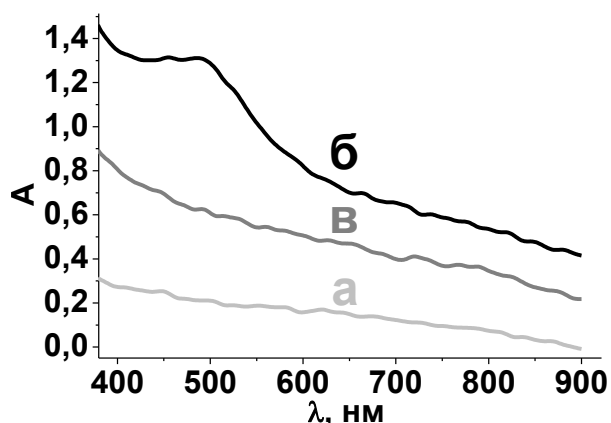


Рисунок 10 – Оптические спектры 1% об. раствора ацетилацетона в диэтиловом эфире при 77 К: а) до облучения; б) после облучения; в) после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм.

Спектр ЭПР облученного образца ацетилацетона в диэтиловом эфире состоит из пяти линий. Данный спектр существенно отличается соотношением интенсивностей компонент от спектра ЭПР чистого диэтилового эфира, что, по-видимому, обусловлено наложением сигнала АР ацетилацетона; кроме того, в присутствии ацетилацетона в спектре ЭПР не наблюдается сигнал стабилизированного электрона. После фотолиза облученного образца ацетилацетона в диэтиловом эфире светом с  $\lambda > 370$  нм АР ацетилацетона гибнет, что фиксируется по исчезновению соответствующей полосы поглощения в оптическом спектре (Рисунок 10, в) и сигнала в спектре ЭПР.

Использование дейтерированного диэтилового эфира в качестве матрицы позволяет определить, что сигнал АР ацетилацетона представляет собой квинтет с небиноминальным соотношением интенсивностей и расстоянием между компонентами 1,5 – 2,0 мТл. При облучении ацетилацетона в матрице метилаля при 77 К наблюдается практически полное подавление сигнала стабилизированного электрона и появление широкого интенсивного квинтета, идентичного описанному выше. В этаноле также преобладает енольная форма ацетилацетона. В оптическом спектре облученного образца наблюдается полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 430$  нм, т.е., примерно на 70 нм короче, чем максимум поглощения АР ацетилацетона в диэтиловом эфире.

ЭПР спектр облученного замороженного раствора ацетилацетона в этаноле состоит из пяти линий, так же, как спектр ЭПР облученного чистого этанола, однако существенно отличается от него формой линий и соотношением интенсивностей. Поскольку константы СТВ в радикале  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  из этанола и в АР ацетилацетона достаточно близки, для более надежного отнесения была использована матрица дейтероэтанола. В этом случае крайние компоненты сигнала АР ацетилацетона не перекрываются со спектром матричного радикала, что однозначно свидетельствует об образовании АР кетона. Параметры СТС практически совпадают с параметрами сигнала, наблюдающегося для АР енольной формы ацетилацетона в матрицах простых эфиров.

Спектр ЭПР облученного стеклообразного ацетилацетона-d<sub>2</sub> в  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  не

отличается от спектра ЭПР, наблюдавшегося в случае недеийтерированного ацетилацетона в той же матрице, что говорит о том, что спиновая плотность на мостиковых протонах незначительна, и вся наблюдаемая сверхтонкая структура обусловлена СТВ с протонами метильных групп.

Суммируя полученные экспериментальные данные, предположено, что небиноминальный квинтетный сигнал ЭПР принадлежит АР ацетилацетона, в котором спиновая плотность делокализована между карбонильными группами, а спиновая плотность на протонах мостиковой метиленовой группы незначительна. Для интерпретации структуры АР были проведены квантово-химические расчеты.

