

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ  
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

**САЕНКО ЕЛИЗАВЕТА ВЛАДИМИРОВНА**

**Реакции радиационно-индуцированных избыточных электронов  
с молекулами карбонильных соединений  
в низкотемпературных матрицах**

Химия высоких энергий – 02.00.09

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор  
химических наук, профессор,  
Фельдман Владимир Исаевич

Москва - 2015

## Оглавление

Список использованных сокращений.....	5
Введение.....	6
1 Обзор литературы.....	12
1.1 Взаимодействие низкоэнергетических электронов с молекулами в конденсированных диэлектрических средах .....	13
1.2 Стабилизированные и сольватированные электроны в молекулярных конденсированных средах.....	15
1.2.1 Экспериментальные наблюдения локализованных и сольватированных электронов.....	15
1.2.2 Теоретические модели сольватированного электрона.....	22
1.3 Реакции квазисвободных и локализованных электронов в неполярных средах.....	30
1.4 Анион-радикалы алифатических карбонильных соединений.....	33
1.4.1 Алифатические кетоны.....	33
1.4.2 Циклические кетоны.....	40
1.4.3 Алифатические дикетоны.....	44
1.4.4 Циклические дикетоны.....	45
1.4.5 Карбоновые кислоты и их производные.....	46
2 Методика эксперимента и квантово-химических расчетов.....	56
2.1 Исходные вещества, получение и очистка.....	56
2.1.1 Карбонильные соединения.....	56
2.1.2 Матричные вещества.....	56
2.1.3 Акцепторы электронов.....	59
2.1.4 Получение спектроскопических характеристик исследуемых образцов.....	59
2.2 Техника эксперимента при 77 – 185 К.....	59

2.2.1	Приготовление образцов.....	59
2.2.2	Источники ионизирующего излучения и дозиметрия.....	60
2.2.3	Фотолиз образцов.....	61
2.2.4	Регистрация спектров ЭПР.....	61
2.2.5	Регистрация спектров оптического поглощения.....	63
2.3	Техника эксперимента при температурах гелиевого диапазона.....	63
2.3.1	Приготовление газовых смесей.....	64
2.3.2	Осаждение образцов.....	65
2.3.4	Радиолиз образцов.....	66
2.3.5	Регистрация ИК-спектров.....	67
2.3.6	Регистрация спектров ЭПР.....	67
2.5	Методика квантово-химических расчетов.....	67
3	Реакции избыточных электронов с ацетоном.....	69
3.1	Аргоновая матрица.....	69
3.2	Неполярные и малополярные органические стекла.....	72
3.3	Спиртовые матрицы.....	85
3.4	Заключение к главе.....	89
4	Образование и стабилизация анион-радикалов дикетонов.....	92
4.1	Анион-радикал диацетила.....	92
4.1.1	ЭПР-спектры в стеклообразных матрицах при 77 К.....	92
4.1.2	ЭПР и ИК-спектр в матрице диметилового эфира при 7 – 50 К.....	98
4.2	Анион-радикал диацетонила.....	103
4.3	Анион-радикал ацетилацетона.....	124
4.4	Заключение к главе.....	139
5	Реакции избыточных электронов с амидоэфирами.....	140
5.1	Амидоэфир-0.....	140

5.2 Амидоэфиры с метиленовым мостиком.....	145
5.3 Заключение к главе.....	153
6 Заключение.....	155
6.1 Реакции электронов с карбонильными соединениями, имеющими положительное сродство к электрону.....	155
6.2 Роль среды в реакциях избыточных электронов с карбонильными соединениями.....	156
6.3. Особенности строения AP бифункциональных соединений. Сопоставление с катион-радикалами.....	159
7 Основные результаты и выводы.....	162
Список литературы.....	163
Приложение А.....	184
Приложение Б.....	185
Приложение В.....	186
Приложение Г.....	196
Приложение Д.....	197
Приложение Е.....	208

### Список использованных сокращений

2-МТГФ – 2-метилтетрагидрофуран

3-МП – 3-метилпентан

АР – анион-радикал

АЭ – амидоэфир

АЭИ – адиабатическая энергия ионизации

ВПИ – вертикальный потенциал ионизации

ДД – дипольная диссоциация

ДМЭ – диметиловый эфир

ДЭЗ – диссоциативный электронный захват

ДЭЭ – диэтиловый эфир

ИК – инфракрасный

КР – катион-радикал

МЦГ – метилциклогексан

МЭА – моноэтаноламин

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОЗМО – однократно занятая молекулярная орбиталь

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

СТР – сверхтонкое расщепление

СТС – сверхтонкая структура

УВ – углеводородный

УФ – ультрафиолетовый

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭС – электронное сродство

ЭСЭ – электронное спиновое эхо

## Введение

Проблемы транспорта, локализации и химических реакций избыточных электронов в конденсированных средах имеют ключевое значение для различных областей современной физики и физической химии. Избыточные электроны в молекулярных конденсированных диэлектриках возникают в результате ионизации молекул под действием сильных электрических полей, света или ионизирующего излучения. Последний способ (радиационно-химический) является наиболее универсальным и эффективным. Вторичные электроны, генерированные при действии ионизирующего излучения, термализуются за время не более 1 пс, и с этого момента времени их можно рассматривать как химически активные промежуточные частицы, которые способны вступать в разнообразные реакции или локализоваться в структурных ловушках среды с образованием сольватированных (стабилизированных) электронов. По существу, избыточные электроны и катион-радикалы (КР), играющие роль «дырок», являются ключевыми первичными интермедиатами радиационно-химических процессов в любых молекулярных системах.

Взаимодействие неионизирующих электронов с молекулярными системами может происходить по различным механизмам и начинается еще до завершения процессов термализации электронов. При захвате избыточных электронов молекулами среды или примесными молекулами образуются анион-радикалы (АР), устойчивость которых критически зависит как от структуры молекулы акцептора, так и от свойств среды. Время жизни АР в конденсированных средах может изменяться от десятков фемтосекунд (характеристичное время молекулярных колебаний) до практически бесконечного в лабораторной шкале. Кинетика и механизм реакций АР и КР в значительной мере определяют направление и селективность радиационно-химических процессов на ранних стадиях. Кроме того, ион-радикальные интермедиаты играют существенную роль в самых различных областях химии – от астрохимии до катализа, а также в биохимических процессах и

процессах конверсии солнечной энергии. В последние 30 лет достигнут большой прогресс в понимании структуры и реакционной способности КР в конденсированных средах благодаря использованию оригинального варианта низкотемпературной стабилизации – «метода фреоновых матриц», а также развитию современных эффективных методов квантово-химических расчетов систем с открытой оболочкой. Относительно слабым местом остается учет эффектов окружения; впрочем, сопоставление расчета и экспериментов показало, что на качественном уровне структура КР часто может быть описана и без учета этих эффектов.

Совершенно иначе выглядит ситуация для АР. Различные соединения (в частности, содержащие карбонильные группы) давно и широко используются в радиационной химии в качестве «акцепторов» избыточных электронов; в ряде случаев при этом идентифицированы стабилизированные АР этих соединений. Спектры ЭПР и оптические спектры поглощения этих частиц известны с шестидесятых годов прошлого века (т.е., значительно раньше, чем появились прямые данные о строении и свойствах большинства КР). Тем не менее, в последующие десятилетия прогресс в этой области был весьма скромным как в эксперименте, так и в области теории. К моменту постановки данной работы уровень представлений о структуре и критериях устойчивости АР, возникающих в результате захвата избыточных электронов алифатическими молекулами, значительно отставал от уровня, достигнутого в исследованиях КР.

Необходимо отметить, что сравнительно недавно (в последние десять - пятнадцать лет) были получены новые важные результаты в исследованиях различных аспектов поведения радиационно-индуцированных избыточных электронов. Это касается, в частности, прямых исследований процессов диссоциативного захвата надтепловых низкоэнергетических электронов в конденсированных средах (работы группы L. Sanche, Канада), ревизии микроскопических представлений о природе сольватированных электронов (работы

ряда групп из различных стран), а также исследований влияния спинового фактора на кинетику реакций избыточных электронов в неполярных жидкостях (работы группы В.И. Боровкова, ИХКГ СО РАН, Новосибирск). Однако все эти работы практически не затрагивают проблем описания эффективности образования, структуры и устойчивости классических молекулярных АР, решение которых требует существенно иных теоретических и методических подходов.

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 АР в конденсированной фазе определяется межмолекулярными взаимодействиями и должна критически зависеть от характеристик окружения. Фактически можно говорить о «настройке» процессов захвата избыточного электрона и реакционной способности АР за счет сольватационных эффектов. Однако этот аспект практически не исследован ни с экспериментальной, ни с теоретической точки зрения. Следует подчеркнуть, что «слабосвязанные» АР (в отличие от КР) являются весьма трудными объектами для расчетов именно потому, что учет окружения имеет принципиальное значение.

Данная работа представляет одну из первых попыток восполнить этот пробел на основе систематического исследования реакций избыточных электронов и стабилизации АР для ряда карбонильных соединений в матрицах с различной полярностью. В качестве объектов исследований были выбраны простейший кетон – ацетон, а также ряд бифункциональных соединений с одинаковыми или различными функциональными группами карбонильного типа – дикетоны типа  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  ( $n = 0-2$ ) и амидоэфиры  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  ( $n = 1-3$ ). Собственное (газофазное) сродство к электрону этих соединений, в зависимости от структуры, меняется от существенно отрицательных значений (ацетон) до отчетливо положительных величин (диацетил), причем для



бифункциональных соединений существует потенциальная возможность образования как локализованных, так и делокализованных состояний АР. Следует отметить, что в последние годы в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ были впервые получены систематические данные о строении и свойствах КР бифункциональных соединений типа  $X(CH_2)_nX$  и  $X(CH_2)_nY$  (в том числе, дикетонов и амидоэфиров), которые позволили установить наличие эффектов «тонкой настройки» в реакциях таких КР в зависимости от природы функциональных групп, длины и конформации метиленового мостика. Получение сравнительных данных об АР бифункциональных соединений не только имеет принципиальное значение для развития и обоснования принципов управления радиационно-химическими процессами, но и представляет самостоятельный интерес для ряда других областей (в частности, радиобиологии и молекулярной электроники).

**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) средства 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 AP.

3. Устойчивость и структура AP 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), 27 Miller Conference on Radiation Chemistry (Tallberg, Sweden, 2011), Gordon Research Seminar: Radiation Driven Processes in Physics, Chemistry, Biology, and Industry (Andover, USA, 2012).

## 1 Обзор литературы

Как уже отмечалось во введении, избыточные электроны в молекулярных конденсированных диэлектриках могут возникать в результате различных процессов [1]. Эволюция радиационно-индуцированных избыточных электронов в конденсированных средах имеет весьма сложный характер и может приводить к разнообразным химическим эффектам. Еще до окончания термализации неионизирующие вторичные электроны могут захватываться молекулами в конденсированных средах по специфическим механизмам, что является потенциальной причиной нетривиальных химических процессов. Тем не менее, основная часть избыточных электронов, генерированных при действии ионизирующего излучения, термализуется за время не более 1 пс. Практически в этом же временном диапазоне происходит локализация или сольватация электронов в молекулярных средах и наиболее быстрые химические реакции термализованных электронов с акцепторами. На следующих стадиях (за времена от пикосекунд до миллисекунд, в зависимости от состава среды и условий эксперимента) происходит рекомбинация сольватированных электронов с положительными ионами, их захват молекулами акцепторов или продуктами радиолиза (например, радикалами).

В первой части данного обзора рассмотрены данные о взаимодействии низкоэнергетических избыточных электронов с молекулами в конденсированных средах. Во второй части 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. Далее кратко рассмотрен «пограничный» случай, связанный с особенностями поведения термализованных (но не обязательно сольватированных) электронов в неполярных жидкостях. В заключительной части представлены имеющиеся данные о реакциях электронов с алифатическими карбонильными соединениями, строении и свойствах соответствующих анион-радикалов.

## 1.1 Взаимодействие низкоэнергетических электронов с молекулами в конденсированных диэлектрических средах

В последние годы большое внимание уделяется стабилизации и реакциям низкоэнергетичных (0-30 эВ) электронов в конденсированной среде. Особый интерес к изучению процессов под действием низкоэнергетических электронов в среде вызывается тем, что значительная часть энергии, поступающей в конденсированную среду под действием высокоэнергетичного излучения, переносится вторичными электронами. Вторичные электроны имеют энергии существенно ниже 70 эВ, и наиболее вероятная их энергия ниже 10 эВ [2, 3]. Согласно расчетам [4], почти 90% вторичных и третичных электронов, генерированных в жидкой воде в результате облучения электронами с энергией 20 кэВ, имеют энергию <20 эВ. При этих энергиях расстояние термализации электронов составляет ~1-10 нм [3, 4]. Перед термализацией такие электроны могут взаимодействовать с конденсированной средой, в которой они генерированы. Существенно, что даже неионизирующие электроны могут вносить значительный вклад в результирующее возбуждение и химическое повреждение, в частности, в результате образования отрицательных ионных резонансов (или короткоживущих анионных состояний) [5, 6].

В принципе, существует несколько каналов реакций низкоэнергетичных неионизирующих электронов. Если энергия электрона выше энергии диссоциации молекулы АВ, может происходить дипольная диссоциация ( $AB + e^- \rightarrow [AB]^* + e^- \rightarrow A + B^- + e^-$ ), которая является нерезонансным процессом и включает промежуточное электронно-возбужденное состояние  $[AB]^*$  [7].

В области энергий ниже порога ДД независимо от сродства молекулы к электрону может происходить резонансный электронный захват [7]. Если молекула не обладает собственным сродством к электрону, образующийся промежуточный отрицательный ион может впоследствии погибнуть в результате выбрасывания электрона или диссоциации. В последнем случае происходит так называемый диссоциативный электронный захват (например, для двухатомной молекулы АВ: АВ

$+ e^- \rightarrow [AB]^- \rightarrow A + B^-$ ). ДЭЗ часто наблюдается при электронном захвате изолированными молекулами, когда время жизни анионного состояния близко или более периода колебаний. В результате ДЭЗ образуются нейтральные и анионные фрагменты, когда хотя бы у одного фрагмента положительное электронное сродство [8].

Однако, между ДЭЗ в газовой фазе и в конденсированной среде существует множество различий, которые обусловлены влиянием среды. В частности, взаимодействия между соседними молекулами могут индуцировать изменения электронной или геометрической структуры целевой молекулы, которые влияют на времена жизни и энергии переходного отрицательного иона [8].

Если молекула, захватившая электрон, обладает собственным (или эффективным) электронным сродством, происходит резонансная стабилизация, когда захват электрона молекулой приводит к образованию аниона в колебательно-возбужденном состоянии, который затем теряет возбуждение в результате обмена энергией с соседними молекулами [6]. Если энергия основного состояния такого электрона лежит ниже уровня проводимости диэлектрика, образуется стабильный анион-радикал (например, в случае  $O_2$  [9]).

Исходя из рассмотрения атомных и молекулярных орбиталей, резонансы могут рассматриваться как короткоживущие или переходные отрицательные ионы и классифицироваться в рамках двух общих типов [10]. Если дополнительный электрон занимает низшую свободную молекулярную орбиталь целевой молекулы в ее основном состоянии, переходное состояние называется одночастичный резонанс. Когда электронный захват сопровождается электронным возбуждением, так что два электрона занимают НСМО, резонанс называется «основно-возбужденным».

В отличие от газовой фазы, где электрон захватывается одним атомом или молекулой, и остается связанным с ней в течение всего времени жизни, в конденсированной среде переходный анион может перескакивать между соседними сайтами посредством межатомного или межмолекулярного электронного переноса

[11]. Для того чтобы движение было возможно, в случае «остовно-возбужденных» резонансов, три электрона должны быть вовлечены в процесс, то есть, происходит двухэлектронный переход, сопровождающийся электронным переносом [10].

Необходимо отметить, что в недавних работах все более осознается необходимость развития адекватного микроскопического подхода для учета влияния среды на реакции низкоэнергетических (но не термализованных) электронов с молекулами в конденсированных средах. Так, в работе [12] подчеркивается важность явного учета микросольватации в комплексах фенола с водой при проведении расчетов сечения электронного захвата. Однако этот аспект проблемы пока разработан явно недостаточно.

## **1.2 Стабилизированные и сольватированные электроны в молекулярных конденсированных средах**

### **1.2.1 Экспериментальные наблюдения локализованных и сольватированных электронов**

Электроны, инжектированные в неупорядоченные молекулярные среды (жидкости или стекла), при отсутствии избыточной энергии (т.е., после термализации) могут рассматриваться как квазисвободные электроны. Величина энергии квазисвободных электронов  $V_0$  (относительно энергии в вакууме) и их подвижность изменяются в широких пределах [13] в зависимости от среды. Если молекулы среды не обладают собственным сродством к электрону, во многих случаях за достаточно короткое время (от долей пикосекунды до десятков или сотен пикосекунд) происходит образование так называемых сольватированных электронов. Они имеют существенно более низкую подвижность (по порядку величины сравнимую с подвижностью молекулярных анионов в среде) и характеризуются специфическими спектральными проявлениями, типичными для локализованных состояний. Исторически первые сведения об образовании сольватированных электронов в молекулярных жидкостях, вероятно, связаны с

исследованиями химической генерации электронов в условиях взаимодействия щелочных металлов с жидким аммиаком. Краус [14] предположил, что цвет получающегося раствора связан с сольватированным электроном. Появление окраски также наблюдалось при растворении щелочных металлов в полярных растворителях, например, спиртах при низкой температуре, и, по аналогии с аммиаком, оно было отнесено к сольватированным электронам.

Новый этап в развитии представлений о сольватации избыточных электронов в полярных жидкостях был связан с радиационно-химическими исследованиями начала 1960-х годов. По аналогии с электроном в ионных кристаллах [15], Вайс предположил, что электрон, возникающий при облучении в диэлектрической среде (воде), представляет собой полярон с радиусом  $\approx 10 \text{ \AA}$ , который может захватываться на структурные ловушки среды, реагировать с положительными ионами или захватываться акцептором [16]. Хайон и Вайс на основании исследований влияния акцепторов на выход продуктов радиолиза предположили существование поляронов в облученных метаноле и этаноле [17, 18]. Следует отметить, что в простой поляронной модели среда рассматривается как макроскопически континуальный диэлектрик [15, 19].

С другой стороны, получила развитие химическая аргументация образования сольватированных электронов при радиолизе. Было показано, что восстанавливающий радикал, образующийся при радиолизе воды, имеет единичный отрицательный заряд и предположено, что этим радикалом может являться гидратированный электрон [20]. Аллан и Шольц предположили существование сольватированного электрона в облученных растворах изопропанола [21].

Критическое значение имело прямое спектроскопическое доказательство образования гидратированного электрона в условиях импульсного радиолиза воды. В 1962 году Харт и Боаг наблюдали в оптическом спектре жидкой воды, облученной импульсом электронов (1,8 МэВ), короткоживущее ( $\approx 10 \text{ мкс}$ ) поглощение с максимумом 700 нм [22, 23]. На основании сравнения полученного оптического

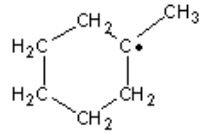
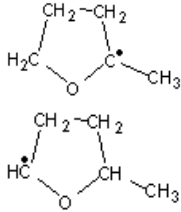


спектра со спектром щелочных металлов в жидком аммиаке [24] и метиламине, а также экспериментов с акцепторами, авторы приписали наблюдаемую полосу поглощения гидратированному электрону. Сразу же после этого появился целый ряд экспериментальных и теоретических исследований, направленных на выяснение структуры, динамики и уточнения спектроскопических характеристик сольватированного электрона [25-28].

Основным методом детектирования сольватированных электронов традиционно является регистрация оптического спектра поглощения, который преимущественно характеризует локализованные состояния  $e_s$ . Исследованиям релаксационных токов, связанных с диффузией сольватированных электронов, посвящено ограниченное число работ (см., например, обзор [29]). По этой причине, механизм их транспорта в полярных жидкостях изучен гораздо менее подробно, по сравнению с их спектроскопическими характеристиками. Последующие работы показали, что короткоживущие сольватированные электроны могут быть получены в разных жидкостях, включая спирты, простые эфиры, амины и алканы, и что захваченные электроны также образуются в стеклообразных матрицах этих жидкостей при 77 К [30]. Спектроскопические характеристики сольватированных электронов получены в разных органических жидкостях, как полярных, так и неполярных, и в смесях органических жидкостей с различным соотношением компонентов. Данные, полученные с помощью различных видов время-разрешенной спектроскопии [31-33], показали, что генерированные избыточные электроны быстро релаксируют до локализованной структуры типа «полости» радиусом 2,5 Å. В то же время, электрон в воде может претерпевать геминальную рекомбинацию с OH или  $H_3O^+$  (или атомом галогена в случае концентрированных растворов галогенидов), либо реагировать в объеме раствора с акцепторами электронов. Реакционная способность сольватированных электронов подробно исследовалась преимущественно в водных системах [34], при этом отмечается важность туннельного захвата электрона как в жидкостях, так и в стеклах [35, 36].

Экспериментальный диапазон длин волн, в котором регистрируются спектры оптического поглощения сольватированных электронов в различных жидкостях, достаточно широк (Таблица 1). Температурный диапазон измерений спектров  $e_s$  охватывает широкую область – от температуры жидкого гелия [37] до температур, превышающих критические значения (в случае воды) [38]. Изучалось влияние давления вплоть до нескольких килобар на спектр поглощения сольватированных электронов. Временной интервал, в котором исследованы изменения спектра поглощения сольватированных электронов, лежит между  $10^{-11}$  и  $10^{-3}$  с. Изучение динамики сольватации продемонстрировало сложный характер этого процесса, который, по-видимому, включает несколько стадий и зависит от релаксационного спектра растворителя [39]. Следует подчеркнуть, что как «сухие» (квазисвободные), так и «предсольватированные» (локализованные) электроны могут реагировать с молекулами акцептора, причем реакционная способность нетривиальным образом зависит от природы акцептора [40]. Возможность реакций «сухих» электронов с акцептором в наибольшей степени следует учитывать для неполярных сред (см. Раздел 1.3).

**Таблица 1 – Характеристики сольватированных и стабилизированных электронов в органических средах и воде.**

Матрица	$\lambda_{\max} e^-$ сольв, нм (273 К)	$\lambda_{\max} e^-$ ст, нм (77 К)	$\Delta B(e^-_{\text{ст}})$ , мТл	$G(e^-_{\text{ст}})$ , частиц/100 эВ	Основные радикалы – продукты радиолиза матрицы
3-Метилпентан [41-45]		1800	0,37	0,69	$\text{CH}_3 \bullet \text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3 $\text{CH}_3\text{CH}_2 \bullet \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
Метилциклогексан [41, 42, 46]	3400	1600	0,41	0,38	
Диэтиловый эфир [41, 47]	2300	1390	0,36	1,2	$\text{CH}_3 \bullet \text{CHOCH}_2\text{CH}_3$
2- Метилтетрагидрофура н [41, 48, 49]	2150	1250	0,4	2,6	
Метилаль [50, 51]		1130	0,4	0,8	$\bullet \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ $\text{CH}_3\text{O} \bullet \text{CHOCH}_3$
Метанол [52]	625				$\bullet \text{CH}_2\text{OH}$
Этанол [27, 41, 51, 52]	680	540	1,2	2,3	$\text{CH}_3 \bullet \text{CHOH}$
Вода [27]	720	630	1,5	2,7	$\text{H} \bullet, \bullet \text{OH}$

Для удобства в таблице приведены основные радикалы, образующиеся при радиолизе чистой матрицы.

Значительное внимание было уделено изучению реакций сольватированных электронов с различными акцепторами, а также исследованию влияния некоторых веществ, которые химически не взаимодействуют с электроном, на пути стабилизации  $e_s^-$ , что выражается в изменении характеристик спектра поглощения. Систематические описания этих результатов представлены в обзорах и монографиях [34, 53].

Другой способ получения информации о строении и свойствах локализованных (сольватированных) электронов в молекулярных жидкостях и стеклах основан на наличии у этой частицы спинового момента. Спектры ЭПР, приписанные сольватированным электронам в жидкостях и низкотемпературных молекулярных стеклах (водно-щелочные льды, органические стекла (Таблица 1)), также впервые были получены в начале 1960-х годов [34, 54].

Спектр ЭПР гидратированного электрона в жидкой воде, полученный при импульсном облучении или в условиях стационарной генерации *in situ* («под пучком»), представляет собой обменно суженный синглет с шириной линии около 0,01 мТл [55]. Отметим, что ЭПР-спектроскопические исследования в этом направлении крайне ограничены вследствие серьезных экспериментальных осложнений, обусловленных как временем жизни сольватированного электрона, так и релаксационными характеристиками сигнала.

Гораздо больше работ посвящено исследованиям спектров ЭПР стабилизированных (захваченных) электронов в низкотемпературных стеклах. Сигналы этих частиц представляют собой синглеты с наблюдаемой шириной линии 0,3 – 1,5 мТл (Таблица 1). Логично предположить, что в данном случае ширина соответствует огибающей неразрешенной сверхтонкой структуры и определяется константами СТВ с магнитными ядрами (протонами) локального окружения. В пользу такого предположения свидетельствует, в частности, корреляция между энергией оптического перехода, определенной из максимума оптического поглощения, и наблюдаемой шириной линии в спектре ЭПР (Таблица 1). Чем больше энергия перехода (оптическая глубина ловушки), тем больше ширина огибающей СТС (и, следовательно, больше сами константы СТВ – по крайней мере, их сумма), что свидетельствует о более сильном взаимодействии электрона с локальным окружением (в рамках простой «модели полости» это отвечает меньшему радиусу «полости»). Однако, следует отметить, что все эти рассуждения носят чисто качественный характер, и анализ спектров ЭПР не позволяют определить структуру

ловушки электрона в отсутствие разрешенной СТС. В данном случае на помощь могут прийти импульсные релаксационные методы (в частности, метод электронного спинового эха – ЭСЭ – в различных вариантах [56]), которые чувствительны к достаточно слабым СТВ с магнитными ядрами окружения.

Изучение стабилизированных электронов в облученных замороженных водных растворах методами ЭСЭ [56] привело к появлению популярной октаэдрической модели гидратированного электрона, которая ассоциируется с именем Кевана [57-59], хотя впервые была предложена Натори и Ватанабе [60-62]. В этой модели электрон «вытесняет» воду из небольшой области, и занимает близкую к сферической пустоту. Полость образована шестью гидроксильными группами, не связанными водородной связью, направленными к общему центру. Структура образующего кластера примерно октаэдрическая. На основании реконструкции данных ЭСЭ Кеван также предложил структуру сольватированного электрона в метаноле (4 молекулы в первой координационной сфере), этаноле (4 молекулы в первой координационной сфере), 2-МТГФ (3 молекулы в первой координационной сфере) и 3-МП (3 молекулы в первой координационной сфере) [59]. Основной проблемой в данном случае является неоднозначность реконструкции параметров из данных ЭСЭ, которая до сих пор остается предметом дискуссии [63, 64].

Факторы, управляющие стабилизацией электронов в различных органических жидкостях, могут быть определены из рассмотрения результатов изучения взаимодействия низкоэнергетичных электронов ( $\sim 1$  эВ) с органическими молекулами в газовой фазе [65]. Показано, что стабилизированные электроны образуются в жидкостях [66], молекулы которых взаимодействуют с электронами в газовой фазе только по механизму резонансного захвата и характеризуются отрицательным сродством к электрону. Константы скорости для реакций аннигиляции  $e_s$  в таких жидкостях  $\leq 10^7$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

Еще один экспериментальный подход к изучению гидратированных электронов основан на исследовании отрицательно заряженных кластеров воды разного размера

с помощью фотоэлектронной и ИК-спектроскопии [67-70]. Уже димер воды способен связывать избыточный электрон [67], однако, тип получающейся частицы существенно отличается от гидратированного электрона в объеме. В маленьких системах именно слабо-связанные и очень диффузные дипольно-связанные электроны находятся снаружи водного кластера [71]. При увеличении размера кластера энергия связывания избыточного электрона увеличивается, и часто предполагается, что она в итоге приближается к предельному значению в объеме [69, 72]. Однако этот результат является неоднозначным, так как кластеры воды, полученные при сверхзвуковом расширении струи, не жидкие, а скорее, аморфные твердые. С тех пор как экспериментальные данные по связыванию электрона в жидкой воде стали доступными [72-75], началось обсуждение применимость экстраполяции кластер-объем [69, 70, 72, 76, 77].

### **1.2.2 Теоретические модели сольватированного электрона**

Несмотря на обилие экспериментальных данных, в настоящее время не существует общепринятой теоретической модели, которая бы объясняла все экспериментальные результаты для сольватированных электронов. Как уже отмечалось, наиболее ранние попытки объяснения образования и свойств сольватированного электрона связаны с поляронной моделью [16-18]. Несколько позднее широкое распространение получила континуальная «модель полости», в которой предполагается локализация электронов в полости (пустоте) определенного радиуса [57- 62]. Основные успехи и недостатки этой модели подробно рассмотрены в монографиях [34, 54]. Позднее пришло осознание недостаточности континуальных моделей и необходимостью их дополнения явным учетом локальной конфигурации молекул растворителя вблизи локализованного электрона.

В ряде работ были предприняты попытки соотнести спектроскопические характеристики сольватированных электронов со свойствами жидкостей, в которых они сольватированы. Корреляция наблюдалась между статической диэлектрической

проницаемостью ( $D_{st}$ ) и  $\lambda_{max}$  в метаноле, этаноле, пропаноле и этиленгликоле [78]. Однако, измерения спектра поглощения сольватированных электронов в двадцати линейных и разветвленных спиртах [79, 80] однозначно показали, что общей корреляции не существует. Эти исследования показали, что для спиртов также не существует корреляции между  $\lambda_{max}$  и фундаментальным параметром поляронной модели  $\beta = 1/D_{opt} - 1/D_{st}$ , где  $D_{opt}$  и  $D_{st}$  - оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость, соответственно. Анализ спектра поглощения сольватированных электронов в большом числе органических жидкостей различной структуры приводит к выводу, что локализованные состояния электрона в полярной жидкости, по-видимому, определяются локальными взаимодействиями с полярными группами небольшого числа молекул в жидкости [79].

Примечательно, что вопрос, определяется ли  $\lambda_{max}$  взаимодействием электрона с большим числом молекул жидкости (то есть, диэлектрическими характеристиками среды) или с первой сольватационной сферой (то есть, короткодействующими силами), не может быть решен при изучении двухкомпонентных систем [81, 82], так как постепенное замещение одного компонента смеси другим также приводит к постепенному изменению диэлектрической проницаемости. По этой причине спектры сольватированных электронов были изучены при импульсном радиолизе моноэтаноламина (МЭА), бифункционального соединения, и эквимолярной смеси этанол-амин [66]. МЭА и смесь имеют одинаковый химический состав, но существенно отличающуюся диэлектрическую проницаемость:  $D_{st} = 57,7$  для МЭА и  $D_{st} = 10,5$  для смеси при 293 К. Длина волны, соответствующая максимуму оптического поглощения сольватированных электронов в МЭА составляет 910 нм [66], что соответствует промежуточному положению между  $\lambda_{max}$  для этанола (700 нм [78]) и этиламина (1300 нм [83]) и близко к  $\lambda_{max}$  смеси (880 нм), хотя диэлектрические проницаемости МЭА и смеси отличаются более, чем в 5 раз. Таким образом, положение максимума поглощения сольватированных электронов для

жидкостей, имеющих похожий химический состав, определяется наличием функциональных групп, и не зависит от макроскопических характеристик среды.

Для жидкостей с существенно различной молекулярной структурой также невозможно наблюдать корреляцию между  $\lambda_{\max}$  и  $D_{st}$ . То же применимо для параметра  $D_{st}\rho$  (где  $\rho$  – плотность), который связан с изменениями  $\lambda_{\max}$  или  $E_{\max}$  (энергия, соответствующая  $\lambda_{\max}$ ) как функции давления и температуры в спиртах, но не в других жидкостях [84]. Были предприняты попытки учитывать более сложным образом влияние структуры жидкости на положение  $E_{\max}$ . Предполагая, что структура жидкости играет главную роль в определении  $E_{\max}$ , авторы [85] рассчитали значения параметра корреляции  $g_c$  в уравнении Кирквуда для разных жидкостей:

$$[(D_{st}-1)(2D_{st}+1)/9D_{st}](M/\rho) = (4\pi N/3)[\alpha+(g_c\mu^2/3kT)]$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $\alpha$  – молекулярная поляризуемость,  $\mu$  – дипольный момент. Значения  $g_c$  больше 1 указывают на большую локальную полярность в микроскопических областях в жидкостях, чем можно было бы ожидать исходя из значения дипольного момента.

Удовлетворительная корреляция наблюдалась между  $E_{\max}$  и параметром  $D_{st}\rho g_c \alpha_p$  ( $\alpha_p$  – поляризуемость полярной группы в молекуле) для ряда аминов, простых эфиров, спиртов, воды и аммиака [85]. Однако, последующие измерения спектров сольватированных электронов в амидах [86] не подтвердили общую применимость рассмотренного соотношения. Например,  $E_{\max}$  для N,N-диметилацетамида втрое меньше, чем можно ожидать из соотношения. Так происходит потому, что параметр  $D_{st}\rho g_c \alpha_p$  существенно определяется макроскопической характеристикой  $D_{st}$ ; так как амиды характеризуются довольно большими значениями  $D_{st}$  (30-40), существует острое несоответствие между похожими значениями  $E_{\max}$ , наблюдаемыми для амидов и, например, для слабополярных аминов, с одной стороны, и сильно разными значениями  $D_{st}\rho g_c \alpha_p$  для тех же жидкостей, с другой стороны.

В целом, следует отметить, что теоретически сольватированные электроны обычно представляли в рамках одноэлектронных моделей, в которых избыточный



электрон рассматривался отдельно от валентных электронов растворителя, описываемого классически. В этих моделях взаимодействие электрона с молекулами растворителя описывают посредством эмпирического классического потенциала [34, 87, 88]. Подбором потенциала с подходящими параметрами может быть достигнуто согласие между теоретически рассчитанной полосой поглощения сольватированных электронов и экспериментальным спектром. Однако, параметры, полученные при взаимном согласовании этих спектров, никаким образом не соотносятся с реальными характеристиками жидкости, и поэтому данный подход имеет небольшую предсказательную силу.

Начиная с 1980-х годов гидратированный электрон стал «испытательным стендом» для современных расчетов с использованием метода интегралов по траекториям [89-92] и гибридных методов, сочетающих квантово-химические и молекулярно-динамические подходы (см., например, [93, 94]). В последнем случае растворитель рассматривается на классическом уровне, в то время как избыточный электрон рассматривается с помощью квантовой механики в рамках адиабатического [93-95] или неадиабатического [96-98] приближения. В рамках подхода квантовая химия/молекулярная динамика (КМ/МД) можно непосредственно рассматривать электронную релаксацию, диффузию, динамику со сравнительно небольшими последующими допущениями. Преимущество данного подхода заключается в том, что наиболее ресурсоемкая квантово-механическая часть не увеличивается с ростом размера системы, и поэтому можно рассчитывать большие системы, начиная от кластеров, содержащих несколько сотен молекул, заканчивая «бесконечным» (при периодических граничных условиях) объемом воды. С помощью такого моделирования было предсказано существование «поверхностно-связанных» и «объемно-связанных» электронов [99].

В работе Ларсена и соавторов [100] предлагается диффузная модель стабилизированного электрона. Результаты расчетов в рамках подхода КМ/МД предсказывают, что электрон не локализуется в полости, а напротив, делокализуется

в области повышенной плотности воды, в которой электронная волновая функция перекрывает  $\sim 37$  молекул воды. Однако, эта модель немедленно подверглась критике [101, 102] в связи с тем, что предсказания предложенной Ларсеном модели существенно отличаются от установленных данных.

Однако, из любой теории высшего уровня, как и из каких-либо общих принципов, не следует, что одноэлектронные модели, в рамках которых растворитель описывается классически, а электрон описывается квантово-механически, представляют адекватную картину гидратированного электрона. Одноэлектронная модель постулируется, и затем следствия этого предположения тестируют с помощью эксперимента. Хорошее согласие с экспериментом рассматривается как доказательство правомерности использованных в модели предположений и упрощений. Проблемой данного подхода является то, что для каждой группы экспериментальных наблюдений учитывается более чем одна теория, особенно когда используются эмпирические псевдопотенциалы  $e^- - H_2O$ .

Кроме того, принципиальный недостаток такого подхода состоит в эффективном учете электронной структуры молекул воды, исключая обменные взаимодействия между всеми электронами в системе, которые могут отвечать за 10-20% связывания избыточного электрона [63, 64]. Более того, получающиеся результаты настолько адекватны, насколько разумен используемый псевдопотенциал, и могут существенно зависеть от его формы и параметров [101, 102].

Большинство теоретических исследований гидратированного электрона сфокусированы на описании спектра поглощения в видимой области. Несмотря на существенную разницу в подходах и степени точности, в теоретических работах, посвященных гидратированному электрону (которых насчитывается несколько сотен), обычно делается вывод о хорошем описании этого спектра и его характерных особенностей. В некоторых случаях удается даже воспроизвести асимметричный лоренцев «хвост» полосы поглощения в ее «голубой» области [88]. Фактически это

означает, что оптический спектр не является достаточно информативной характеристикой для верификации различных моделей и не слишком чувствителен к структуре сольватированного электрона.

Кроме того, подобные одноэлектронные модели были использованы (с той же степенью достоверности) для описания спектров поглощения сольватированного электрона в жидком аммиаке и алифатических аминах [103, 104], для которых экспериментально [105, 106] и теоретически [105, 107] установлено, что одноэлектронная картина некорректна, так как в этом случае наблюдается существенная делокализация плотности избыточного электрона на молекулы первой координационной сферы. Другими словами, даже когда одноэлектронные модели очевидно неправильны в начальных предположениях, они по-прежнему довольно хорошо описывают оптические свойства избыточных электронов. Такие наблюдения заставляют задуматься о том, насколько одноэлектронные модели состоятельны в общем [105, 108-110].

Одним из способов верификации этих моделей могли бы быть расчеты с их помощью других свойств гидратированного электрона (не только спектра поглощения). Однако, экспериментальные методы, которые дают наиболее прямую и детальную структурную информацию об основном состоянии сольватированного/захваченного электрона, – магнитно-резонансные методы для захваченных электронов в щелочных льдах и резонансная спектроскопия комбинационного рассеяния для гидратированных электронов в жидкой воде [111-113] – менее всего поддаются трактовке с точки зрения одноэлектронных теорий, так как молекулы растворителя больше нельзя рассматривать классически.

Для количественного описания электронов, слабо связанных с малыми кластерами воды [114], требуются методы с очень диффузными базисными наборами, такие как метод связанных кластеров. При увеличении размера кластера в расчете происходит переход от внешнего дипольно-связанного электрона к более сильно связанной компактной частице, которая сходна с сольватированным

электроном в «объемных» водных системах. В таком случае можно надеяться, что разумные результаты принесет использование методов функционала плотности, применимых к большим системам, когда использование метода связанных кластеров и подобных подходов более не целесообразно [76, 77, 115-118].

В последние 20 лет появилась возможность расчетов анионных кластеров с использованием методов *ab initio* и DFT, которые выходят за рамки одноэлектронной аппроксимации [119 -122]. Изначально такие расчеты проводились для относительно небольших кластеров (содержащих 4-10 молекул растворителя), которые захватывали электрон на поверхности, образуя дипольно-связанные анионы. Можно пытаться моделировать электроны, захваченные внутри кластера [121, 122], однако, их структура при этом не соответствует какой-либо частице, экспериментально наблюдавшейся в газовой фазе. Возрастающие расчетные мощности позволяют рассчитывать кластеры большего размера (включающие 20-24 молекул растворителя). В этом случае расчеты показывают, что электрон сольватируется четырьмя ОН группами [119, 120], в то время как остальные ОН группы участвуют в образовании водородных связей. Расчеты с помощью DFT, проведенные авторами [123] для кластеров, содержащих 32 молекулы воды, предсказывают, что процесс электронного захвата сильно различается при комнатной температуре и при криогенных температурах. В первом случае (в жидкой фазе) кластер быстро достигает равновесной структуры, которая соответствует локализованному, сильно связанному электрону. В твердой фазе при низкой температуре (30 – 50 К) электрон захватывается на периферии кластера в более слабо связанном состоянии. Сильно связанное состояние наблюдается в твердой системе, только если она изначально находится в жидком состоянии, а затем замораживается.

Однако, необходимо отметить, что при использовании для расчета гидратированного электрона традиционного метода DFT существует проблема, которая заключается в том, что широко используемые функционалы, такие как B3LYP и BLYP, переоценивают энергию связи неспаренного электрона из-за

ошибки самовзаимодействия [120]. Недавно развитые методы функционала плотности с поправкой на дальное действие [124, 125] асимптотически свободны от ошибки самовзаимодействия, и их использование приводит к получению довольно точных значений вертикальной энергии связывания электрона для анионных кластеров воды [87, 126].

Многообещающими подходами являются также моделирование гидратированного электрона с помощью метода Кар-Парринелло [118] и гибридное [127] многоэлектронное моделирование с помощью молекулярной динамики, основанное на использовании псевдопотенциалов для валентных электронов в молекулах воды.

Большинство этих исследований сконцентрированы на энергетике анионных кластеров воды. Однако, данный подход также позволяет оценить магнитные параметры для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{17}\text{O}$  в молекулах воды и сравнить эти оценки с параметрами ЭПР для захваченных электронов в щелочных льдах. Согласно данным Шкроба [63, 64], полученным в результате расчетов малых и средних кластеров воды, содержащих электрон, методами DFT (B3LYP) и MP2, октаэдрическая модель гидратированного электрона [57-62], «в среднем», верна. Фактически это означает, что у гидратированного электрона нет постоянной сольватной оболочки, но его координационное число  $\approx 6$ . В целом, модель выглядит следующим образом. Большая часть плотности неспаренного электрона ( $\approx 50-60\%$ ) находится внутри полости, гидроксильные группы, не участвующие в образовании водородной связи, стабилизируют электрон. На гидроксильных протонах небольшая спиновая плотность, электронная волновая функция в полости представляет собой s-функцию. Значительная часть спиновой плотности (10-20%) находится на атомах кислорода гидроксильных групп, не участвующих в образовании водородных связей, то есть, гидратированный электрон представляется как мультимерный анион-радикал.

Необходимо отметить, что работы последних лет, в основном, посвящены экспериментальному и теоретическому исследованию гидратированного электрона

[128, 129], в то время как проблемы динамики сольватации и свойств сольватированного электрона в других жидкостях и стеклах изучены крайне мало [130].

В связи с рассматриваемыми проблемами можно отметить недавнюю работу Шкроба и Марина [131], в которой исследовались процессы стабилизации избыточных электронов в замороженных амидах, в том числе, изотопно-замещенных. На основании данных ЭПР-спектроскопии и квантово-химических расчетов авторы предполагают, что избыточные электроны в амидах следует рассматривать как стабилизированные растворителем мономерные анион-радикалы, а не как электроны в полости (что характерно, например, для структурно схожих аминов). Однако, следует отметить, что нет твердых критериев, позволяющих однозначно различать стабилизированный растворителем мультимерный/мономерный анион-радикал и «сольватированный электрон».

### **1.3 Реакции квазисвободных и локализованных электронов в неполярных средах**

Как указывалось выше, образование локализованных и сольватированных состояний электрона имеет универсальное значение для различных молекулярных диэлектриков – от воды до углеводородных стекол и полимеров. Между тем, как уже отмечалось, при рассмотрении судьбы термализованных электронов в неполярных молекулярных средах (особенно в жидкостях), в принципе, необходимо учитывать возможность реакций как локализованных, так и квазисвободных («сухих») электронов. Это связано с высокой подвижностью «сухих» электронов и малой глубиной ловушек (энергией сольватации) электрона в неполярных средах. Процессы с участием таких частиц качественно подобны (и отличаются от реакций «горячих» электронов, рассмотренных в Разделе 1.1), однако их кинетика может быть существенно различна.

На основании определения констант скорости захвата электрона ароматическими УВ и кислородом в жидких УВ с разной электронной подвижностью Балакин и соавторы [132] предположили, что для жидкостей с малыми коэффициентами диффузии избыточных электронов происходит захват локализованных электронов; для жидкостей с высокими коэффициентами диффузии электронов растет вклад захвата квазисвободных электронов. В работе [133] с помощью анализа фотопроводимости, возникающей в жидком изооктане с добавлением антрацена под действием микросекундного лазерного импульса, были определены константы скорости реакции избыточных электронов с электронно-возбужденной молекулой акцептора. Авторы работы [134] на основании измерения фотопроводимости предположили, что захваченные электроны, образующиеся в результате лазерного фотолиза антрацена (А) в жидком н-гексане, в результате фотовозбуждения приобретают подвижность и уходят из электрон-ионной пары ( $A^+$ ,  $e^-$ ). В работе [135] с помощью измерения проводимости в жидком МЦГ с добавкой ТМПД показано, что ток, вызываемый фотовозбуждением, обусловлен как свободными электронами, так и электронами из электрон-ионных пар. В работе [136] показано, что длина пути перед локализацией для фотогенерированных электронов в жидких УВ с добавкой антрацена или ТМПД возрастает с ростом подвижности избыточных электронов от  $\sim 40 \text{ \AA}$  (МЦГ) до  $\sim 200 \text{ \AA}$  (изо-октан). В жидкостях с низкой электронной подвижностью локализация происходит либо до термализации электрона, либо сразу после нее (т.е., характерные времена этих процессов близки).

В целом, проблемы транспорта и кинетики химических реакций термализованных избыточных электронов в неполярных средах изучены недостаточно. Фактически, все основные экспериментальные результаты – характеристики оптического поглощения, величины подвижности электронов в различных алканах, их зависимости от давления и температуры, константы скоростей захвата акцепторами – были получены в конце 1960-х годов (для обзора см. [137]). В работе [138] отмечается, что за счет поляризации среды в алкановых

растворах, при комнатной температуре, электрон захватывается молекулами, которые в газовой фазе имеют отрицательное сродство к электрону. При этом оказывается, что захват электрона акцепторами с отрицательным ЭС происходит так же эффективно, как и акцепторами с положительным сродством к электрону. В ряде случаев добавление акцепторов понижает среднюю подвижность носителей отрицательного заряда, но она все равно остается значительно выше подвижности молекулярных ионов в данном растворителе [139]. Промежуточное значение подвижности объясняется тем, что реакция присоединения электрона к некоторым акцепторам может быть обратимой [137].

Оригинальный подход к исследованиям реакций захвата избыточных электронов в неполярных жидкостях, основанный на анализе влияния электрических и магнитных полей на кинетику рекомбинационной флуоресценции предложен в работах группы Боровкова [137, 140-142]. В работах [137, 140] с помощью измерений скорости тушения кинетики рекомбинационной флуоресценции внешним электрическим полем и добавками акцепторов электронов оценивалась подвижность избыточных электронов и константы скорости их реакций в жидком н-додекане при 265-343 К. Подразумевалось, что электрон захватывается на акцепторы только из локализованного состояния. С использованием метода времяразрешенного электрического эффекта измеряли значения средней подвижности носителей отрицательного заряда в додекановых растворах трифенилметана при 265-343 К [137]. При этом предполагалось, что в условиях эксперимента имеет место равновесие в реакции присоединения/отщепления избыточного электрона к молекуле трифенилметана. Автор указывает, что значение эффективного радиуса захвата избыточного электрона молекулой трифенилметана (1,5 нм) близко к радиусам захвата акцепторами с высоким ЭС. Оценено адиабатическое сродство ряда молекул акцептора к электрону в газовой фазе, однако, подчеркивается, что погрешность оценки довольно высока и составляет  $\pm 0,2$  эВ. С помощью измерения зависимости скорости спин-решеточной релаксации ион-радикальных пар от



магнитного поля оценивалось время жизни анион-радикала 2,3-диметилбутадиена в изооктане. Автор отмечает, что причины значительных отличий в оценках времени жизни АР, выполненных разными способами, остались невыясненными.

В работе [141] Боровков и соавторы обнаружили, что эффективный радиус реакции захвата избыточных электронов молекулой нитроксильного радикала с ароматическим заместителем в жидких н-додекане, н-декане и н-гексане резко уменьшается (в четыре раза), достигая значения, типичного для молекулярных акцепторов, когда температура поднимается выше 290, 280 и 250 К, соответственно, и объяснили это «выключением» триплетного канала для реакции захвата электрона нитроксильным радикалом при повышении температуры. В работе была предложена кинетическая модель захвата электрона с учетом спинового фактора.

В работе [142] исследовано влияние небольших количеств бромоалканов на кинетику радиационно-индуцированной флуоресценции в жидких алкановых растворах ароматических соединений. Авторы показали, что вицинальные дибромоалканы необратимо захватывают электрон из анион-радикалов дифенилацетилена и дифенилсилана. Отмечается, что эффект тушения флуоресценции может быть использован для измерения скорости реакции электронного захвата.

Необходимо отметить, что рассмотренный подход дает важную и интересную кинетическую информацию о реакциях захвата избыточных электронов, однако он не позволяет высказать каких-либо однозначных суждений о структуре и свойствах продуктов захвата электрона – короткоживущих анион-радикалах.

## **1.4 Анион-радикалы алифатических карбонильных соединений**

### **1.4.1 Алифатические кетоны**

Большинство молекул простых алифатических кетонов не имеют собственного сродства к электрону [143]. Тем не менее, в конденсированных средах АР кетонов могут возникать как непосредственно в результате захвата избыточных электронов,

образующихся при фотолизе и радиоллизе, так и в результате переноса электронов от молекул сильных восстановителей.

**Ацетон  $CH_3C(O)CH_3$ .** АР ацетона посвящено наибольшее число работ, однако, имеющаяся информация противоречива, и его структура остается дискуссионной. Поскольку молекула ацетона не обладает сродством к электрону, АР ацетона в газовой фазе существует только как дипольно-связанное состояние, где избыточный электрон удерживается электростатическим полем, индуцированным дипольным моментом ацетона (2,88 Дб [143]). Таким образом, возможность захвата электрона ацетоном в конденсированных средах, очевидно, определяется межмолекулярными взаимодействиями, в частности, образованием кластеров [144].

Данные об образовании молекулярного АР ацетона при радиоллизе чистого ацетона в жидкой и твердой фазе противоречивы и неубедительны, несмотря на наличие значительного числа работ [52, 145, 146]. Спектры ЭПР, приписанные АР ацетона и других кетонов, наблюдались для продуктов взаимодействия последних с щелочными металлами при 77 К, а также при радиоллизе кетонов на поверхности пористого стекла. Для ацетона, облученного на пористом стекле, при 120 К наблюдается спектр из семи хорошо разрешенных линий СТС, отнесенный к анион-радикалу  $\cdot C(CH_3)_2O^-$  ( $a_H = 1,64 - 1,76$  мТл); при 77 К СТС смазывается [52, с. 227].

АР ацетона получали также фотолизом изопропоксида калия в изопропаноле ( $pH = 13,2$ ). ЭПР спектр при 300 К представлял собой септет ( $a_H = 1,72$  мТл) [145].

Необходимо отметить, что в описанных выше случаях речь идет о системах с сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые могут существенно влиять на вероятность образования и структуру АР.

АР ацетона получали также при взаимодействии ацетона с натрием при 77 К [146]. В этом случае при 77 К регистрировали ЭПР спектр, состоящий из, по крайней мере, семи плохо разрешенных линий. Разрешение спектра обратимо улучшалось с ростом температуры, и при 120 К спектр представлял собой семь хорошо разрешенных эквидистантных линий с биномиальным соотношением

интенсивностей и расщеплением  $1,64 \pm 0,05$  мТл, что указывает на изотропное СТВ неспаренного электрона с шестью эквивалентными протонами, что позволило авторам отнести данный спектр к АР ацетона. Эквивалентность всех метильных протонов показывает, что метильные группы вращаются свободно при 120 К. Хотя ЭПР спектр АР ацетона и его протонированной формы очень похожи, расщепление в АР (1,64 мТл) существенно отличается от расщепления в протонированном радикале (2,0 мТл). Уменьшение расщепления может быть связано с частичной делокализацией неспаренного электрона на кислород в АР (формально это можно описать как вклад структуры  $\text{Me}_2\text{C}^{\cdot-}\text{-O}^{\cdot}$ ).

Другой способ генерации АР ацетона связан с соконденсацией ацетона и атомов Na в аргоновой матрице при  $\sim 4$  К с последующим переносом электрона между ними под действием мягкого излучения ( $\lambda = 590$  нм) [147]. Предполагается, что в такой методике образуются изолированные катионы  $\text{Na}^+$  и молекулярные АР [148]. Спектр ЭПР системы ацетон/Na/Ar [147] представляет собой наложение квартета ( $a = 33$  мТл), относимого к атому  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ); более узкого квартета, относимого к комплексу Na-ацетон, и слабого триплета, относимого к АР ацетона. При облучении желтым светом ( $\lambda = 600 \pm 50$  нм) оба квартета исчезают, а триплет, относимый к АР ацетона, переходит в триплет триплетов (расщепления 3,3 и 1,0 мТл, соответственно). Согласно интерпретации авторов, обе метильные группы не вращаются, триплет с большим расщеплением ( $a = 3,3$  мТл) относится к двум  $\beta$ -протонам, по одному от каждой метильной группы, которые занимают почти аксиальное положение по отношению к орбитали неспаренного электрона на  $\alpha$ -атоме углерода. Триплет с меньшим расщеплением (1,0 мТл) относится ко второй паре метильных протонов. Константа СТВ на третьей паре  $\beta$ -протонов оценена авторами в 0,3 – 0,4 мТл. Однако, учитывая, что концентрация ацетона в работе [147] составляла 2%, вывод об изоляции получившихся АР ацетона вызывает сомнения, поскольку при такой высокой концентрации велика вероятность образования димерных и кластерных АР ацетона.

В этой связи представляют интерес данные о захвате электрона димерами и более крупными кластерами ацетона в газовой фазе. Наименьшим наблюдавшимся кластером в масс-спектре был пентамер  $(\text{Acn})_5^-$  [144]. Кластеры с  $n < 5$  не наблюдались при ионизации газовой смеси ацетон/Ar при различных условиях пучка. Кластер  $(\text{Acn})_2^-$  наблюдался при ионизации смеси ацетон/вода/Ar, но кластеры  $(\text{Acn})_n^-$  с  $n = 3, 4$  и в этом случае отсутствовали. ВПИ для кластеров  $(\text{Acn})_n^-$  составляет  $0,83 \pm 0,03$  эВ при  $n = 2$ , заметно возрастает при  $n = 5$  ( $2,05 \pm 0,03$  эВ) и затем постепенно возрастает до значения  $2,83 \pm 0,03$  эВ при  $n = 15$ . Данные значения ВПИ лежат в области, ожидаемой и для валентных анионов, и для анионов, стабилизированных вследствие сольватации. Для анионов с  $5 \leq n \leq 15$  наблюдаемые значения инкремента ВПИ ( $0,02 \div 0,26$  эВ) с каждой дополнительной молекулой ацетона авторы относят к стабилизации основного состояния анион-радикала за счет взаимодействия с полярными молекулами. Это означает, что в  $(\text{Acn})_n^-$  с  $5 \leq n \leq 15$  формируется одно и то же анионное ядро. Результаты исследования углового распределения фотоэлектронов предполагают, что электронные свойства анион-радикала с  $n = 2$  явно отличаются от свойств  $(\text{Acn})_n^-$  с  $5 \leq n \leq 15$  на молекулярно-орбитальном уровне. Ионное ядро в  $(\text{Acn})_n^-$  с  $5 \leq n \leq 15$  представляет собой валентный анион-радикал мономера ацетона  $(\text{Acn})^-$ .

Оптические спектры, приписанные AP ацетона, наблюдались в ряде ранних работ. Так, Шида и Хамилл [149] обнаружили полосу поглощения в оптическом спектре  $\gamma$ -облученного 5% об. раствора ацетона в 2-МТГФ при 77 К. Максимум поглощения наблюдался при 465 нм. Авторы приписали это поглощение AP ацетона. При импульсном радиолизе 0,74 М раствора ацетона в ТГФ при 178 К [150] в оптическом спектре сразу после радиолитического импульса ускоренных электронов Арай и соавторы наблюдали полосу поглощения с максимумом при 500 нм, которую приписали AP ацетона.

В упомянутых работах концентрация ацетона была достаточно высока, поэтому велика вероятность образования димерных AP ацетона, а значит, отнесение этой

полосы поглощения именно к мономерному AP ацетона вызывает сомнения.

Квантово-химические расчеты структуры AP ацетона проводились с начала 1990-х годов. В частности, геометрия AP ацетона была рассчитана полуэмпирическим методом AM1, доступным в MOPAC, и *ab initio* методом SCF (UHF), доступным в GAUSSIAN [147]. Метод AM1 предсказывает делокализацию около 30% плотности неспаренного электрона на атом кислорода, но не предполагает заметного пирамидального искажения  $\alpha$ -атома углерода. Метод *ab initio* также предсказывает делокализацию около 30% плотности неспаренного электрона на атом кислорода, но при этом дает заметное пирамидальное искажение  $\alpha$ -атома углерода. Методом SCF (UHF) также была рассчитана геометрия для плоского AP ацетона (принудительная оптимизация структуры симметрии  $C_{2v}$  вместо структуры симметрии  $C_s$ ). Расчеты предсказывают разницу в энергии состояний в 4,7 ккал/моль в пользу пирамидальной формы [147].

*Ab initio* расчеты методом MP2/6-311G\*\* предсказывают пирамидальную структуру для AP ацетона, где связь C=O выходит из плоскости, содержащей три атома углерода, на  $37,3^\circ$  [151]. Согласно данному расчету, энергия AP ацетона на 2,0 эВ выше, чем энергия основного состояния нейтральной молекулы. Избыточный электрон занимает  $\pi^*_{CO}$  орбиталь и преимущественно локализован на атоме углерода карбонильной группы. При проведении расчетов геометрии AP ацетона методом MP2/6-311+G\*\*, а его энергии методом CCSD(T)/6-311+G\*\* (для геометрии, полученной методом MP2) было найдено, что энергия AP на 1,3 эВ выше, чем энергия основного состояния нейтральной молекулы. ВПИ AP ацетона, полученный вычитанием полной энергии AP из полной энергии нейтральной молекулы, имеющей геометрию AP, составляет -0,59 эВ, показывая, что мономерный AP ацетона нестабилен и должен терять электрон.

Расчеты димерного AP ацетона методом MP2/6-311G\*\* [144] показывают, что он имеет симметрию  $C_{2h}$ , при этом обе составляющих его частицы имеют пирамидальную структуру, почти идентичную структуре мономерного AP ацетона.

ОЗМО является суперпозицией двух  $\pi^*_{CO}$  орбиталей мономера, показывая делокализацию неспаренного электрона между обеими составляющими. Энергия стабилизации димерного AP ацетона, рассчитанная методом CCSD(T)/6-311+G\*\*//MP2/6-311+G\*\*, составляет 0,89 эВ относительно  $(Acn)^{\cdot-} + Acn$ , и -0,72 эВ относительно  $(Acn)_2 + e^{\cdot-}$ . Рассчитанный ВПИ для  $(Acn)_2^{\cdot-}$  составляет 0,44 эВ. Отсюда следует, что димерный AP ацетона стабилен относительно распада, несмотря на то, что он немного выше по энергии, чем  $(Acn)_2 + e^{\cdot-}$ .

Необходимо отметить, что, как уже указывалось, молекула ацетона не имеет собственного сродства к электрону (т.е., изолированный AP ацетона неустойчив относительно автоионизации). В связи с этим достоверность расчетов любых характеристик мономерных AP ацетона вызывает сомнения.

**Метилэтилкетон  $CH_3C(O)C_2H_5$ .** Попытка получения AP метилэтилкетона за счет химического восстановления натрием при 77 К была предпринята в работе [146]. Полученный ЭПР спектр представляет собой широкий синглет ( $\Delta B = 3,0$  мТл) при 77 К. При разогревании образца сигнал необратимо изменяется между 120 и 130 К, превращаясь в квинтет с расщеплением  $2,2 \pm 0,1$  мТл со значительной потерей интенсивности. Авторы предполагают, что синглет, наблюдаемый при 77 К, может принадлежать AP метилэтилкетона, но отсутствие сверхтонкой структуры спектра мешает определенной идентификации. Если спектр принадлежит AP метилэтилкетона, то вращение метильной и этильной групп жестко ограничено при 77 К. Квинтет, по-видимому, принадлежит свободному радикалу  $Me^{\cdot}CH-C(O)Me$ , образующемуся вследствие отрыва атома водорода от исходного кетона.

Дэвис и соавторы [145] пытались получить AP 2-бутанона посредством фотолиза алкоголята 2-бутанола в трет-бутиловом спирте при 300 К. В этом случае в ЭПР спектре наблюдался мультиплет с константами СТВ  $a_{3H} = 1,69$  мТл,  $a_{2H} = 1,56$  мТл,  $a_{3H} = 0,04$  мТл,  $a_{Na} = 0,05$  мТл, который приписали AP метилэтилкетона. Недостатком такого способа генерации AP является сильный эффект противоиона, который непосредственно проявляется в наблюдении

сверхтонкого расщепления на ядрах  $^{23}\text{Na}$ . Этот факт свидетельствует о том, что противоион  $\text{Na}^+$  и АР образуют контактную ионную пару, что может сильно искажать геометрию АР метилэтилкетона, и, соответственно, существенно влиять на распределение спиновой плотности в АР и величины констант СТВ.

Исследования импульсного радиолиза раствора метилэтилкетона в ТГФ при 178 К с регистрацией оптического поглощения [150] позволили обнаружить полосу поглощения с максимумом при 510 нм, которая была отнесена к АР метилэтилкетона. Однако, следует отметить, что эти данные несколько отличаются от значения  $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм, полученного авторами работы [149] для полосы поглощения АР метилэтилкетона. Вызывает сомнения корректность отнесения этой полосы поглощения АР метилэтилкетона, поскольку концентрация 2-бутанона (0,25 М) слишком высока, что не позволяет исключить возможность образования димерных АР 2-бутанона.

*Диэтилкетон*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ . АР диэтилкетона пытались получить соосаждением диэтилкетона с калием [146]. Спектр ЭПР продукта реакции диэтилкетона с калием при 77 К состоит из пяти линий. Разрешение улучшается при разогреве образца до 160 К, необратимых изменений не происходит. Этот спектр отнесен авторами к АР диэтилкетона, в котором все четыре метиленовых протона эквивалентны и имеют одинаковое расщепление ( $2,1 \pm 0,1$  мТл). Однако, эквивалентность протонов говорит о существовании быстрого вращения вокруг связи  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ , а такого не происходит в соответствующем алкильном радикале  $\text{MeCH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_2\text{Me}$  при 77 К [152]. Более того, в АР метилэтилкетона также не наблюдается вращательного усреднения констант СТВ в подобных условиях (см. выше). Кроме того, ввиду близости констант СТС, данный спектр можно отнести к радикалу  $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{Me}$ , образующемуся в результате отрыва атома водорода от исходного кетона. Таким образом, отнесение спектра ЭПР АР диэтилкетона вызывает серьезные сомнения.

В условиях матричной изоляции [147] получены другие данные относительно АР диэтилкетона. Спектр ЭПР АР диэтилкетона, наблюдаемый в системе Na/2% диэтилкетона/Ar после облучения желтым светом ( $\lambda = 600 \pm 50$  нм), представляет собой триплет с расщеплением 2,9 мТл и биномиальным соотношением интенсивностей. Авторы относят наблюдаемый спектр к АР диэтилкетона, триплет обусловлен СТВ с двумя  $\beta$ -протонами (по одному от каждой метиленовой группы).

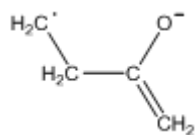
В работе [145] авторы фотолизировали алкогольы 3-пентанола в трет-бутиловом спирте при 300 К. При этом в ЭПР спектре наблюдали мультиплетный сигнал с константами СТВ  $a_{4H} = 1,43$  мТл,  $a_{6H} = 0,04$  мТл,  $a_{Na} = 0,05$  мТл, который приписан АР диэтилкетона. Как и в случае АР метилэтилкетона, наблюдаемое расщепление на ядрах натрия явно указывает на образование контактной пары АР - противоион, что приводит к искажению геометрии АР диэтилкетона.

В работе [150] регистрировали оптический спектр поглощения раствора диэтилкетона в ТГФ при 178 К непосредственно после радиолитического импульса. Полоса оптического поглощения имела максимум при 550 нм и была отнесена к АР диэтилкетона. Концентрация диэтилкетона составила 0,4 М, что не исключает возможность образования димерных АР.

### 1.4.2. Циклические кетоны

**Циклобутанон.** Спектр ЭПР системы Na/2% циклобутанона/Ar, облученной светом с длиной волны 500 нм при 4 К, представлял собой триплет триплетов с расщеплениями 2,7 мТл и 1,9 мТл [147] и был приписан АР циклобутанона. После облучения этого образца синим светом ( $\lambda = 450$  нм) авторы интерпретировали спектр как дублет дублетов триплетов. Авторы предположили раскрытие кольца под действием излучения, а новый спектр приписали дистоническому АР со структурой:





В силу того, что АР циклобутанона генерировался при действии излучения с длиной волны 500 нм, а фотолизировался светом с близкой энергией ( $\lambda = 450$  нм), возникает вопрос, принадлежит ли полученный первичный спектр ЭПР исключительно АР циклобутанона.

Ванг и соавторы [153] получили ЭПР спектр 0,5% циклобутанона в МТГФ, облученного  $\gamma$ -лучами при 77 К. В спектре наблюдали триплет триплетов с расщеплениями:  $a_{2H} = 2,7$  мТл и  $a_{2H} = 1,8$  мТл. Авторы отметили хорошее согласие с данными из статьи [147] и предположили, что однократно занятая молекулярная орбиталь АР циклобутанона является  $\pi_{CO}^*$ , а симметрия АР –  $C_s$  (в силу неэквивалентности четырех атомов водорода).

**Циклопентанон.** В спектре ЭПР образца, приготовленного соконденсацией циклопентанона и калия на вращающемся криостате [146] при 100 К наблюдался квинтетный сигнал с константами СТВ  $a_{2H} = 3,3$  мТл и  $a_{2H} = 2,3$  мТл, приписанный АР циклопентанона. При разогреве до 150 К спектр представлял собой квинтет с константой СТВ  $a_{4H} = 2,8$  мТл. Авторы предположили, что все четыре  $\beta$ -протона становятся эквивалентными при данной температуре. По мнению авторов указанной работы, АР циклопентанона является единственной парамагнитной частицей, наблюдаемой в условиях эксперимента.

В условиях импульсного радиолитического [150] был получен оптический спектр поглощения раствора циклопентанона ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  М) в МТГФ при 178 К непосредственно после радиолитического импульса. Полоса оптического поглощения имела максимум при 775 нм и была приписана АР циклопентанона. Корректность отнесения этого спектра поглощения АР циклопентанона вызывает сомнения из-за сильного отличия от максимума поглощения АР других циклических кетонов в той же статье.

Дэвис и соавторы [145] исследовали фотолиз циклопенталат калия в трет-бутиловом спирте при 300 К. В ЭПР спектре наблюдали биномиальный квинтет с  $a_{4H} = 2,63$  мТл и  $g = 2,0034$ . Этот сигнал был приписан АР циклопентанона. Вид спектра не зависел от температуры, поэтому авторы предположили, что АР претерпевает быструю инверсию цикла с усреднением четырех протонов во всем диапазоне исследуемых температур. Сами авторы высказывают мнение, что матрица изобутилового спирта может значительно исказить геометрию АР, что, в свою очередь, может изменить значение наблюдаемых констант СТВ.

Борги и Лунацци [154] исследовали фотолиз раствора циклопентанона и этилата калия в циклопропане, и приписали полученный спектр ЭПР АР циклопентанона. Константы СТВ, приведенные авторами ( $a_{4H} = 2,84$  мТл), несколько отличаются от констант, полученных Дэвисом и Нэвиллом (см. выше) [145]. Борги и Лунацци объяснили это различие другими условиями и температурой эксперимента. На основании анализа изменения ширины линий АР циклопентанона, авторы оценили энергию активации инверсии кольца в  $2,7 \pm 0,2$  ккал/моль.

Ванг и соавторы [153] облучали  $\gamma$ -лучами раствор 0,5% циклопентанона в МТГФ. В ЭПР спектре этого образца при 77 К наблюдали триплет триплетов с константами СТВ:  $a_{2H} = 3,2$  мТл и  $a_{2H} = 1,7$  мТл ( $g = 2,0021$ ). Авторы приписали это расщепление водородам, связанным с  $\beta$  углеродами, и предположили, что однократно занятой молекулярной орбиталью АР циклопентанона является  $\pi_{CO}^*$  орбиталь.

**Циклогексанон.** АР циклогексанона был получен соконденсацией циклогексанона со щелочным металлом при 77 К [146]. В указанной работе наблюдался триплет в спектре ЭПР образца, который был приписан АР циклогексанона. При нагревании до 150 К разрешение спектра улучшалось, константы СТВ при 150 К составили  $a_{2H} = 3,09$  мТл,  $a_{2H} = 0,73$  мТл, что соответствует двум парам эквивалентных  $\beta$ -протонов. Во всем интервале исследуемых температур не было обнаружено сигналов от других радикалов, кроме АР циклогексанона.

В работе [145] исследовался фотолиз циклогексала в трет-бутиловом спирте. При 215 К в ЭПР спектре наблюдали триплет триплетов с константами СТВ  $a_{2H} = 3,29$  мТл,  $a_{2H} = 0,84$  мТл ( $g = 2,0034$ ), который приписали АР циклогексанона. При повышении температуры до  $\sim 250$  К спектр представлял собой триплет с приблизительным соотношением интенсивностей 1:4:1. Авторы объяснили этот факт быстрой инверсией и определили энергию активации:  $E_a = 6,6$  ккал/моль. Уместно сравнить значение энергии активации инверсии цикла АР циклогексанона с результатом, полученным Борги с соавторами [154] при фотолизе смеси циклогексанола и калия в циклопропане. На основе анализа изменения ширины линии в зависимости от температуры, в этом случае была получена очень близкая величина, равная  $6,3 \pm 0,2$  ккал/моль.

Следует отметить, что барьер инверсии для АР циклогексанона близок к барьеру для протонированной формы (т.е., заряд не оказывает существенного влияния на эту величину).

Ванг и соавторы [153] исследовали образование АР в  $\gamma$ -облученном растворе 0,5% циклогексанона в МТГФ. ЭПР спектр этого образца при 77 К представлял собой триплет триплетов с константами СТВ  $a_{2H} = 2,5$  мТл и  $a_{2H} = 0,6$  мТл ( $g = 2,0021$ ).

Авторы работы [150] регистрировали оптический спектр поглощения раствора циклогексанона в МТГФ при 100 К после 5 мкс от радиолитического импульса. Полоса оптического поглощения с максимумом при 580 нм была отнесена к АР циклогексанона. Концентрация циклогексанона в МТГФ была высока (0,37 М), поэтому нельзя исключить образование димерного АР.

Рассматривая данные по АР алициклических кетонов, в целом, можно отметить, что только АР циклобутанона претерпевает раскрытие цикла с образованием дистонического АР при фотолизе видимым светом [147]. Для других АР этого ряда наблюдается обратимая внутримолекулярная динамика, связанная с инверсией цикла. Энергия активации инверсии кольца АР циклопентанона составила

~2,7 ккал/моль [154], поэтому уже при 150 К спектр ЭПР этого АР представлял собой квинтет, то есть, «разморозилось» движение кольца, и водороды стали эквивалентными. Для АР циклогексанона ~6,6 ккал/моль [145], благодаря этому спектр АР циклогексанона сохранил вид триплета триплетов вплоть до ~250 К.

### 1.4.3 Алифатические дикетоны

**Диацетил**  $CH_3C(O)C(O)CH_3$ . Молекула диацетила имеет положительное сродство к электрону в газовой фазе ( $0,69 \pm 0,10$  эВ [155]), что позволяет говорить о возможности стабилизации соответствующего АР в различных средах.

В ранней работе [146] АР диацетила получали взаимодействием с натрием при 77 К. ЭПР спектр в этом случае плохо разрешен при 77 К, но при 150 К состоит из семи эквидистантных линий ( $a(6H) = 0,73 \pm 0,05$  мТл) с биномиальным соотношением интенсивностей. Данный спектр отнесен авторами к резонансно-стабилизированному АР, где радикальный центр делокализован между двумя карбонильными атомами углерода, а отрицательный заряд — между атомами кислорода. В жидкой фазе для этого радикала была найдена константа СТВ  $a_H = 0,606$  мТл [156].

Сверхтонкое расщепление в АР диацетила составляет примерно половину от найденного в АР ацетона, и основная часть этого уменьшения объясняется авторами [146] делокализацией электрона между двумя карбонильными группами. Тот факт, что СТР в АР диацетила составляет меньше половины СТР в АР ацетона, является существенным, и это дальнейшее уменьшение авторы относят к взаимодействию между двумя соседними карбонильными группами, дающему структуру, в которой отрицательный заряд локализован на одном карбонильном атоме кислорода, неспаренный электрон на втором карбонильном атоме кислорода, а между карбонильными атомами углерода присутствует двойная связь. Частично двойной характер этой С-С связи будет сказываться в наличии барьера вращения вокруг этой связи, а это, в свою очередь, предполагает возможность существования *цис*- и *транс*-изомеров АР диацетила, но прямых свидетельств в пользу этого в работе

[146] не найдено.

*Цис – транс* изомерия АР диацетила изучалась в работе [157]. АР диацетила получали диспропорционированием ацетилметилкарбинола в щелочном растворе. Для этой системы в ЭПР спектре преобладает (95%) радикал с соотношением интенсивностей 1:6:15:20:15:6:1 и константой СТВ  $a_{\text{H}} = 0,56$  мТл, относимый авторами к *транс*-изомеру АР диацетила. Естественная распространенность  $^{13}\text{C}$  приводит к появлению сателлитов от карбонильного атома  $^{13}\text{C}$ , константа СТС  $a_{\text{C}} = 0,45$  мТл. Спиновая плотность на карбонильном атоме углерода, оцененная из уравнения МакКоннела [158], составляет 0,28. Второй радикал (5%) имеет сигнал в спектре ЭПР, состоящий из семи линий с константой СТС  $a_{\text{H}} = 0,7$  мТл, соотношение шести крайних компонент которого составляет 1:6:15:....:15:6:1. Центральная линия сигнала ЭПР этого радикала совпадает с центральной линией сигнала преобладающего радикала из-за одинаковых значений  $g$ -фактора. Данный спектр отнесен авторами к *цис*-изомеру АР диацетила. Рассчитанная авторами из уравнения МакКоннела спиновая плотность на карбонильном атоме углерода составляет 0,35. Это свидетельствует о менее плоской структуре в случае *цис*-изомера АР диацетила по сравнению с *транс*-изомером, как и ожидается из элементарного рассмотрения отталкивания отрицательно заряженных атомов кислорода [157].

**Гександион-3,4.** Для получения АР циклогександиона-3,4 (гексан-3,4-семидиона), Рассел и соавторы [159] обрабатывали  $^{13}\text{C}$  обогащенный 4-гидрокси-3-гексанон трет-бутилатом калия в ДМСО при комнатной температуре. В спектре ЭПР этой смеси наблюдали септет (с дополнительными расщеплениями на ядрах  $^{13}\text{C}$ ) с константой СТВ  $a_{6\text{H}} = 0,48$  мТл и  $g = 2,00485$ , и отнесли его к АР 3,4-циклогександиона.

#### 1.4.4 Циклические дикетоны

АР циклопентандиона-1,2 получали в работе [160] путем диспропорционирования  $\alpha$ -гидроксициклопентанона в ДМСО в присутствии

основания  $K^+CH_3SOCH_2^-$ . Авторы статьи наблюдали в спектре ЭПР квинтет с приблизительно биномиальным соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1, который был отнесен к АР циклопентан-1,2-диона. Когда концентрация  $K^+$  составляла 0,075M, линии в сильном поле уширились, что было интерпретировано присутствием в растворе ДМСО как свободного АР циклопентан-1,2-диона, так и хелатированного ионом щелочного металла. Более того, эти формы АР превращаются друг в друга достаточно медленно в шкале времени ЭПР. При добавлении избытка иодида калия, авторы получили спектр ЭПР, приписанный хелатированному АР, а в присутствии криптана-222 авторам удалось зарегистрировать спектр, отнесенный ими к свободному АР. Добавив необходимое количество криптана и избыток солей лития и натрия, авторы получили спектры, которые они приписали хелатам АР с  $Li^+$  и  $Na^+$ , соответственно.

#### 1.4.5 Карбоновые кислоты и их производные

**Муравьиная кислота  $HCOOH$ .** Попытка получения АР муравьиной кислоты путем взаимодействия кислоты с натрием была предпринята Беннеттом и Гэйлом [161]. Спектр ЭПР образца, полученного в ходе реакции при 77 К, представляет собой плохо разрешенный широкий дублет ( $a_H = 1,77$  мТл,  $\Delta B = 1,47$  мТл), отнесенный к АР муравьиной кислоты. При разогреве образца спектр ЭПР не меняется до 160 К, после чего дублет быстро исчезает.

**Метилформиат  $HCOOCH_3$ .** Для получения АР метилформиата использовали реакцию метилформиата с натрием [161]. Спектр ЭПР образца, полученный в ходе такой реакции при 77 К, представляет собой хорошо разрешенный дублет ( $a_H = 2,40$  мТл,  $\Delta B = 0,76$  мТл), относимый авторами к АР метилформиата  $H^{\bullet}CO(O^-)OCH_3$ . При разогреве образца не происходит заметных изменений до 140 К, при более высоких температурах интенсивность сигнала снижается (полное исчезновение при 190 К).

При попытке получения АР метилформиата в результате реакции метилформиата с электронами, генерированными фотолизом  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в дейтерированном водном стекле ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ), в спектре ЭПР наблюдался дублет с константой СТВ  $a_{\text{H}} = 2,2$  мТл, приписанный АР метилформиата  $\text{H}^\bullet\text{CO}(\text{O}^-)\text{CH}_3$  [162]. Отличие констант СТВ от значений, найденных в работе [161], вероятно, связано с влиянием матрицы. В ходе фотолиза полученного АР [162] наблюдалось образование небольшого количества метильных радикалов. Разогрев до 175 К приводил к исчезновению сигнала, приписанного АР, и появлению синглета ( $g = 2,0002$ ), отнесенного авторами к радикалу  $\text{O}=\bullet\text{COCH}_3$ .

**Этилформиат  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ .** Авторы [162] генерировали АР этилформиата в результате реакции этилформиата с электроном в дейтерированном водном стекле ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). При этом спектр ЭПР образца при 77 К представлял собой дублет ( $a_{\alpha\text{-H}} = 2,2$  мТл), относимый авторами к АР метилформиата  $\text{H}^\bullet\text{CO}(\text{O}^-)\text{OC}_2\text{H}_5$ . При разогреве образца до 170 К авторы наблюдали гибель АР и появление этильных радикалов. Дальнейший разогрев приводил к появлению синглета ( $g = 2,0002$ ), приписанного авторами радикалу  $\text{O}=\bullet\text{COCH}_2\text{CH}_3$ .

**Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .** ЭПР спектр чистой  $\gamma$ -облученной уксусной кислоты при 77 К представляет собой дублет ( $a_{\text{H}} = 3,30 \pm 0,05$  мТл,  $\Delta B = 0,9$  мТл,  $g = 2,003$ ) с частично разрешенной сверхтонкой структурой [163]. Данный сигнал авторы относят к АР уксусной кислоты. При 111 К спектр состоит из пары узких линий ( $\Delta B \approx 0,35$  мТл) с расщеплением  $4,10 \pm 0,05$  мТл, с более широкой линией между ними, а при 150 К наблюдается квартет с соотношением интенсивностей 1:2:2,2:1,5 ( $a_{\text{H}} = 1,35$  мТл). При охлаждении образца изменения обратимы. Сходные результаты получены в работе Бенетта и Гейла в ходе реакции атомов натрия с уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOD}$  при 77 К [161]. Квартетный спектр соответствует ситуации, когда метильная группа свободно вращается, а широкий дублет отвечает фиксированной ориентации метильной группы по отношению к карбонильной группе. В промежуточной ситуации две центральные линии квартета

уширяются и сливаются. Эксперимент показывает, что в данном температурном диапазоне регистрируется только одна парамагнитная частица. При температуре выше 177 К происходят необратимые изменения, по-видимому, вследствие появления радикала  $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$  и гибели AP уксусной кислоты.

Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и МТГФ, содержащей 1-10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при 77 К представляет собой широкий дублет, наложенный на сигнал эфирного радикала [163]. Последний состоит из шести линий и хорошо известен в литературе [48]. Путем вычитания этого сигнала получен оставшийся дублетный сигнал ( $a_{\text{H}} = 3,33 \pm 0,03$  мТл), идентичный сигналу чистой облученной уксусной кислоты. Облучение смеси  $\text{CD}_3\text{COOH} + \text{МТГФ}$  дает ЭПР спектр в виде 1:1:1 триплета ( $a_{\text{D}} = 0,52 \pm 0,02$  мТл) после вычитания спектра МТГФ. Сигналы ЭПР  $\text{CH}_3\bullet\text{COOH}^-$  и  $\text{CD}_3\bullet\text{COOD}^-$  в МТГФ, по крайней мере, на порядок более интенсивны, чем сигналы этих частиц, полученные при прямом радиоллизе уксусной кислоты. По мнению авторов, это означает что эти AP получаются в результате реакции термализованных электронов, появляющихся при облучении МТГФ. Действие УФ излучения на образцы, содержащие AP, приводило к полному исчезновению сигналов AP при 77 К без появления каких-либо других парамагнитных частиц.

Расчеты методом INDO предсказывают неплоскую структуру для AP уксусной кислоты [164].

**Ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .** В ходе реакции ацетата натрия с электронами, генерированными фотолизом  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в дейтерированном водном щелочном стекле ( $\text{NaOD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) при 77 К, в спектре ЭПР появляется дублет ( $a_{\text{H}} = 2,7$  мТл,  $g = 2,0032 \pm 0,0003$ ) [165], относимый авторами к AP ацетата. Метильная группа при этом не вращается, определенная авторами ориентация протонов близка к ( $0^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $240^\circ$ ) по отношению к орбитали неспаренного электрона, исходя из соотношения МакКоннела. Большое расщепление авторы приписывают протону метильной группы с  $\theta = 0^\circ$ . При разогреве образца до 180 К в спектре ЭПР авторы наблюдали квартет с линиями примерно одинаковой интенсивности, что было объяснено



«размораживанием» вращения метильной группы. При охлаждении образца до 85 К в спектре ЭПР появлялся дублет с расщеплением 2,65 мТл, подобный первоначальному, то есть, необратимых изменений не наблюдалось. При увеличении температуры до 190 К сигнал ЭПР исчезал.

**Метилацетат  $CH_3C(O)OCH_3$ .** Спектр ЭПР образца, полученного в ходе реакции атомов калия с метилацетатом при 77 К, представляет собой дублет ( $a_H = 2,54$  мТл,  $\Delta B = 0,99$  мТл) [161], приписанный авторами АР метилацетата  $CH_3^{\bullet}C(O^-)OCH_3$ . При разогреве образца до 113 К интенсивность сигнала заметно снижается, и появляется широкий квинтет ( $a_H = 1,8$  мТл).

В результате реакции метилацетата с электронами, генерированными фотолизом  $K_4Fe(CN)_6$  в дейтерированном водном стекле ( $LiCl, D_2O$ ), спектр ЭПР образца при 100 К представляет собой дублет ( $a_H = 2,7$  мТл) [162], отнесенный авторами к АР метилацетата. При 143 К данный спектр обратимо переходит в квинтет ( $a_H = 1,35$  мТл) в связи с «размораживанием» вращения метильной группы. При дальнейшем разогреве в ЭПР спектре наблюдается сигнал радикала  $^{\bullet}CH_2COOCH_3$ .

**Этилацетат  $CH_3C(O)OC_2H_5$ .** При  $\gamma$ -облучении этилацетата при 77 К в ЭПР спектре наблюдается дублетный сигнал ( $a_H = 2,4$  мТл) [166], отнесенный к АР этилацетата  $CH_3^{\bullet}C(O^-)OC_2H_5$ , который «отбеливается» белым светом с образованием этильных радикалов [167].

В результате реакции этилацетата с электронами, генерированными фотолизом  $K_4Fe(CN)_6$  в дейтерированном водном стекле ( $LiCl, D_2O$ ) в спектре ЭПР образца при 105 К наблюдался дублет ( $a_H = 2,75$  мТл) [162], который авторы отнесли к АР этилацетата. При разогреве до 150 К дублет переходит в квинтет ( $a_H = 1,36$  мТл) вследствие «размораживания» вращения метильной группы. При дальнейшем разогреве до 160 К появлялся сигнал этильных радикалов, а сигнал АР исчезал. Дальнейший разогрев приводит, в основном, к образованию радикала  $^{\bullet}CH_2COOC_2H_5$ .

**Ацетамид  $CH_3COND_2$ .** Фотолиз дейтерированного щелочного водного стекла ( $NaOD$ ,  $D_2O$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ), содержащего ацетамид, светом с длиной волны  $\lambda = 253,7$  нм при 77 К дает стабилизированные электроны. Последующее действие ИК-излучения приводит к появлению в спектре ЭПР при 85 К дублета с расщеплением около 3,08 мТл [165], относимого авторами к АР ацетамида с не вращающейся метильной группой. При разогреве образца до 180 К спектр ЭПР трансформируется в квартет с расщеплением 1,35 мТл ( $g = 2,0030 \pm 0,0003$ ) и соотношением интенсивностей 1:3:3:1, что говорит о свободном вращении метильной группы. В промежуточной области температур между 85 и 180 К авторы наблюдали постепенный обратимый переход от дублета к квартету. При температуре около 190 К сигнал в спектре ЭПР исчезал. Подобные результаты получены в работе [168].

Расчеты методом INDO предсказывают неплоскую структуру для АР ацетамида [164].

**Пропионовая кислота  $CH_3CH_2COOH$ .** Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной пропионовой кислоты, наблюдаемый при 77 К, состоит из широкого дублета (константа СТС  $a_H = 2,70 \pm 0,05$  мТл) [169], приписываемого АР  $C_2H_5 \cdot COOH$ , секстета с соотношением интенсивностей примерно 1:5:10:10:5:1 ( $a_{av} = 2,53 \pm 0,05$  мТл), характерного для этильного радикала, и менее интенсивных дополнительных линий, формирующих квинтет с  $a_{av} = 2,37$  мТл, принадлежащий, по мнению авторов, радикалу  $CH_3 \cdot CHCOOH$ . Квинтет становится доминирующим при разогреве до 213 К. Между 77 и 213 К дублет постепенно заменяется спектром  $\cdot C_2H_5$  радикалов, а затем квинтетом  $CH_3 \cdot CHCOOH$ . Эта частица гибнет между 213 и 273 К.

При  $\gamma$ -облучении 1-10% раствора пропионовой кислоты в МТГФ при 77 К наблюдается дублетный спектр ЭПР ( $a_H = 2,78 \pm 0,07$  мТл) [169], отнесенный к АР пропионовой кислоты.

Спектр ЭПР образца, полученного при реакции атомов натрия с пропионовой кислотой при 77 К [161], представляет собой наложение дублета ( $a_H = 3,02$  мТл),

отнесенного к АР пропионовой кислоты, и квинтета ( $a_H = 2,5$  мТл), приписываемого радикалу  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCOOH}$ . Квинтетный сигнал медленно исчезает в диапазоне температур 140-250 К.

**Метилпропионат**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ . ЭПР спектр  $\gamma$ -облученного метилпропионата при 77 К [167] представляет собой наложение, по крайней мере, трех сигналов: дублета ( $a_H = 2,1$  мТл), приписываемого АР метилпропионата, широкого квартета ( $a_H \approx 2,4$  мТл), относимого к  $\text{CH}_3\cdot\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_3$ , и дублета с расщеплением 13,0 мТл и характерной формой линий, приписываемого формильному радикалу. При фотоотбеливании видимым светом наблюдается заметное уменьшение интенсивности дублетного сигнала АР метилпропионата и соответствующий рост сигнала метильных радикалов.

В результате реакции метилпропионата с электронами, генерированными фотолизом  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в дейтерированном водном стекле ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ), спектр ЭПР образца при 77 К представляет собой дублет ( $a_H = 2,7$  мТл) [162], относимый к АР метилпропионата. При разогреве до 160 К появляется квартетный сигнал метильных радикалов, а сигнал АР исчезает.

**2,4-пентадиолдиацетат**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  [170]. При  $\gamma$ -облучении 2,4-пентадиолдиацетата при 77 К наблюдается дублетный спектр ЭПР ( $a_H = 2,4$  мТл), относимый авторами к АР 2,4-пентадиолдиацетата, в котором плотность неспаренного электрона и отрицательный заряд локализованы на одной сложноэфирной группе  $-\text{O}\cdot\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3$ .