Рассчитанная адиабатическая энергия ионизации для изолированных конформеров анион-радикала ацетилацетона отрицательна, что говорит о том, что изолированный анион-радикал ацетилацетона неустойчив. При проведении расчетов в рамках микросольватационной модели (MP2/L1a(O)/L1) показано, что конформеры анион-радикала ацетилацетона, сольватированного четырьмя молекулами диметилового эфира, обладают положительной адиабатической энергией ионизации, то есть, способны удерживать электрон. Наиболее низким по энергии конформером АР ацетилацетона является конформер цис-кето-енольной формы. Модельный спектр, полученный с использованием рассчитанных констант СТВ для конформера цис-кето-енольной формы ( $a_H = 1,99$  мТл,  $a_H = 1,95$  мТл,  $a_H = 1,34$  мТл,  $a_H = 1,57$  мТл) и экспериментальной ширины линии ( $\Delta B \approx 0,5$  мТл), хорошо описывает экспериментальный спектр ЭПР АР ацетилацетона (Рисунок 11 а, б).

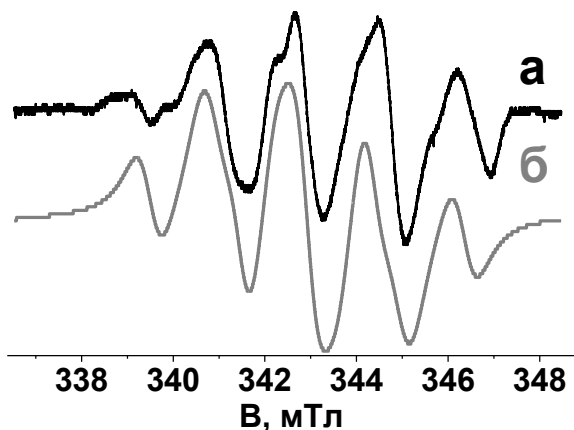


Рисунок 11 – а) Спектр ЭПР АР ацетилацетона в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием; б) рассчитанный изотропный спектр ЭПР.

Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные, можно заключить, что АР ацетилацетона является делокализованным анион-радикалом кето-енольного типа с большой спиновой плотностью на атоме углерода енольной группы, и меньшей, но значительной спиновой плотностью на атоме углерода кетонной группы, метильные группы в условиях эксперимента при 77 К не вращаются, а спиновая плотность на протонах мостиковой группы мала. Следует отметить, что для АР ацетилацетона, получающегося из молекулы без собственного

электронного сродства, явный учет молекул среды при проведении квантово-химических расчетов является критическим и существенно влияет как на величину (и знак) ВПИ, так и на распределение спиновой плотности. Похожая ситуация наблюдалась для АР диацетонила.

В целом, молекула ацетилацетона эффективно захватывает электроны во всех изученных матрицах. При этом в неполярной углеводородной матрице АР ацетилацетона не стабилизируется, видимо, как и в случае диацетонила, в связи с недостаточной сольватирующей способностью матрицы. В то же время, в матрицах простых эфиров и спиртов захват электрона приводит к стабилизации АР енольной формы ацетилацетона. Судя по параметрам спектров ЭПР, структура и конформация АР енольной формы мало зависят от растворителя.

В **главе 5** обсуждаются реакции избыточных электронов с молекулами «мостиковых» амидоэфиров (АЭ-*n*), которые представляют собой интересный класс модельных бифункциональных соединений с двумя различными карбонильными группами:  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  ( $n = 1 - 3$ ).

В **разделе 5.1** обсуждается АР амидоэфира-0.

В спектре ЭПР АЭ-0 в ДЭЭ полностью подавляется узкий синглетный сигнал стабилизированного электрона и появляется новый более широкий синглетный сигнал ( $\Delta B = 1$  мТл), который сдвинут в область низких полей по сравнению с сигналом стабилизированного электрона ( $\Delta g = 0,0040$ ) (Рисунок 12) и заметно не насыщается при увеличении мощности СВЧ до 0,5 мВт, что позволяет отнести этот сигнал к анион-радикалу АЭ-0.