При действии света с длиной волны  $\lambda \geq 440$  нм на облученный образец 2,4-пентадиолдиацетата при 77 К в спектре ЭПР наблюдали исчезновение дублета, относимого к АР, и появление сигнала метильных радикалов и компонент триплетного и восьмилинейного спектров ( $a_H = 2,1$  мТл), а в УФ спектре наблюдали исчезновение полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 370 - 380$  нм, относимой авторами к АР 2,4-пентадиолдиацетата. Авторы относят восьмилинейный сигнал ЭПР к радикалу  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , а триплетный сигнал к радикалам



При действии света с длиной волны  $\lambda \geq 365$  нм на облученный образец 2,4-пентадиолдиацетата при 77 К в спектре ЭПР наблюдали исчезновение дублетного сигнала и появление синглетной линии и компонент, относимых к радикалам  $\bullet\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , в УФ спектре при этом наблюдали исчезновение полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 370 - 380$  нм.

В результате выдерживания образца облученного 2,4-пентадиолдиацетата при 77 К в темновых условиях наблюдались шестилинейный сигнал в спектре ЭПР ( $a_{\text{H}} = 2,1$  мТл), относимый к радикалам  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\bullet\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , и триплетный сигнал, относимый к радикалам  $\bullet\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ .

**Триацетин**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ . В результате реакции триацетина с электронами, генерированными фотолизом  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в дейтерированном водном стекле ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ), спектр ЭПР образца при 100 К представляет собой дублет ( $a_{\text{H}} = 3,0$  мТл), приписанный АР триацетина, в котором неспаренный электрон и отрицательный заряд локализованы на одной сложноэфирной группе  $-\text{O}\bullet\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3$ . При разогреве образца дублет обратимо переходит в квартет ( $a_{\text{H}} = 1,32$  мТл). При кратковременном разогреве до 165 К АР исчезает, и появляются сигналы двух новых радикалов. При продолжительном отжиге при 170 К интенсивность сигнала одного из радикалов (по мнению авторов,  $\text{RO}(\text{C}=\text{O})\bullet\text{CH}_2$ ) растет при исчезновении сигналов АР и второго радикала [162].

В целом, анализ доступной литературы позволяет резюмировать следующее.

Проблемы локализации, транспорта и реакций избыточных электронов в молекулярных жидкостях и стеклах достаточно интенсивно исследовались как экспериментальными, так и теоретическими методами на протяжении многих лет. Тем не менее, можно отметить, что имеющиеся данные не дают законченной согласованной картины и в значительной мере являются фрагментарными как с методической точки зрения, так и с точки зрения объектов исследований.

Так, недавние исследования процессов взаимодействия молекулярных систем с низкоэнергетическими надтепловыми электронами, в первую очередь, относятся к тонким пленкам органических соединений и выполнены с использованием масс-спектрометрии; значение полученных результатов для радиационной химии и радиобиологии остается дискуссионным. С другой стороны, динамика сольватации термализованных электронов и свойства сольватированного электрона изучались преимущественно в воде методами времязрешенной оптической спектроскопии, тогда как исследований для других жидкостей и стекол крайне мало [130]. Эти работы дали богатую кинетическую информацию для радиационной химии, но не позволили существенно продвинуться в понимании структуры локализованных состояний. Значительное число работ, опубликованных преимущественно до 1990 г., посвящено исследованиям спектров ЭПР стабилизированных электронов в низкотемпературных стеклах. Однако, анализ спектров ЭПР не позволяет непосредственно определить структуру ловушки электрона вследствие отсутствия разрешенной СТС. Использование методов ЭСЭ для замороженных растворов позволило предложить более определенную геометрическую модель для гидратированного электрона [57-62], однако однозначность реконструкции параметров из данных ЭСЭ до сих пор остается предметом дискуссии [63, 64]. В последние годы подчеркивается недостаточность континуальных моделей и необходимость их дополнения явным учетом локальной конфигурации молекул растворителя вблизи локализованного электрона.

Теоретическое рассмотрение сольватированных электронов в рамках одноэлектронных моделей имеет небольшую предсказательную силу, поэтому в последние годы расчеты анионных кластеров проводят с использованием методов *ab initio* и DFT, которые выходят за рамки одноэлектронной аппроксимации [119-122]. Тем не менее, этот подход еще недостаточно развит.

Ситуация, которая сложилась в исследованиях образования и устойчивости AP, образующихся в результате захвата термализованных избыточных электронов молекулами в конденсированных средах, хорошо иллюстрируется на примере карбонильных соединений. AP таких соединений в большинстве случаев изучалась в полярных матрицах с очень сильным межмолекулярным взаимодействием, роль которого детально не рассматривалась. Крайне мало работ в этой области выполнено с использованием малополярных матриц, и практически отсутствуют работы по исследованию AP функциональных карбонильных соединений в неполярных матрицах. По-видимому, проблема выбора матриц в разных работах решается исходя из конкретных (часто не вполне обоснованных) соображений при отсутствии общего систематического подхода.

Квантово-химические расчеты структуры AP карбонильных соединений проводились с начала 1990-х годов. Однако в большинстве работ, по существу, игнорировался тот факт, что изолированные AP рассматриваемых соединений в большинстве случаев неустойчивы относительно автоионизации (характерный пример – ацетон). В связи с этим достоверность расчетов любых характеристик мономерных AP является сомнительной. Кроме того, вызывает вопросы адекватность расчетных методов, использованных в ранних работах [147, 151].

Таким образом, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических данных, в представлениях о поведении радиационно-индуцированных избыточных электронов в молекулярных конденсированных средах, остаются существенные пробелы:

1. Представления о сольватации избыточных электронов и их реакциях с

акцепторами развиваются независимо, в рамках весьма различных подходов; практически не анализируются «пограничные» ситуации, которые могут иметь большое значение в случае молекул и кластеров, обладающих слаботрицательным или близким к нулю газофазным сродство к электрону.

2. Практически отсутствуют данные о реакциях избыточных электронов с бифункциональными соединениями, содержащих одинаковые или различные функциональные группы с «пограничным» сродством к электрону, строении и свойствах образующихся АР.

3. В доступной литературе отсутствуют экспериментальные и теоретические исследования влияния среды на реакции избыточных электронов с молекулами бифункциональных соединений.

4. Несмотря на то, что некоторые авторы отмечают важность учета микросольватации как в случае теоретического описания сольватированных электронов, так и в случае АР, этот аспект разработан недостаточно.

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.

## 2 Методика эксперимента и квантово-химических расчетов

### 2.1 Исходные вещества, получение и очистка

#### 2.1.1 Карбонильные соединения

**Кетоны.** Пропанон-2 (ацетон,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , ХЧ, «Реахим») и дейтерированный пропанон-2 (ацетон-d6,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ , В/О «Изотоп», 1 сорт) использовали без дополнительной очистки.

**Дикетоны.** Бутандион-2,3 (диацетил,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\geq 99,0\%$ , «Fluka»), гександион-2,5 (диацетонил,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $98+\%$ , «Aldrich»), использовали без дополнительной очистки.

Пентандион-2,4 (ацетилацетон,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , ЧДА, «Реахим») очищали с помощью стандартной процедуры дистилляции, отгоняя фракцию с  $T_{\text{кип}} = 413 \text{ К}$ . Ацетилацетон-d2 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ) получали путем изотопного обмена по известной методике [171]. Степень дейтерирования составила  $\sim 90\%$  по данным ЯМР-спектроскопии (Приложение А (Рисунок 1, Таблица 1)).

**Амидоэфиры дикислот.** N,N-диметиламины метилового эфира щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот (далее: амидоэфиры-n или АЭ-n, где n — число мостиковых метиленовых фрагментов, разделяющих карбонильные группы, то есть амидоэфир-0, -1, -2 и -3 или АЭ-0, -1, -2 и -3) были синтезированы ранее Нуждиным К.Б. в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках диссертационной работы [172]) по реакции хлоридов соответствующих кислот с диметиламином в соответствии с общей методикой, описанной в работе [173].

#### 2.1.2 Матричные вещества

Аргон высокой чистоты (Ос.ч., ГОСТ 10157-79, Балашихинский кислородный завод) использовали без дополнительной очистки.

**Углеводороды.** Метилциклогексан (МЦГ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ ,  $99\%$ , «Acros Organics») использовали без дополнительной очистки.



3-Метилпентан (3-МП,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 99+%, «Acros Organics») очищали, используя следующую методику. 3-Метилпентан поместили в коническую колбу, прилили  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ос. Ч., «Сигма Тек») и оставили на два часа при перемешивании магнитной мешалкой. Затем смесь разделили на делительной воронке, к 3-МП снова прилили  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оставили на сутки, после чего смесь снова разделили и прилили  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Процедура продолжалась, пока слой кислоты не перестал становиться желтым. После этого кислоту отделили на делительной воронке, 3-МП промыли несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции ( $\text{pH} = 7$ ) по универсальному индикатору. Затем к 3-МП добавили  $\text{Na}_{\text{тв}}$  и кипятили с обратным холодильником до прекращения выделения пузырьков газа. Смесь слили с  $\text{Na}$  и перегоняли стандартным способом, собирая фракцию с  $T_{\text{кип}} = 335 \text{ K}$ .

**Простые эфиры.** 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ,  $\text{c-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , 99+%,  $<0,005\% \text{ H}_2\text{O}$ , «Acros Organics») и диметиловый эфир (ДМЭ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , 99+%, «Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Метилаль ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) был очищен как описано ранее [50].

Диэтиловый эфир (ДЭЭ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , ЧДА, «Реахим») очищали следующим образом. В темную емкость с диэтиловым эфиром поместили  $\text{Na}_{\text{тв}}$  и оставили на неделю. Затем эфир проверили на наличие перекисных соединений: в раствор  $\text{KI}$  2% масс., подкисленный  $\text{HCl}$ , добавили эфир. Окраска не изменилась, перекисные соединения отсутствовали. Тогда в чистую емкость поместили  $\text{KOH}$ , и слили в эту емкость эфир с  $\text{Na}$ , оставили на сутки. Затем эфир слили с  $\text{KOH}$  и оставили над  $\text{Na}$  на сутки. Потом эфир слили с  $\text{Na}$  в перегонную колбу. Проводили стандартную перегонку с использованием длинного холодильника. Медленно отгоняли фракцию с  $T_{\text{кип}} = 307,5 \text{ K}$ , сразу разливали в ампулы и вакуумировали по стандартной циклической процедуре (замораживание – откачка – размораживание). Чистоту продукта контролировали с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии ЭПР (по интенсивности сигнала стабилизированного электрона после облучения).

Образцы хранили в вакуумированных запаянных ампулах.

Дейтерированный диэтиловый эфир (ДЭЭ-d10,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OCD}_2\text{CD}_3$ ) получали следующим образом. В трехгорлую колбу емкостью 20 мл помещали 4 мл  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  (1 сорт, > 99% D) и осторожно, хорошо перемешивая, добавляли 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ос. Ч., «Сигма Тек»). К колбе присоединяли: термометр, так чтобы его шарик был погружен в жидкость; капельную воронку с оттянутым носиком, в которой находилось 6 мл дейтерированного этанола; длинный холодильник с приемником и хлоркальциевой трубкой. Приемник охлаждали водой со льдом. Колбу нагревали на плитке. Когда температура смеси достигла 413 К, начали медленно прикапывать дейтероэтанол из капельной воронки, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 423 К. Перегонку завершили, когда дистиллят перестал отгоняться. Затем дистиллят взбалтывали в делительной воронке с 10% раствором NaOH, взятым в количестве 1/3 объема дистиллята (для удаления сернистой кислоты). Отделив раствор едкого натра, эфир (для удаления спирта) обрабатывали насыщенным раствором хлористого кальция, взятым в количестве 1/2 объема дистиллята. Тщательно отделив водный слой, эфир переливали в сухую емкость и сушили хлористым кальцием в холодильнике, с плотно закрытой пробкой, в течение суток. Затем проводили переконденсацию в вакууме. Выход около 4 мл. Чистоту продукта контролировали с помощью ИК-спектроскопии (см. Раздел 2.1.4), полосы поглощения C—H и O—H связей полностью отсутствовали (спектр в приложении).

**Спирты.** Дейтерированный этанол (этанол-d6,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ , >99% D), дейтерированный метанол (метанол-d4,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 1 сорт, В/О «Изотоп»), тяжелую воду ( $\text{D}_2\text{O}$ , 1 сорт, В/О «Изотоп»), изопропанол ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , ХЧ, «Реахим») использовали без дополнительной очистки. Этанол ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , ХЧ, «Реахим») очищали с помощью стандартной процедуры дистилляции.

### 2.1.3 Акцепторы электронов

Фреон-113 ( $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ , 99,99%, «Галоген», Пермь) и фреон-11 ( $\text{CFCl}_3$ , 99,9%, «Химпром», Волгоград) использовали без дополнительной очистки.

### 2.1.4 Получение спектроскопических характеристик исследуемых образцов

Измерение спектров индивидуальных веществ и растворов при комнатной температуре использовали в ряде случаев для контроля чистоты карбонильных соединений и их состояния в растворах. ИК-спектры растворов исследуемых веществ (1-10% об. или 1-10% масс.) при комнатной температуре регистрировали с помощью Фурье ИК-спектрометра PerkinElmer 1720X (диапазон  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ , 25 – 50 сканирований). Использовали кювету из KBr толщиной 54 мкм.

Спектры оптического поглощения при комнатной температуре регистрировали на спектрофотометре спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 9 (диапазон длин волн 190-900 нм). Раствор исследуемого вещества ( $\approx 2$  масс.%) помещали в кювету из высокочистого кварца (внутренняя толщина кювет 1 см) и регистрировали спектр относительно чистого растворителя (в качестве образца сравнения).

## 2.2 Техника эксперимента при 77 – 185 К

### 2.2.1 Приготовление образцов

Заранее рассчитанное количество исследуемого вещества отбирали микрошприцом (для жидкостей) или взвешивали на весах (для твердых веществ) и добавляли к известному объему матричного вещества в виале. Раствор перемешивали и разливали в тонкостенные ампулы из стекла СК-4Б, которые немедленно подсоединяли к вакуумной линии. Далее проводили процедуру освобождения от растворенных газов (как правило, три цикла: замораживание,

откачка, размораживание). Остаточное давление в вакуумной установке после приготовления образцов контролировалось лампой ПМТ-2 и не превышало 0,1 Па.

Внутренний диаметр ампул из стекла СК-4Б составлял 2,5-3,5 мм, объем раствора в образце не превышал 150 мкл, высота раствора в образце была не более 12 мм для ЭПР измерений и не более 25 мм для совместных ЭПР и оптических измерений.

### **2.2.2. Источники ионизирующего излучения и дозиметрия**

Образцы подвергали рентгеновскому облучению на рентгеновской установке с трубкой 5-БХВ-6W с вольфрамовым анодом (33кВ, 70 мА) в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Дозиметрия проводилась с помощью ферросульфатной дозиметрической системы, радиационно-химические выходы ионов трехвалентного железа принимались  $G(\text{Fe}^{3+})=15,2$  ион/100 эВ для рентгеновского излучения с эффективной энергией 20 кэВ [174]. Мощность дозы для дозиметрического раствора составила 3 Гр/с. Мощность дозы в матрицах пересчитывалась относительно дозиметрического раствора с поправкой на коэффициенты фотоэлектрического поглощения атомами рентгеновского излучения с эффективной энергией 20 кэВ [175]. Поправочные коэффициенты относительно дозиметрического раствора приведены в Таблице 2. Время облучения образцов составляло 20 минут, если не указано иное время.

**Таблица 2 – Поправочные коэффициенты для использованных матриц относительно дозиметрического раствора.**

Матрица	Поправочный коэффициент
Метилциклогексан	0,352
3-Метилпентан	0,344
Диэтиловый эфир	0,509
Метилаль	0,667
2-Метилтетрагидрофуран	0,495
Диметиловый эфир	0,605
Этанол	0,605
Метанол	0,716
АЭ-0	0,674
АЭ-1	0,643
АЭ-2	0,617
АЭ-3	0,596

### 2.2.3 Фотолиз образцов

В качестве источника света использовалась специальная установка для фотолиза на основе дуговой 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 светофильтров. Фотолиз образца проводили в кварцевом сосуде Дьюара, наполненном жидким азотом, при температуре 77 К.

### 2.2.4 Регистрация спектров ЭПР

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре X-диапазона (ЗАО «СПИН», Санкт-Петербург, изготовлен по специальному заказу) с ВЧ модуляцией 100 кГц, оборудованного стабилизатором Холла. Уровень СВЧ мощности выбирался таким, чтобы избежать насыщения сигнала парамагнитных частиц (от 0,005 до 3 мВт).

Управление спектрометром, сбор и обработка данных осуществлялись с помощью пакета программного обеспечения, поставленного изготовителем спектрометра.

Развертка магнитного поля была откалибрована по ионам  $Mn^{2+}$  в порошке  $MgO$  (использовался эталонный образец ВНИИФТРИ Е-803, расщепление между 3 и 4 компонентами спектра при 77 К равно 8,676 мТл).

Измерение спектров ЭПР при 77 К проводили в сосуде Дьюара, изготовленном из высокочистого кварца, не дающего сигнала ЭПР. Для предотвращения неравномерного кипения жидкого азота в сосуд Дьюара помещали клинообразную тонкую полоску из беззольной фильтровальной бумаги, которая не дает сигналов ЭПР в области  $g \approx 2,0$ . Использовали по возможности свежий жидкий азот, который фильтровали через двойной слой плотной фильтровальной бумаги, чтобы исключить возможность попадания воды в виде снега и льда. Для устранения запотевания сосуда Дьюара в резонаторе ЭПР спектрометра через резонатор продували воздух.

Для создания пониженных температур в диапазоне 100 – 185 К в резонаторе спектрометра использовался поток холодного азота, испаряющегося из сосуда Дьюара через дьюаровскую трубку, изготовленную из высокочистого кварца и помещенную в резонатор. Температура в месте нахождения образца в трубке измерялась с помощью термопары медь-константан, которая была откалибрована по температурам плавления ацетона, гептана и четыреххлористого углерода и температуре кипения метана. Контрольный спай термопары помещался в воду со льдом (273 К), разность потенциалов регистрировалась с помощью цифрового мультиметра АРРА-207.

В качестве промежуточного (относительного) стандарта интенсивности использовали синтетический рубин (ион  $Cr^{3+}$  в решетке монокристалла  $Al_2O_3$ ), укрепленный на крышке резонатора. Сигнал промежуточного стандарта не накладывался на сигнал исследуемых образцов вследствие сильного различия величин  $g$ -фактора. Относительная интегральная интенсивность сигнала определялась путем двойного интегрирования спектра ЭПР образца, записанного в

форме первой производной, с нормировкой на амплитуду сигнала рубина. Для определения абсолютного количества парамагнитных центров использовался лабораторный углеродный стандарт, предварительно откалиброванный по монокристаллам  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Число парамагнитных центров в образце определялось путем сравнения относительных (нормированных) интегральных интенсивностей сигналов образца и углеродного стандарта. Погрешность определения абсолютной концентрации парамагнитных частиц составляет 25%, относительная погрешность – 10%.

Для моделирования изотропных спектров ЭПР использовали программу WinSim.

### **2.2.5 Регистрация спектров оптического поглощения**

Спектры оптического поглощения при 77 К записывали 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. Для регистрации оптических и ЭПР спектров одного и того же образца использовали цилиндрические ампулы из стекла СК-4Б с длиной оптического пути 2,5-3,5 мм.

### **2.3 Техника эксперимента при температурах гелиевого диапазона**

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. Ф.Ф. Сухова [176-178].

**ЭПР-криостат.** Для проведения ЭПР-спектроскопических исследований использовался криостат с вакуумным цилиндрическим резонатором, в который был введен сапфировый стержень для осаждения образца. Криостат был оснащен

окошком из алюминиевой фольги для проведения радиолиза и кварцевым окошком для визуального контроля осаждения образца.

Температура образца на сапфировом стержне измеряется с помощью термопары медь/медь-железо, обладающей высокой чувствительностью в гелиевом диапазоне температур. Регулировка температуры образца может осуществляться с использованием предустановленных резистивных нагревателей, подключённых к термоконтроллеру t-STAT 310хсм.

**ИК-криостат.** В экспериментах использовался оригинальный гелиевый криостат для ИК-спектроскопических исследований, описанный ранее [177].

Температура образца на подложке из KBr измеряется с помощью калиброванной термопары медь/медь-железо. Регулировка температуры образца может осуществляться с использованием предустановленных резистивных нагревателей, подключённых к термоконтроллеру t-STAT 310хсм.

В качестве материала внешних окошек криостата используется KPC-5 (TlBr/ TI) ввиду его прозрачности в среднем ИК-диапазоне и низкой гигроскопичности. Помимо окошек из KPC-5, криостат также оснащён окошками из кварца и алюминиевой фольги для проведения фотолиза и радиолиза образцов соответственно.

### 2.3.1 Приготовление газовых смесей\*

Вакуумную установку вместе с малой калиброванной ёмкостью откачивали до остаточного давления 0,1 Па, а затем заполняли упомянутую ёмкость исследуемым газом до необходимого давления  $p_1$  (точность измерения давления – 0,5 кПа). Отмеренное количество газа смораживали жидким азотом в ампулу-приёмник для газовой смеси. После этого большую калиброванную ёмкость заполняли матричным газом (аргоном или ДМЭ) из баллона до заданного давления  $p_2$ , прекращали подачу газа и смораживали его из промежуточной ёмкости в ампулу-приёмник. Мольное



соотношение компонентов полученной газовой смеси исследуемое в-во / матричный газ определялось таким образом как  $p_1V_1 / p_2V_2$  (приближение идеального газа).

В экспериментах использовались приготовленные по описанной методике смеси: диацетил/ДМЭ 1/200; фреон-11/диацетил/ДМЭ 1/2/200; чистый ДМЭ; ацетон/аргон 1/1000; ацетон/аргон 1/50.

\* Автор выражает признательность вед.инж. Тюльпиной И.В. за приготовление газовых смесей

### 2.3.2 Осаждение образцов

**ЭПР-эксперимент.** Осаждение паров исследуемого вещества (смеси) на холодную поверхность осуществлялось с использованием вакуумной установки осаждения. Перед проведением эксперимента все узлы системы были вакуумированы. Остаточное давление измерялось с помощью термодпарной вакуумной лампы ПМТ-2 (либо ПМТ-4), подключённой к вакуумметру Мератат-ВИТ16Т3.

Предварительно вакуумированный криостат (до давления не выше 0,1 Па) охлаждался от комнатной до его предельно низкой температуры (7 К), а затем нагревался до температуры осаждения (50 К). Для осуществления осаждения сопло в криостате опускалось до положения, обеспечивающего напыление поступающих через коммуникации паров исследуемого вещества (смеси). Далее открывался кран, ведущий от линии осаждения к криостату. После открытия вакуумного крана ампулы с веществом, его насыщенные пары заполняли коммуникации линии осаждения и сморазживались на холодной поверхности скоса сапфирового стержня ( $T = 50$  К). Контроль за давлением в линии осаждения осуществлялся с помощью цифрового вакуумметра PIZA 111. Толщина образца контролировалась визуально через кварцевое окошко криостата. Во всех экспериментах образец представлял собой тонкий (порядка 1 мм) слой твердого вещества, осажденный на поверхность

скоса холодного сапфирового стержня. После завершения осаждения сопло в криостате поднималось.

**ИК-эксперимент.** Приготовленные газовые смеси осаждались на охлаждаемую подложку криостата с использованием специальной установки осаждения. Перед проведением эксперимента все узлы системы были вакуумированы. Остаточное давление измерялось с помощью термопарной вакуумной лампы ПМТ-2 (либо ПМТ-4), подключённой к вакуумметру Мерадат-ВИТ16Т3.

Во время эксперимента (на этапе осаждения матричной смеси) скорость подачи газа в капилляр осаждения регулировалась с помощью вентиля тонкой регулировки (натекателя) игольчатого типа. В процессе осаждения газовой смеси температура подложки криостата поддерживалась на уровне 50 К (диметиловый эфир) или 18 К (аргон). Процесс осаждения на подложку криостата контролировали путём мониторинга интенсивности полос поглощения в ИК-спектре, отвечающим изолированным в матрице молекулам.

### 2.3.4 Радиолит образцов

**ЭПР-эксперимент.** После осаждения образец облучался рентгеновским излучением трубки 5-БХВ-6(W) в течение 90 минут через окошко криостата из алюминиевой фольги. Мощность поглощенной дозы, оцененная на основе пересчёта данных ферросульфатной дозиметрии в геометрии криостата с учётом массовых коэффициентов поглощения составляет для ДМЭ 1,0 Гр/с, для аргона - 13,8 Гр/с.

**ИК-эксперимент.** После осаждения, образец подвергали воздействию рентгеновского излучения через специальное окошко криостата из алюминиевой фольги. Использовалась рентгеновская трубка 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом при напряжении 30 кВ и анодном токе трубки 70 мА.

Мощность дозы источника, оцененная на основе пересчёта данных ферросульфатной дозиметрии в геометрии криостата с учётом массовых коэффициентов поглощения ДМЭ, составляет 0,9 Гр/с.

### 2.3.5 Регистрация ИК-спектров

На каждой стадии низкотемпературного эксперимента (осаждение, радиолиз, отжиги при различных температурах) измерялся ИК-спектр образца. ИК-спектры регистрировали при температурах 7 -50 К с использованием Фурье ИК-спектрометра PerkinElmer 1720X в диапазоне волновых чисел  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  и усреднением интерферограммы по 200 сканированиям. Использовался охлаждаемый жидким азотом полупроводниковый детектор МСТ.

### 2.3.6 Регистрация спектров ЭПР

Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра X-диапазона (см. Раздел 2.2.4) при СВЧ мощности 5 - 50 мкВт. С помощью предустановленных в криостате нагревателей производились контролируемые пятиминутные отжиги образца (в диапазоне температур 25-140 К). Для контроля за температурой образца использовался термоконтроллерт-STAT310хсм. После каждого отжига образец охлаждался до 7 К для регистрации ЭПР-спектра. ЭПР-спектры также регистрировались и в процессе отжига образцов.

## 2.5 Методика квантово-химических расчетов\*

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программы PRIRODA [179, 180], 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 [182] сочеталось с дальнедействующей частью [125] обменной энергии Хартри-Фока. ВПИ для AP (в составе кластера) рассчитывались как разность энергий AP в его равновесной геометрии и незаряженной системы в той же геометрии.

Для визуализации данных квантовохимических расчетов использовался пакет MOLDEN [183].

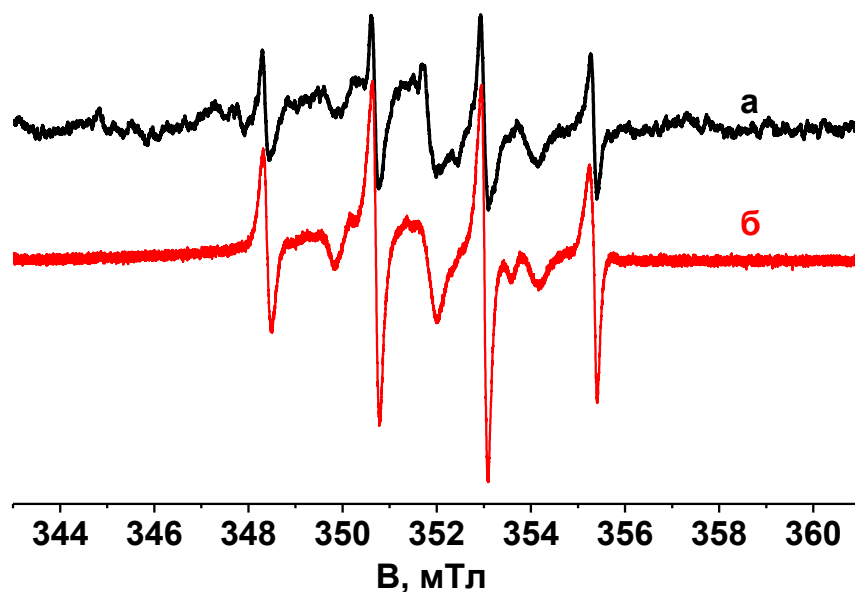
\* Автор выражает признательность к.ф.-м.н. Д.Н. Лайкову за разработку алгоритма расчетов с использованием микросольватационной модели и проведение части квантово-химических расчетов (ацетон, диацетил, диацетонил, амидоэферы)

### 3 Реакции избыточных электронов с ацетоном [184, 185]

Как уже отмечалось в обзоре литературы, простейший алифатический кетон – ацетон – не имеет собственного сродства к электрону, однако он способен захватывать электрон в конденсированных средах. Исследованиям АР ацетона, генерированных различными методами, был посвящен ряд работ (см. Раздел 1.4.1). Тем не менее, идентификация этой частицы остается неоднозначной, а данные о константах СТВ и оптических спектрах существенно различаются. При этом не вполне ясно, вызваны ли эти различия влиянием матрицы, или же они связаны с ошибочным отнесением наблюдаемых сигналов ЭПР и полос поглощения. В связи с этим в данной работе была предпринята попытка систематического анализа реакций радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами ацетона в матрицах с различной полярностью и поляризуемостью.

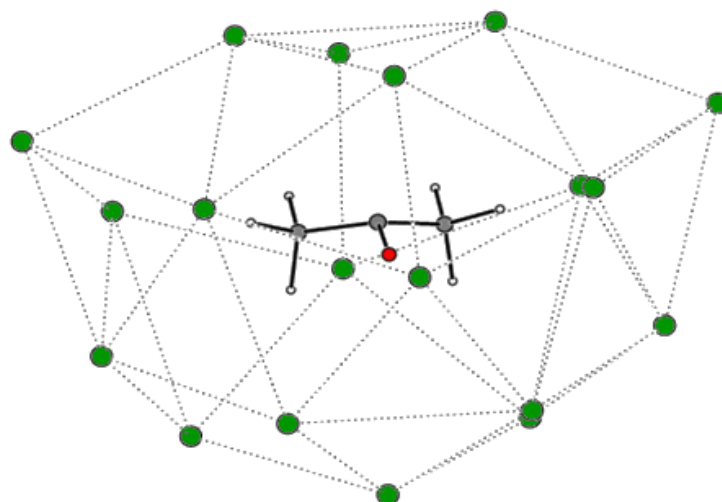
#### 3.1 Аргоновая матрица

Твердый аргон представляет собой, по существу, предельный случай неполярной матрицы с очень низкой поляризуемостью. ЭПР спектры облученного осажденного образца ацетона в аргоновой матрице при 7 К (Рисунок 1, методика эксперимента приведена в Разделе 2.3) можно интерпретировать как суперпозицию узкого квартетного сигнала с расщеплением  $a = 2,3$  мТл, принадлежащего метильным радикалам, и широкого анизотропного триплета с  $a \approx 2,0$  мТл, принадлежащего радикалу  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  [186]. При этом в спектре ЭПР отсутствует сигнал, который можно было бы отнести к АР ацетона, наблюдавшемуся ранее в условиях фотоиндуцированного переноса электрона от атомов натрия в соконденсате  $\text{Ar}/\text{Na}/\text{ацетон}$  [146]. Можно предположить, что стабилизация АР ацетона в указанной работе связана с образованием сильно взаимодействующих ионных пар  $\text{Na}^+ \dots \text{Ac}^-$ , т.е. фактически речь идет о «солевой», а не о свободной форме АР ацетона.



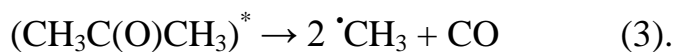
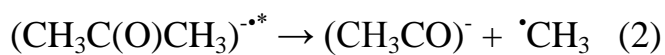
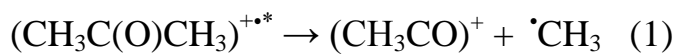
**Рисунок 1 – ЭПР спектры облученного осажденного образца ацетона в аргоне, измеренные при 7 К и СВЧ мощности 0,005 мВт: а) ацетон/Ar 1/1000; б) ацетон/Ar 1/50.**

Ранее было показано, что катион-радикал ацетона может стабилизироваться в аргонной матрице при облучении в присутствии акцептора электронов (фреона-11) [187]. Однако, как показывают полученные данные, в отсутствие фреона-11 сигнал КР ацетона не наблюдается, что свидетельствует о том, что в этих условиях ацетон не является эффективным акцептором электронов, т.е., молекулы ацетона в инертном жестком окружении не захватывают избыточные электроны, образующиеся при радиолизе при 7 К. Квантово-химические расчеты в рамках микросольватационной модели (MP2/L2a/L2) согласуются с этим выводом: даже для достаточно большого кластера, содержащего 19 атомов аргона (Рисунок 2), 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 2 - Оптимальная геометрия кластера  $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)^{\cdot-} \text{Ar}_{19}$  (атомы аргона показаны зеленым).**

Отдельно следует прокомментировать образование заметных количеств метильных радикалов. В принципе, при облучении ацетона в аргоне они могут образоваться по различным каналам, т.е. при распаде электронно- или колебательно-возбужденных катион-радикалов (1), возбужденных анион-радикалов (2) или нейтральных возбужденных молекул ацетона (3):



Все три реакции могут протекать достаточно эффективно вследствие низкой эффективности диссипации избыточной энергии в аргоновых матрицах, обладающих низкой поляризуемостью и «бедным» фононным спектром [188]. Тем не менее, как было показано ранее [187], при облучении ацетона в аргоне в присутствии акцепторов электронов (т.е., в условиях, обеспечивающих селективное образование катион-радикалов ацетона) образуются лишь следовые количества метильных радикалов. Это означает, что основная часть катион-радикалов релаксирует с образованием стабилизированного основного состояния. Распад нейтральных возбужденных молекул ацетона (реакция (3)) в жесткой аргоновой матрице должен приводить к образованию близких пар метильных радикалов,

разделенных молекулой CO. Такие пары можно было бы зафиксировать по характерному диполь-дипольному расщеплению. Следует отметить, что сигналы от радикальных пар метильных радикалов, разделенных двумя молекулами CO, действительно наблюдались при радиолизе диацетила в аргоне [176], но в случае ацетона их зафиксировать не удастся. Таким образом, представляется вероятным, что метильные радикалы в исследованном нами случае возникают по реакции (2) в результате распада нерелаксированных (короткоживущих) анион-радикалов ацетона. Возможно, этот процесс соответствует диссоциативному захвату надтепловых электронов молекулами ацетона в аргоне, однако этот вывод нуждается в дополнительных подтверждениях.

### 3.2 Неполярные и малополярные органические стекла

В спектрах ЭПР облученных стеклообразных растворов ацетона в неполярных углеводородных матрицах практически полностью подавляется синглетный сигнал избыточного электрона (Рисунок 3, а, б; Рисунок 4, а), присутствующий в чистых матрицах (Рисунок 3, в; Рисунок 4, б), что говорит об эффективном захвате электрона ацетоном. Однако при этом в спектрах ЭПР отсутствует какой-либо дополнительный сигнал, который можно отнести к AP ацетона (Рисунки 3 и 4). Облученные образцы ацетона в МЦГ не окрашены, поглощение в видимой области отсутствует (Рисунок 5). Таким образом, в неполярных матрицах эффективный захват электрона молекулой ацетона не приводит к образованию стабилизированного AP ацетона.



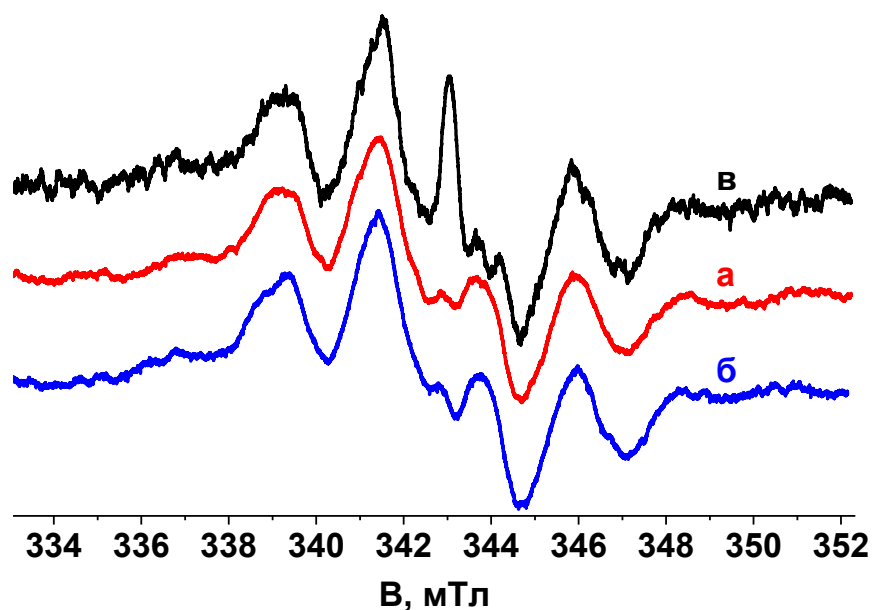


Рисунок 3 – Спектры ЭПР облученных образцов, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт: а) 1% об. ацетона в 3-метилпентане; б) 2% об. ацетона в 3-метилпентане; в) чистый 3-метилпентан.

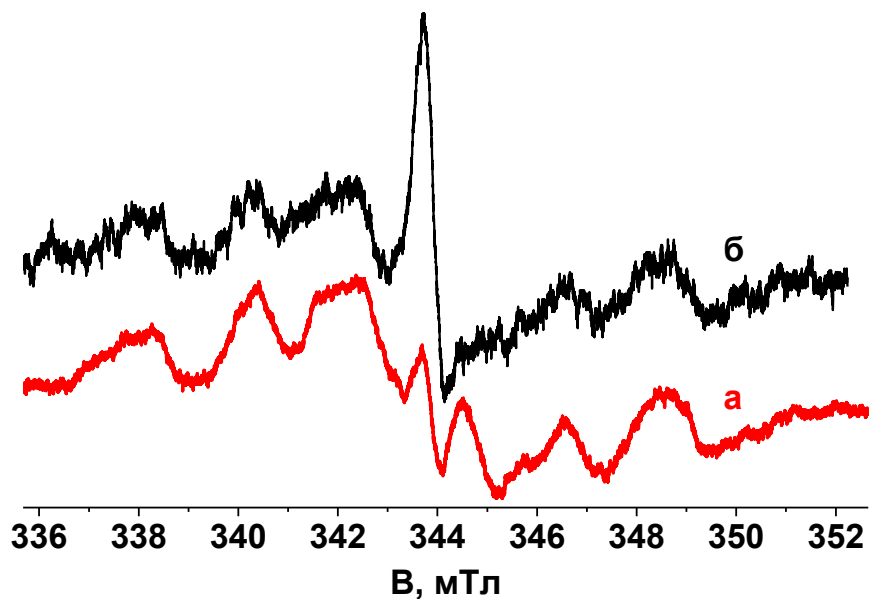
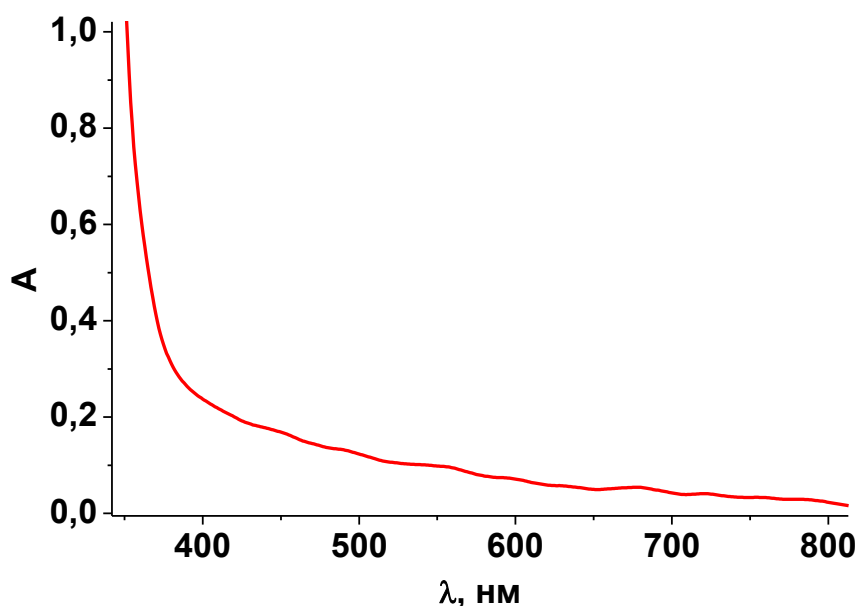
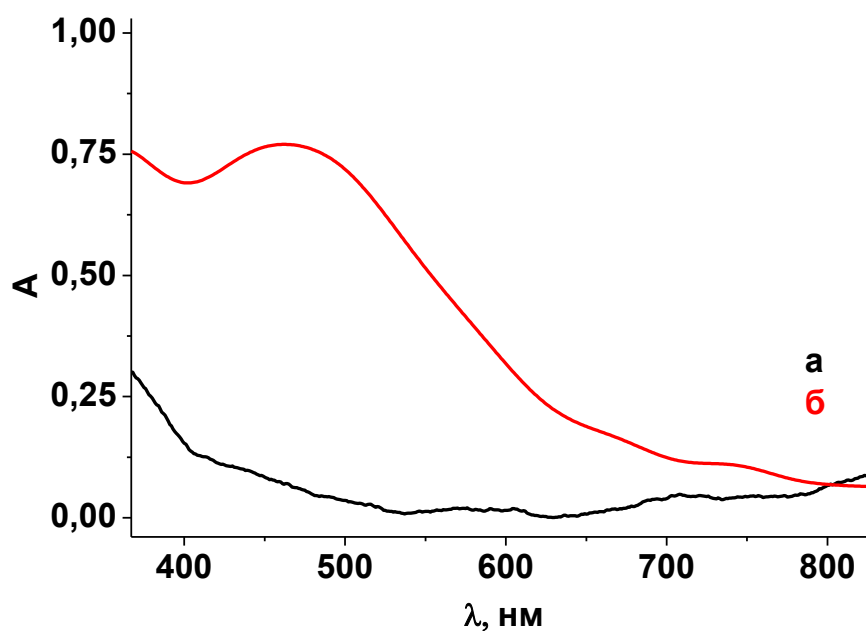


Рисунок 4 – Спектры ЭПР облученных образцов, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,05 мВт: а) 1% об. ацетона в метилциклогексане; б) чистый метилциклогексан.



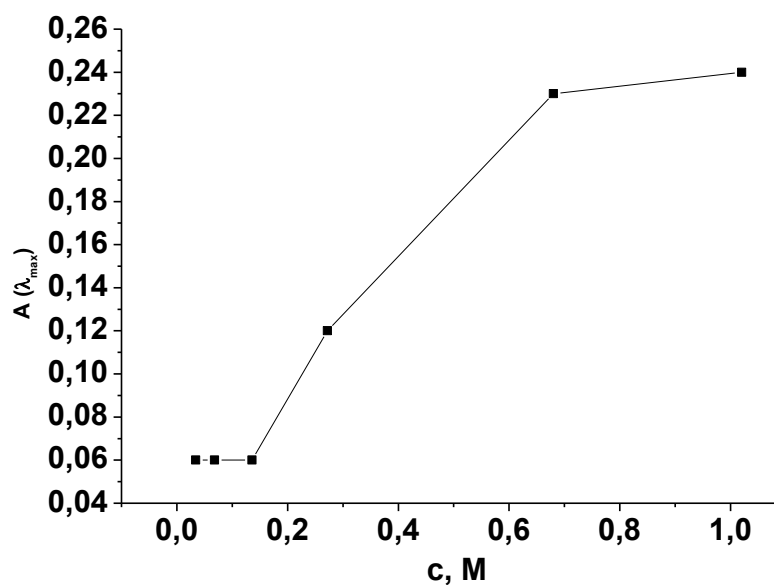
**Рисунок 5 – Оптический спектр облученного образца 5% об. ацетона в метилциклогексане при 77 К.**

До облучения образцы растворов различных концентраций ацетона в малополярном диэтиловом эфире не были окрашены и, соответственно, не имели заметного поглощения в видимой области. После облучения образцы с малой концентрацией ацетона (0,25 и 0,5% об.) не приобретали заметной окраски, образец 1% ацетона в диэтиловом эфире приобретал светло-оранжевую окраску, а образцы с высокой концентрацией ацетона (2, 5 и 7,5% об.) имели интенсивную красно-оранжевую окраску. При этом в оптических спектрах облученных образцов ацетона в диэтиловом эфире для малых концентраций не наблюдалось заметного оптического поглощения в видимой области, для образца с концентрацией 1% ацетона наблюдалось появление полосы поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 470$  нм, а для образцов с высокой концентрацией ацетона в диэтиловом эфире данная полоса была ярко выражена (Рисунок 6). Полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 470$  нм наблюдалась другими авторами для чистого ацетона (Раздел 1.4.1), и приписывалась как катион-радикалу, так и анион-радикалу ацетона. Однако, в диэтиловом эфире стабилизация катион-радикала ацетона невозможна, и полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 470$  нм, очевидно, принадлежит AP ацетона.

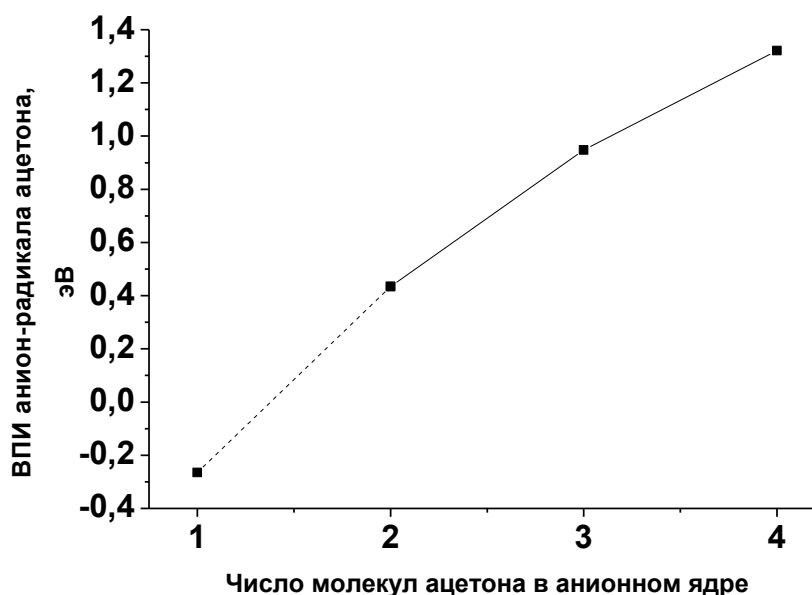


**Рисунок 6 – Оптические спектры облученных образцов при 77 К: а) чистый диэтиловый эфир; б) 5% об. ацетона в диэтиловом эфире.**

Важно отметить, что интенсивность полосы поглощения при  $\lambda_{\text{max}} \approx 470$  нм близка к нулю для образцов с малой концентрацией ацетона (0,25 – 0,5%) и резко возрастает для образцов с концентрацией  $\geq 1\%$  ацетона, быстро достигая насыщения при концентрации около 5% (Рисунок 7), то есть, при малых концентрациях частица, которой принадлежит это поглощение, не стабилизируется в матрице диэтилового эфира, и ее стабилизация начинается только с некоторой пороговой концентрации ацетона. Такое поведение можно объяснить тем, что стабилизированный анион-радикал ацетона является не сольватированным молекулярным анионом, а димерным или даже кластерным образованием. Действительно квантово-химические расчеты (MP2/L2+1(O)/L2) предсказывают, что ВПИ для мономерного AP ацетона (полная энергия и равновесная геометрия в Приложении Б (Таблицы 2 и 3)) отрицателен, но уже для димера (полная энергия и равновесная геометрия в Приложении Б (Таблицы 2 и 4)) становится существенно положительным и возрастает далее для кластерных AP, включающих три или четыре молекулы ацетона (Рисунок 8).



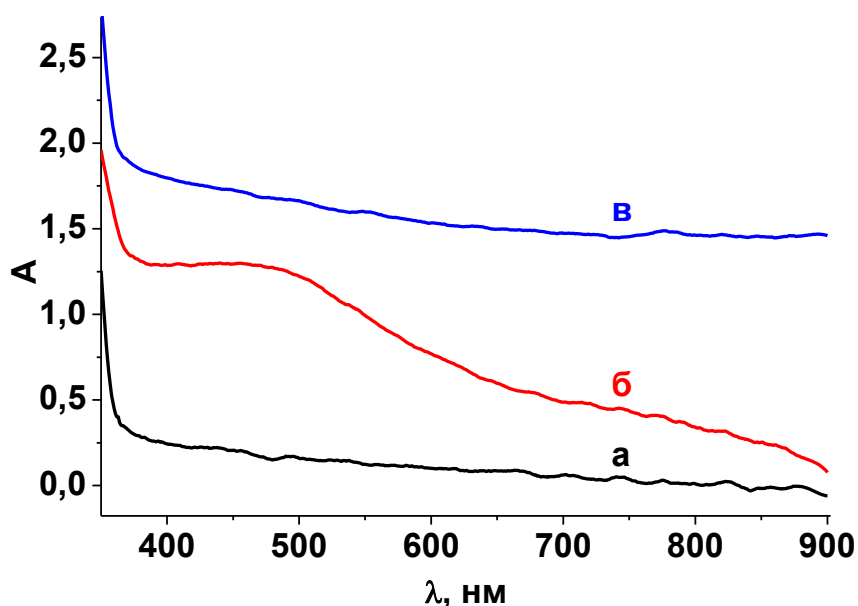
**Рисунок 7 – Зависимость оптического поглощения при 470 нм от концентрации ацетона.**



**Рисунок 8 – Зависимость расчетной величины ВПИ анион-радикала ацетона от числа молекул ацетона в анионном ядре.**

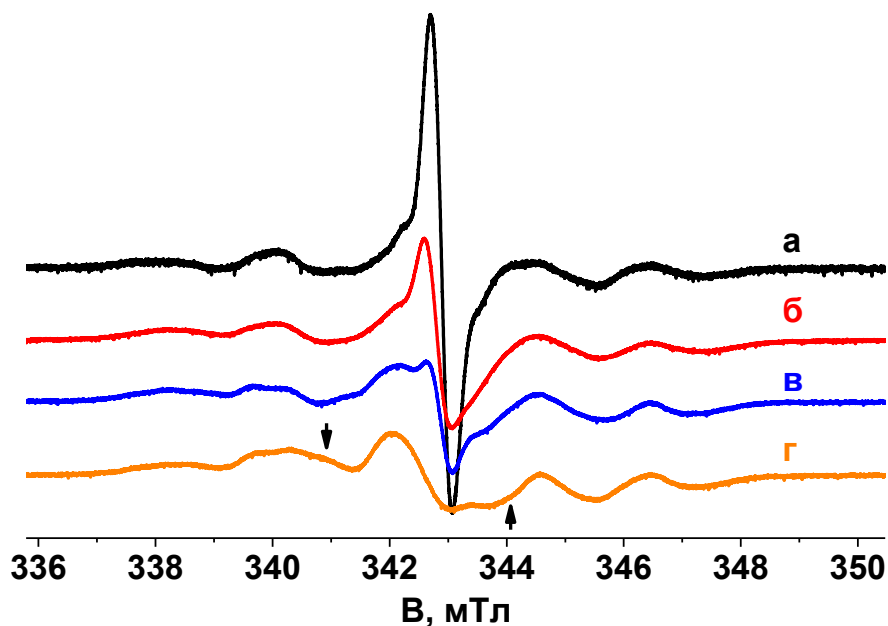
Таким образом, полосу поглощения в оптическом спектре с  $\lambda_{\max} \approx 470$  нм мы относим к димерному (или кластерному) АР ацетона.

При фотолизе облученного образца, содержащего 5% ацетона в диэтиловом эфире, светом с  $\lambda > 370$  нм видимая окраска образца исчезает, в оптическом спектре «отбеливается» полоса с  $\lambda_{\max} = 470$  нм (Рисунок 9).



**Рисунок 9 – Оптические спектры образца 5% об. ацетона в диэтиловом эфире при 77 К: а) необлученный образец; б) облученный образец; в) после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм в течение 20 минут.**

При облучении образцов растворов ацетона в матрице диэтилового эфира различных концентраций при 77 К в спектре ЭПР, зарегистрированном при СВЧ мощности 0,05 мВт, существенно подавляется сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся при облучении чистого диэтилового эфира (Рисунок 10): уже в присутствии 0,25% ацетона в диэтиловом эфире интенсивность сигнала стабилизированного электрона составляет менее 20% от интенсивности соответствующего сигнала в чистом облученном ДЭЭ, а в присутствии 2% ацетона в диэтиловом эфире эффективность захвата электронов молекулами кетона превышает 90%.

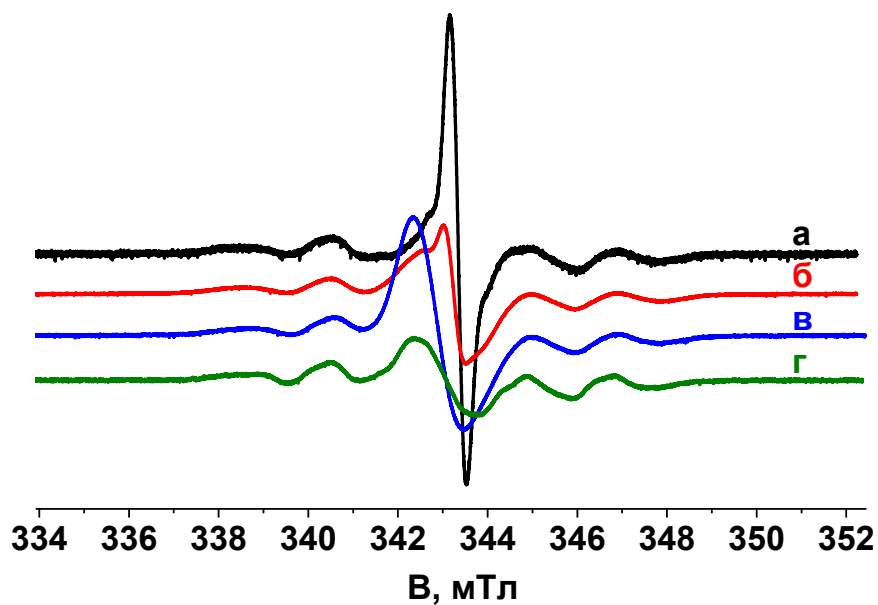


**Рисунок 10 – Спектры ЭПР облученных образцов, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,05 мВт: а) чистый диэтиловый эфир; б) 0,25% об. ацетона в диэтиловом эфире; в) 1% об. ацетона в диэтиловом эфире; г) 5% об. ацетона в диэтиловом эфире (дополнительный сигнал отмечен стрелками).**

Однако, несмотря на существенный (более 80%) захват электрона молекулой ацетона при малых концентрациях ацетона (0,25%...1%), в спектре ЭПР соответствующих образцов присутствуют только сигналы эфирного радикала и стабилизированного электрона, наблюдающиеся в чистом диэтиловом эфире, и отсутствует заметный дополнительный сигнал. Очевидно, что эффективный захват электрона молекулой ацетона не сопровождается стабилизацией заметных количеств соответствующего мономерного АР ацетона. Тем не менее, нельзя полностью исключить образования этих АР, поскольку их широкий и достаточно протяженный сигнал ЭПР может сильно перекрывается с сигналом радикала из диэтилового эфира. Ситуация существенно меняется для образцов растворов больших концентраций ацетона в диэтиловом эфире (2%...7,5%). Наряду с подавлением сигнала стабилизированного электрона в спектре ЭПР, появляется новый сигнал относительно небольшой протяженности (Рисунок 10), отсутствующий в спектре ЭПР чистого облученного диэтилового эфира. Данный

сигнал можно предположительно отнести к димерному (или кластерному) АР ацетона. Этот сигнал, однако, не удастся надежно выделить из-за сильного наложения линий.

После облучения стеклообразного замороженного раствора ацетона-d6 в диэтиловом эфире при малой концентрации ацетона в спектре ЭПР подавляется синглетный сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся в чистом облученном диэтиловом эфире (Рисунок 11, а, б). В облученном образце ДЭЭ с большой концентрацией ацетона-d6 одновременно с исчезновением сигнала стабилизированного электрона появляется синглетный сигнал с широкой линией  $\Delta B = 1,1$  мТл, сдвинутый в область низких полей (т.е., более высоких значений g-фактора) относительно сигнала стабилизированного электрона (Рисунок 11, а, в). Синглетный сигнал исчезает при фотолизе светом с  $\lambda > 370$  нм, и в спектре ЭПР наблюдается только сигнал от матричного радикала (Рисунок 11, г). Очевидно, что относительно широкий синглет принадлежит продукту захвата электрона дейтерированным ацетоном. Тем не менее, его нельзя отнести к мономерному АР ацетона, который был получен ранее в аргоне в присутствии натрия при «химической» генерации (см. Раздел 1.4.1) и имеет константы СТВ  $a_{2H}=3,3$  мТл и  $a_{2H}=1,0$  мТл при 4 К [147]. В этом случае даже с учетом  $a_H/a_D = 6,5$  можно ожидать разрешенной СТС и существенно большей общей протяженности сигнала. Более логично предположить, что этот сигнал принадлежит димерному АР ацетона с симметричной делокализацией спиновой плотности, который должен иметь существенно меньшие константы СТВ (не более 0,2 мТл), которые не будут разрешаться в условиях эксперимента. Действительно, рассчитанные константы СТВ для димерного АР ацетона (Таблица 3) качественно согласуются с таким предположением, а при использовании этих параметров с учетом соотношения  $a(H)/a(D)$  ширина синглета удовлетворительно воспроизводится ( $\Delta B = 1,0$  мТл).



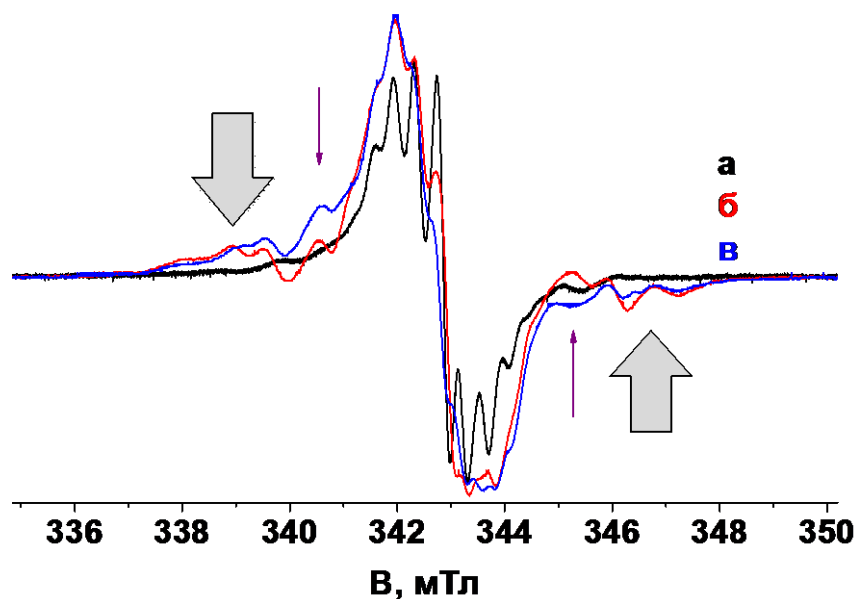
**Рисунок 11 – Спектры ЭПР облученных образцов, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,05 мВт: а) чистый диэтиловый эфир; б) 0,5% об. ацетона-d6 в диэтиловом эфире; в) 5% об. ацетона-d6 в диэтиловом эфире; г) 5% об. ацетона в диэтиловом эфире после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм в течение 20 минут.**



**Таблица 3 – Рассчитанные константы изотропного СТВ для димерного АР ацетона (MP2/L2+1(O)/L2).**

№	Атом	Спиновая плотность на ядрах	Константы СТВ а(H), мТл	Константы СТВ а(D), мТл
1	C	0,028287		
2	O	-0,004636		
3	C	-0,001458		
4	C	-0,001458		
5	H	0,001432	0,23	0,04
6	H	0,007735	1,23	0,19
7	H	0,001178	0,19	0,03
8	H	0,001432	0,23	0,04
9	H	0,001178	0,19	0,03
10	H	0,007736	1,23	0,19
11	C	0,028288		
12	O	-0,004637		
13	C	-0,001459		
14	C	-0,001459		
15	H	0,001432	0,23	0,04
16	H	0,007736	1,23	0,19
17	H	0,001177	0,19	0,03
18	H	0,001432	0,23	0,04
19	H	0,001177	0,19	0,03
20	H	0,007736	1,23	0,19

В спектре ЭПР облученного замороженного раствора ацетона в дейтерированном диэтиловом эфире существенно подавляется сигнал стабилизированного электрона уже при малой концентрации ацетона (Рисунок 12). При этом наблюдается появление дополнительного сигнала, форма и соотношение интенсивностей которого несколько отличаются для растворов большой и малой концентрации ацетона.



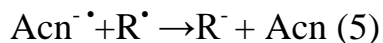
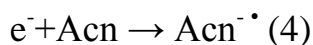
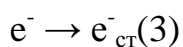
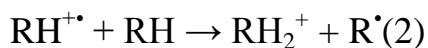
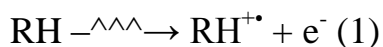
**Рисунок 12 – Спектры ЭПР облученных образцов, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт: а) чистый ДЭЭ-d10; б) 0,5% об. ацетона в ДЭЭ-d10; в) 5% об. ацетона-d6 в ДЭЭ-d10. Стрелками показаны положения сигналов, предположительно относимых к мономерным (серые стрелки) и димерным (фиолетовые стрелки) АР ацетона.**

Можно предположить, что дополнительный сигнал 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. Однако, вследствие относительно малой интенсивности сигналов обоих АР и очень сильного

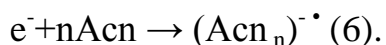
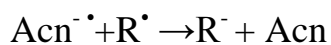
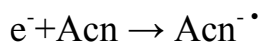
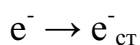
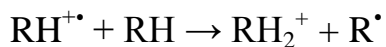
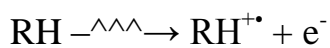
перекрывания с сигналами радикалов из матрицы линий в центральной части спектра, анализ СТС провести трудно. Это перекрытие приводит также к «смазыванию» СТС, обусловленной дейтронами, которая достаточно хорошо разрешена в спектре облученного чистого ДЭЭ-d10. В целом, в данном случае изменения в оптическом спектре являются более надежным индикатором образования димерных анион-радикалов, чем анализ спектра ЭПР.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно предложить общую схему превращений, протекающих после облучения в образцах диэтилового эфира в присутствии ацетона.

При малых концентрациях ацетона в ДЭЭ:



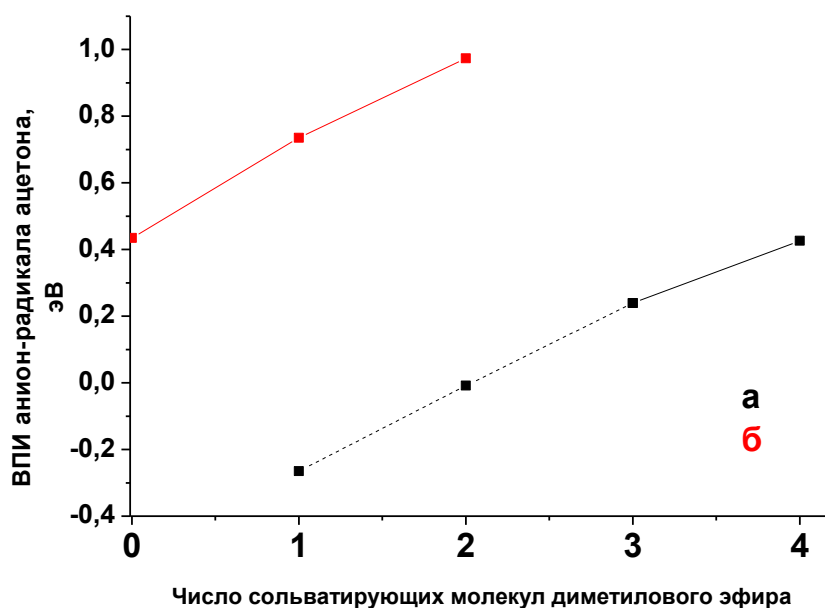
При больших концентрациях ацетона в ДЭЭ:



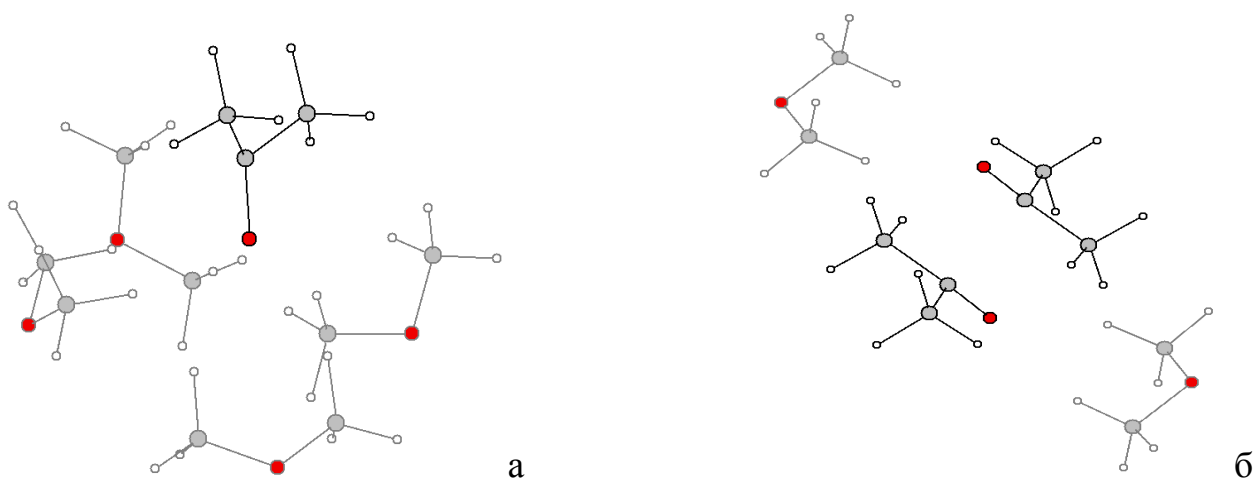
Под действием рентгеновского излучения в образцах растворов различных концентраций ацетона в диэтиловом эфире образуются катион-радикалы диэтилового эфира и электроны (реакция 1). Катион-радикалы вступают в ион-молекулярную реакцию (реакция 2) с образованием протонированного иона и матричного радикала, в отсутствие ацетона электроны стабилизируются в матричных ловушках (реакция 3). Молекула ацетона захватывает электроны с

образованием мономерного АР ацетона (реакция 4). Однако, мономерный АР ацетона не стабилизируется в матрице диэтилового эфира в заметных концентрациях. Причина этого, по-видимому, состоит в туннельном переносе электрона с мономерных анион-радикалов ацетона на более глубокие ловушки - матричные радикалы, который происходит до момента измерения спектров при 77 К (реакция 5). Это находит свое подтверждение в снижении суммарного выхода парамагнитных частиц при небольших концентрациях ацетона (по сравнению с чистым диэтиловым эфиром).

При высокой концентрации ацетона, наряду с образованием малых количеств мономерного АР ацетона, захват электрона происходит димерами или кластерами ацетона, с образованием соответствующих АР, которые стабилизируются в матрице диэтилового эфира (реакция 6), и количество которых растет с ростом концентрации ацетона. Таким образом, можно заключить, что преимущественно димеры или кластеры молекул ацетона играют роль глубоких ловушек, дающих наблюдаемые анион-радикалы, устойчивые в стеклообразной матрице диэтилового эфира. Этот вывод подтверждается данными квантово-химических расчетов в рамках микросольватационной модели (MP2/L2+1(O)/L2): рассчитанный ВПИ для мономерного АР ацетона становится слабоположительным 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 (Рисунок 13). Оптимальные геометрии микросольватированных мономерного и димерного АР ацетона приведены на Рисунке 14.



**Рисунок 13 – Зависимость величины рассчитанного ВПИ для мономерного и димерного АР ацетона от числа молекул ДМЭ в кластере.**

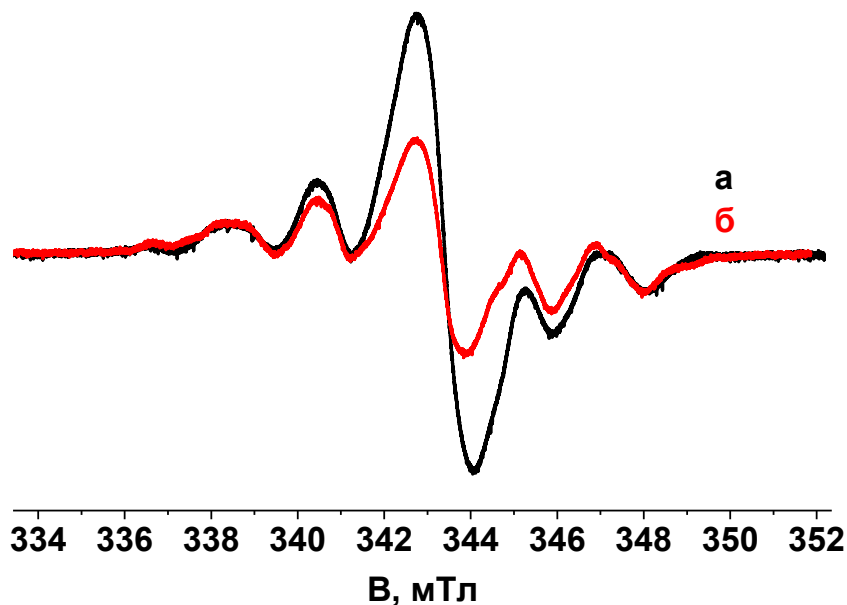


**Рисунок 14 – Оптимальная геометрия АР ацетона: а) мономерный АР, сольватированный четырьмя молекулами диметилового эфира; б) димерный АР, сольватированный двумя молекулами диметилового эфира.**

### 3.3 Спиртовые матрицы

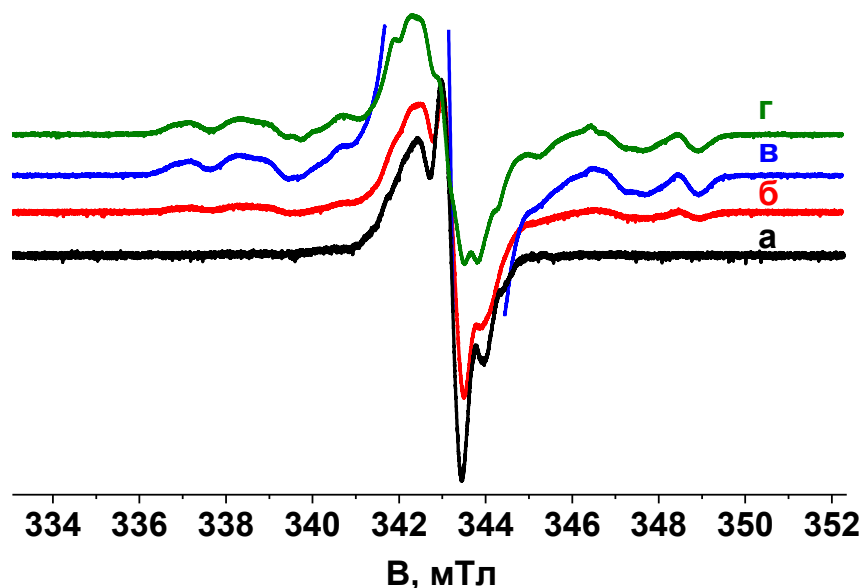
В спектре ЭПР облученного замороженного раствора ацетона в этаноле существенно подавляется сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся для чистого облученного этанола (Рисунок 15), кроме того, несколько меняется

соотношение интенсивностей компонент по сравнению с чистой матрицей. Однако, достоверно получить вид дополнительного сигнала в данном случае не удастся.



**Рисунок 15 – Спектры ЭПР облученных образцов при 77 К, 0,05 мВт: а) чистый этанол; б) 1% об. ацетона в этаноле-d6.**

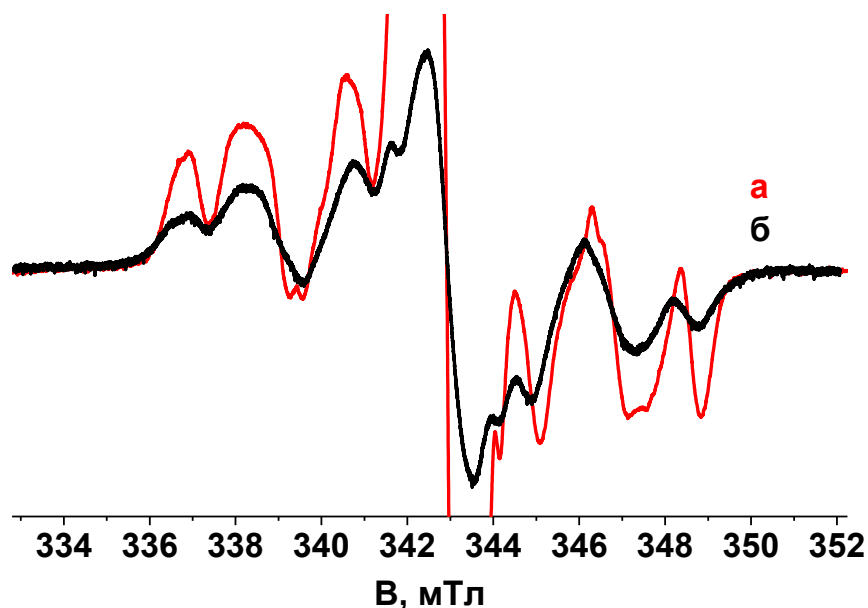
В спектрах ЭПР облученных образцов ацетона в этаноле-d6 (протяженность сигнала матричного радикала которого в 6,5 раз уже, чем для недеутерированного этанола) уже при малой концентрации ацетона наряду с подавлением сигнала стабилизированного электрона наблюдается появление дополнительного сигнала с большой общей протяженностью ( $\sim 12$  мТл) (Рисунок 16, а, б, в). При увеличении концентрации ацетона интенсивность данного сигнала увеличивается (Рисунок 16, г). Протяженность данного дополнительного сигнала существенно превышает протяженность сигнала димерного (4,5 – 5 мТл) и мономерного АР ацетона (8,5 – 9 мТл).



**Рисунок 16 – Спектры ЭПР облученных образцов при 77 К, 0,5 мВт: а) чистый этанол-d6; б) 0,5% об. ацетона в этаноле-d6; в) 0,5% об. ацетона в этаноле-d6 (x5); г) 5% об. ацетона в этаноле-d6.**

При использовании в качестве матрицы метанола-d4 в спектре ЭПР (Рисунок 17, а) наблюдаются еще две компоненты дополнительного сигнала, наблюдаемая структура и протяженность которого позволяют приписать его гидроксипропиловому радикалу  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$ , полученному при радиоллизе изопропанола (по существу, он представляет собой протонированный АР ацетона) (Рисунок 17, б) (также см. работы [52, 189]) и при радиоллизе ацетона в изопропаноле [149]. Известно, что при температуре 77 К в радикале  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$  не происходит свободного вращения метильных групп, и в этом случае сигнал, по-видимому, представляет собой плохо разрешенный триплет триплетов, однако, при разогреве до 120 К он обратимо переходит в биномиальный септет с константой расщепления около 2,0 мТл [52, 190]. Различие в ширине и форме линий в спектрах, приведенных на Рисунке 17, вероятно, связано с двумя обстоятельствами: (1) индивидуальная ширина линий в дейтерометаноле меньше, чем в изопропаноле; (2) даже при 77 К динамика радикала в дейтерометаноле может быть не полностью заморожена, что приводит к селективному уширению отдельных компонент. Таким

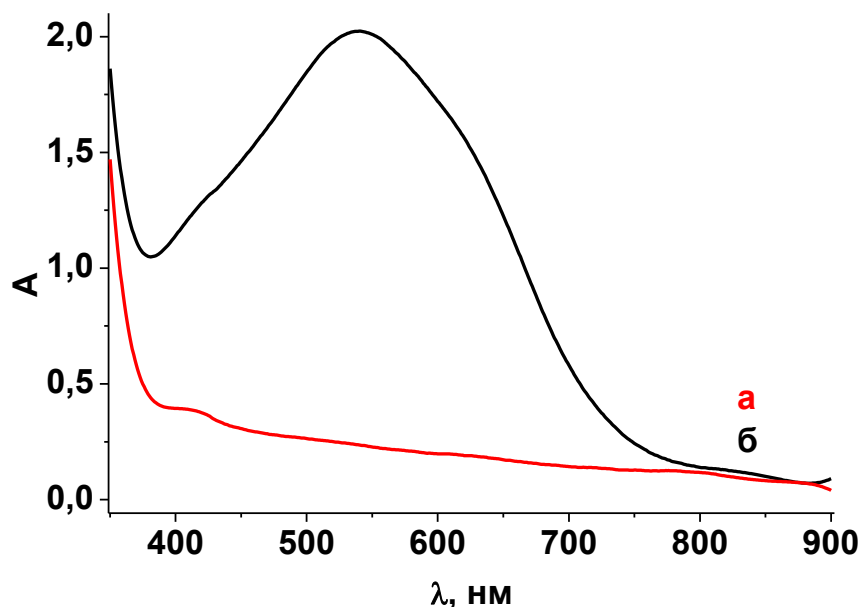
образом, дополнительный сигнал, присутствующий в облученных замороженных растворах ацетона в дейтероэтаноле и дейтерометаноле, принадлежит протонированному радикалу  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OD}$ . Необходимо отметить, что протонирование (дейтерирование) происходит даже в дейтерированной матрице.



**Рисунок 17 – Спектры ЭПР облученных образцов, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт: а) 5% об. ацетона в метаноле-d<sub>4</sub>; б) чистый изопропанол.**

В оптическом спектре облученного образца с большой концентрацией ацетона в дейтероэтаноле полоса поглощения стабилизированного электрона полностью исчезает, при этом не появляется поглощения в видимой области, наблюдавшегося для замороженных облученных растворов больших концентраций ацетона в диэтиловом эфире, и отнесенного к димерному (кластерному) АР ацетона (Рисунок 18).





**Рисунок 18 – Оптические спектры облученных образцов при 77 К: а) чистый этанол-d6; б) 5% об. ацетона в этаноле-d6.**

Таким образом, в спиртовых матрицах не наблюдается стабилизации димерного AP ацетона, вместо этого образуется мономерный протонированный AP  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{-OD}$ .

### 3.4 Заключение к главе

Вероятность захвата избыточных электронов молекулами ацетона и стабилизации соответствующих AP в малополярной матрице диэтилового эфира по-разному зависят от концентрации ацетона. Это означает, что в условиях эксперимента возможно образование, по крайней мере, двух типов анион-радикалов ацетона – мономерных и димерных (или кластерных). Так как газофазное сродство к электрону у ацетона отрицательное, очевидно, что стабилизация AP ацетона определяется его сольватацией матричным окружением. В малополярной матрице диэтилового эфира электроны эффективно захватываются уже при концентрации ацетона 0,25%, однако, нам не удалось наблюдать образования заметных количеств стабилизированных AP при малых концентрациях ацетона. Квантово-химическая оценка вертикального потенциала ионизации кластеров типа  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot x$

$n(\text{CH}_3)_2\text{O}]^-$  показала, что при  $n = 2$  ВПИ близок к нулю, но при  $n = 4$  достигает примерно 0,4 эВ. Если считать, что это отвечает первой координационной сфере, в грубом приближении можно принять, что суммарная энергия стабилизации (экстраполированная к  $n \rightarrow \infty$ ) примерно вдвое больше, но, скорее всего, не превышает 1 эВ, т.е. близка к энергии связи электрона в структурных ловушках. Таким образом, мономерные молекулы ацетона в эфире конкурируют за избыточные электроны, что и приводит к подавлению образования стабилизированных (захваченных в структурные ловушки) электронов в присутствии небольших концентраций ацетона. В качестве более глубоких ловушек, по-видимому, выступают радикалы, на которые переносится электрон (вероятно, по туннельному механизму). При этом молекулы ацетона играют роль метастабильных («промежуточных») ловушек, обеспечивающих более эффективный электронный транспорт в матрице. Этот эффект объясним, если учесть, что концентрация молекул ацетона (0,25-1%) существенно превосходит концентрацию структурных ловушек, в которых стабилизируются электроны в отсутствие ацетона.

Ситуация меняется при появлении димеров и кластеров ацетона с увеличением концентрации. Приведенные в Разделе 1.4.1 данные показывают, что, даже без учета энергии поляризации среды, величина ВПИ для димеров достигает 0,83 эВ, а для больших кластеров ( $n \geq 5$ ) превышает 2 эВ. Очевидно, реальные величины (с учетом среды) будут еще больше; оценку можно получить из полученных нами оптических спектров (в предположении, что наблюдаемый переход соответствует ионизации димерного или кластерного анион-радикала): максимум оптического поглощения 470 нм соответствует энергии перехода примерно 2,6 эВ. То есть, именно сольватированные димеры или более крупные кластеры ацетона играют роль глубоких ловушек для избыточных электронов в относительно концентрированных растворах в малополярных матрицах. Димерные АР могут рассматриваться в качестве промежуточной формы стабилизации избыточного электрона между классическими локализованными мономерными АР и сольватированными

электронами. Возможность образования таких частиц следует учитывать и для других кетонов. Именно они, по-видимому, отвечают за оптическое поглощение в видимой области спектра, отнесение которого долгое время было дискуссионным. Мономерные AP кетонов, как и их протонированные формы, вероятно, поглощают в УФ-области. В полярных спиртовых матрицах образуется протонированная форма мономерного AP ацетона.

Таким образом, процессы захвата избыточных электронов алифатическими карбонильными соединениями с отрицательным молекулярным сродством к электрону могут эффективно контролироваться как взаимодействиями с молекулами среды, так и образованием ассоциатов.

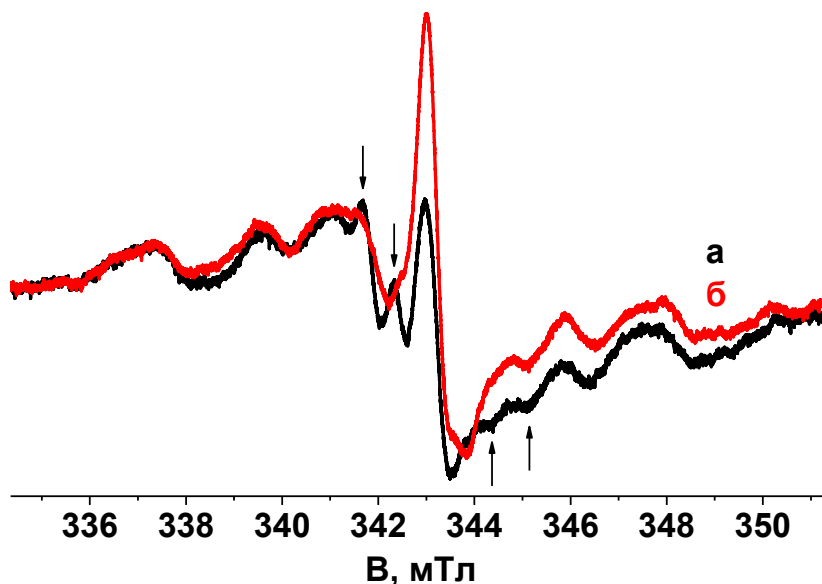
## 4 Образование и стабилизация анион-радикалов дикетонов

### 4.1 Анион-радикал диацетила

Молекула диацетила  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  обладает отчетливо положительным газофазным сродством к электрону ( $0,69 \pm 0,10$  эВ [143]). Анион-радикал этого соединения достаточно устойчив и охарактеризован как в твердой, так и в жидкой фазе (см. Раздел 1.4.3). Таким образом, диацетил может использоваться для «предельной оценки» эффективности захвата радиолитических избыточных электронов при облучении в различных стеклообразных матрицах.

#### 4.1.1 ЭПР-спектры в стеклообразных матрицах при 77 К [191-194]

До и после облучения образец стеклообразного раствора диацетила в матрице метилциклогексана при 77 К имел желтую окраску, обусловленную собственным поглощением диацетила ( $\lambda_{\text{max}} \approx 420$  нм). В спектре ЭПР облученного образца (Рисунок 19, а) интенсивность синглетного сигнала стабилизированного электрона, наблюдаемого при облучении чистого метилциклогексана (Рисунок 19, б), несколько снижается, что говорит о том, что молекула диацетила захватывает электрон. В то же время, наряду с сигналом радикалов из метилциклогексана (см. Раздел 1.2.1, Таблица 1), в спектре появляется мультиплетный сигнал с относительно небольшим расщеплением ( $a \approx 0,7$  мТл), который может быть приписан анион-радикалу диацетила (Рисунок 19, а, соответствующие линии показаны стрелками). Однако, выход стабилизированных АР диацетила в матрице метилциклогексана сравнительно мал, вследствие чего количество образующегося АР диацетила в данном случае невелико. К сожалению, однозначно установить вид сигнала не представляется возможным вследствие его невысокой интенсивности и сильного наложения линий предполагаемого сигнала анион-радикала диацетила и матричного радикала из МЦГ.



**Рисунок 19 –а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетила в метилциклогексане, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности, 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого метилциклогексана, записанный в тех же условиях.**

В спектре ЭПР облученного образца диацетила в матрице диэтилового эфира при 77 К (Рисунок 20, а) практически отсутствует синглетный сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся при облучении чистого стеклообразного диэтилового эфира (Рисунок 20, б). При этом в спектре отчетливо фиксируется достаточно интенсивный узкий мультиплет с расщеплением около 0,7 мТл (показан стрелками на рисунке), центр которого сдвинут в область низких полей относительно сигнала стабилизированного электрона ( $g > g_e$ ).

Этот мультиплет, очевидно, принадлежит АР диацетила. В отличие от сигнала стабилизированного электрона, сигнал АР диацетила практически не насыщается при увеличении мощности СВЧ до 0,5 мВт (Рисунок 21, а, б). Этот сигнал вполне стабилен при 77 К, заметной гибели при этой температуре в лабораторной шкале времени не наблюдается (Рисунок 21, в).

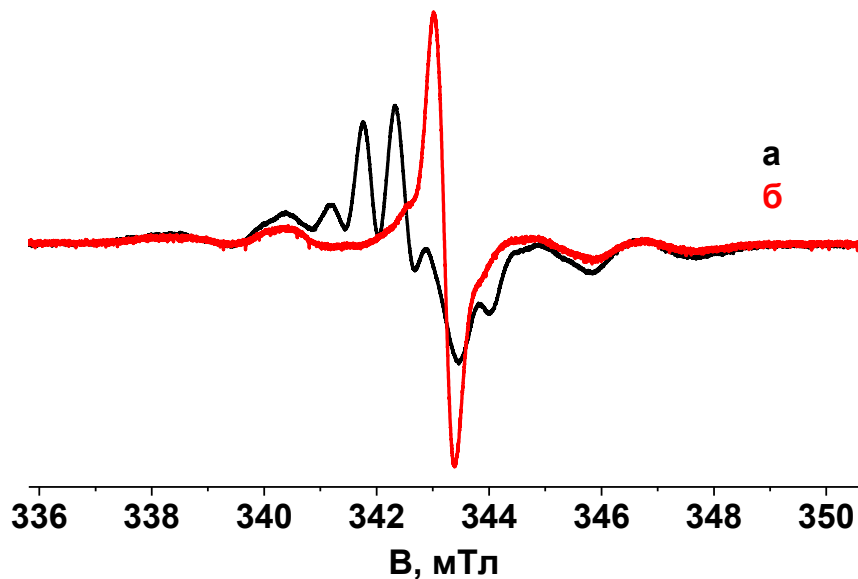


Рисунок 20 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетила в диэтиловом эфире, зарегистрированный при 77 К и СВЧ мощности 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,05 мВт.