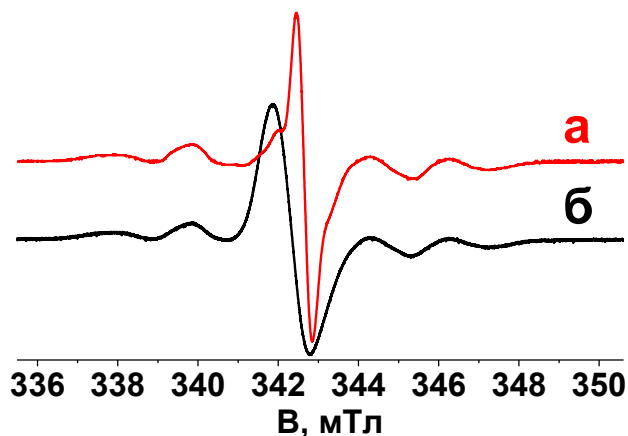


Рисунок 12 – а) Спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. АЭ-0 в диэтиловом эфире при 77 К, 0,05 мВт.

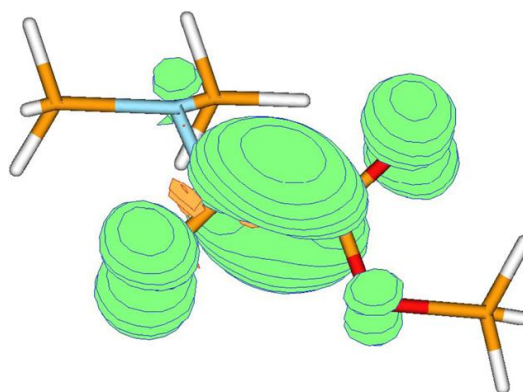


Рисунок 13 – Оптимизированная геометрия АР амидоэфира-0 (зеленым указано распределение спиновой плотности, ограниченное значением 0,001).

ЭПР-спектр облученного чистого АЭ-0 представляет собой суперпозицию триплета нейтрального радикала типа  $>\text{N}(\dot{\text{C}}\text{H}_2)$  ( $a_{2\text{H}} \sim 1,9$  мТл) и широкого синглетного сигнала ( $\Delta B = 1$  мТл). Широкий синглет, аналогичный сигналу,

наблюдавшемуся в растворе АЭ-0 в диэтиловом эфире, и подавляющийся в присутствии фреона, отнесен к АР амидоэфира-0.

Квантово-химические расчеты ( $MP2/L2+1(O)/L2$ ) предсказывают положительный ВПИ (+0,35 эВ) даже для изолированного анион-радикала АЭ-0 и малые значения величин рассчитанных констант СТВ для протонов сложноэфирной и амидной групп в АР ( $a < 0,3$  мТл, соответствующие расщепления не могут разрешиться в твердой фазе), что свидетельствует о делокализации спиновой плотности между двумя карбонильными группами (Рисунок 13). Необходимо отметить, что матрица практически не оказывает влияния на спектр ЭПР анион-радикала АЭ-0.

В **разделе 5.2** обсуждаются реакции избыточных электронов с амидоэфирами с метиленовым мостиком.

При облучении замороженных растворов АЭ- $n$  ( $n = 1-3$ ) в диэтиловом эфире в спектрах ЭПР существенно подавляется сигнал стабилизированного электрона, однако, при этом не появляется каких-либо дополнительных сигналов, которые можно было бы отнести к соответствующим анион-радикалам.

ЭПР спектры чистых облученных амидоэфиров-1,2,3 (Рисунок 14) существенно отличаются от спектра ЭПР чистого облученного АЭ-0 и представляют собой сложную суперпозицию нескольких сигналов. На основании изучения зависимости вида спектра от уровня СВЧ-мощности (в диапазоне от 0,003 до 3 мВт), экспериментов с акцептором электронов (фреон) и сравнения с данными для АР монофункциональных соединений, экспериментальный спектр интерпретирован как суперпозиция сигналов четырех радикалов (параметры приведены в Таблице 3). Модельный спектр ЭПР в изотропном приближении достаточно хорошо согласуется с экспериментальным спектром (Рисунок 15). Таким образом, можно заключить, что в полярных чистых амидоэфирных матрицах с сильными межмолекулярными взаимодействиями стабилизируются два различных типа АР амидоэфиров- $n$  ( $n=1,2,3$ ): а) со спиновой плотностью, локализованной на сложноэфирной группе; б) со спиновой плотностью, локализованной на амидной группе.