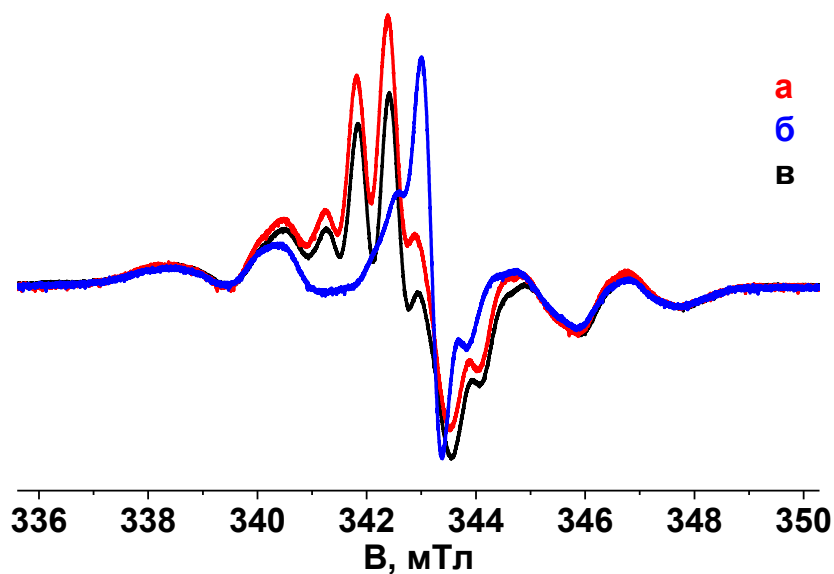
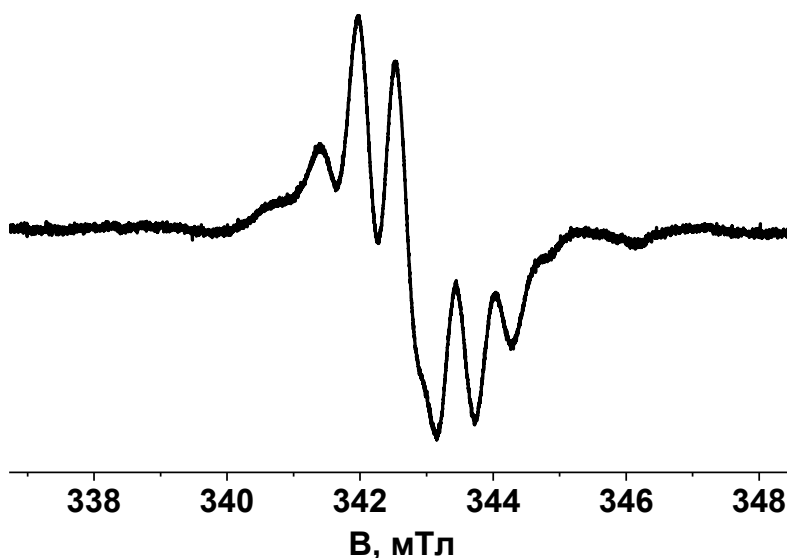


Рисунок 21 – Спектры ЭПР облученных образцов зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт: а) раствор 1% об. диацетила в диэтиловом эфире; б) чистый диэтиловый эфир; в) раствор 1% об. диацетила в диэтиловом эфире при выдерживании в течение 72 часов при 77 К.

Поскольку общая протяженность сигнала АР диацетила значительно меньше протяженности сигнала нейтральных радикалов  $\text{CH}_3\cdot\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$ , образующихся при радиолизе диэтилового эфира (см. Раздел 1.2.1, Таблица 1), крайние компоненты сигнала нейтральных радикалов не накладываются на сигнал анион-радикала. Форма этих компонент в присутствии диацетила такая же, как и в чистом облученном диэтиловом эфире. Это было использовано для получения индивидуального спектра анион-радикала диацетила путем вычитания спектров с выравниванием интенсивности крайних компонент сигнала нейтральных радикалов.

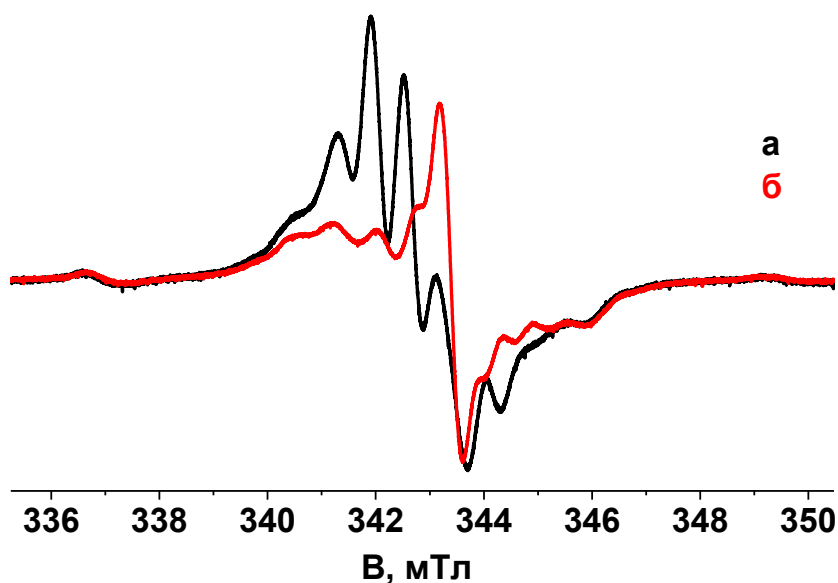
Полученный спектр представлен на Рисунке 22. Он представляет собой септет с константой СТВ  $a_{\text{H}} = 0,7$  мТл, что согласуется с литературными данными [157]. Некоторое искажение формы сигнала может быть связано с погрешностью вычитания.



**Рисунок 22 – Спектр ЭПР АР диацетила в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием.**

В оптическом спектре как необлученного, так и облученного образца стеклообразного раствора диацетила в матрице диэтилового эфира наблюдается собственная полоса поглощения диацетила с  $\lambda_{\text{max}} \approx 420$  нм. В результате облучения не наблюдается появления каких-либо новых полос в видимой области спектра ( $> 400$  нм).

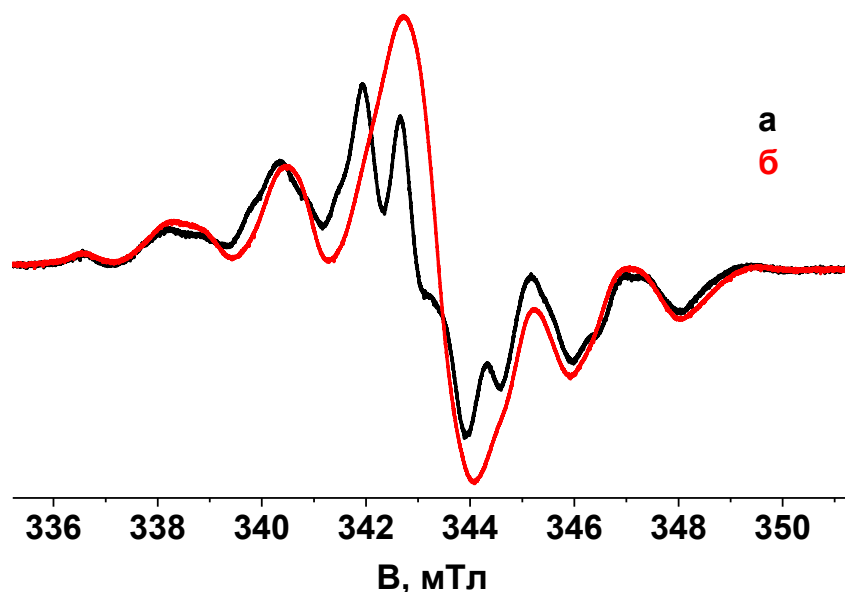
При облучении диацетила в матрице метилала при 77 К (Рисунок 23) также, как и в диэтиловом эфире, наблюдается практически полное подавление образования стабилизированного электрона и появление узкого интенсивного септета, идентичного описанному выше. В этом случае можно с достаточной точностью определить сдвиг  $g$ -фактора сигнала анион-радикала диацетила относительно сигнала стабилизированного электрона, который составляет  $\Delta g = + 0,0038$ .



**Рисунок 23 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетила в метилале, зарегистрированный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого метилала при 77 К, 0,5 мВт.**

В спектре ЭПР облученного раствора диацетила в матрице этанола также практически полностью отсутствует сигнал стабилизированного электрона (широкий синглет) и наблюдается мультиплет, принадлежащий АР диацетила (Рисунок 24). Одновременно в присутствии диацетила исчезает характерная синеволетовая окраска, обусловленная поглощением стабилизированного электрона в облученном стеклообразном этаноле (см. Раздел 1.2.1, Таблица 1).





**Рисунок 24 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об.диацетила в этаноле при 77 К, 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого этанола при 77 К, 0,5 мВт.**

Таким образом, диацетил захватывает избыточные электроны, образующиеся при облучении во всех изученных матрицах (независимо от их полярности), причем во всех случаях образуются стабилизированные АР диацетила, магнитно-резонансные параметры которых практически идентичны. Спиновая плотность в анион-радикале диацетила делокализована между двумя карбонильными группами, метильные группы вращаются в условиях эксперимента, и все шесть протонов эквивалентны. Наименьшая эффективность захвата электрона (и наименьший выход АР) наблюдаются в углеводородном стекле (метилциклогексан). При этом следует подчеркнуть, что в данном случае речь идет именно о низкой эффективности захвата электрона молекулами диацетила, а не о неустойчивости АР, поскольку в присутствии диацетила в этой матрице наблюдаются заметные количества стабилизированного электрона. Одна из возможных причин состоит в агрегации небольших полярных молекул диацетила в неполярной углеводородной матрице.

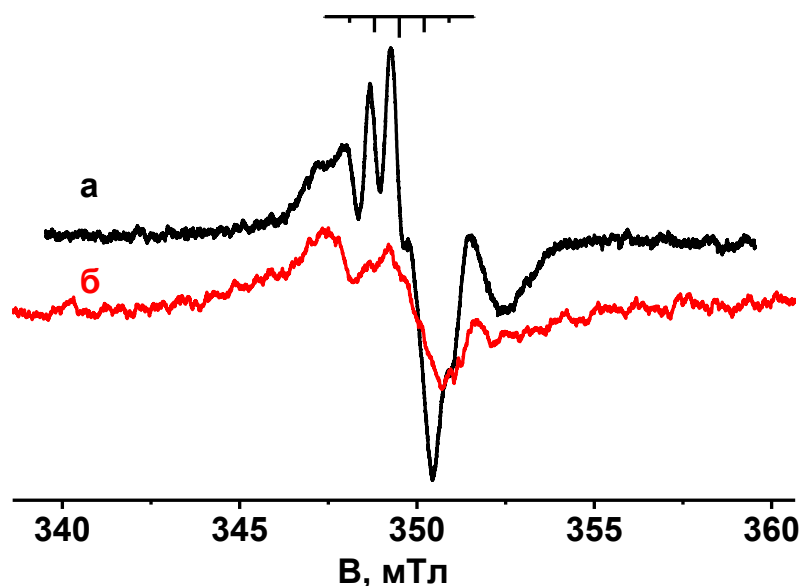
#### 4.1.2 ЭПР и ИК-спектр в матрице диметилового эфира при 7 – 50 К

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.

Однако, многие молекулярные матрицы часто неудобны для получения колебательных спектров вследствие наличия большого числа собственных интенсивных полос поглощения в ИК-спектрах. С другой стороны, при радиолизе в матрицах твердых благородных газов анион-радикалы часто не стабилизируются или получают с небольшим выходом вследствие наличия конкурирующих каналов распада (в частности, при радиолизе диацетила в аргоновой матрице, в основном, наблюдаются метильные радикалы [176]). По этой причине в данной работе в качестве матрицы был использован диметиловый эфир, который имеет относительно широкое спектральное «окно» для ИК-измерений вследствие простоты его химической структуры. В связи с тем, что диметиловый эфир не дает стекла при быстром замораживании, нами применялась методика осаждения, типичная для исследований по матричной изоляции (см. Раздел 2.3).

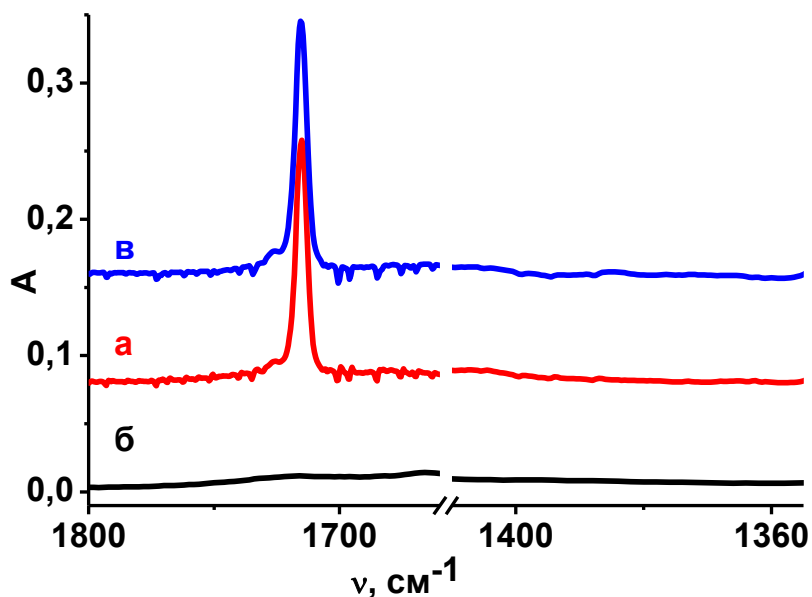
Спектр ЭПР чистого облученного диметилового эфира при 50 К представляет собой широкий триплет с константой около 2 мТл, относящийся к радикалу  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ . Сигнала стабилизированного электрона в данном спектре не наблюдается. Спектр ЭПР образца диацетила в матрице диметилового эфира при 50 К (Рисунок 25, а) представляет собой суперпозицию сигнала матричного радикала типа  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$  и мультиплета с расщеплением около 0,7 мТл, который можно отнести к анион-радикалу диацетила (см. выше). Для подтверждения этого отнесения было исследовано влияние акцептора электронов (фреон-11,  $\text{CFCl}_3$ ) на спектры ЭПР облученного диметилового эфира. Радикал  $\dot{\text{C}}\text{FCl}_2$ , образующийся при

захвате электронов фреоном, дает очень широкий сигнал в спектре ЭПР, который практически не заметен и не мешает регистрации спектров [195]. ЭПР спектр смеси фреон/диацетил/диметиловый эфир представляет собой только широкий триплет радикала типа  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$  (Рисунок 25, б). Таким образом, септетный сигнал в присутствии фреона не наблюдается, что говорит о том, что он принадлежит продукту реакции диацетила с электроном, а именно, анион-радикалу диацетила.



**Рисунок 25 – Спектры ЭПР облученных образцов при 50 К: а) осажденная смесь диацетил/ДМЭ 1/200; б) осажденная смесь фреон-11/диацетил/ДМЭ 1/2/200.**

В ИК-спектре необлученного образца диацетила в диметиловом эфире при 7-50 К присутствует полоса поглощения с максимумом при  $1715\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 26, а), которая относится к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в молекуле диацетила ( $1745\text{ см}^{-1}$  в матрице аргона при 9 К [196],  $1731\text{ см}^{-1}$  в газовой фазе [197]). В чистом диметиловом эфире такая полоса отсутствует (Рисунок 26, б). Другие полосы поглощения диацетила имеют существенно меньшую интенсивность и перекрываются с более сильными полосами диметилового эфира, поэтому не наблюдаются в ИК-спектре.



**Рисунок 26 - 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.**

После облучения образца диацетила в диметиловом эфире интенсивность полосы поглощения с максимумом  $1715\text{ см}^{-1}$  незначительно уменьшается (на несколько процентов), и появляется новая полоса поглощения с максимумом  $1396\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 27, а). В чистом облученном диметиловом эфире такая полоса отсутствует (Рисунок 27, 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 26, в, Рисунок 27, в). Поведение полосы поглощения при  $1396\text{ см}^{-1}$  коррелирует с поведением сигнала анион-радикала диацетила в спектре ЭПР.

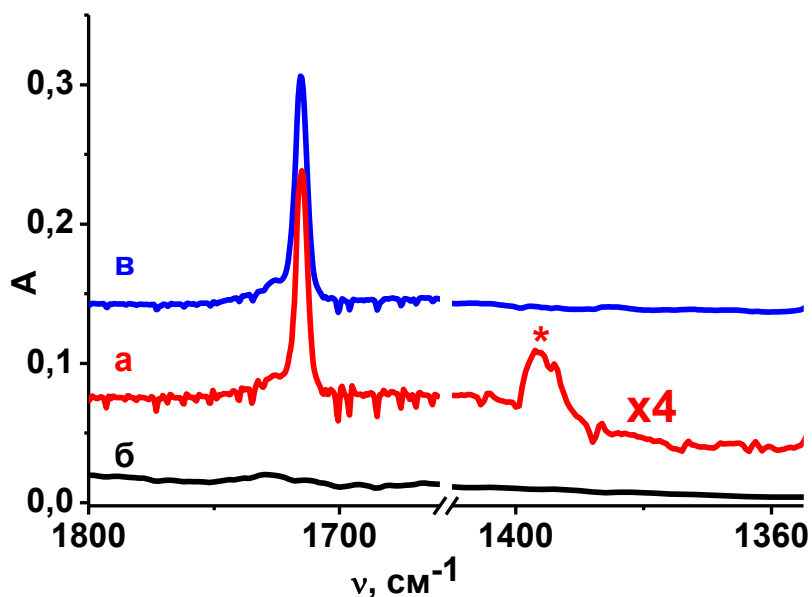


Рисунок 27 - ИК-спектры облученных образцов при 50 К: а) осажденная смесь диацетил/ДМЭ 1/200; б) осажденный чистый ДМЭ; в) осажденная смесь фреон-11/диацетил/ДМЭ 1/2/200.

Для однозначного отнесения нами были проведены квантово-химические расчеты параметров молекулы и анион-радикала диацетила (Приложение В (Таблицы 5-14)). Расчеты 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 (0,69 эВ [143]).

Наиболее интенсивная рассчитанная частота колебаний для *транс*-конформера нейтральной молекулы составляет  $1738 \text{ см}^{-1}$ , что довольно хорошо согласуется с экспериментальным значением  $1715 \text{ см}^{-1}$ . Самая интенсивная полоса для *транс*-конформера анион-радикала диацетила составляет  $1438 \text{ см}^{-1}$ , что разумно согласуется с экспериментальным значением  $1396 \text{ см}^{-1}$ . Необходимо отметить, что рассчитанная интенсивность полосы поглощения для анион-радикала диацетила

существенно выше, чем для нейтральной молекулы, что позволяет наблюдать полосу поглощения анион-радикала, несмотря на малую степень конверсии.

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 не наблюдается в экспериментальном спектре.

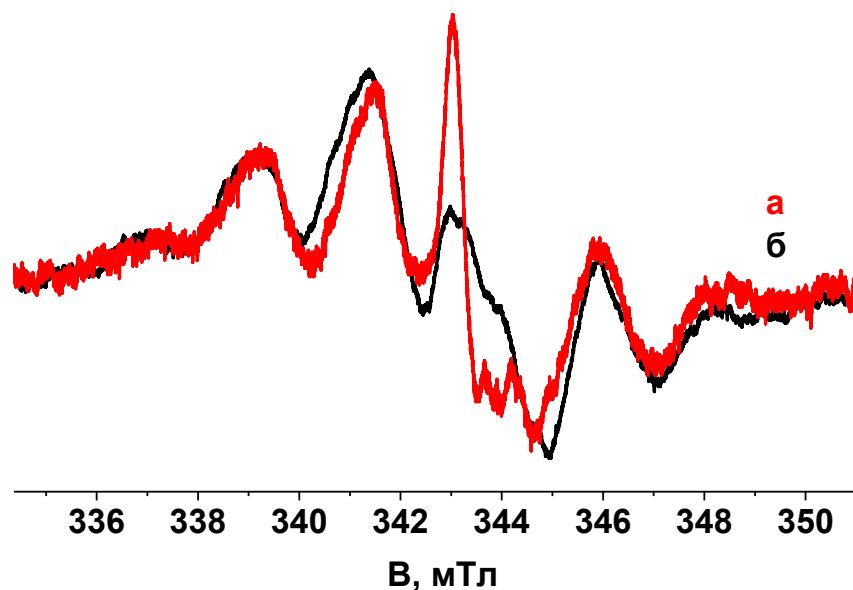
Таким образом, экспериментальные и расчетные данные подтверждают отнесение поглощения при  $1396\text{ см}^{-1}$  к асимметричным валентным колебаниям C=O в *транс*-конформере анион-радикала диацетила. При этом наблюдается экстремально большой «красный» сдвиг (более  $300\text{ см}^{-1}$ ) для частоты колебаний C=O в анион-радикале диацетила по сравнению с нейтральной молекулой, который свидетельствует о существенном ослаблении связи C=O при электронном захвате. Действительно, рассчитанная длина связи C=O в анион-радикале диацетила составляет  $1,217\text{ \AA}$ , что на  $0,054\text{ \AA}$  больше, чем в нейтральной молекуле диацетила ( $1,271\text{ \AA}$ ), порядок связи в анион-радикале становится 1,5 вместо 2 в нейтральной молекуле. В то же время, длина центральной C-C связи в анион-радикале ( $1,441\text{ \AA}$ ) уменьшается на  $0,097\text{ \AA}$  по сравнению с длиной связи C-C в нейтральной молекуле ( $1,538\text{ \AA}$ ), порядок связи в анион-радикале увеличивается до 1,5, вместо 1 в нейтральной молекуле.

Таким образом, нами получено первое ИК-спектроскопическое свидетельство для наиболее интенсивной полосы поглощения анион-радикала диацетила в низкотемпературной матрице диметилового эфира. Необходимо отметить, что квантово-химические расчеты достаточно хорошо описывают параметры изолированного анион-радикала диацетила, явный учет молекул среды при этом не требуется.

## 4.2 Анион-радикал диацетонила [185, 191-193, 198]

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, однако можно полагать, что в этом отношении он будет мало отличаться от ацетона, поскольку в молекуле диацетонила отсутствует сопряжение, и взаимодействие между карбонильными группами достаточно слабое. Действительно, как показали проведенные квантово-химические расчеты, ожидаемый вертикальный потенциал ионизации изолированного анион-радикала диацетонила близок к нулю (см. далее).

*Углеводородные матрицы.* До и после облучения образец диацетонила в матрице 3-метилпентана при 77 К не имеет окраски, т.е., заметное оптическое поглощение в видимой области спектра отсутствует. В спектре ЭПР образца облученного чистого 3-метилпентана (Рисунок 28, а) присутствует узкий интенсивный синглет, принадлежащий стабилизированному электрону. Этот сигнал практически полностью подавляется в облученном 3-метилпентане в присутствии диацетонила (Рисунок 28, б), что говорит об эффективном захвате электрона молекулой диацетонила. Однако, отсутствие какого-либо дополнительного сигнала в спектре ЭПР раствора диацетонила в 3-метилпентане, по сравнению со спектром ЭПР чистого 3-метилпентана (Рисунок 28), видимо, свидетельствует о том, что анион-радикал, образующийся вследствие захвата электрона молекулой диацетонила, не стабилизируется в матрице 3-метилпентана.



**Рисунок 28 – а) Спектр ЭПР облученного чистого 3-метилпентана зарегистрированный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в 3-метилпентане, записанный в тех же условиях.**

Как и в случае 3-метилпентана, после облучения метилциклогексана в присутствии диацетонила при 77 К в спектре ЭПР (Рисунок 29, а) наблюдается почти полное подавление сигнала стабилизированного электрона по сравнению с чистым облученным метилциклогексаном (Рисунок 29, б), и отсутствие какого-либо дополнительного сигнала ЭПР.

Таким образом, 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, см. Раздел 3.2).



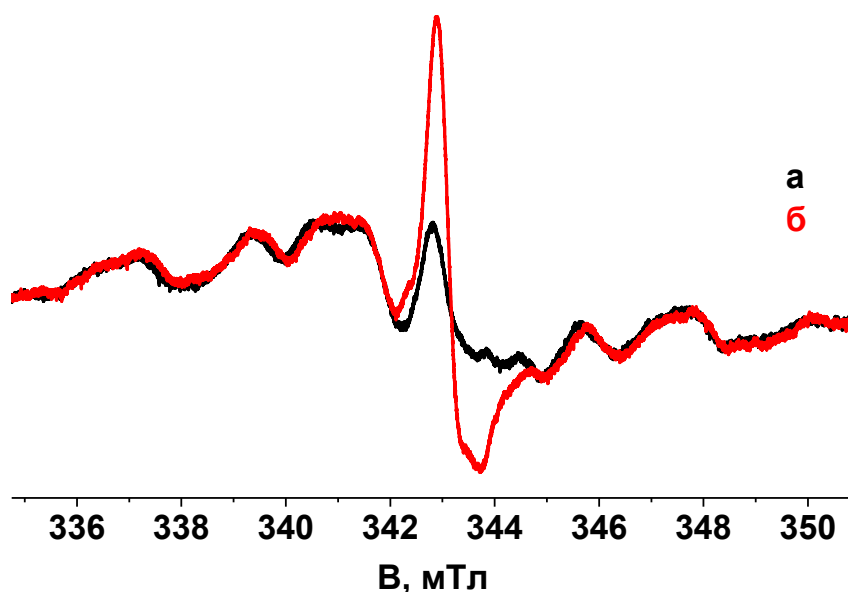


Рисунок 29 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в метилциклогексане, зарегистрированный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого метилциклогексана, записанный в тех же условиях.

*Матрицы простых эфиров.* При облучении образца замороженных стеклообразных растворов диацетонила (0,25 – 1 %) в диэтиловом эфире при 77 К в спектре ЭПР (Рисунок 30, а) отсутствует сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся при облучении чистого диэтилового эфира (Рисунок 30, б). При этом на сигнал эфирного радикала  $\text{CH}_3\cdot\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$  накладывается мультиплет с наблюдаемым расщеплением около 0,8 мТл (Рисунок 30, а), который логично приписать анион-радикалу диацетонила. При повышении мощности СВЧ до 0,5 мВт сигнал АР диацетонила практически не насыщается (Рисунок 31, а), в отличие от сигнала стабилизированного электрона (Рисунок 31, б).

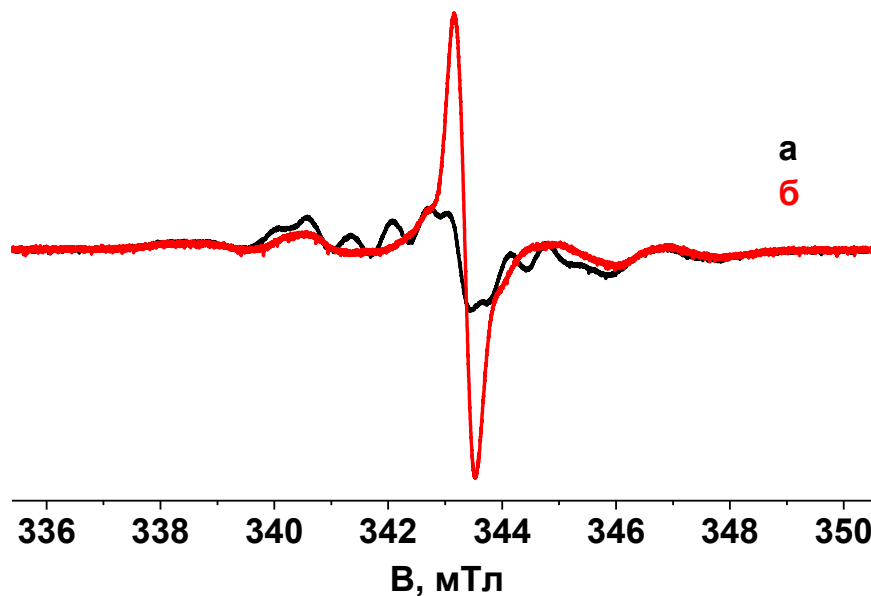


Рисунок 30 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К, 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,05 мВт.

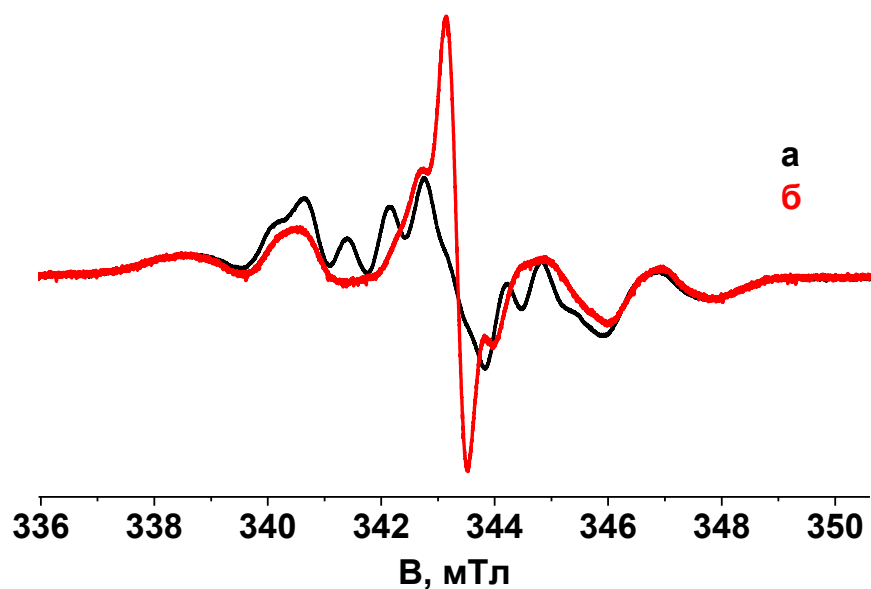
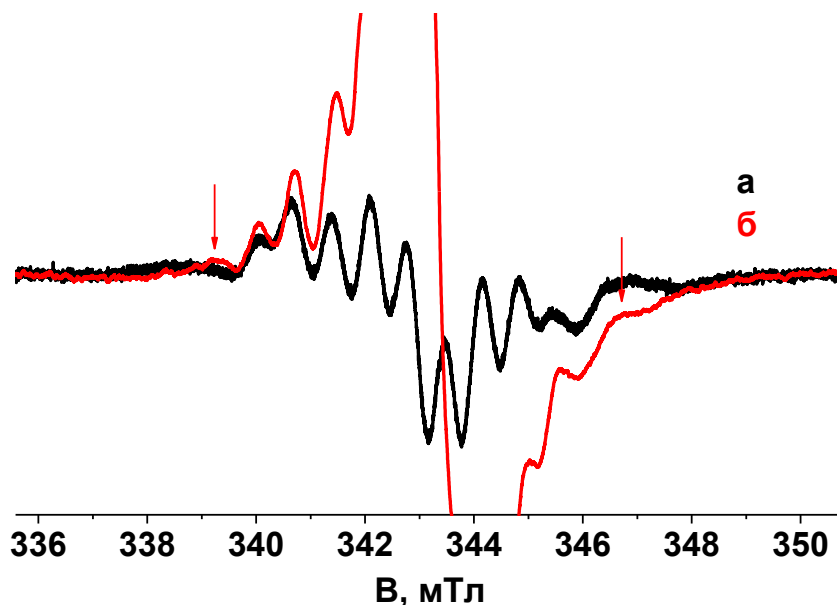


Рисунок 31– а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К, 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,5 мВт.

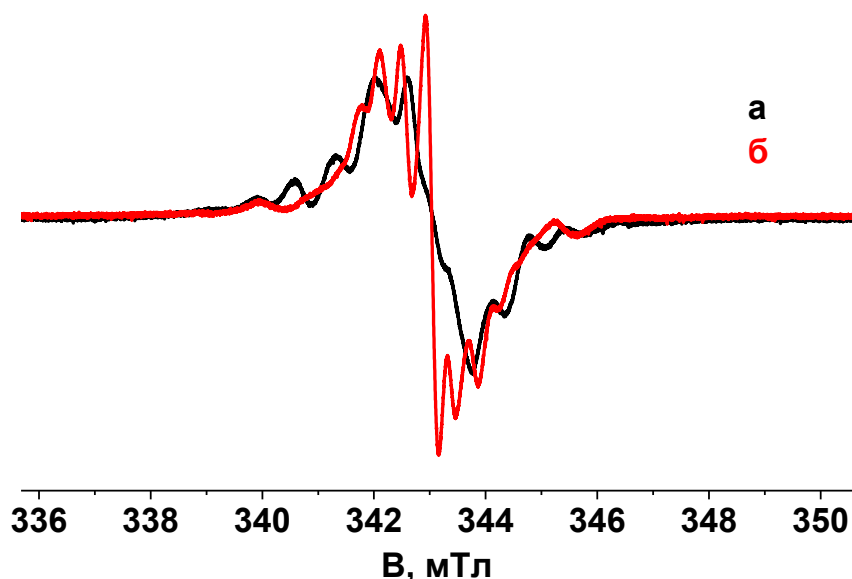
Индивидуальный ЭПР спектр АР диацетонила (Рисунок 32, а) был получен с помощью вышеописанной процедуры вычитания (см. Раздел 4.1.1). Однако, общая протяженность сигнала ЭПР АР диацетонила сопоставима с протяженностью сигнала нейтральных радикалов, образующихся при радиоллизе эфира, поэтому крайние компоненты индивидуального спектра АР диацетонила плохо заметны после вычитания (Рисунок 32, а). Для решения вопроса о количестве компонент в индивидуальном спектре АР диацетонила был получен АР диацетонила в полностью дейтерированном диэтиловом эфире, так как протяженность сигнала радикала  $\text{CD}_3\bullet\text{CDOCD}_2\text{CD}_3$  существенно меньше, чем протяженность сигнала радикала  $\text{CH}_3\bullet\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$  ( $a_{\text{H}}/a_{\text{D}}=6,5$ ).



**Рисунок 32 – а) Спектр ЭПР АР диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в дейтерированном диэтиловом эфире, зарегистрированный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт.**

Спектр ЭПР облученного стеклообразного раствора диацетонила в дейтерированном диэтиловом эфире представляет собой наложение вышеописанного мультиплетного сигнала, относящегося к АР диацетонила, и сигнала нейтрального радикала  $\text{CD}_3\bullet\text{CDOCD}_2\text{CD}_3$  (Рисунок 33, а). Сигнал

стабилизированного электрона в спектре ЭПР дейтерированного диэтилового эфира в присутствии диацетонила практически полностью отсутствует, в отличие от спектра ЭПР чистого облученного дейтерированного диэтилового эфира (Рисунок 33, б). При регистрации спектра ЭПР раствора диацетонила в дейтерированном диэтиловом эфире при большом коэффициенте усиления становятся видны крайние компоненты сигнала АР диацетонила (Рисунок 32, б, отмечены стрелками).

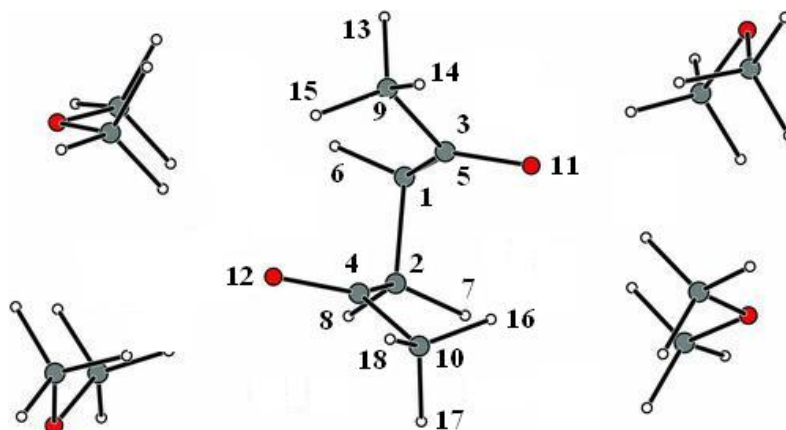


**Рисунок 33 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в дейтерированном диэтиловом эфире, зарегистрированные при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого дейтерированного диэтилового эфира при 77 К, записанный в тех же условиях.**

Таким образом, можно заключить, что индивидуальный экспериментальный спектр ЭПР АР диацетонила состоит из одиннадцати линий. 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. Как было показано в Главе 1, заторможенное вращение метильных групп при 77 К характерно для большинства анион-радикалов, содержащих группу  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ .

Для теоретического обоснования стабилизации АР диацетонила в матрицах простых эфиров и анализа его структуры и магнитно-резонансных параметров в нашей лаборатории были проведены квантово-химические расчеты относительной энергии, равновесной геометрии и распределения спиновой плотности в изолированном анион-радикале диацетонила и его кластерах, содержащих от двух до шести молекул простого эфира. Поскольку расчеты с учетом среды существенно увеличивают вычислительные затраты (особенно для конформационно нежестких молекул типа диэтилового эфира), в качестве «модельного эфира» использовался простейший представитель этого класса соединений – диметиловый эфир. Проведенные расчеты (Приложение Г (Таблица 15)) показали, что вертикальный потенциал ионизации для изолированного АР диацетонила близок к нулю ( $ВПИ \leq 0,04$  эВ), т. е. в газовой фазе можно ожидать образования лишь дипольно связанного состояния (см. Главу 1). Однако, для кластера, содержащего четыре молекулы эфира, рассчитанный ВПИ существенно возрастает и составляет 0,79 эВ, а для кластера, содержащего шесть молекул эфира, достигает 1 эВ. Таким образом, как и в случае АР ацетона [144], 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.

Детальные расчеты геометрии АР диацетонила и распределения спиновой плотности проводились для кластеров, содержащих четыре молекулы простого эфира. Расчеты предсказывают существование, по меньшей мере, трех конформеров АР диацетонила с близкими энергиями (Приложение Г (Таблица 16)). При этом низший по энергии конформер имеет симметрию  $C_2$  (Рисунок 34).



**Рисунок 34** – Равновесная геометрия симметричного конформера АР диацетонила для кластера, содержащего четыре молекулы диметилового эфира.

Расчетные спиновые плотности на ядрах и константы изотропного протонного СТВ для этой структуры представлены в Таблице 4 (нумерация ядер приведена на Рисунке 34).

**Таблица 4 – Расчетные спиновые плотности и константы изотропного протонного СТВ для кластера, содержащего AP диацетонила и четыре молекулы простого эфира [191].**

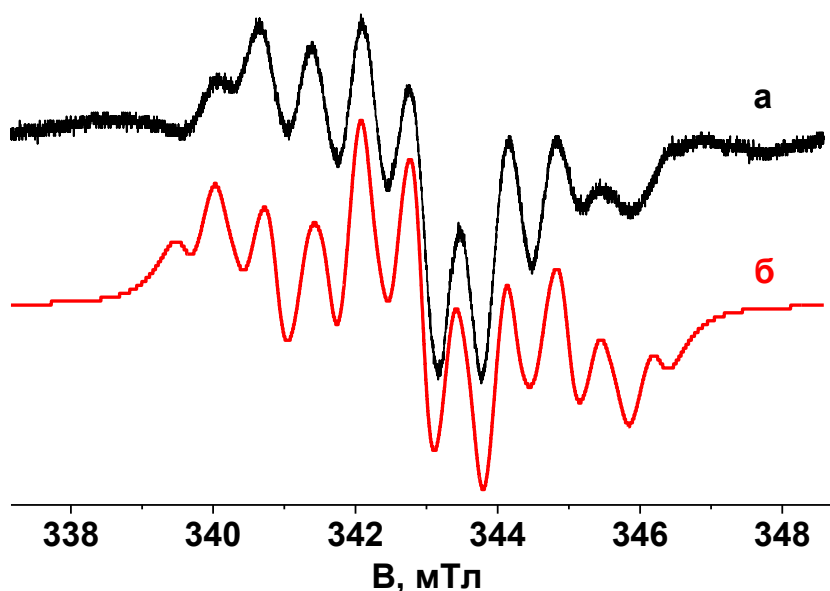
Ядро	Спиновая плотность в точке ядра	Константа изотропного протонного СТВ
1 C	0,032706	
2 C	0,032706	
3 C	0,024390	
4 C	0,024390	
5 H	0,005457	0,87
6 H	0,000013	0,00
7 H	0,000013	0,00
8 H	0,005457	0,87
9 C	-0,001822	
10 C	-0,001822	
11 O	0,004934	
12 O	0,004934	
13 H	0,000602	0,10
14 H	0,008706	1,39
15 H	0,003288	0,52
16 H	0,003288	0,52
17 H	0,000602	0,10
18 H	0,008706	1,39

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 35). Как можно видеть из сопоставления теоретических и экспериментальных данных, расчет правильно описывает

распределение спиновой плотности в АР диацетонила на качественном уровне. Значимое различие наблюдается лишь для наибольших констант СТВ с двумя метильными протонами. В связи с этим следует подчеркнуть, что данные расчета на настоящем этапе следует считать ориентировочными, поскольку они не учитывают возможностей искажений структуры АР в реальной матрице стеклообразного эфира (отметим, что небольшой поворот метильных групп может привести к заметному изменению констант протонного СТВ в соответствии с правилом « $\cos^2\theta$ » [199]). Можно заключить, что АР диацетонила является симметричным делокализованным анион-радикалом, метильные группы не вращаются в условиях эксперимента. Максимальная константа СТВ  $a_{2H} = 2,05$  мТл относится к двум метильным протонам (по одному протону из каждой метильной группы), находящимся в аксиальной позиции по отношению к орбитали неспаренного электрона. Константа СТВ  $a_{2H} = 0,53$  мТл относится к двум другим протонам (по одному из каждой из двух метильных групп), а расщепление на двух оставшихся протонах метильных групп мало и не разрешается в эксперименте. Константа СТВ  $a_{2H} = 0,76$  мТл относится к двум метиленовым протонам (по одному из каждой метиленовой группы).

Другие рассчитанные конформеры (с несимметричным распределением заряда и спиновой плотности) дают набор параметров, качественно не согласующийся с экспериментом (в частности, число протонов, дающих заметный вклад в СТВ, оказывается недостаточным для описания экспериментального спектра) (Приложение Г (Таблица 16)).

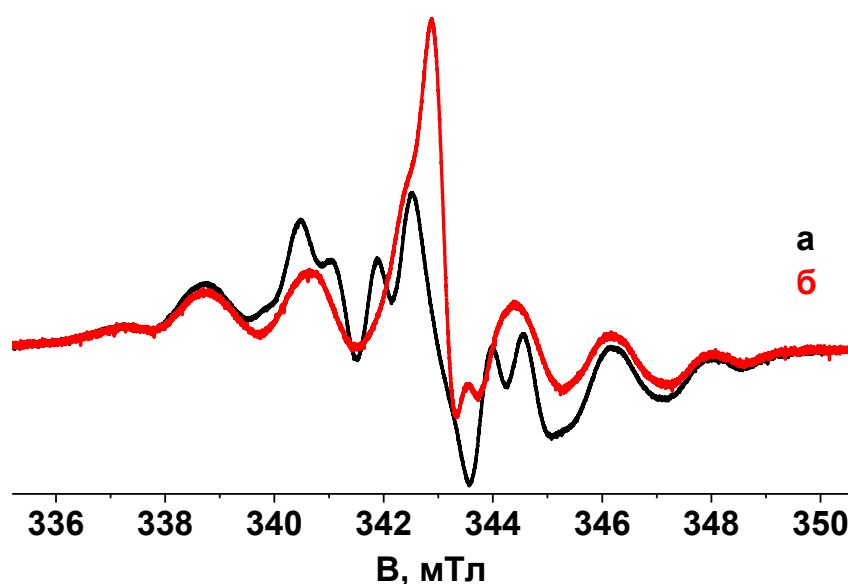




**Рисунок 35 – а) Спектр ЭПР АР диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием; б) оптимизированный спектр АР диацетонила.**

Была исследована также возможность стабилизации АР диацетонила в других простых эфирах. При облучении диацетонила в матрицах 2-метилтетрагидрофурана (Рисунок 36) и метилалля (Рисунок 37) при 77 К регистрируется спектр ЭПР, представляющий собой наложение сигнала матричного радикала (см. Раздел 1.2.1, Таблица 1) и характерного мультиплета, отнесенного к АР диацетонила; сигнал стабилизированного электрона при этом существенно подавляется. Параметры СТВ сигнала АР диацетонила одинаковы во всех изученных матрицах. Следует подчеркнуть, что захват избыточных электронов молекулами диацетонила в матрицах простых эфиров характеризуется высокой эффективностью. Так, при концентрации 0,25% об. диацетонила в диэтиловом эфире интенсивность сигнала стабилизированного электрона составляет менее 50% по сравнению с интенсивностью сигнала электрона в чистом облученном диэтиловом эфире, а в присутствии 1% об. диацетонила в диэтиловом эфире эффективность захвата электронов молекулами дикетона превышает 90%. При использовании метилалля в качестве матрицы для получения АР диацетонила уже при концентрации диацетонила 0,5% об. эффективность захвата электронов молекулой диацетонила

составляет более 90%. При этом снижение интенсивности сигнала стабилизированных электронов во всех случаях сопровождается появлением сигнала ЭПР анион-радикалов диацетонила, который отчетливо фиксируется уже при малых концентрациях кетона (0,25 %). 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.



**Рисунок 36 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в 2-метилтетрагидрофуране при 77 К, 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого 2-метилтетрагидрофурана при 77 К, 0,5 мВт.**

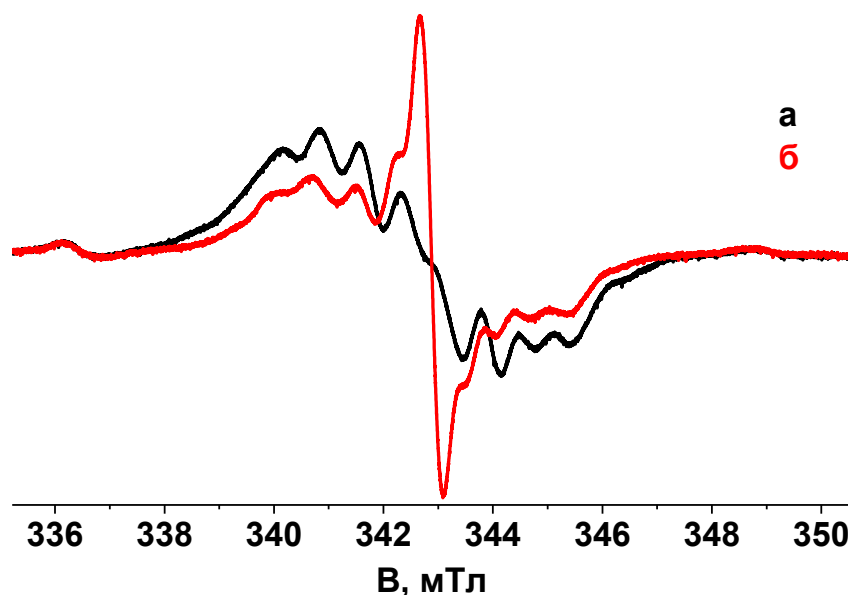
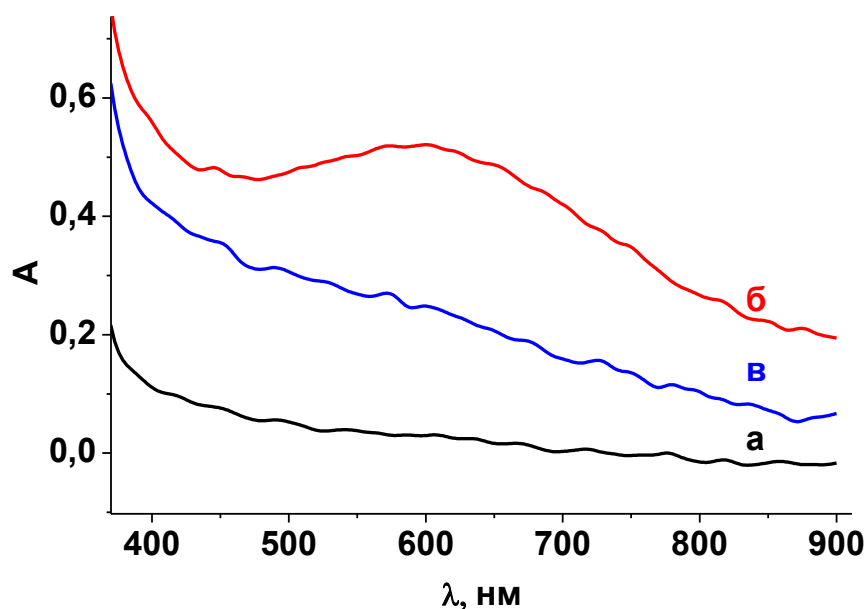


Рисунок 37 – а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в метилале при 77 К, 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого метилала при 77 К, 0,5 мВт.

В целом можно заключить, что в малополярных матрицах простых эфиров происходит не только эффективный захват электрона молекулой диацетонила, но и стабилизация образующегося при этом АР диацетонила. Однако, необходимо отметить, что диэтиловый эфир является наиболее удобной матрицей для исследований спектров ЭПР и строения АР диацетонила в связи с относительно простой структурой сигнала ЭПР матричного радикала.

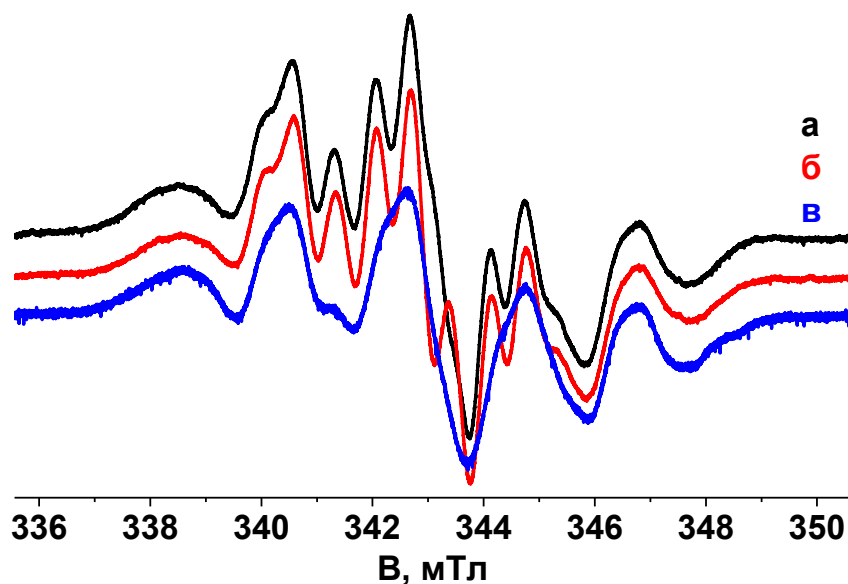
*Оптический спектр и фотохимические реакции АР диацетонила в диэтиловом эфире.* Необлученный раствор диацетонила в диэтиловом эфире не окрашен, т.е., поглощение в видимой области отсутствует (Рисунок 38, а). При облучении замороженных растворов диацетонила в матрице диэтилового эфира образец приобретает чернильно-фиолетовую окраску, в спектре ЭПР образцов при этом наблюдается характерный мультиплетный сигнал, отнесенный нами к АР диацетонила (Рисунок 39, а), а в оптическом спектре появляется широкая полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 600$  нм (Рисунок 38, б), которую логично отнести к АР диацетонила.

При фотолизе облученного образца диацетонила в диэтиловом эфире светом с  $\lambda > 700$  нм в оптическом спектре не наблюдается изменений по сравнению со спектром образца непосредственно после облучения, а в спектре ЭПР этого же образца наблюдаются лишь небольшие изменения, вероятно, за счет частичного «отбеливания» остаточных стабилизированных электронов (Рисунок 39, б).



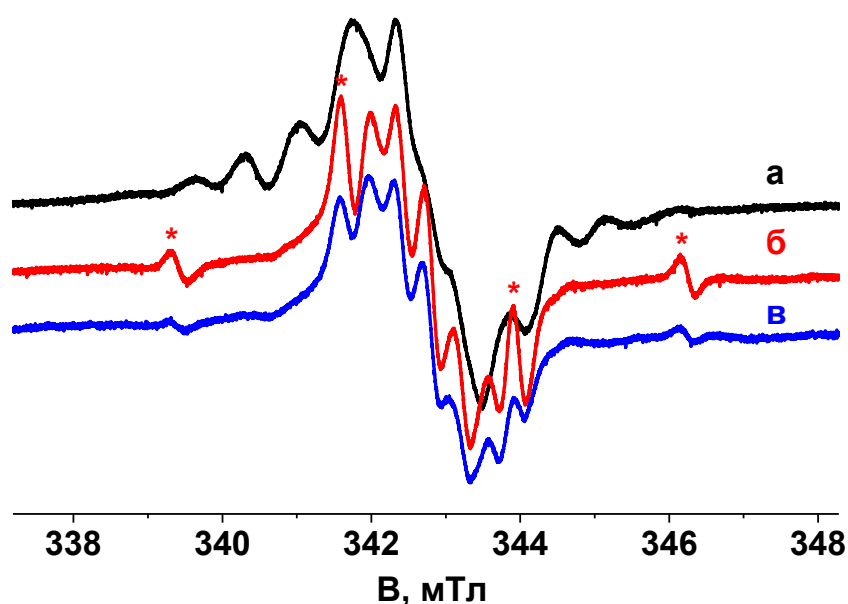
**Рисунок 38 – Оптические спектры 1% об. раствора диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К в ампуле из СК-4Б: а) до облучения; б) после облучения; в) после фотолиза светом с  $\lambda > 450$  нм.**

В ходе дальнейшего фотолиза образца светом с длиной волны  $\lambda > 450$  нм в течение часа видимая окраска образца исчезает, в оптическом спектре «отбеливается» полоса поглощения с максимумом  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм, относящаяся к АР диацетонила (Рисунок 38, в), а в спектре ЭПР практически полностью исчезает сигнал, относящийся к АР диацетонила (Рисунок 39, в). При этом общее количество парамагнитных частиц в результате фотолиза уменьшается в полтора раза.



**Рисунок 39 – Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в диэтиловом эфире при 77 К (СВЧ мощность 0,5 мВт): а) после облучения; б) после фотолиза светом  $\lambda > 700$  нм; в) после фотолиза светом с  $\lambda > 450$  нм.**

При облучении замороженного раствора диацетонила в матрице дейтерированного диэтилового эфира, так же, как в матрице недейтерированного диэтилового эфира, образец приобретает чернильно-фиолетовую окраску, в оптическом спектре появляется полоса поглощения, относимая нами к АР диацетонила ( $\lambda_{\max} \approx 600$  нм), а в спектре ЭПР наблюдается также наблюдается мультиплетный сигнал, приписанный нами АР диацетонила (Рисунок 40, а).



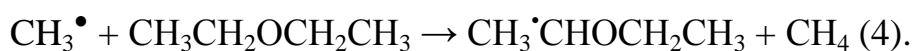
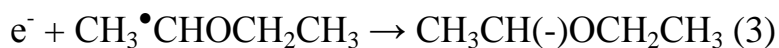
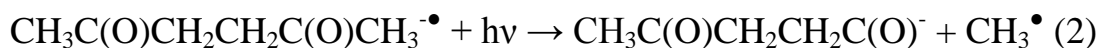
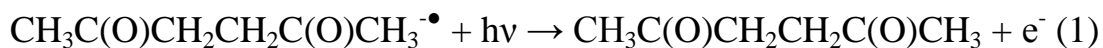
**Рисунок 40 – Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в дейтерированном диэтиловом эфире при 77 К (СВЧ мощность 0,5 мВт): а) после облучения; б) после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм; в) при выдерживании в течение 24 часов при 77 К. (Звездочками отмечен сигнал метильных радикалов.)**

После фотолиза облученного образца светом с длиной волны  $\lambda > 370$  нм в этом случае в спектре ЭПР исчезает мультиплетный сигнал АР диацетонила, и появляется характерный квартет с расщеплением 2,3 мТл, который, вероятнее всего, принадлежит метильным радикалам (Рисунок 40, б). После выдерживания фотолизованного образца в течение суток при 77 К наблюдается небольшое уменьшение интенсивности сигнала метильных радикалов (Рисунок 40, в), вероятно, вследствие их реакции с молекулами матрицы дейтерированного диэтилового эфира, медленно протекающей при 77 К.

Поскольку сигнал метильных радикалов не наблюдается в матрице недейтерированного диэтилового эфира, логично предположить, что реакция метильных радикалов с молекулами недейтерированного диэтилового эфира протекает гораздо быстрее (до момента измерения).

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно предложить общую

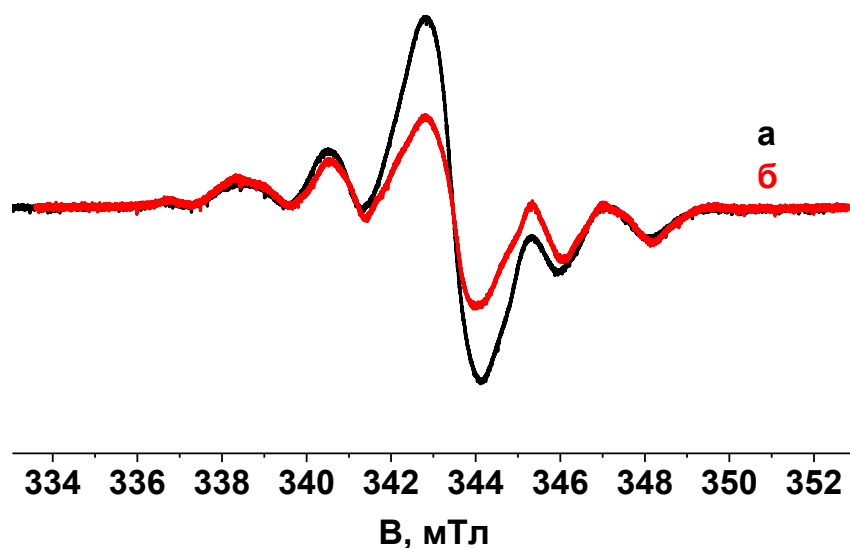
схему фотохимических превращений AP диацетонила по двум независимым каналам:



Реакции (1) и (3) отвечают за снижение суммарной концентрации парамагнитных частиц, наблюдаемое в ходе фотолиза. Ранее было показано, что аналогичные процессы количественно протекают при фотоотбеливании стабилизированного электрона в стеклообразном диэтиловом эфире [47]. Вполне вероятно, что в нашей системе этот механизм включает многократный «перезахват» электрона структурными ловушками диэтилового эфира, что обуславливает его достаточно низкую эффективность. Сравнение данных для недеитерированного и дейтерированного диэтилового эфира позволяет получить представление о величине изотопного эффекта в реакции (4). Поскольку характерное время полупревращения для недеитерированного эфира заведомо меньше двух минут, а для дейтерированного – более суток, можно оценить нижнюю границу отношения  $k(\text{H})/k(\text{D}) > 700$  (вероятнее всего, это значение, гораздо больше, поскольку реакция с недеитерированным растворителем слишком быстрая для наших условий эксперимента). Такая большая величина изотопного эффекта, скорее всего, свидетельствует о туннельном механизме отрыва атома Н в реакции (4). Это согласуется с имеющимися данными для аналогичных реакций метильных радикалов со спиртами и ацетонитрилом при 77 К [200]. Необходимо отметить, что реакции типа (2) с образованием алкильных радикалов ранее были обнаружены для AP с группой  $\text{RCOO}^-$  (например, сложных эфиров [170, 201], но, насколько нам известно, не наблюдались для AP кетонов.

**Матрица этанола.** Образец стеклообразного этанола после облучения при

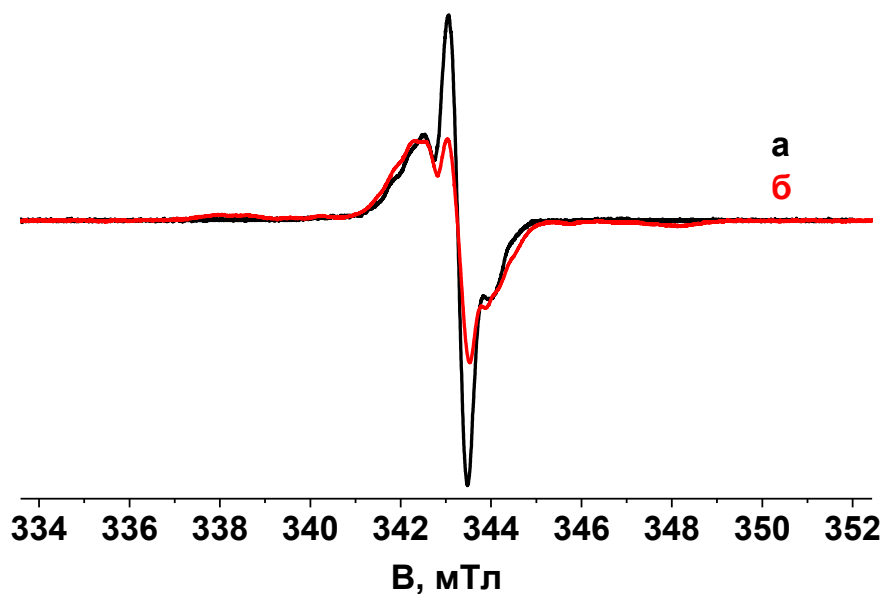
77 К приобретает сине-фиолетовую окраску, обусловленную поглощением стабилизированного электрона ( $\lambda_{\max} = 540$  нм, см. Раздел 1.2.1, Таблица 1). В спектре ЭПР облученного этанола (Рисунок 41, а) присутствует синглетный сигнал, принадлежащий стабилизированным электронам, и сигнал радикала  $\text{CH}_3\text{C}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ . При облучении замороженного раствора диацетонила в этаноле образец также приобретает сине-фиолетовую окраску, похожую на окраску чистого облученного этанола. В спектре ЭПР облученного раствора диацетонила в этаноле (Рисунок 41, б) не появляется отчетливого дополнительного сигнала, который можно было бы отнести к АР диацетонила. Следует отметить, что, судя по неполному подавлению сигнала стабилизированных электронов при той же концентрации кетона, эффективность захвата избыточного электрона молекулой диацетонила в матрице этанола заметно ниже, чем в эфирных матрицах. Однако сильное наложение сигналов все же не позволяет определить вывод в этом случае.



**Рисунок 41 – а) Спектр ЭПР облученного чистого этанола при 77 К, 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в этаноле при 77 К, 0,05 мВт.**



Для прояснения судьбы избыточных электронов в присутствии диацетонила в полярных спиртовых стеклах в качестве матрицы был использован дейтерированный этанол. На Рисунке 42 приведены спектры ЭПР чистого облученного дейтероэтанола и раствора диацетонила в дейтероэтаноле. Как уже отмечалось, эффективность захвата избыточного электрона молекулой диацетонила в матрице этанола заметно ниже, чем в эфирных матрицах. Сигнал АР диацетонила в спектре ЭПР образца диацетонила в дейтероэтаноле, наблюдавшийся при облучении диацетонила в простых эфирах, очевидно, отсутствует, однако наблюдается широкий малоинтенсивный сигнал в области спектра, свободной от сигнала спиртового радикала  $CD_3\cdot CDOD$  (он сравнительно отчетливо виден при большом коэффициенте усиления, Рисунок 43).

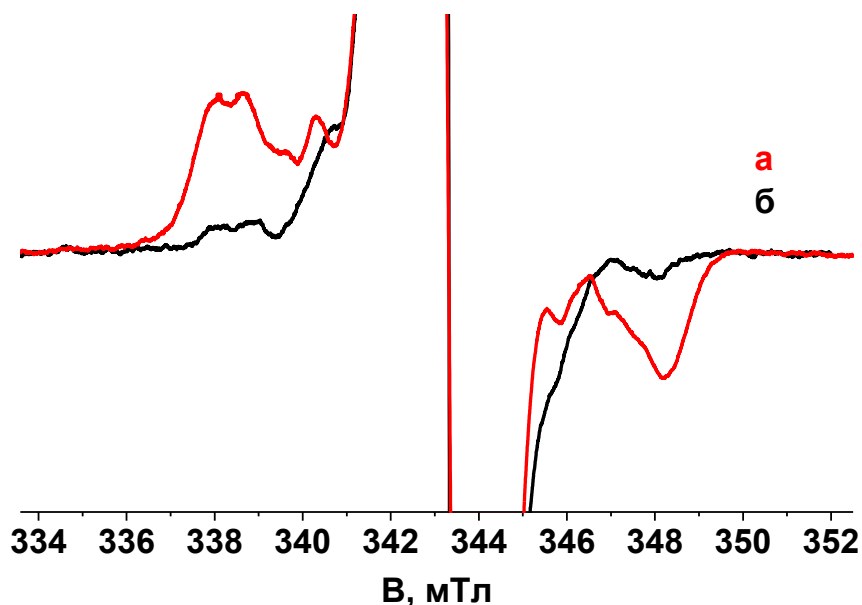


**Рисунок 42 – а) Спектр ЭПР облученного чистого этанола-d6, зарегистрированный при 77 К и СВЧ мощности 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. диацетонила в этаноле-d6, записанный в тех же условиях.**

Этот сигнал не может принадлежать АР диацетонила ввиду заметно большей протяженности (Рисунок 43, а). Более того, сигнал похожего вида (хотя и существенно меньшей интенсивности) присутствует в чистом облученном

дейтероэтаноле (Рисунок 43, б) и может быть обусловлен наличием недеитерированной примеси в  $C_2D_5OD$ . При этом необходимо подчеркнуть, что относительная интенсивность этого дополнительного сигнала в спектрах ЭПР весьма мала. Таким образом, нет достаточных оснований говорить об образовании протонированных АР диацетонила в спиртовой матрице (в отличие от случая ацетона – см. Раздел 3.3).

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.



**Рисунок 43 – а) Спектр ЭПР (x10) облученного раствора 1% об. диацетонила в этаноле-d6 при 77 К (СВЧ мощность 0,5 мВт); б) спектр ЭПР (x30) облученного чистого этанола-d6, измеренный в тех же условиях.**

Таким образом, молекула диацетонила, обладающая близким к нулю газофазным сродством к электрону, обнаруживает существенно разное поведение в матрицах различной полярности. В неполярных УВ матрицах молекула диацетонила эффективно захватывает электрон, однако, АР диацетонила не стабилизируется. В слабо полярных матрицах простых эфиров наряду с эффективным захватом электрона молекулой диацетонила наблюдается стабилизация АР диацетонила, что подтверждается данными ЭПР и оптической спектроскопии, а также результатами квантово-химических расчетов. При этом следует отметить, что ВПИ для изолированного анион-радикала диацетонила близок к нулю, и становится положительным только при явном учете молекул растворителя, то есть, в рамках микросольватационной модели. В полярной матрице этанола захват электрона молекулой диацетонила вообще не наблюдается, видимо, в связи с тем, что даже в полярной матрице этанола эффективное сродство к электрону молекулы диацетонила меньше, чем глубина собственных ловушек для электрона в этаноле.

### 4.3 Анион-радикал ацетилацетона [184, 193, 194]

Ацетилацетон  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , в отличие от диацетила и диацетонила, проявляет выраженную кето-енольную таутомерию. Из литературы [202] известно, что в полярных растворителях (ацетон, ДМСО) содержится не менее 70% енольной формы ацетилацетона, а в неполярных растворителях - более 90% енольной формы ацетилацетона. В известной нам литературе отсутствуют данные о газофазном сродстве к электрону молекулы ацетилацетона, однако, как и в случае диацетонила, мы полагаем его близким к нулю, что согласуется с проведенными расчетами ВПИ для обеих форм АР ацетилацетона (см. далее).

*Углеводородные матрицы.* В алкановых растворах с  $\epsilon \sim 2$  ацетилацетон существует практически только в виде енола. Образец ацетилацетона в матрице метилциклогексана до и после облучения при 77 К не окрашен, т.е., заметное оптическое поглощение в видимой области спектра при этом отсутствует. Сигнал стабилизированного электрона в спектре ЭПР чистого облученного метилциклогексана (Рисунок 44, а) существенно подавляется в присутствии молекулы ацетилацетона (Рисунок 44, б), что говорит о захвате электрона молекулой ацетилацетона. Некоторые отличия в спектре ЭПР облученного раствора ацетилацетона в метилциклогексане по сравнению со спектром ЭПР чистого метилциклогексана могут свидетельствовать о том, что в присутствии ацетилацетона радиолиз метилциклогексана идет по другому механизму (в частности, может несколько измениться соотношение радикалов из растворителя). Однако при этом не появляется какого-либо отчетливого 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 (см. Раздел 4.2), АР ацетилацетона не стабилизируется в метилциклогексане.

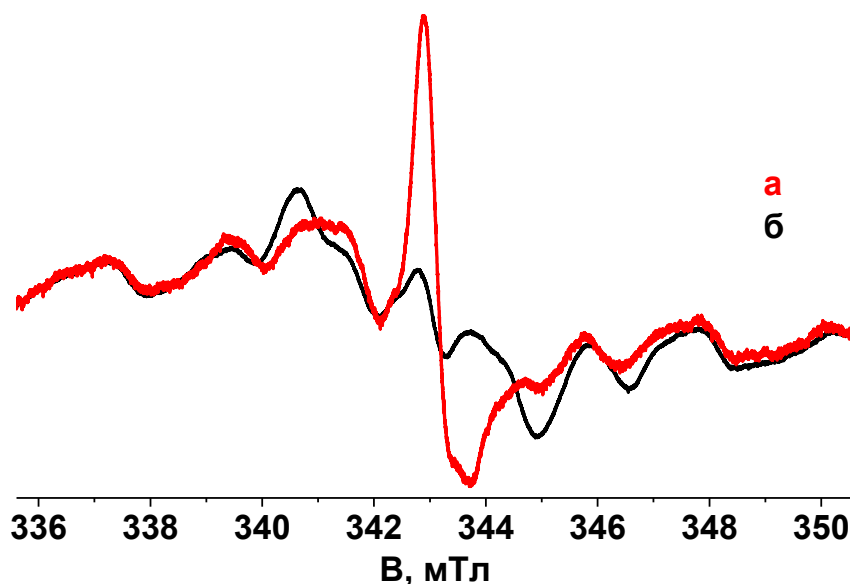
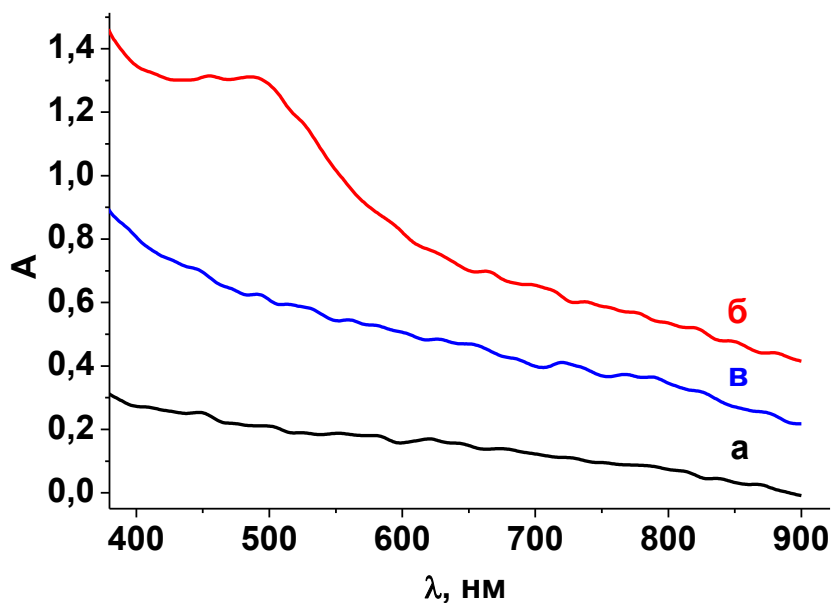


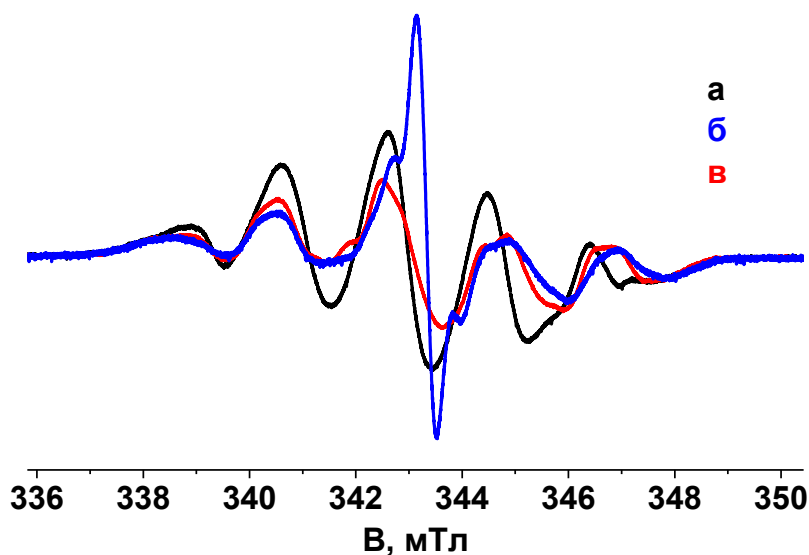
Рисунок 44 – а) Спектр ЭПР облученного чистого метилциклогексана при 77 К, 0,5 мВт; б) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в метилциклогексане при 77 К, 0,5 мВт.

*Матрицы простых эфиров и спиртов.* В случае малополярных простых эфиров равновесие кетон – енол для ацетилацетона также сильно смещено в сторону енольной формы. Так, в ТГФ ( $\epsilon = 7,6$ ), в равновесном растворе содержится 88% енольной формы, а в диэтиловом эфире ( $\epsilon = 4,3$ ), очевидно, еще больше. Стеклообразный раствор ацетилацетона в диэтиловом эфире до облучения не окрашен, т.е., не имеет поглощения в видимой области (Рисунок 45, а). После облучения при 77 К образец приобретает оранжево-коричневую окраску, в отличие от чистого облученного диэтилового эфира, имеющего слабо заметную голубоватую окраску («хвост» поглощения стабилизированного электрона, максимум которого находится в ИК-области, см. Раздел 1.2.1, Таблица 1). При этом в оптическом спектре облученного образца появляется полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 500$  нм (Рисунок 45, б).



**Рисунок 45 – Оптические спектры 1% об. раствора ацетилацетона 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.**

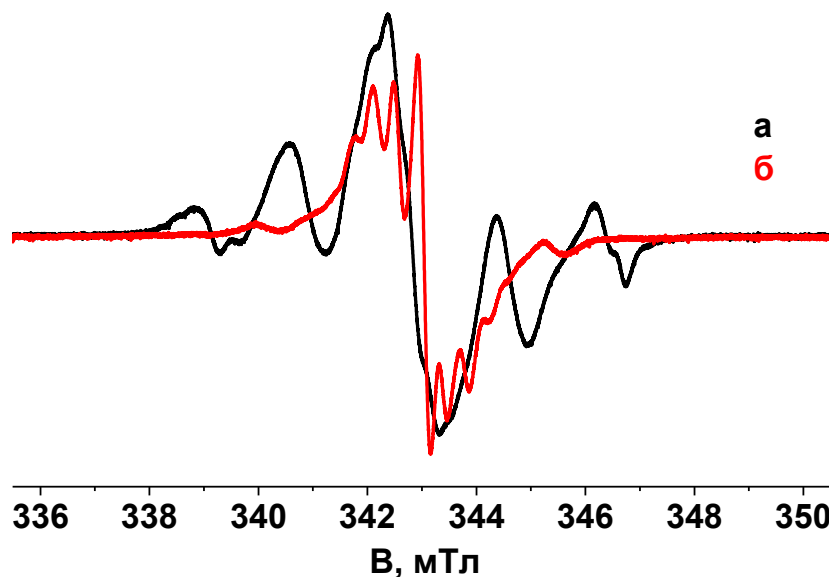
Спектр ЭПР облученного образца ацетилацетона в диэтиловом эфире состоит из пяти линий (Рисунок 46, а). Данный спектр существенно отличается соотношением интенсивностей компонент от спектра ЭПР чистого диэтилового эфира (Рисунок 46, б); кроме того, в присутствии ацетилацетона в спектре ЭПР не наблюдается сигнал стабилизированного электрона.



**Рисунок 46 – Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в диэтиловом эфире при 77 К, 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,5 мВт; в) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в диэтиловом эфире при 77 К, 0,5 мВт после фотолиза светом с  $\lambda > 370$  нм.**

После фотолиза облученного образца ацетилацетона в диэтиловом эфире светом с  $\lambda > 370$  нм полоса поглощения в оптическом спектре исчезает (Рисунок 45, в). Спектр ЭПР образца после фотолиза (Рисунок 46, в) практически совпадает со спектром ЭПР чистого облученного диэтилового эфира (Рисунок 46, б), за исключением отсутствия сигнала стабилизированного электрона. Мы предполагаем, что полоса с  $\lambda_{\max} \approx 500$  нм в оптическом спектре принадлежит АР ацетилацетона. В результате фотолиза АР ацетилацетона гибнет, что фиксируется по исчезновению соответствующей полосы поглощения в оптическом спектре и сигнала в спектре ЭПР.

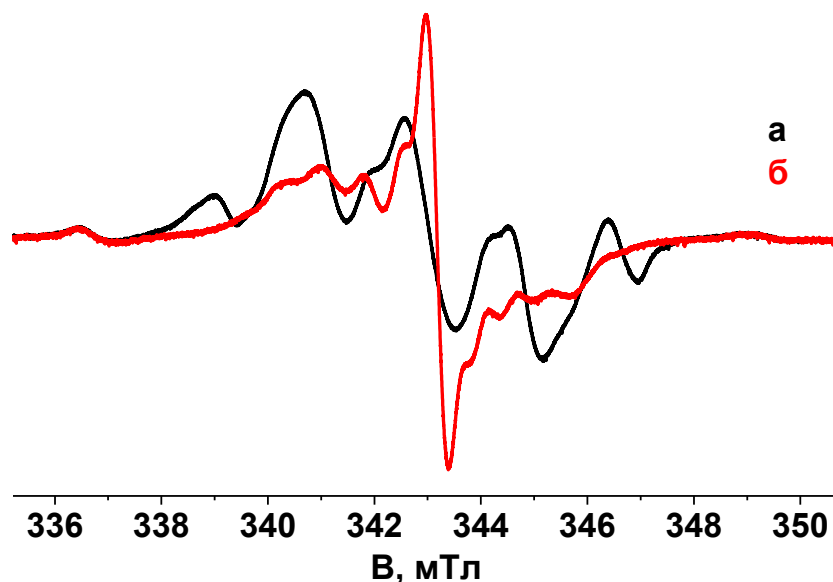
Использование дейтерированного диэтилового эфира в качестве матрицы позволяет надежно охарактеризовать форму крайних компонент сигнала АР ацетилацетона, благодаря тому, что протяженность сигнала ЭПР облученного дейтерированного эфира существенно меньше протяженности сигнала АР ацетилацетона (Рисунок 47).



**Рисунок 47 –а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в дейтерированном диэтиловом эфире, измеренный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого дейтерированного диэтилового эфира, записанный в тех же условиях.**

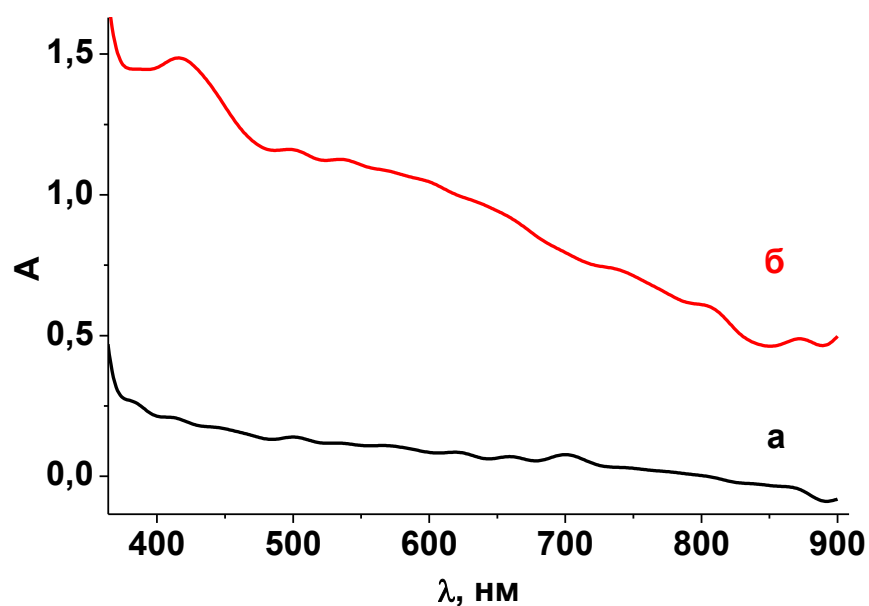
При облучении ацетилацетона в матрице метилаля при 77 К, как и в диэтиловом эфире, наблюдается практически полное подавление сигнала стабилизированного электрона и появление широкого интенсивного квинтета (Рисунок 48), идентичного описанному выше.





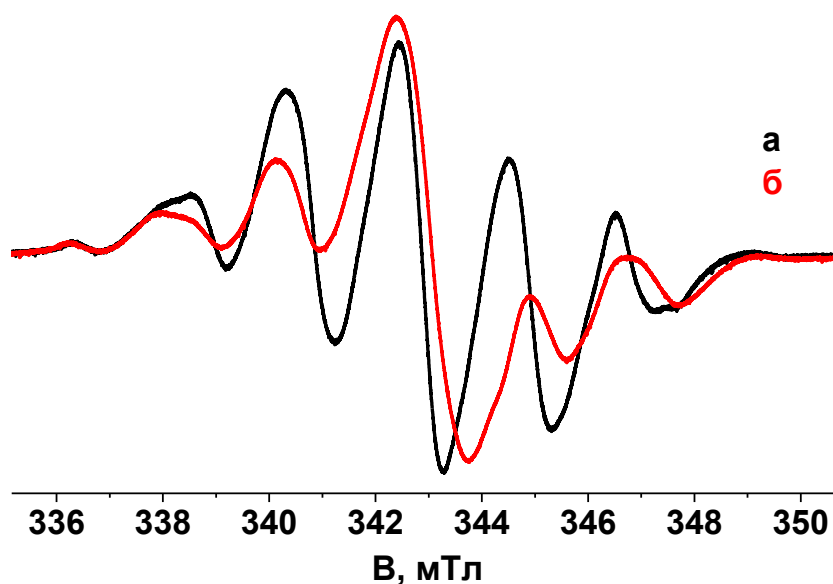
**Рисунок 48 –а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в метилале, измеренный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого метилала, зарегистрированы в тех же условиях.**

В этаноле, который является достаточно полярным растворителем ( $\epsilon = 27$ ), сосуществуют енольная и кетонная формы ацетилацетона. По оценке из данных работы [203], енольная форма преобладает (ее вклад составляет 70 – 75%). Чистый облученный этанол имеет характерную сине-фиолетовую окраску, обусловленную поглощением стабилизированного электрона ( $\lambda_{\max} = 540$  нм, см. Раздел 1.2.1, Таблица 1). Образец стеклообразного замороженного раствора ацетилацетона в этаноле не окрашен до облучения, т.е. не имеет поглощения в видимой области (Рисунок 49, а), а после облучения приобретает светло-коричневую окраску. В оптическом спектре при этом наблюдается полоса поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 430$  нм (Рисунок 49, б), т.е., примерно на 70 нм короче, чем максимум поглощения АР ацетилацетона в диэтиловом эфире.



**Рисунок 49** – Оптические спектры 1% об. раствора ацетилацетона в этаноле при 77 К в ампуле из СК-4Б: а) до облучения; б) после облучения.

ЭПР спектр облученного раствора ацетилацетона в этаноле (Рисунок 50, а) состоит из пяти линий, так же, как спектр ЭПР облученного чистого этанола (Рисунок 50, б), однако отличается от него формой линий и соотношением интенсивностей. Различия в спектрах ЭПР, по-видимому, обусловлены наложением сигнала АР ацетилацетона на сигнал матричного радикала в облученном растворе ацетилацетона в этаноле.

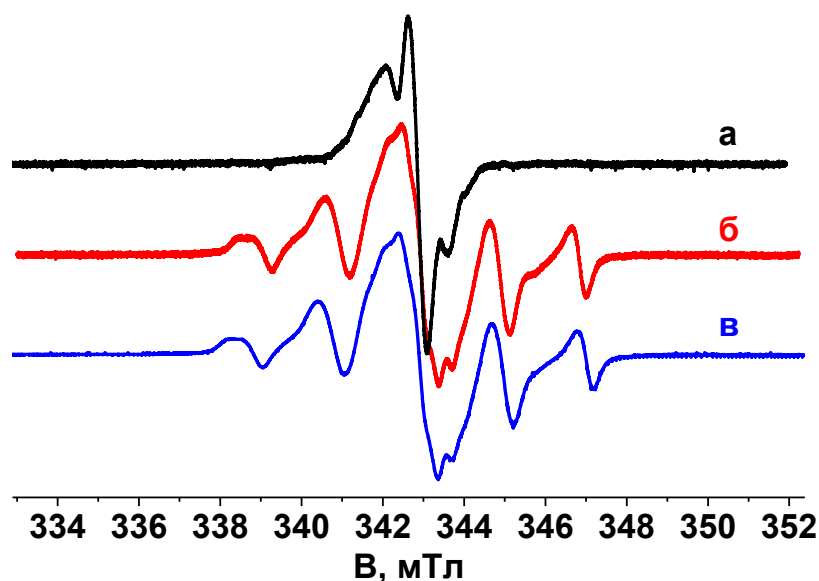


**Рисунок 50 –а) Спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в этаноле, записанный при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт; б) спектр ЭПР облученного чистого этанола, измеренный в тех же условиях.**

Для выяснения вопроса о стабилизации АР ацетилацетона в спиртах в качестве матрицы был использован дейтерированный этанол, поскольку сигнал ЭПР радикалов  $CD_3\dot{C}DOD$  заметно уже сигнала АР ацетилацетона ( $a_H/a_D \approx 6,5$ ). Спектр ЭПР облученного чистого дейтерированного этанола и облученного раствора ацетилацетона в дейтерированном этаноле представлены на Рисунке 51 а, б. По форме и соотношению интенсивностей крайних компонент спектра облученного раствора ацетилацетона в дейтерированном этаноле можно заключить, что квинтетный сигнал принадлежит АР ацетилацетона, причем параметры СТС практически совпадают с параметрами сигнала, наблюдающегося для АР енольной формы ацетилацетона в матрицах простых эфиров (см. выше).

Для интерпретации сигнала ЭПР анион-радикала ацетилацетона был проведен дополнительный эксперимент с ацетилацетоном-d<sub>2</sub>, дейтерированным по мостиковой метиленовой группе. Если на протонах метиленовой группы присутствует заметная спиновая плотность, вид спектра ЭПР при замене протонов

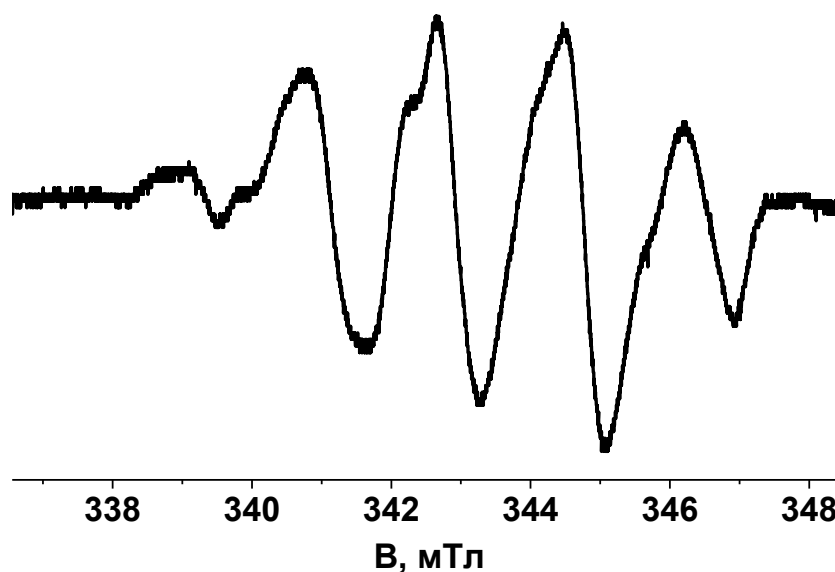
на дейтроны должен существенно измениться, так как  $a_H/a_D = 6,5$ . Однако, спектр ЭПР облученного стеклообразного ацетилацетона-d<sub>2</sub> в C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD (Рисунок 51, в) не отличается от спектра ЭПР, наблюдавшегося в случае недеитерированного ацетилацетона в той же матрице (Рисунок 51, б), что говорит о том, что спиновая плотность на мостиковых протонах незначительна, и вся наблюдаемая сверхтонкая структура обусловлена СТВ с протонами метильных групп.



**Рисунок 51 –а) Спектр ЭПР облученного чистого дейтерированного этанола; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона в дейтерированном этаноле; в) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. ацетилацетона-d<sub>2</sub> в дейтерированном этаноле. Все спектры зарегистрированы при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт.**

С помощью вышеописанной процедуры вычитания (Раздел 4.1.1) спектров ЭПР облученных образцов ацетилацетона в диэтиловом эфире и чистого диэтилового эфира был получен индивидуальный сигнал ЭПР, состоящий из пяти линий с небиноминальным соотношением интенсивностей (Рисунок 52), отнесенный к АР ацетилацетона. Суммируя полученные экспериментальные данные, логично предположить, что этот 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 AP были проведены квантово-химические расчеты.



**Рисунок 52 –Спектр ЭПР AP ацетилацетона в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием.**

Для изолированной нейтральной молекулы ацетилацетона в расчетах (MP2/L1a(O)/L1) было найдено четыре конформера: два конформера кето-енольной формы (условно обозначенные как e1 и e2) и два конформера дикетонной формы (условно обозначенные как k1 и k2). Рассчитанные равновесные геометрии приведены в Приложении Д (Таблицы 17-20), рассчитанные энергии в Таблице 5.