Кроме того, в спектре ЭПР фиксируется широкий триплетный сигнал нейтральных радикалов типа  $>N(\dot{C}H_2)$ , образующихся из катион-радикалов амидоэфиров, и следовые количества метильных радикалов (сигналы III и I, соответственно). При выдерживании облученных образцов АЭ-2 и АЭ-3 в течение пяти дней при 77 К анион-радикалы обоих типов (II и IV) практически исчезают.

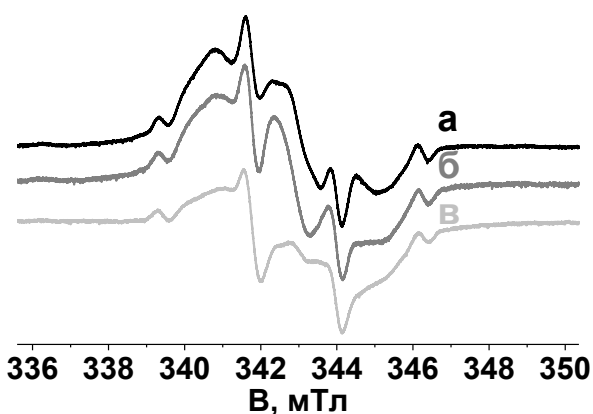


Рисунок 14 – Спектры ЭПР облученных чистых амидоэфиров-*n* при 77 К, 0,05 мВт: а) АЭ-1; б) АЭ-2; в) АЭ-3.

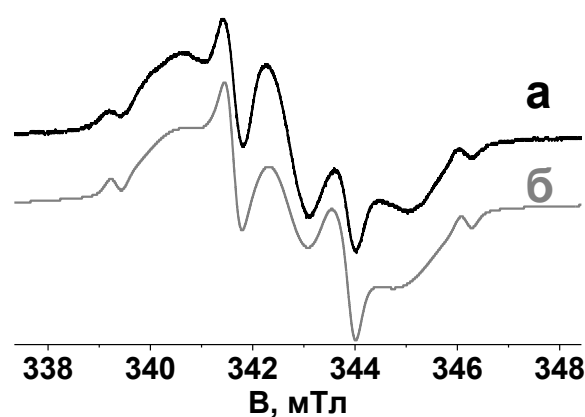


Рисунок 15 – а) Спектр ЭПР облученного чистого амидоэфира-2 при 77 К, 0,15 мВт; б) модельный спектр (параметры см. в Таблице 3).

Таблица 3 – Параметры радикалов, образующихся при радиоллизе АЭ-*n* (*n*=1-3).

№	Радикал	Вид сигнала	Константы СТВ, мТл	$\Delta B$	Содержание, %
I	$\dot{C}H_3$	квартет	2,28	0,13	1
II	$(CH_3)_2NC(O)(CH_2)_n\dot{C}(O^-)OCH_3$	дублет	2,10	0,45	16
III	$>N(\dot{C}H_2)$	триплет	1,90	0,76	74
IV	$(CH_3)_2N^+C(O^-)(CH_2)_nC(O)OCH_3$	дублет	3,00	1,3	9

Таким образом, показано, что только АЭ-0 (без «мостика») имеет собственное электронное сродство, и соответствующий АР с делокализованной структурой стабилизируется в малополярных эфирных матрицах, тогда как в других случаях АР стабилизируются только в полярных матрицах индивидуальных амидоэфиров. Интересной особенностью амидоэфиров с метиленовым мостиком является образование двух типов локализованных анион-радикалов, образующихся в результате захвата электрона сложноэфирной и амидной группами, соответственно; то есть, в данном случае для реакции электрона с разными функциональными группами селективность отсутствует.

В **главе 6** сформулировано заключение по работе.