**Таблица 5 – Рассчитанные энергии для изолированных конформеров нейтральной молекулы ацетилацетона.**

Конформер нейтральной молекулы	Энергия, а.е.
e1	-345,02519
e2	-345,00593
k1	-345,02052
k2	-345,01817

Оптимизация геометрии для изолированного анион-радикала ацетилацетона проводилась, стартуя с рассчитанных равновесных геометрий для нейтральной молекулы (MP2/L1a(O)/L1). Было найдено три конформера: два конформера кето-енольной формы (условно обозначенные как e1- и e2-) и один конформер дикетонной формы (условно обозначенный как k1-). Рассчитанные геометрии приведены в Приложении Д (Таблицы 21-23), рассчитанные энергии в Таблице 6.

Адиабатическая энергия ионизации рассчитывалась как разница энергий для равновесной геометрии анион-радикала и равновесной геометрии нейтральной молекулы; для конформера дикетонной формы приведены два значения адиабатической энергии ионизации, соответствующие выражениям  $E(k1-) - E(k1)$  и  $E(k1-) - E(k2)$ . Рассчитанная адиабатическая энергия ионизации для всех конформеров анион-радикала ацетилацетона отрицательна (Таблица 6), что говорит о том, что изолированный анион-радикал ацетилацетона неустойчив.

**Таблица 6– Рассчитанные энергии для изолированных конформеров анион-радикала ацетилацетона.**

Конформер анион-радикала	Энергия, а.е.	АЭИ, эВ
e1-	-344,99718	-0,76
e2-	-344,97631	-0,81
k1-	-345,00548	-0,41
k1-	-345,00548	-0,35

При проведении расчетов с явным учетом молекул растворителя (MP2/L1a(O)/L1; для снижения вычислительных затрат в качестве модельного растворителя использовался диметиловый эфир), все конформеры анион-радикала ацетилацетона, сольватированного четырьмя молекулами диметилового эфира (условно обозначенные как e1-\_4me2o, e2-\_4me2o и k1-\_4me2o), обладают положительным ВПИ и АЭИ, то есть, способны удерживать электрон (Таблица 7). Наиболее низким по энергии конформером является конформер кето-енольной

формы (e1-\_4me2o). Рассчитанные геометрии приведены в Приложении Д (Таблицы 24-29).

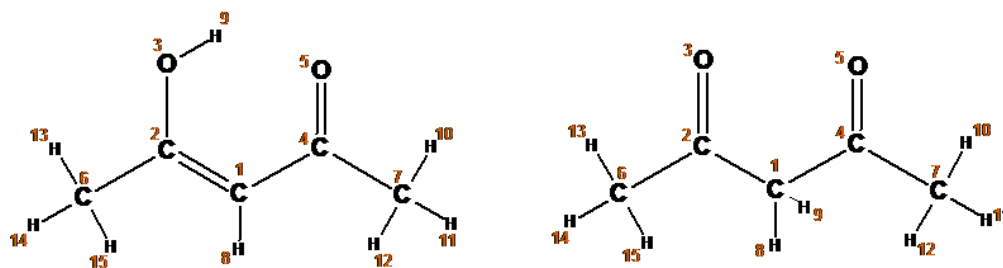
**Таблица 7 – Рассчитанные энергии для сольватированных конформеров анион-радикала ацетилацетона и их ВПИ и АЭИ.**

Конформер анион-радикала	Энергия, а.е.	ВПИ, эВ	АЭИ, эВ
e1-_4me2o	-963,50434	0,30	3,34
e2-_4me2o	-963,48180	1,17	3,05
k1-_4me2o	-963,49245	0,84	3,11

Рассчитанные константы протонного СТВ для всех конформеров анион-радикала ацетилацетона приведены в Таблице 8 (DFT/L1a(O)/L1), нумерация атомов на Рисунке 53. Очевидно, что описать экспериментальный спектр АР ацетилацетона можно только с помощью набора констант СТВ для конформера АР ацетилацетона *цис*-кето-енольной формы, сольватированного четырьмя молекулами диметилового эфира (e1-\_4me2o).

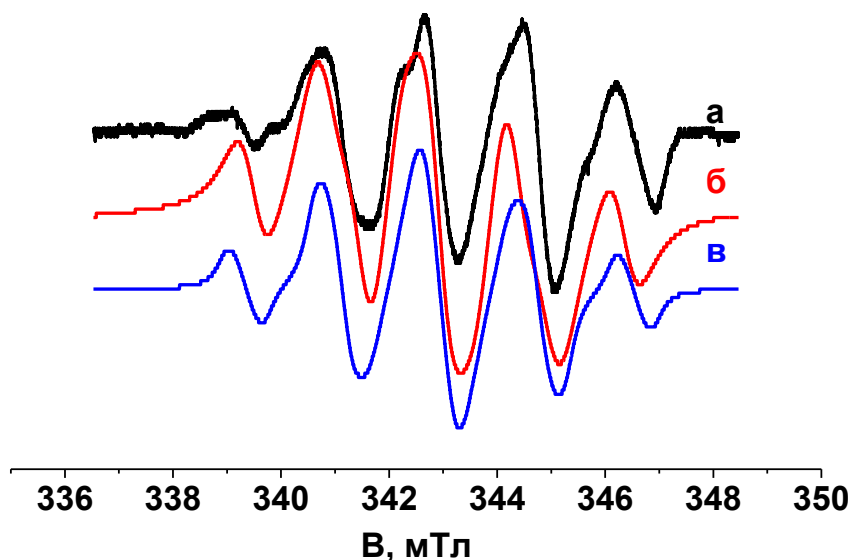
**Таблица 8 – Рассчитанные константы СТВ для конформеров АР ацетилацетона.**

№ атома Н	Константы СТВ, мТл				
	e1-	e2-	e1-_4me2o	e2-_4me2o	k1-_4me2o
8	0,06	0,01	0,08	1,79	2,66
9	0,17	0,11	0,16	0,14	0,05
10	2,00	1,96	1,99	0,97	0,19
11	0,01	0,01	0,01	0,26	2,67
12	2,00	1,96	1,95	3,10	0,57
13	0,01	0,73	1,34	0,00	0,02
14	1,08	0,01	1,57	0,23	0,01
15	1,08	0,73	0,00	0,05	0,01



**Рисунок 53 – Нумерация атомов в AP ацетилацетона.**

Модельный спектр с использованием рассчитанных констант СТВ для конформера *цис*-кето-енольной формы (*e1\_4me2o*) и экспериментальной ширины линии ( $\Delta B \approx 0,5$  мТл), хорошо описывает экспериментальный спектр ЭПР AP ацетилацетона (Рисунок 54 а, б). Моделирование экспериментального спектра в изотропном приближении с использованием расчетных констант СТВ в качестве стартовых значений приводит к набору оптимизированных констант, представленных в Таблице 9. Как можно видеть из таблицы, эти константы незначительно отличаются от расчетных (Рисунок 54 б, в, Таблица 9).



**Рисунок 54 – а) Спектр ЭПР AP ацетилацетона в диэтиловом эфире при 77 К, полученный вычитанием; б) модельный спектр ЭПР из рассчитанных констант СТВ для *e1\_4me2o*; в) оптимизированный спектр.**



**Таблица 9 – Константы протонного СТВ для AP ацетилацетона (нумерация атомов приведена на Рисунке 53).**

№ атома Н	Рассчитанные константы СТВ для e1_4me2o, мТл	Оптимизированные константы СТВ, мТл*
8	0,08	
9	0,16	
10	1,99	1,88
11	0,01	
12	1,95	2,07
13	1,34	1,62
14	1,57	1,63
15	0,00	

\*константы СТВ меньше ширины линии надежно не определяются в эксперименте.

Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные, можно заключить, что анион-радикал ацетилацетона является делокализованным анион-радикалом кетонного 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 анион-радикала 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 AP диацетонила (Раздел 4.2).

В целом, молекула ацетилацетона эффективно захватывает электроны во всех изученных матрицах. При этом в неполярной УВ матрице AP ацетилацетона не

стабилизируется, видимо, как и в случае диацетонила, в связи с недостаточной сольватирующей способностью матрицы. В то же время, в малополярных матрицах простых эфиров и в полярных матрицах спиртов захват электрона приводит к стабилизации AP енольной формы ацетилацетона (несмотря на наличие дикетонной формы ацетилацетона в спирте, нам не удалось зафиксировать какие-либо надежные свидетельства стабилизации AP дикетонной формы). Судя по параметрам спектров ЭПР, структура и конформация AP енольной формы мало зависят от растворителя. Тем более удивительным, на первый взгляд, является существенный голубой сдвиг спектра поглощения в этаноле. Наиболее естественное объяснение заключается в том, что сдвиг обусловлен дополнительной стабилизацией (понижением энергии) основного электронного состояния AP енольной формы ацетилацетона в этаноле (по сравнению с менее полярной матрицей эфира) без заметного изменения геометрии и распределения спиновой плотности, в результате чего энергия перехода возрастает. Это также позволяет на качественном уровне понять различие в поведении избыточных электронов в случае растворов ацетилацетона и диацетонила в этаноле. Действительно, в случае ацетилацетона стабилизация AP в этаноле становится более выгодной, чем захват электрона матрицей, поскольку энергия связи электрона в сольватированном AP в этаноле (если принять в качестве ее оценки величину 2,87 эВ, отвечающую  $\lambda_{\max}$ ) может заметно превышать превышает оптическую глубину ловушки для стабилизированного электрона в этаноле (2,3 эВ, см. выше).

#### 4.4 Заключение к главе

При рассмотрении образования анион-радикалов из молекул дикетонов в стеклообразных матрицах было показано, что только диацетил имеет собственное электронное сродство, и соответствующий АР с делокализованной структурой стабилизируется в различных матрицах, независимо от их полярности. При этом квантово-химические расчеты без учета среды хорошо описывают параметры АР диацетила. Сопоставление данных эксперимента и расчетов позволило осуществить отнесение наиболее интенсивной полосы поглощения в колебательном спектре АР диацетила в матрице диметилового эфира.

В случае диацетонила и ацетилацетона соответствующие АР были впервые охарактеризованы методами ЭПР и электронной спектроскопии поглощения. Эти частицы стабилизируются в матрицах простых эфиров, причем их устойчивость и магнитно-резонансные параметры могут быть удовлетворительно описаны теоретически в рамках микросольватационной модели. Показано, что основное состояние АР диацетонила является симметрично делокализованным, и предложена схема его фотохимических превращений. В случае ацетилацетона идентифицирована *цис*-кето-енольная форма АР с делокализованной псевдоаллильной структурой. Следует отметить, что в обоих случаях (диацетонил и ацетилацетон) делокализованные АР обладают характерным поглощением в видимой области, которое отсутствует для локализованного мономерного АР ацетона. В спиртовых матрицах обнаружена стабилизация АР ацетилацетона, но не диацетонила, что вероятно, связано со спецификой сольватационных эффектов для keto-енольной формы. В обоих дикетонах в спиртах не наблюдается протонирования АР, эффективно протекающего в случае АР ацетона.

## 5 Реакции избыточных электронов с амидоэфирами [192, 198, 204]

«Мостиковые» амидоэфиры представляют собой интересный класс модельных бифункциональных соединений с двумя различными карбонильными группами (Рисунок 55). Ранее на примере серии амидоэфиров в нашей лаборатории были проведены детальные исследования влияния длины мостика и конформации молекулы на свойства первичных катион-радикалов, образующихся при ионизации молекул такого типа [172, 205]. При рассмотрении реакций избыточных электронов с молекулами амидоэфиров, в принципе, следует учитывать возможность захвата электрона каждой из функциональных групп, а также образования делокализованных состояний.

В известной нам литературе отсутствуют данные о газофазном сродстве к электрону как для молекул амидоэфиров, так и для молекул соответствующих монофункциональных соединений (алифатических амидов и сложных эфиров).

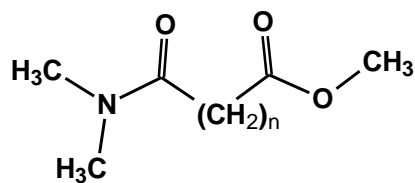


Рисунок 55 – Общая структурная формула амидоэфиров АЭ-*n*.

### 5.1 Амидоэфир-0

Ввиду плохой растворимости и вероятной агрегации полярных молекул амидоэфира в неполярной среде углеводородные матрицы непригодны для изучения реакций избыточных электронов с молекулами амидоэфира. При использовании в качестве матрицы малополярного диэтилового эфира, узкий синглетный сигнал стабилизированного электрона, наблюдающийся в чистом облученном ДЭЭ (Рисунок 56, а), полностью подавляется при добавлении АЭ-0 (Рисунок 56, б). При этом появляется новый достаточно широкий синглетный сигнал ( $\Delta B = 1$  мТл), который сдвинут в область низких полей по сравнению с сигналом стабилизированного электрона ( $\Delta g = 0,0040$ ) и заметно не насыщается при

увеличении мощности СВЧ до 0,5 мВт (Рисунок 57), что позволяет отнести этот сигнал к анион-радикалу АЭ-0.

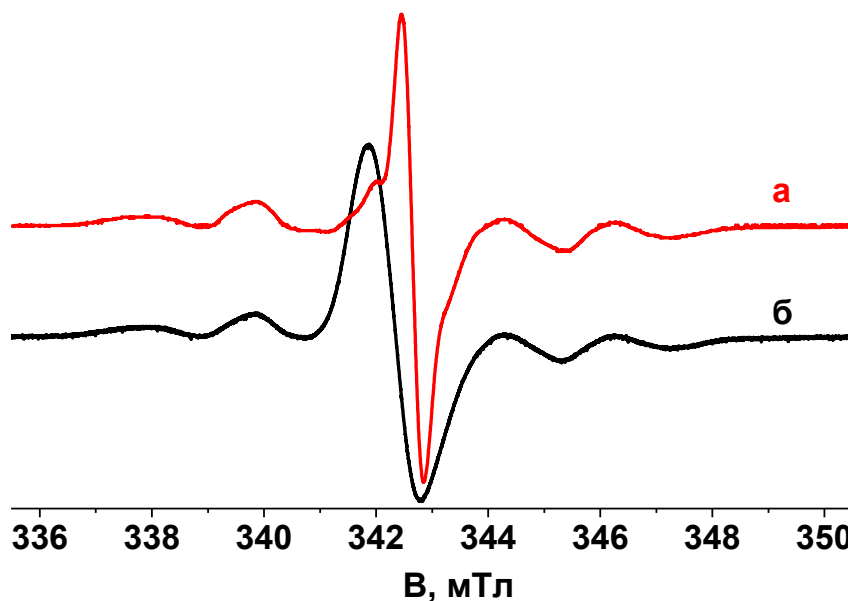


Рисунок 56 – а) Спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. АЭ-0 в диэтиловом эфире. Оба спектра зарегистрированы при 77 К и СВЧ мощности 0,05 мВт.

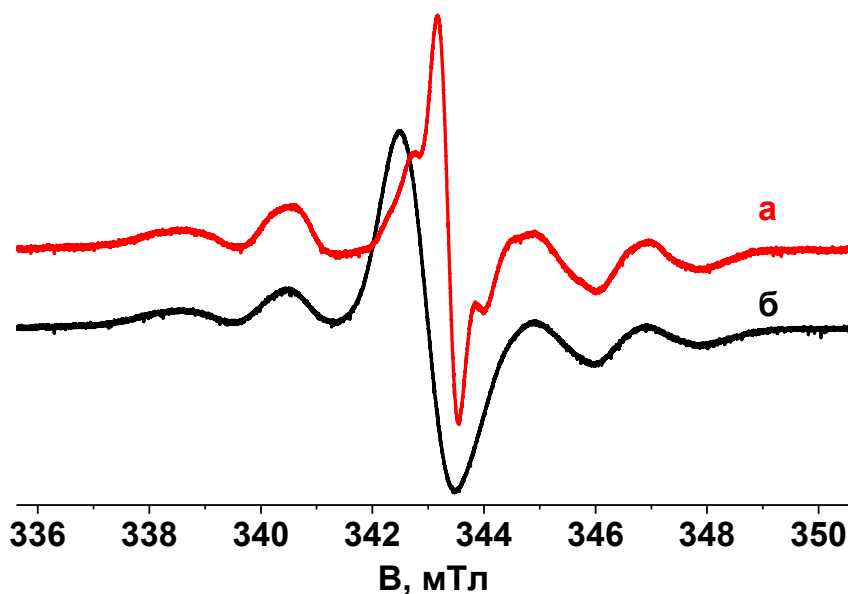
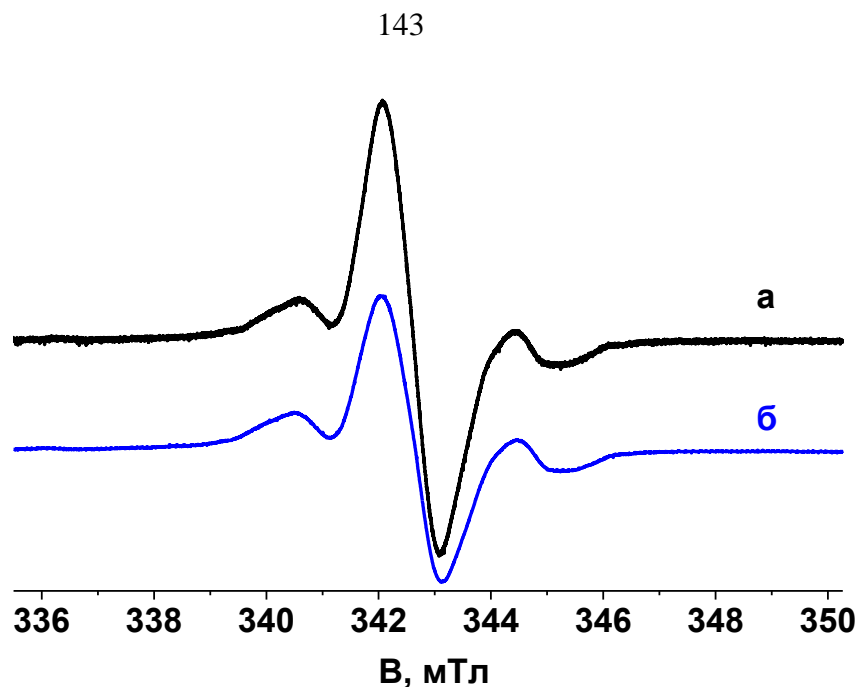


Рисунок 57 – а) Спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. АЭ-0 в диэтиловом эфире. Оба спектра зарегистрированы при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт.

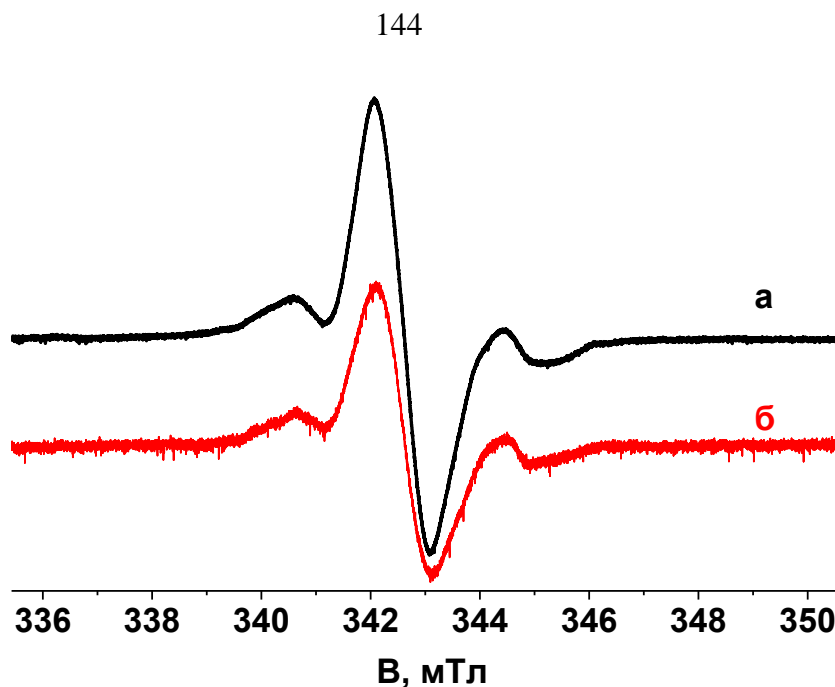
В оптическом спектре облученного замороженного раствора АЭ-0 в диэтиловом эфире при 77 К наблюдается радиационно-индуцированное поглощение в области длин волн меньше 550 нм без выраженного максимума в видимой области, предположительно, относящееся к АР амидоэфира-0. В связи с экспериментальными ограничениями (использованное стекло СК-4Б сильно поглощает свет с длиной волны короче 370 нм), получить информативный оптический спектр не удалось.

ЭПР-спектр облученного чистого АЭ-0 представляет собой триплет с небиноминальным соотношением интенсивностей (Рисунок 58, а), который, по-видимому, является суперпозицией нескольких сигналов. Для интерпретации данного спектра к АЭ-0 был добавлен фреон-113, являющийся акцептором электронов. В присутствии фреона интенсивность центральной компоненты наблюдаемого триплетного сигнала существенно уменьшается, при отсутствии заметных изменений в интенсивностях крайних компонент (Рисунок 58). Таким образом, ЭПР спектр облученного АЭ-0 может быть интерпретирован как суперпозиция широкого синглета ( $\Delta B = 1$  мТл) и триплета ( $a_{2H} \sim 1,9$  мТл). Синглетный сигнал, подавляющийся в присутствии фреона, принадлежит продукту реакции избыточного электрона с молекулой АЭ-0 и аналогичен сигналу, наблюдавшемуся в растворе АЭ-0 в матрице диэтилового эфира (Рисунки 56, 57). Логично отнести данный широкий синглетный сигнал к АР амидоэфира-0. Триплетный сигнал, вероятно, принадлежит нейтральному радикалу типа  $>N(\dot{C}H_2)$ , который может образовываться в результате реакции первичного катион-радикала [205].



**Рисунок 58 – а) Спектр ЭПР облученного чистого амидоэфира-0 при 77 К; б) спектр ЭПР облученного АЭ-0 в присутствии 1% об. фреона-113 при 77 К (оба спектра записаны при СВЧ мощности 0,5 мВт).**

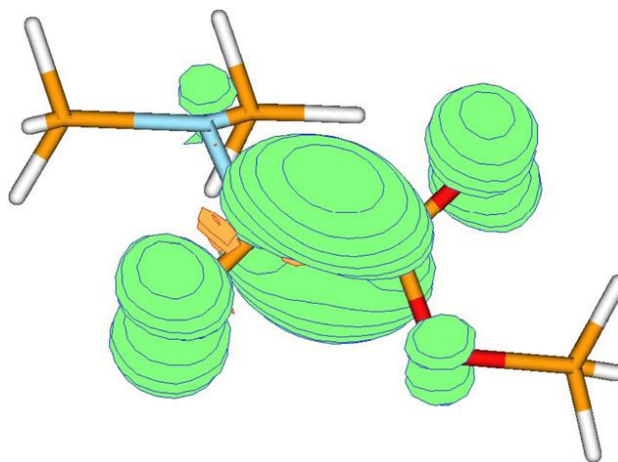
В оптическом спектре облученного чистого замороженного АЭ-0 наблюдается поглощение при длинах волн короче 550 нм (как и в облученном замороженном растворе АЭ-0 в диэтиловом эфире), которое предположительно принадлежит анион-радикалу АЭ-0. Разогрев облученного образца АЭ-0 до 185 К приводит к постепенному уменьшению интенсивности центральной компоненты в спектре ЭПР, в то время как интенсивность крайних компонент практически не меняется (Рисунок 59), что свидетельствует о постепенной гибели АР амидоэфира-0 в процессе разогрева.



**Рисунок 59 – Спектр ЭПР облученного чистого амидоэфир-0 при: а) 77 К; б) 185 К. Мощность СВЧ 0,5 мВт.**

Стабилизация анион-радикала АЭ-0 в матрице диэтилового эфира позволяет предположить, что этот амидоэфир может обладать собственным средством к электрону. Квантово-химические расчеты (Приложение Е (Таблицы 30 и 31)) действительно предсказывают положительный ВПИ (+0,35 эВ) даже для изолированного анион-радикала АЭ-0, и логично предположить, что сольватация приводит к увеличению ВПИ. Отсутствие сверхтонкой структуры в экспериментальном ЭПР спектре АР амидоэфир-0 означает, что константы СТВ этого анион-радикала достаточно малы. Действительно, расчеты предсказывают, что все константы СТВ с протонами имеют значения между 0,03 и 0,29 мТл (Приложение Е (Таблица 32)), поэтому соответствующие расщепления не могут разрешиться в твердой фазе. Сравнимые значения величин рассчитанных констант СТВ в анион-радикале амидоэфир-0 для протонов сложноэфирной и амидной групп свидетельствуют о делокализации спиновой плотности между двумя карбонильными группами в этом АР (Рисунок 60). Необходимо отметить, что матрица практически не оказывает влияния на спектр ЭПР анион-радикала АЭ-0.

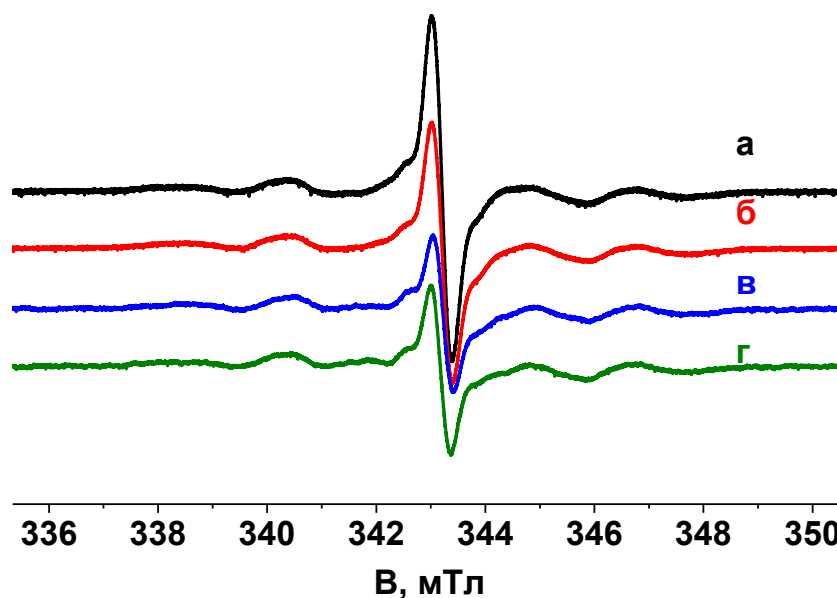




**Рисунок 60– Оптимизированная геометрия AP амидоэфира-0 (зеленым указано распределение спиновой плотности, ограниченное значением 0,001).**

## 5.2 Амидоэфиры с метиленовым мостиком

При облучении стеклообразных замороженных растворов амидоэфиров- $n$  ( $n = 1-3$ ) в диэтиловом эфире в спектрах ЭПР существенно подавляется сигнал стабилизированного электрона, присутствующий в спектре чистого облученного диэтилового эфира (Рисунок 61). Интенсивность сигнала стабилизированного электрона уменьшается на  $\sim 30\%$  в случае АЭ-1 и на  $\sim 60\%$  в случае АЭ-2 или АЭ-3. Однако, при этом не появляется каких-либо дополнительных сигналов, которые можно было бы отнести к соответствующим анион-радикалам (Рисунок 61). В оптических спектрах облученных образцов не наблюдается какого-либо радиационно-индуцированного поглощения в области длин волн больше 370 нм.

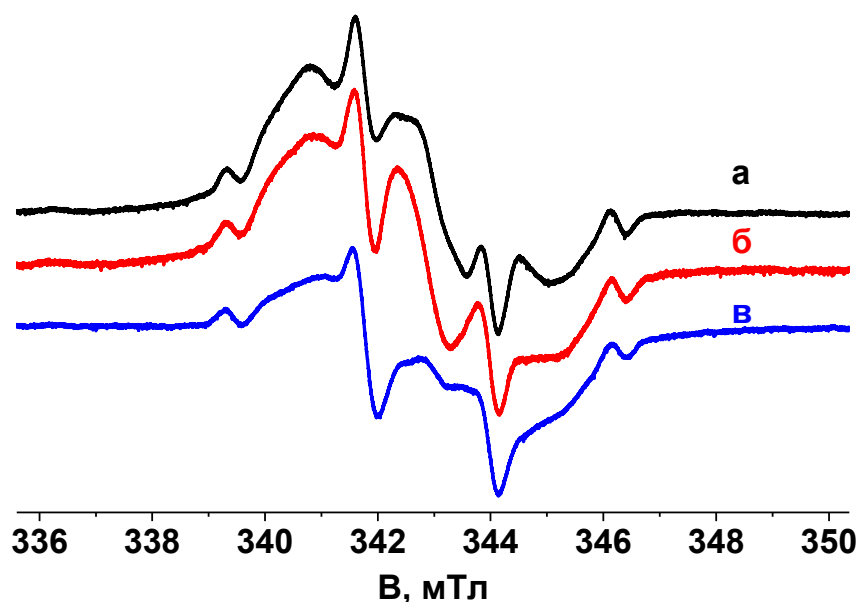


**Рисунок 61 – а) Спектр ЭПР облученного чистого диэтилового эфира при 77 К, 0,05 мВт; б) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. амидоэфира-1 в диэтиловом эфире при 77 К, 0,05 мВт; в) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. амидоэфира-2 в диэтиловом эфире при 77 К, 0,05 мВт; г) спектр ЭПР облученного раствора 1% об. амидоэфира-3 в диэтиловом эфире при 77 К, 0,05 мВт.**

Квантово-химические расчеты (MP2/L2+1(N,O)/L2) предсказывают, что расчетный ВПИ для изолированного анион-радикала АЭ-1 отрицателен (-0,52 эВ), что говорит о практическом отсутствии собственного (газофазного) сродства к электрону для АЭ-п. Предварительные расчеты с явным учетом молекул среды предсказывают, что анион-радикал АЭ-1, сольватированный четырьмя молекулами диметилового эфира (как модельного растворителя), обладает небольшим положительным ВПИ (+0,40 эВ), то есть, способен удерживать электрон. Более того, в этом случае расчеты предсказывают существование двух различных метастабильных форм анион-радикала АЭ-1: анион-радикал с преимущественной спиновой заселенностью на атоме углерода сложноэфирной группы (1) или амидной группы (2). Однако, несмотря на эффективный захват избыточных электронов молекулами амидоэфиров-п ( $n = 1-3$ ), стабилизация соответствующих анион-

радикалов в малополярном диэтиловом эфире экспериментально не обнаружена. Таким образом, что в малополярной матрице диэтилового эфира «мостиковые» амидоэфиры, по-видимому, ведут себя как промежуточные ловушки; похожее поведение было обнаружено для дикетонов в неполярных матрицах (Глава 4). Однако, можно ожидать, что использование полярной матрицы приведет к стабилизации анион-радикалов АЭ-*n* вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий.

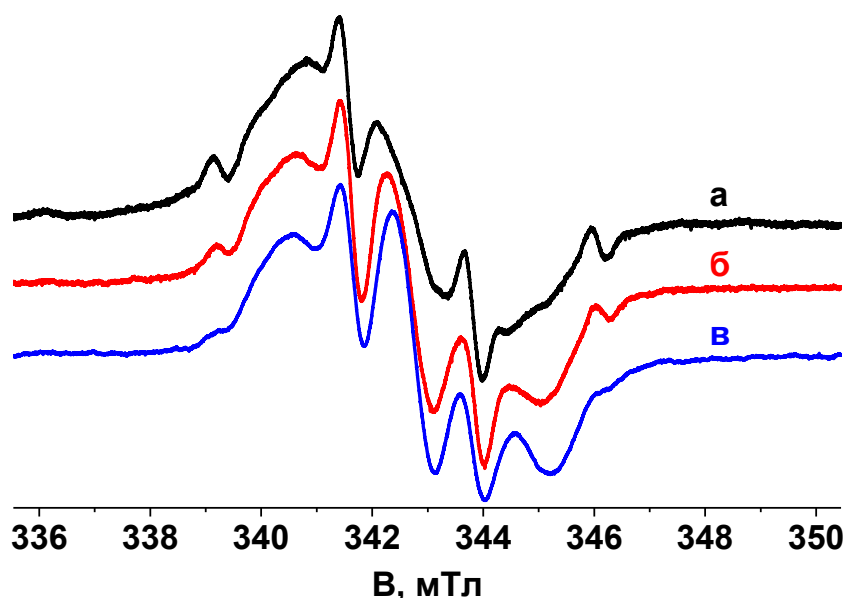
ЭПР спектры чистых облученных амидоэфиров-1,2,3 (Рисунок 62) представляют собой сложную суперпозицию нескольких сигналов и сходны для эфиров с разной длиной метиленового мостика, однако существенно отличаются от спектра ЭПР чистого облученного АЭ-0 (Раздел 5.1).



**Рисунок 62 – Спектры ЭПР облученных чистых амидоэфиров-*n* при 77 К, 0,05 мВт: а) АЭ-1; б) АЭ-2; в) АЭ-3.**

Для интерпретации экспериментального спектра варьировалась мощность СВЧ в диапазоне от 0,003 до 3 мВт. При большой мощности СВЧ ЭПР-спектр облученного образца АЭ-2 (Рисунок 63, а) выглядит как суперпозиция узкого квартетного сигнала и широкого небиномиального триплетного сигнала. Однако, интенсивности двух внешних компонент квартетного сигнала уменьшаются при

понижении мощности СВЧ относительно интенсивностей двух внутренних компонент (Рисунок 63, б, в), что позволяет заключить, что квартетный сигнал, наблюдающийся при большой мощности СВЧ, на самом деле является суперпозицией квартета (I) с константой  $a_{3H} = 2,3$  мТл и узкого дублета (II) с константой  $a_{1H} = 2,1$  мТл, наложенного на внутренние компоненты квартета. Первый сигнал, не насыщающийся даже при 3 мВт, логично отнести к метильным радикалам.

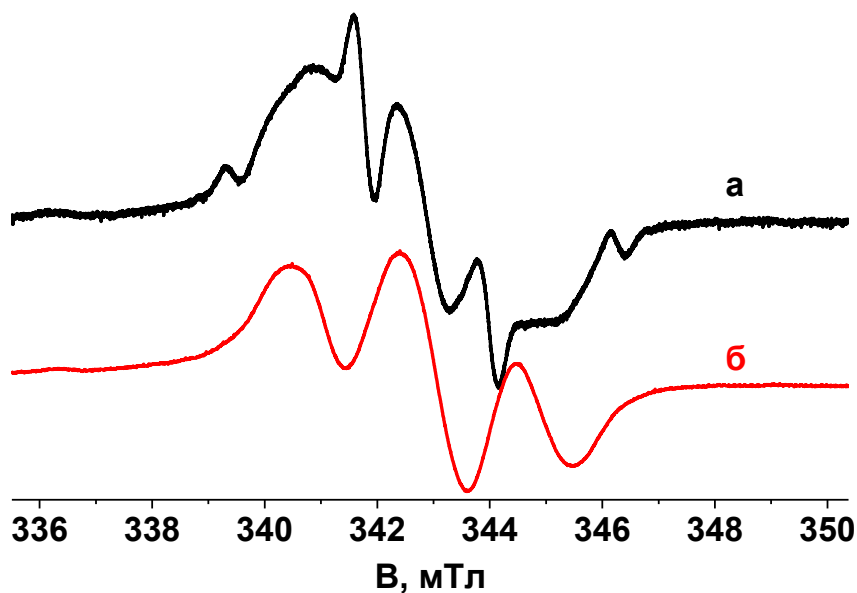


**Рисунок 63 – Спектры ЭПР облученного чистого амидозефира-2 при 77 К при различных уровнях мощности СВЧ: а) 3 мВт; б) 0,15 мВт; в) 0,003 мВт.**

Центральная компонента широкого триплетного сигнала сильно насыщается при увеличении мощности СВЧ, в то время как две внешние компоненты этого сигнала практически не насыщаются. Можно заключить, что этот «триплетный» сигнал с небиномиальным соотношением интенсивностей является суперпозицией триплета (III) с константой  $a_{2H} = 1,9$  мТл, который может быть отнесен к нейтральному радикалу типа  $>N(\dot{C}H_2)$ , и широкого дублета (IV) с константой  $a_{1H} \sim 3,0-3,2$  мТл, накладывающегося на внешние компоненты триплета.

Таким образом, в дополнении к метильным радикалам (I) и нейтральным радикалам типа  $>N(\dot{C}H_2)$  (III), в ЭПР спектре облученных АЭ-н ( $n=1,2,3$ )

присутствуют два дублетных сигнала (II и IV). Для того чтобы исключить реакции электрона с молекулой амидоэфира и выяснить природу частиц, которым принадлежат дублетные сигналы, использовался фреон-113, который является акцептором электронов. Спектр ЭПР облученного стеклообразного амидоэфира-2 в присутствии фреона-113 представляет собой триплетный сигнал с константой  $a_{2H} = 1,9$  мТл (Рисунок 64), который следует отнести к нейтральному радикалу типа  $>N(\dot{C}H_2)$ . Таким образом, можно заключить, что три другие сигнала (узкий дублет (II), широкий дублет (IV) и квартет метильных радикалов (I)), наблюдающиеся при облучении чистых амидоэфиров- $n$  ( $n=1, 2, 3$ ), принадлежат продуктам реакции молекулы АЭ- $n$  с избыточным электроном.

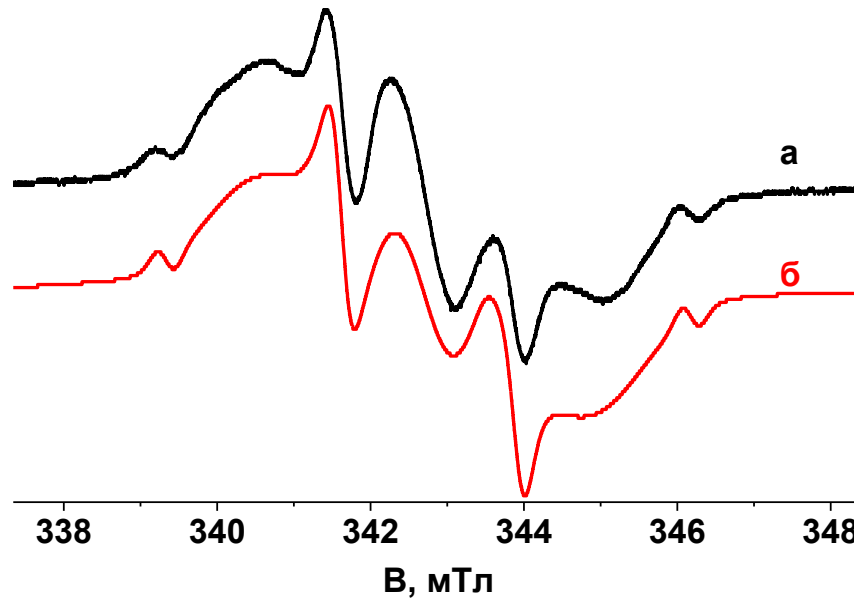


**Рисунок 64 – а) Спектр ЭПР облученного чистого амидоэфира-2; б) спектр ЭПР облученного АЭ-2 в присутствии 1% об. фреона-113. Оба спектра зарегистрированы при 77 К и СВЧ мощности 0,5 мВт.**

Из литературы известно (Раздел 1.4.5), что анион-радикалы соответствующих монофункциональных соединений, метилпропионата и ацетамида, в щелочных водных льдах имеют дублетный сигнал в спектре ЭПР с константами 2,4 мТл (для АР метилпропионата) и 3,1 мТл (ацетамида), соответственно. Принимая во внимание эти данные, логично отнести узкий дублетный сигнал (II) с константой СТВ

$a_{1H} = 2,1$  мТл в ЭПР-спектре чистых облученных амидоэфиров- $n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) к соответствующему анион-радикалу со спиновой плотностью, локализованной на сложноэфирной группе (AP-II), а широкий дублетный сигнал с большей константой СТВ к анион-радикалу, в котором спиновая плотность преимущественно локализована на амидной группе (AP-IV). В обоих случаях дублетный сигнал соответствует СТВ неспаренного электрона с одним протоном мостиковой метиленовой группы. Небольшие различия между константами СТВ в анион-радикалах монофункциональных соединений и анион-радикалах амидоэфиров- $n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) можно объяснить структурными эффектами и матричными взаимодействиями. Как известно из литературы (см. Раздел 1.4.5), метильные радикалы, сигнал которых наблюдается в спектрах ЭПР облученных АЭ- $n$ , образуются в результате реакций радиационно-индуцированных избыточных электронов с молекулами сложных эфиров.

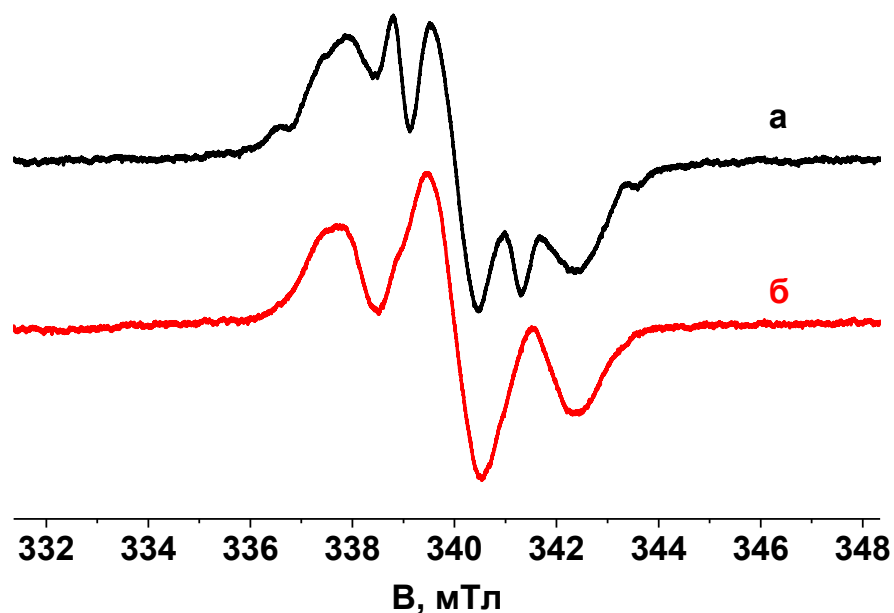
Модельный спектр ЭПР, полученный с помощью программы WINSIM в изотропном приближении, достаточно хорошо согласуется с экспериментальным спектром ЭПР для облученного стеклообразного образца АЭ-2 (Рисунок 65, параметры, использованные при моделировании, указаны в подписи к рисунку) [204].



**Рисунок 65 – а) Спектр ЭПР облученного чистого амидоэфир-2 при 77 К, 0,15 мВт; б) модельный спектр с использованием следующих параметров: I.  $a(3H)=2,28$  мТл,  $\Delta B=0,13$  мТл, 0,66%; II.  $a(H)=2,10$  мТл,  $\Delta B =0,45$  мТл, 15,77%; III.  $a(2H)=1,90$  мТл,  $\Delta B=0,76$  мТл, 74,48%; IV.  $a(H)=3,0$  мТл,  $\Delta B=1,3$  мТл, 9,09%.**

Как показывает моделирование, выход метильных радикалов незначителен, и их отчетливая регистрация в спектре ЭПР становится возможной только вследствие того, что они имеют узкие линии.

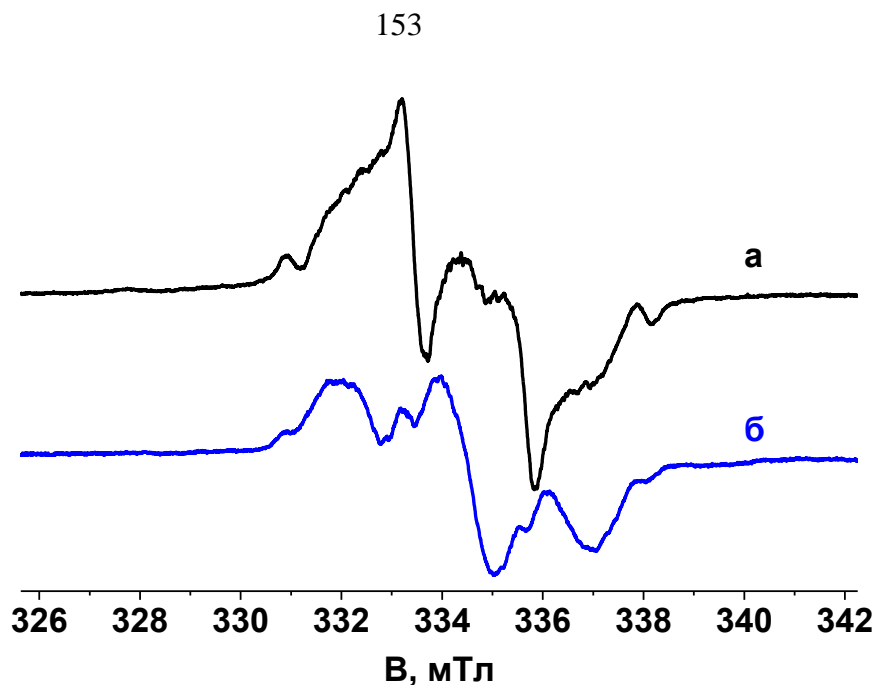
Разогрев образцов чистых облученных амидоэфиров до 180 К приводит к необратимой гибели сигналов, приписанных метильным радикалам (I) и анион-радикалам (II и IV), и в ЭПР-спектре (Рисунок 66) остается только триплетный сигнал (III), который принадлежит нейтральному радикалу типа  $>N(\dot{C}H_2)$ .