В **разделе 6.1** обсуждаются реакции электронов с карбонильными соединениями, имеющими положительное сродство к электрону

В случае диацетила и амидоэфира-0, обладающих заметным газофазным сродством к электрону, захват избыточных электронов приводит к образованию стабилизированных АР, независимо от полярности матрицы. Достаточно высокая устойчивость и относительно малое возмущение средой для анион-радикалов диацетила дают возможность эффективно исследовать структуру и свойства этого интермедиата различными спектроскопическими и квантово-химическими методами. В частности, было получено первое ИК-спектроскопическое свидетельство для наиболее интенсивной полосы поглощения анион-радикала диацетила в низкотемпературной матрице диметилового эфира. Следует отметить,

что в случае диацетила, молекула которого обладает положительным газофазным сродством к электрону, квантово-химические расчеты достаточно хорошо описывают экспериментальные данные для изолированного АР без явного учета молекул среды.

В **разделе 6.2** обсуждается роль среды в реакциях избыточных электронов с карбонильными соединениями, для которых газофазное сродство к электрону практически отсутствует, - ацетон, диацетонил, ацетилацетон и мостиковые амидоэфиры.

Полученные данные убедительно показывают, что результат реакций термализованных избыточных электронов определяется как структурой молекулы карбонильного соединения, так и свойствами среды. В неполярных матрицах углеводородов электроны эффективно захватываются, однако, образования стабилизированных АР не наблюдается. Вероятное объяснение состоит в том, что захват электронов в данном случае имеет «кинетический» характер, т.е., АР могут потерять захваченный электрон в результате его переноса на более глубокие ловушки (радикалы).

В случае простейшего кетона – ацетона – в малополярных эфирных матрицах наблюдается стабилизация как небольших количеств мономерного АР, так и образование димерных (кластерных) АР. При переходе к полярным спиртовым матрицам образуется только протонированный АР ацетона, даже при использовании дейтерированной матрицы.

С другой стороны, в матрицах простых эфиров получены однозначные доказательства стабилизации АР диацетонила и енольной формы ацетилацетона. Между тем, в более полярной матрице (этанол) стабилизируется АР ацетилацетона, но не диацетонила. По-видимому, природа различия связана с сильной специфической сольватацией АР енольной формы ацетилацетона. Для обоих указанных АР в матрицах простых эфиров нами впервые были получены оптические спектры и спектры ЭПР, и предложена структура АР, качественно согласующаяся с квантово-химическими расчетами. В этом случае ключевую роль, по-видимому, играет не макроскопическая поляризация среды (как в случае углеводородов), а локальная ориентация диполей молекул растворителя для конкретной конфигурации. Этот вывод хорошо иллюстрируется на качественном уровне результатами модельных квантово-химических расчетов. Следует отметить, что квантово-химические расчеты с использованием микросольватационной модели дают удовлетворительное полуколичественное описание структуры и устойчивости анион-радикалов, образующихся из молекул, имеющих близкое к нулю или отрицательное сродство к электрону.

Для мостиковых АЭ- $n$  ( $n = 1, 2, 3$ ), молекулы которых не обладают сродством к электрону, стабилизация АР возможна только в сильнополярных собственных матрицах с сильными межмолекулярными взаимодействиями.

В **разделе 6.3** обсуждаются особенности строения АР бифункциональных соединений с точки зрения распределения заряда и спиновой плотности.

Полученные в работе результаты показывают, что для дикетонов (диацетил, диацетонил, ацетилацетон) спиновая плотность в АР делокализована между двумя карбонильными группами, причем для диацетила и диацетонила наблюдается стабилизация симметричного АР дикетонной формы. В случае ацетилацетона, нейтральная молекула которого в растворах енолизована, стабилизируется несимметричный АР кето-енольной формы.

Спиновая плотность в АР амидоэфира-0 (без мостиковых метиленовых групп) делокализована между амидной и сложноэфирной группами, в то время как в случае мостиковых АЭ- $n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) наблюдается образование двух типов анион-радикалов с преимущественной локализацией спиновой плотности на сложноэфирной или амидной группе, соответственно.

В целом можно заключить, что сама возможность «настройки» процессов захвата избыточных электронов и стабилизации АР за счет межмолекулярных взаимодействий, обнаруженная в данной работе, представляет большой интерес и заслуживает дальнейших исследований, развитие которых может быть связано с продолжением изучения реакций избыточных электронов с несимметричными бифункциональными соединениями с двумя различными карбонильными группами, анализом строения и свойств соответствующих АР, а также реакций термического и фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона между функциональными группами. Это потребует как развития экспериментальных методов, так и поиска оптимальных подходов для более точного теоретического описания образования АР с учетом эффектов среды на основе микросольватационных моделей. Можно ожидать, что прогресс в этом направлении будет представлять значительный интерес как для радиационной химии, так и для смежных областей (радиобиология, фотохимия, органическая и молекулярная электроника).



## Основные результаты и выводы

1. Получены спектроскопические характеристики анион-радикалов, образующихся при захвате радиационно-индуцированных избыточных электронов молекулами ряда дикетонов (диацетил, ацетилацетон, диацетонил) в низкотемпературных матрицах различной полярности. На основании анализа магнитно-резонансных параметров и данных квантово-химических расчетов установлена структура и конформация анион-радикалов диацетонила и ацетилацетона (енольная форма), стабилизированных в стеклообразных матрицах простых эфиров.

2. Установлено, что анион-радикалы, образующиеся при захвате электрона молекулами карбонильных соединений с существенно положительным газофазным сродством к электрону (диацетил, амидоэфир  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ), стабилизируются в матрицах различной полярности, и их структура может быть удовлетворительно описана в рамках квантово-химических расчетов без явного учета молекул среды.

3. Показано, что в случае реакций избыточных электронов с молекулами карбонильных соединений с близким к нулю или отрицательным газофазным сродством к электрону (ацетон, диацетонил, ацетилацетон) матрица критически влияет на стабилизацию образующихся анион-радикалов. Продемонстрировано, что учет локального окружения в расчетах в рамках микросольватационной модели позволяет удовлетворительно описывать параметры стабилизированных анион-радикалов, получающихся из таких молекул.

4. Обнаружено, что при реакциях избыточных электронов с молекулами «мостиковых» амидоэфиров структуры  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  ( $n = 1 - 3$ ) в собственных матрицах с сильными межмолекулярными взаимодействиями наблюдается стабилизация двух типов анион-радикалов с локализацией неспаренного электрона на сложноэфирной и амидной группах, соответственно.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. **Saenko E.V.**, Laikov D.N., Feldman V.I. Reactions of excess electrons with “bridged” amidoesters in low-temperature matrices // Rad. Phys. Chem. – 2013. – V.85. – P. 147–151.

2. **Saenko E.V.**, Laikov D.N., Baranova I.A., Feldman V.I. Communication: Stabilization of radical anions with weakly bound electron in condensed media: A case study of diacetyl radical anion // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 135. – P. 101103(1-4).

3. Feldman V.I., **Saenko E.V.**, Scutelnic V.V., Laikov D.N. Tunable reactions of excess electrons with organic molecules in condensed media // 5<sup>th</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry. – 2014. – Book of abstracts. – P. 83.

4. **Saenko E.V.**, Laikov D.N., Feldman V.I. Tunable reactions of excess electrons with organic molecules in glassy matrices: a case study of ketones and diketones // The 28<sup>th</sup> Miller Conference in Radiation Chemistry (Dead Sea, Israel). – 2013. – Book of abstracts. – P. 84.

5. **Саенко Е.В.** Реакции избыточных электронов с молекулами бифункциональных карбонильных соединений в низкотемпературных стеклообразных матрицах // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия). – 2013. – Тезисы докладов. - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

6. **Saenko E.V.**, Laikov D.N., Baranova I.A., Feldman V.I. Effect of medium and molecular structure on stabilization of diketone radical anions in low-temperature matrices // The 27<sup>th</sup> Miller Conference on Radiation Chemistry (Tallberg, Sweden). – 2011. – Book of abstracts. – P. 52.

7. Feldman V.I., **Saenko E.V.**, Laikov D.N., Baranova I.A. Reactions of excess electrons with organic molecules in glassy matrices: medium effect on stabilization of radical anions // 12th “Tihany” Symposium on Radiation Chemistry (Zalakaros, Hungary). – 2011. – P. 6.

8. **Саенко Е.В.** Стабилизация анион-радикалов алифатических diketонов в низкотемпературных матрицах // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия). – 2011. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).