**Рисунок 66 – а) Спектр ЭПР облученного чистого амидозефира-2 при: а) 77 К, б) 180 К. Мощность СВЧ 0,5 мВт.**

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. В случае АЭ-2 в результирующем ЭПР спектре присутствует только сигнал нейтрального радикала типа  $>N(\dot{C}H_2)$ , в то время как для АЭ-3 наблюдается триплет (III) и малоинтенсивный квартет метильных радикалов (I) (Рисунок 67). Наиболее вероятно предположить гибель анион-радикалов по туннельному механизму (независимо от используемой матрицы), разница в стабильности метильных радикалов может быть вызвана разной микроскопической вязкостью АЭ-2 и АЭ-3 при 77 К.





**Рисунок 67 – а) Спектр ЭПР облученного чистого амидоэфира-3 при 77 К, 0,5 мВт: а) через 10 минут после облучения; б) через 5 суток после облучения.**

Таким образом, можно заключить, что в полярных чистых амидоэфирных матрицах с сильными межмолекулярными взаимодействиями стабилизируются два различных типа локализованных анион-радикалов амидоэфиров- $n$  ( $n=1,2,3$ ), что качественно согласуется с предварительными расчетами для анион-радикала АЭ-1, стабилизированного в эфирном кластере.

### 5.3 Заключение к главе

При рассмотрении образования анион-радикалов из молекул амидоэфиров с различной длиной метиленового «мостика» в стеклообразных матрицах было показано, что только АЭ-0 (без «мостика») имеет собственное электронное сродство, и соответствующий АР с делокализованной структурой стабилизируется в различных матрицах, независимо от их полярности. Вероятно, это связано с эффектом сильного взаимодействия между карбонильными группами (вообще говоря, АЭ-0 можно рассматривать как замещенный диацетил, обладающий положительным сродством к электрону (Раздел 4.1)). При появлении «мостика» (даже одной метиленовой группы) величина молекулярного электронного сродства

становится существенно отрицательной, и соответствующие анион-радикалы наблюдаются только в сильнополярных матрицах чистых амидоэфиров. Необходимо отметить, что во всех случаях продукт реакции АЭ-п с электроном следует рассматривать как мономерный анион-радикал, стабилизированный растворителем, а не как «сольватированный электрон».

Интересной особенностью амидоэфиров с метиленовым мостиком является наличие двух типов локализованных анион-радикалов, образующихся в результате добавления электрона к сложноэфирной и амидной группе соответственно; то есть, в данном случае для реакции электрона с разными функциональными группами селективность отсутствует.

## 6 Заключение

Результаты, полученные в данной работе, позволяют уточнить (и отчасти пересмотреть) имеющиеся представления о судьбе радиационно-индуцированных избыточных электронов в молекулярных конденсированных средах. Использование карбонильных соединений в качестве модельных относительно «слабых» акцепторов электрона дало возможность выявить различные аспекты процессов с участием электронов и оценить влияние структуры молекулы и окружения на эффективность реакций избыточных электронов с молекулами карбонильных соединений и устойчивость соответствующих AP.

В целом, в большинстве случаев полученные данные не дают каких-либо определенных свидетельств фрагментации молекул карбонильных соединений в результате реакций диссоциативного присоединения низкоэнергетических надтепловых электронов, возможная роль которых в радиационной химии конденсированных сред широко обсуждается в современной литературе. Исключение составляет ацетон, при радиолизе которого в аргоновой матрице не происходит стабилизации AP, и образуется заметное количество метильных радикалов. Представляется вероятным, что метильные радикалы в этом случае возникают в результате распада нерелаксированных (короткоживущих) анион-радикалов ацетона. Следует отметить, что данная реакция может протекать достаточно эффективно вследствие низкой эффективности диссипации избыточной энергии в аргоновых матрицах.

### 6.1 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 AP, независимо от полярности матрицы. При этом различия в эффективности захвата электронов молекулой диацетила связаны, скорее всего, с

агрегацией небольших молекул этого полярного дикетона в неполярных матрицах. Невозможность наблюдения АР амидоэфира-0, также, по-видимому, вызвана агрегацией полярных молекул амидоэфира-0 в углеводородах и образовании микрогетерогенной системы при замораживании соответствующего раствора. Необходимо отметить, что сольватация АР диацетила и амидоэфира-0 молекулами матрицы не играет определяющей роли.

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. Этот не вполне традиционный подход с использованием диметилового эфира в качестве матрицы представляется перспективным для получения характеристик колебательных спектров других высокореакционноспособных АР, которые по разным причинам не удастся охарактеризовать в матрицах твердых благородных газов. 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, т.е., при этом не требуется явного учета молекул среды.

## **6.2 Роль среды в реакциях избыточных электронов с карбонильными соединениями**

Наиболее интересный случай представляют собой молекулы, для которых газофазное сродство к электрону практически отсутствует, - ацетон, диацетонил, ацетилацетон и мостиковые амидоэфиры. Очевидно, что в этом случае стабилизация анион-радикалов определяется их сольватацией матричным окружением. 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. Можно предположить, что энергия связи электрона в АР исследованных карбонильных соединений в таких матрицах, определяемая поляризацией среды, близка к энергии связи стабилизированных электронов, захваченных в структурные ловушки. Роль более глубоких ловушек, по-видимому, играют радикалы, на которые переносится электрон (вероятно, по туннельному механизму). При этом молекулы карбонильных соединений играют роль «промежуточных ловушек», обеспечивающих более эффективный электронный транспорт в матрице. Этот эффект объясним, если учесть, что концентрация молекул карбонильных соединений (> 1%) существенно превосходит концентрацию структурных ловушек, в которых стабилизируются электроны в отсутствие карбонильного соединения.

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. 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 углеводов), а локальная ориентация диполей молекул растворителя для конкретной конфигурации. Этот вывод хорошо иллюстрируется на качественном уровне результатами модельных квантово-химических расчетов. Так, даже приблизительный учет первой координационной сферы (4 – 6 молекул растворителя) с оптимизацией геометрии уже дает заметную стабилизацию ( $\sim 1$  эВ). Очевидно, что суммарный стабилизирующий эффект матрицы значительно больше. Следует отметить, что квантово-химические расчеты с использованием микросольватационной модели дают вполне удовлетворительное полуколичественное описание структуры и устойчивости анион-радикалов, образующихся из молекул, имеющих близкое к нулю или отрицательное сродство к электрону.

Для объяснения природы матричных эффектов при переходе к еще более полярному окружению необходимо рассмотреть ситуацию с учетом возможной альтернативы – захвата электрона в структурные ловушки растворителя. В качестве полуколичественного критерия можно выбрать «оптическую глубину» ловушки, т.е., энергию, отвечающую максимуму оптического поглощения –  $E(\lambda_{\max})$ . Строго говоря,  $E(\lambda_{\max})$  нельзя отождествлять с энергией связи электрона, поскольку природа возбужденного состояния в точности неизвестна. Однако, поскольку при фотолизе  $e_{tr}$  и стабилизированных АР дикетонов в матрицах светом с  $\lambda < \lambda_{\max}$  основным процессом является фотоионизация, должна быть корреляция между «оптической глубиной» ловушки и ВПИ (или энергией связи электрона). Как уже отмечалось, для диэтилового эфира  $E(\lambda_{\max})(e_{tr}) \approx 0,9$  эВ, а для этанола 2,3 эВ. В случае диацетонила  $E(\lambda_{\max})(AP) \approx 2$  эВ (оценка из оптических спектров в эфирах); таким образом, имеем

$$E(\lambda_{\max})(e_{tr})_{ether} < E(\lambda_{\max})(AP) < E(\lambda_{\max})(e_{tr})_{ethanol}.$$

Это означает, что в матрицах простых эфиров в присутствии диацетонила наиболее выгодной формой стабилизации электрона является образование сольватированного АР диацетонила, а в этаноле – образование стабилизированного

электрона, что и наблюдается в эксперименте.

С другой стороны, в случае ацетилацетона  $E(\lambda_{\max})(AP) \approx 2.5$  эВ в эфире и 2,87 эВ в спирте, т. е.

$$E(\lambda_{\max})(e_{tr})_{ether} < E(\lambda_{\max})(e_{tr})_{ethanol} < E(\lambda_{\max})(AP)$$

Таким образом, в присутствии ацетилацетона как в эфирных, так и в спиртовой матрице наиболее выгодной формой стабилизации электрона является сольватированный AP ацетилацетона. По-видимому, природа различия связана с сильной специфической сольватацией AP енольной формы ацетилацетона.

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

### 6.3. Особенности строения AP бифункциональных соединений.

#### Сопоставление с катион-радикалами

При рассмотрении AP бифункциональных соединений представляет интерес анализ структуры этих частиц с точки зрения делокализации заряда и спиновой плотности.

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

Отдельно следует рассмотреть случай несимметричных бифункциональных «мостиковых» карбонильных соединений с двумя различными карбонильными группами. Спиновая плотность в AP 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, что согласуется с данными предварительных квантово-химических расчетов.

При сопоставлении КР и АР амидоэфиров следует отметить, что электронная структура КР очень близка к электронной структуре КР амидов, поскольку в обоих случаях ионизация происходит с орбитали «неподеленной пары» электронов атома азота, что обеспечивает наибольшую спиновую заселенность соответствующей *p*-орбитали азота [172, 205]. С другой стороны, в АР амидоэфиров «активируется» именно карбонильная группа (сложноэфирная или амидная), т. е. избыточный заряд преимущественно локализован на атоме кислорода, а спиновая плотность – на атоме углерода. Это приводит к существенным различиям в структуре и реакционной способности КР и АР. Для КР всегда характерно образование однотипных по электронной структуре локализованных состояний (независимо от длины мостика), а влияние второй функциональной группы (сложноэфирной) носит косвенный характер и реализуется только при возникновении «конформационного замка» для определенных конформеров [172, 205]. Между тем, для АР образуется либо делокализованное состояние (при сопряжении сложноэфирной и амидной карбонильных групп в случае  $n = 0$ ), либо два различных локализованных состояния АР (при  $n = 1 - 3$ ). Соответственно, в результате захвата избыточного электрона молекулами амидоэфиров могут появиться два различных реакционных центра. Другое важное различие состоит в том, что КР всех амидоэфиров могут возникать при ионизации соответствующих молекул в любых средах (матричные эффекты можно рассматривать в качестве относительно слабых возмущений), тогда как АР амидоэфиров с метиленовым мостиком ( $n = 1 - 3$ ) образуются только в условиях достаточно полярного окружения.

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 AP, 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 AP 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).

## 7 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.

**Список литературы**

1. Excess electrons in dielectric media / Jay-Gerin J.-P., Ferradini C. Boca Raton: CRC Press, 1991. – 456 p.
2. LaVerne J.A., Pimblott S.M. Electron-energy-loss distributions in solid, dry DNA // *Radiat. Res.* – 1995. – V. 141. – N. 2. – P. 208-215.
3. Sanche L. Irradiation of organic and polymer films with low-energy electrons // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2003. – V. 208. – P. 4–10.
4. Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P., Goulet T., Fraser M.-J., Jay-Gerin J.-P. Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water. I. Physical and physicochemical aspects // *Radiat. Phys. Chem.* – 1998. – V. 51. – N. 3. – P. 229–243.
5. Massey H.S.W. Negative ions // *Adv. Atom. Mol. Phys.* – 1979. – V. 15. – P. 1–36.
6. Bass A.D., Sanche L. Absolute and effective cross-sections for low-energy electron-scattering processes within condensed matter // *Radiat. Environ. Biophys.* – 1998. – V. 37. – N. 4. – P. 243–257.
7. Parenteau L., Jay-Gerin J.-P., Sanche L. Electron-stimulated desorption of H<sup>-</sup> ions via dissociative electron attachment in condensed methanol // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – N. 40. – P. 10277-10281.
8. Simpson W. C., Orlando T. M., Parenteau L., Nagesha K., Sanche L. Dissociative electron attachment in nanoscale ice films: Thickness and charge trapping effects // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – N. 12. – P. 5027-5034.
9. Sanche L., Deschênes M. Mechanisms of charge trapping at a dielectric surface: Resonance stabilization and dissociative attachment // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 61. – N. 18. – P. 2096–2099.
10. Bass A. D., Sanche L. Reactions induced by low energy electrons in cryogenic films (Review) // *Low Temp. Phys.* – 2003. – V. 29. – N. 3. – P. 202-214.
11. Rowntree P., Sambe H., Parenteau L., Sanche L. Formation of anionic excitations in the rare-gas solids and their coupling to dissociative states of adsorbed molecules // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – N. 8. – P. 4537-4554.

12. De Oliveira E.M., Freitas T.C., Coutinho K., Varella M.T. do N., Canuto S., Lima M.A.P., Bettega M.H.F. Communication: Transient anion states of phenol... $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1, 2$ ) complexes: Search for microsolvation signatures // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 141. – N. 5. – P. 051105(1-4).

13. Внутритрековые химические процессы / Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 152 с.

14. Kraus C.A. Solutions of metals in non-metallic solvents; IV. Material effects accompanying the passage of an electrical current through solutions of metals in liquid ammonia, migration experiments // *J. Am. Chem. Soc.* – 1908. – V. 30. – N. 9. – P. 1323-1344.

15. Исследования по электронной теории кристаллов / Пекар С.И. М.–Л.: Гос. изд. Техничко-теоретической литературы, 1951. – 256 с.

16. Weiss J.J. Primary processes in the action of ionizing radiations on water: formation and reactivity of self-trapped electrons ('polarons') // *Nature.* – 1960. – V. 186. – N. 4715. – P. 751-752.

17. Hayon E., Weiss J.J. The chemical action of ionising radiations on simple aliphatic alcohols. Part I. Irradiation of ethanol in the liquid and in the solid state and in the presence of solutes // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 3962-3970.

18. Hayon E., Weiss J.J. The Chemical action of ionising radiations on simple aliphatic alcohols. Part II. Irradiation of methanol in the absence and in the presence of oxygen in the solid and in the liquid state // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 3970-3973.

19. Iguchi K. Theory of solvated electron in polar liquids. 2. Cutoff potential // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 51. – N.7. – P. 3137-3138.

20. Czapski G., Schwarz H.A. The nature of the reducing radical in water radiolysis // *J. Phys. Chem.* – 1962. – V. 66. – N. 3 – P. 471-474.

21. Allan J.T., Scholes D.G. Effect of pH and the nature of the primary species in the radiolysis of aqueous solutions // *Nature.* – 1960. – Vol. 187. – N. 4733. – P. 218-220.

22. Hart E.J., Boag J.W. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – N. 21. – P. 4090-4095.
23. Boag J.W., Hart E.J. Absorption spectra in irradiated water and some solutions: absorption spectra of 'hydrated' electron // *Nature.* – 1963. – V. 197. – N. 4862. – P. 45-47.
24. Jortner J., Stein G. Electrons in solutions // *Nature.* – 1955. – V. 175. – N. 4464. – P. 893-894.
25. Grossweiner L.I., Swenson G.W., Zwicker E.F. Photochemical generation of the hydrated electron // *Science.* – 1963. – Vol. 141. – N. 3583. – P. 805-806.
26. Taub I.A., Sauer M.C., Dorfman L.M. Pulse radiolysis studies of the reactivity of the solvated electron in ethanol and methanol // *Discuss. Faraday Soc.* – 1963. – V. 36. – P. 206-213.
27. Ronayne M.R., Guarino J.P., Hamill W.H. Electron attachment and solvation in gamma irradiated organic glasses at  $-196^{\circ}$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – N. 22. – P. 4230-4235.
28. Grossweiner L.I., Zwicker E.F., Swenson G.W. Photochemical production of the solvated electron in ethanol // *Science.* – 1963. – V. 141. – N. 3586. – P. 1180.
29. Freeman G.R., Armstrong D.A. Electron and ion mobilities // *Adv. Atom. Mol. Phys.* – 1985. – V. 20. – P. 267-325.
30. Kevan L. Aspects of energy-level structure and mobilities of electrons in organic glasses // *Int. J. Rad. Phys. Chem.* – 1974. – V. 6. – N. 5-6. – P. 297-324.
31. Garrett B.C., Dixon D.A., Camaioni D.M., Chipman D.M., Johnson M.A., Jonah C.D., Kimmel G.A., Miller J.H., Rescigno T.N., Rossky P.J., Xantheas S.S., Colson S.D., Laufer A.H., Ray D., Barbara P.F., Bartels D.M., Becker K.H., Bowen K.H., Bradforth S.E., Carmichael I., Coe J.V., Corrales L.R., Cowin J.P., Dupuis M., Eisenthal K.B., Franz J.A., Gutowski M.S., Jordan K.D., Kay B.D., LaVerne J.A., Lymar S.V., Madey T.E., McCurdy C.W., Meisel D., Mukamel S., Nilsson A.R., Orlando T.M., Petrik N.G., Pimblott S.M., Rustad J.R., Schenter G.K., Singer S.J., Tokmakoff A., Wang L.-S., Wittig

C., Zwier T.S. Role of water in electron-initiated processes and radical chemistry: Issues and scientific advances // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – N. 1. – P. 355–389.

32. Bartels D.M., Cook A. R., Mudaliar M., Jonah C. D. Spur decay of the solvated electron in picosecond radiolysis measured with time-correlated absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. –N. 8. – P. 1686–1691.

33. Kambhampati P., Son D.H., Kee T.W., Barbara P.F. Solvation dynamics of the hydrated electron depends on its initial degree of electron delocalization // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – N. 10. – P. 2374–2378.

34. Гидратированный электрон / Харт Э., Анбар М. М.: Атомиздат, 1973. – 280 с.

35. Kevan L. Comparison of solvated electron rates in water and in ice // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – N. 16. – P. 4238-4239.

36. Beitz J. V., Miller J. R. Exothermic rate restrictions on electron-transfer in a rigid medium // *J. Chem. Phys.* – 1979. – V. 71. – N. 11. – P. 4579-4595.

37. Northby J.A., Sanders T.M. Photoejection of electrons from bubble states in liquid helium // *Phys.Rev. Lett.* – 1967. – V. 18. – N. 26. – P. 1184-1186.

38. Michael B.D., Hart E.J., Schmidt K.H. Absorption spectrum of  $e_{aq}^-$  in the temperature range -4 to 390<sup>0</sup> // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75. – N. 18. – P. 2798-2805.

39. Kenney-Wallace G.A., Jonah C.D. Picosecond spectroscopy and solvation clusters - the dynamics of localizing electrons in polar fluids // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – N. 14. – P. 2572-2586.

40. Lam K.Y., Hunt J.W. Picosecond pulse radiolysis - VI. Fast electron reactions in concentrated solutions of scavengers in water and alcohols // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* – 1975. – V. 7. – N. 2-3. – P. 317-338.

41. Ekstrom A., Willard J.E. Effect of matrix polarity on the optical and electron spin resonance spectra of trapped electrons in organic glasses // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V.72. – N. 13. – P. 4599-4603.

42. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула: Пер. с англ./ Под ред. Финкеля Э.Э. М.: Атомиздат, 1978. – 328 с.

43. Skelly D.W., Hamill W.H. Trapped electrons in  $\gamma$ -irradiated 3-methylpentane at  $-196^\circ$  // J. Chem. Phys. – 1966. – V.44. – N. 8. – P. 2891-2894.

44. Shirom M., Willard J.E. Radical production by  $\gamma$ -irradiation of 3-methylpentane, methyltetrahydrofuran and methylcyclohexane glasses at  $77^0\text{K}$  with and without alkyl halide solutes // J. Phys. Chem. – 1968. – V.72. – N. 5. – P. 1702-1707.

45. Yoshida H., Irie M., Shimada O., Hayashi K. Dissociative electron attachment to dimethyl ether in irradiated 3-methylpentane glass // J. Phys. Chem. – 1972. – V.76. – N. 25. – P. 3747-3750.

46. Lin J., Tsuji K., Williams F. Radiation-induced trapped electrons in saturated hydrocarbons studied by optical and electron spin resonance spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V.90. – N. 11. – P. 2766-2774.

47. Баранова И.А., Фельдман В.И., Белевский В.Н. Электронные процессы при радиолизе диэтилового эфира при 77 К // Хим. Выс. Энерг. – 1986. – № 20. – С. 387-391.

48. Yoshida H., Feng D.-F., Kevan L. Electron-electron double resonance study of trapped electrons in  $\gamma$ -irradiated 2-methyltetrahydrofuran glass: magnetic energy transfer between two different spin systems // J. Chem. Phys. – 1973. – V.58. – N. 11. – P. 4924-4929.

49. Marshall E.J., Pilling M.J., Rice S.A. Electron tunneling in glassy media.  $\gamma$ -Radiolysis investigation of electron scavenging in methanol, 2-methyltetrahydrofuran and  $10^{-3}$  mol dm $^{-3}$  hydroxide glasses at 77 К // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. – 1975. – V. 71. – P. 1555-1562.

50. Баранова И.А. Ионные процессы при радиолизе простых эфиров : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.09 / Баранова Ирина Александровна. – М., 1988. – 196 с.

51. Shida T., Iwata S., Watanabe T. Electronic absorption spectra of excess electrons in molecular aggregates. I. Trapped electrons in  $\gamma$ -irradiated amorphous solids at 77<sup>0</sup>K // *J. Phys. Chem.* – 1972. – V.76. – N. 25. – P. 3683-3691.
52. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии / Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. М.: Химия, 1972. – 480 с.
53. Пикаев А.К., Бродский А.М. Физико-химия электрона в конденсированной среде // *Хим. Выс. Энерг.* – 1972. – Т. 6. – N. 2. – С. 224-229.
54. Сольватированный электрон в радиационной химии / Пикаев А.К. М.: Наука, 1969. – 457 с.
55. Avery E.C., Remko J.R., Smaller B. EPR detection of the hydrated electron in liquid water // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – N. 2. – P. 951.
56. Электронное спиновое эхо и его применение / Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.
57. Narayana P.A., Bowman M.K., Kevan L., Yudanov V.F., Tsvetkov Y.D. Electron spin echo envelope modulation of trapped radicals in disordered glassy systems: Application to the molecular structure around excess electrons in  $\gamma$ -irradiated 10M sodium hydroxide alkaline ice glass // *J. Chem. Phys.* – 1975. – V. 63. – N. 8. – P. 3365-3371.
58. Kevan L. Electron-spin echo studies of solvation structure // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85. – N. 12. – P. 1628-1636.
59. Kevan L. Solvated electron structure in glassy matrices // *Acc. Chem. Res.* – 1981. – V. 14. – N. 5. – P. 138-145.
60. Natori M., Watanabe T. Structural model of hydrated electron // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1966. – V. 21. – N. 8. – P. 1573-1578.
61. Natori M. Structural model of the hydrated electron. II // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1968. – V. 24. – N. 4. – P. 913-916.
62. Natori M. Structural model of the hydrated electron. III // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1969. – V. 27. – N. 5. – P. 1309-1319.



63. Shkrob I.A. The structure of the hydrated electron. Part 1. Magnetic resonance of internally trapping water anions: a density functional theory study // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – N. 24. – P. 5223-5231.

64. Shkrob I.A., Glover W.J., Larsen R.E., Schwartz B.J. The structure of the hydrated electron. Part 2. A mixed quantum/classical molecular dynamics embedded cluster density functional theory: single-excitation configuration interaction study // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – N. 24. – P. 5232-5243.

65. Christophorou L.G., Blaunstein R.P. Electron attachment in gases and liquids // *Chem. Phys. Lett.* – 1971. – V. 12. – N. 1. – P. 173-179.

66. Vannikov A.V. The solvated electron in polar organic liquids // *Russ. Chem. Rev.* – 1975. – V. 44. – N. 11. – P. 906-912.

67. Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G., Arnold S.T., Sarkas H.W., Bowen K.H., Ludewigt C., Haberland H., Worsnop D.R. Photoelectron-Spectroscopy of Hydrated Electron Cluster Anions,  $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-69}$  // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 92. – N. 6. – P. 3980–3982.

68. Hammer N.I., Shin J.W., Headrick J.M., Diken E. G., Roscioli J.R., Weddle G.H., Johnson M.A. How do small water clusters bind an excess electron? // *Science.* – 2004. – V. 306. – N. 5696. – P. 675–679.

69. Verlet J.R.R., Bragg A.E., Kammrath A., Cheshnovsky O., Neumark D.M. Observation of large water-cluster anions with surface-bound excess electrons // *Science.* – 2005. – V. 307. – N. 5706. – P. 93–96.

70. Ma L., Majer K., Chirof F., von Issendorff B. Low temperature photoelectron spectra of water cluster anions // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. – N. 14. – P. 144303(1-6).

71. Sommerfeld T., Jordan K.D. Electron binding motifs of  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 17. – P. 5828–5833.

72. Siefertmann K.R., Liu Y.X., Lugovoy E., Link O., Faubel M., Buck U., Winter B., Abel B. // Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water // *Nat. Chem.* – 2010. – V. 2. – N. 4. – P. 274–279.

73. Shreve A.T., Yen T.A., Neumark D.M. Photoelectron spectroscopy of hydrated electrons // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – V. 493. – N. 4-6. – P. 216–219.

74. Tang Y., Shen H., Sekiguchi K., Kurahashi N., Mizuno T., Suzuki Y.I., Suzuki T. Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – N. 15. – P. 3653–3655.

75. Sagar D.M., Bain C.D., Verlet J.R.R. Hydrated electrons at the water/air interface // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 20. – P. 6917–6919.

76. Marsalek O., Uhlig F., Frigato T., Schmidt B., Jungwirth P. Dynamics of electron localization in warm versus cold water clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – N. 4. – P. 043002(1-4).

77. Marsalek O., Uhlig F., Jungwirth P. Electrons in cold water clusters: an ab initio molecular dynamics study of localization and metastable states // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. V. 114. – N. 48. – P. 20489–20495.

78. Sauer M.C., Arai S., Dorfman L.M. Pulse radiolysis studies. VII. The absorption spectra and radiation chemical yields of the solvated electron in the aliphatic alcohols // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42. – N. 2. – P. 708-712.

79. Hentz R.R., Kenney-Wallace G. Optical-absorption of solvated electrons in alcohols and their mixtures with alkanes // *J. Phys. Chem.* – 1972. – V. 76. – N. 20. – P. 2931-2133.

80. Hentz R. R., Kenney-Wallace G. Influence of molecular-structure on optical-absorption spectra of solvated electrons in alcohols // *J. Phys. Chem.* – 1974. – V. 78. – N. 5. – P. 514-519.

81. Arai S., Sauer M.C. Absorption spectra of solvated electron in polar liquids - dependence on temperature and composition of mixtures // *J. Chem. Phys.* – 1966. – V. 44. – N. 6. – P. 2297-2305.

82. Dorfman L.M., DeBacker M.G., Dye J.L. Pulse radiolysis studies. XVIII. Spectrum of the solvated electron in the systems ethylenediamine–water and ammonia–water // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 52. – N. 12. – P. 6251-6258.

83. Ottolenghi M., Bar -Eli K., Linschitz H., Tuttle T.R. Species present in alkali-metal amine solutions // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40. – N. 12. – P. 3729-3730.

84. Jha K.N., Bolton G.L., Freeman G.R. Temperature shifts in the optical spectra of solvated electrons in methanol and ethanol // *J. Phys. Chem.* – 1972. – V. 76. – N. 25. – P. 3876-3883.

85. Freeman G.R. Solvent structure dependence of the optical excitation energy of solvated electrons // *J. Phys. Chem.* – 1973. – V. 77. – N. 1. – P. 7-9.

86. Gavlas J.F., Jou F.Y., Dorfman L.M. Optical absorption spectrum of the solvated electron in some liquid amides and amines // *J. Phys. Chem.* – 1974. – V. 78. – N. 25. – P. 2631-2635.

87. Jacobson L.D., Williams C.F., Herbert J.M. The static-exchange electron-water pseudopotential, inconjunction with a polarizable water model: A new Hamiltonian for hydrated-electron simulations // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – N. 12 – P. 124115(1-18).

88. Jacobson L.D., Herbert J.M. A one-electron model for the aqueous electron that includes many-body electron-water polarization: Bulk equilibrium structure, vertical electron binding energy, and optical absorption spectrum // *Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – N. 15. –P. 154506(1-19).

89. Schnitker J., Rossky P.J. Quantum simulation study of the hydrated electron // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86. – N. 6. – P. 3471-3485.

90. Wallqvist A., Thirumalai D., Berne B.J. Path integral Monte Carlo study of the hydrated electron // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86. – N. 11. – P. 6404-6418.

91. Romero C., Jonah C.D. Molecular dynamics simulation of the optical absorption spectrum of the hydrated electron // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – N. 3. – P. 1877-1887.

92. Miura S., Hirata F. Temperature dependence of the stability of a hydrated electron: an integral equation study // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – N. 38. – P. 9649-9656.

93. Schnitker J., Rossky P.J., Kenney-Wallace G.A. Electron localization in liquid water: A computer simulation study of microscopic trapping sites // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 85. – N. 5. – P. 2986-2998.

94. Nicolas C., Boutin A., Levy B., Borgis D. Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – N. 21. – P. 9689-9696.

95. Borgis D., Staib A. Ultrafast spectroscopy of the aqueous chloride ion: A quantum molecular dynamics study // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 93. – N. 10. – P. 1628-1651.

96. Schnitker J., Motakabbir K., Rossky P.J., Friesner R.A. *A priori* calculation of the optical absorption spectrum of the hydrated electron // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 60. – N. 5. – P. 456-459.

97. Murphrey T.H., Rossky P.J. The role of solvent intramolecular modes in excess electron solvation dynamics // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 99. – N. 1. – P. 515-522.

98. Rosenthal S.J., Schwartz B.J., Rossky P. J. Calculated photon echo signals for the aqueous solvated electron: The origin of ultrafast electronic dephasing // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 229. – N. 4-5. – P. 443-448.

99. Herbert J.M., Jacobson L.D. Nature's most squishy ion: The important role of solvent polarization in the description of the hydrated electron // Int. Rev. Phys. Chem. – 2011. – V. 30. – N. 1. – P. 1-48.

100. Larsen R.E., Glover W.J., Schwartz B.J. Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity? // Science. – 2010. – V. 329. – N. 5987. – P. 65-69.

101. Turi L., Madarasz A. Comment on “Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity? // Science. – 2011. – V. 331. – N. 6023 – P. 1387.

102. Jacobson L.D., Herbert J.M. Comment on “Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity? // Science. – 2011. – V. 331. – N. 6023. – P. 1387.

103. Marchi M., Sprik M., Klein M L. Calculation of the molar volume of electron solvation in liquid ammonia // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – N.1. – P. 431-434.

104. Rodriguez J., Skaf M.S., Laria D. Solvation of excess electrons in supercritical ammonia // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – N. 12. – P. 6044-6052.
105. Shkrob I.A. Ammoniated electron as a solvent stabilized multimer radical anion // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N. 11. – P. 3967-3976.
106. Symons M. C. R. Solutions of metals: solvated electrons // *Chem. Soc. Rev.* – 1976. – V. 5. – N. 4. – P. 337-358.
107. Newton M.D. The role of ab initio calculations in elucidating properties of hydrated and ammoniated electrons // *J. Phys. Chem.* – 1975. – V. 79. – N. 26. – P. 2795-2808.
108. Shkrob I.A., Sauer M.C. Toward electron encapsulation: Polynitrile approach // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N. 26. – P. 8126-8136.
109. Shkrob I.A., Sauer M.C. Electron trapping by polar molecules in alkane liquids: Cluster chemistry in dilute solution // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – N. 25. – P. 5754-5769.
110. Xia C.G., Peon J., Kohler B. Femtosecond electron ejection in liquid acetonitrile: Evidence for cavity electrons and solvent anions // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – N. 19. – P. 8855-8866.
111. Tauber M.J., Mathies R.A. Resonance Raman spectra and vibronic analysis of the aqueous solvated electron // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 354. – N. 5-6. – P. 518-526.
112. Tauber M.J., Mathies R.A. Fluorescence and resonance Raman spectra of the aqueous solvated electron // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – N. 49. – P. 10952-10960.
113. Tauber M.J., Mathies R.A. Structure of the aqueous solvated electron from resonance Raman spectroscopy: Lessons from isotopic mixtures // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – N. 5. – P. 1394-1402.

114. Xu J., Jordan K.D. Application of the diffusion Monte Carlo Method to the binding of excess electrons to water clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – N. 3. – P. 1364–1366.

115. Boero M. Excess electron in water at different thermodynamic conditions // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – N. 49. – P. 12248–12256.

116. Renault J.P., Vuilleumier R., Pommeret S. Hydrated electron production by reaction of hydrogen atoms with hydroxide ions: A first-principles molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. V. 112. – N. 30. – P. 7027-7034.

117. Frigato T., VandeVondele J., Schmidt B., Schutte C., Jungwirth, P. Ab initio molecular dynamics simulation of a medium-sized water cluster anion: From an interior to a surface-located excess electron via a delocalized state // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – N. 27. – P. 6125-6133.

118. Boero M., Parrinello M., Terakura K., Ikeshoji T., Liew C.C. First-principles molecular dynamics simulations of a hydrated electron in normal and supercritical water // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – N. 22. – P. 226403(1-4).

119. Khan A. Solvated electron in  $(\text{H}_2\text{O})_{20}^-$  dodecahedral cavity: calculated stretch frequencies and vertical dissociation energy // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 401. – N. 1-3. – P. 85-88.

120. Herbert J.M., Head-Gordon M. Calculation of electron detachment energies for water cluster anions: An appraisal of electronic structure methods, with application to  $(\text{H}_2\text{O})_{20}^-$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{24}^-$  // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – N. 23. – P. 5217-5229.

121. Kim K. S., Park I., Lee K., Cho K., Lee J.Y., Kim J., Joannopoulos J.D. The nature of a wet electron // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – N. 6. – P. 956-959.

122. Kim K.S., Lee S., Kim J., Lee J.Y. Molecular cluster bowl to enclose a single electron // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – N. 39. – P. 9329-9330.

123. Marsalek O., Uhlig F., Vandevondele J., Jungwirth P. Structure, dynamics, and reactivity of hydrated electrons by ab initio molecular dynamics // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 45. – N. 1. – P. 23–32.

124. Tsuneda T., Suzumura T., Hirao K. A new one-parameter progressive Colle-Salvetti-type correlation functional // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – N. 22. – P. 10664-10678.
125. Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – N. 8. – P. 3540-3544.
126. Yagi K., Okano Y., Sato T., Kawashima Y., Tsuneda T., Hirao K. Water cluster anions studied by the long-range corrected density functional theory // *J. Phys. Chem. A.* – 1008. – V. 112. – N. 40. – P. 9845-9853.
127. Park I., Cho K., Lee S., Kim K.S., Joannopoulos J.D. Ab initio atomistic dynamical study of an excess electron in water // *Comp. Mater. Sci.* – 2001. – V. 21. – N. 3. – P. 291-300.
128. Turi L., Rossky P.J. Theoretical studies of spectroscopy and dynamics of hydrated electrons // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 11. – P. 5641–5674.
129. Ichino T., Fessenden R.W. Reactions of hydrated electron with various radicals: Spin factor in diffusion-controlled reactions // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – N. 13. – P. 2527-2541.
130. Young R.M., Neumark D.M. Dynamics of solvated electrons in clusters // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 11. – P. 5553–5577.
131. Shkrob I.A., Marin T.W. Electron localization and radiation chemistry of amides // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 116. – N. 7. – P. 1746–1757.
132. Balakin A.A., Boriev I.A., Frankevich E.L., Lukin L.V., Yakovlev B.S. Scavenging of localized and quasifree electrons in liquid hydrocarbons (Extended Abstract) // *Can. J. Chem.* – 1977. – V. 55. – N. 11. – P. 2156-2158.
133. Balakin A.A., Lukin L.V., Yakovlev B.S. Capture of excess electrons by triplet-state anthracene molecules in liquid isooctane // *Bull. Acad. Sci. USSR.* – 1979. – V. 28. – N. 5. – P. 925-928.

134. Lukin L.V., Tolmachev A.V., Yakovlev B.S. The photoexcitation of trapped electrons produced in the photoionization of anthracene in liquid n-hexane // 1981. – Chem. Phys. Lett. – V. 81. – N. 3. – P. 595-598.

135. Lukin L.V., Tolmachev A.V., Yakovlev B.S. Nanosecond kinetics of the photoconductivity of liquid TMPD solutions in methylcyclohexane // Chem. Phys. Lett. – 1983. – V. 99. – N. 99. – P. 16-20.

136. Lukin L.V., Tolmachev A.V., Yakovlev B.S. Path of "dry" electrons before localization in liquid hydrocarbons // Bull. Acad. Sci. USSR. – 1985. – V. 34. – N. 10. – P. 2031-2037.

137. Боровков, В.И. Развитие метода кинетической радиофлуорометрии для исследований ион-радикалов и их реакций в облученных неполярных растворах : дис. ... д-ра. физ.-мат. наук : 01.04.17 / Боровков Всеволод Игоревич. – Новосибирск, 2007. – 339 с.

138. Mozumder A. Thermodynamics of electron trapping and of some reversible attachment-detachment reactions in liquid hydrocarbons // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – N. 14. – P. 5964-5969.

139. Chen P.Y., Holroyd R.A. Effect of pressure on the  $e^- + \text{Pyrimidine} \leftrightarrow \text{Pyrimidine}^-$  equilibrium in nonpolar solvents // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – N. 11. – P. 4491-4495.

140. Borovkov V.I. Excess electrons scavenging in n-dodecane solution: The role of tunneling of electron from its localized state to acceptor // Rad. Phys. Chem. – 2008. – V. 77. – N. 10-12. – P. 1190– 1197.

141. Borovkov V.I., Ivanishko I.S., Beregovaya I.V., Reznikov V.A. Turning on the triplet state channel in the excess electron scavenging by nitroxyl radicals in liquid alkanes // Chem. Phys. Lett. – 2012. – V. 531. – P. 86–89.

142. Ivanishko I.S., Beregovaya I.V., Hartmann S., Kohler W., Borovkov V.I. Intrinsic reaction parameters for electron transfer from aromatic radical anions to vicinal



dibromoalkanes in alkane solutions // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – N. 35. – P. 9861–9875.

143. NIST Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database № 69 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

144. Nakanishi R., Muraoka A., Nagata T. Photoelectron Spectroscopy of Acetone Cluster Anions,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_n^-$  ( $n = 2, 5-15$ ) // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V.427. – N. 1-3. – P. 56-61.

145. Davies A.G., Neville A.G. Electron paramagnetic resonance spectra of aliphatic ketyl radical anions in fluid solutions // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – 1992. – N. 2. – P. 163-169.

146. Bennett J.E., Mile B., Thomas A. Electron spin resonance spectra and reactivity of aliphatic ketyl radical-anions at 77°K // J. Chem. Soc. A. – 1968. – P. 298-304.

147. Köppe R., Kasai P.H. Aliphatic ketone anion radicals: A matrix isolation ESR study // J. Phys. Chem. – 1994. – V.98. – N. 49. – P. 12904-12910.

148. Kasai P.H. Generation and electron spin resonance study of charged species in rare-gas matrices // Acc. Chem. Res. – 1971. – V.4. – N. 10. – P. 329-336.

149. Shida T., Hamill W.H. Molecular ions in radiation chemistry. IV. Optical and electron paramagnetic resonance studies of ions of aliphatic and aromatic ketones // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – V. 88. – N.16. – P. 3683-3689.

150. Arai S., Hoshino M., Imamura M. Low-temperature pulse radiolysis. III. Ionic species produced from aliphatic ketones // J. Phys. Chem. – 1975. – V. 79. – N. 7. – P. 702-707.

151. Fourre I., Silvi B., Chaquin P., Sevin A. Electron localization function comparative study of ground state, triplet state, radical anion, and cation in model carbonyl and imine compounds // J. Comput. Chem. – 1999. – V.20. – N.9. – P. 897-910.

152. Ayscough P.B., Thompson C. Electron spin resonance spectra of alkyl radicals in  $\gamma$ -irradiated alkyl halides // Trans. Faraday. Soc. – 1962. – V.58. – P. 1477-1494.

153. Wang P., Komaguchi K., Shiotani M. An ESR and ab-initio MO study of  $\pi_{\text{CH}_2-\text{n}_0}$  orbital crossover in cycloalkylketone radical cations // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 320. – N. 5-6. – P. 623-630.
154. Borghi R., Lunazzi L., Placucci G. Barriers to ring reversal of 5- and 6-membered cyclic ketyl and thioketyl radical anions // *J. Org. Chem.* – 1995. – V. 60. – N. 9. – P. 2745-2747.
155. Kebarle P., Chowdhury S. Electron affinities and electron-transfer reactions // *Chem. Rev.* – 1987. – V. 87. – N. 3. – P. 513-534.
156. Strom E.T., Russell G.A., Stephens R.D. Electron spin resonance of aliphatic semiquinones // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V.69. – N. 6. – P. 2131-2132.
157. Russell G.A., Stephens R.D. Cis-trans isomers of acyclic semidiones // *J. Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – N. 4. – P. 1320-1321.
158. Symons M.C.R. Unstable intermediates. Part III. Proton interaction in aliphatic free radicals // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 277-287.
159. Russell G.A., Lawson D.F., Malkus H.L., Whittle P.R.  $^{13}\text{C}$ -Hyperfine splitting in semidiones // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 54. – N. 5. – P. 2164-2171.
160. Russell G.A., Osuch C.E. Ion-pair equilibriums in cyclic 1,2-semidiones // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – N. 18. – P. 5979–5981.
161. Bennett J.E., Gale L.H. Electron spin resonance spectra of carboxylic acid radical anions at 77 K // *Trans. Faraday Soc.* – 1968. – V.64. – P. 1174-1187.
162. Sevilla M.D., Morehouse K.M., Swarts S. An ESR study of electron reactions with esters and triglycerides // 1981. – V.85. – N. 7. – P. 923-927.
163. Ayscough P.B., Mach K., Oversby J.P., Roy A.K. Electron spin resonance of fundamental processes in radiation- and photo-chemistry. Part 6. – The radiolysis of acetic acid // *Trans. Faraday Soc.* – 1971. – V.67. – P. 360-374.
164. Suryanarayana D., Sevilla M.D. INDO study of the anion radicals of acetic acid and acetamid. nonplanarity barriers to methyl group rotation // *J. Phys. Chem.* – 1980. – V.84. – N. 23. – P. 3045-3049.

165. Sevilla M.D. An electron spin resonance study of acetate dianion and acetamide anion // *J. Phys. Chem.* – 1970. – V.74. – N. 3. – P. 669-672.

166. Ayscough P.B., Oversby J.P. Electron spin resonance studies of elementary processes in radiation- and photo- chemistry. Part 9. – Carboxylic esters at cryogenic temperatures // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1972. – V.68. – P. 1153-1163.

167. Hudson R.L., Williams F. An electron spin resonance study of the photolysis of trapped radicals in  $\gamma$ -irradiated carboxylic esters at 77-87 K // *J. Phys. Chem.* – 1978. – V.82. – N. 8. – P. 967-969.

168. Suryanarayana D., Sevilla M.D. Electron spin resonance studies of barriers to hindered rotation in acetic acid, acetamide, and peptide radicals // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V.83. – N. 10. – P. 1323-1327.

169. Ayscough P.B., Oversby J.P. Electron spin resonance of fundamental processes in radiation- and photo-chemistry. Part 7. – The  $\gamma$ -radiolysis of carboxylic acids at cryogenic temperatures // *Trans. Faraday Soc.* – 1971. – V.67. – P. 1365-1375.

170. Фуки В.К., Глазман Е.Б., Мельников М.Я., Фок Н.В. Фотохимические превращения радикалов в 2,4-пентадиолдиацетате и 1,2-пропандиолдиацетате // *Вестн. Моск. Ун-та.* – 1976. – №1. – С. 77-81.

171. Egan W., Gunnarsson G., Bull T.E., Forsen S. A nuclear magnetic resonance study of the intramolecular hydrogen bond in acetylacetone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – N. 14. – P. 4568-4572.

172. Нуждин, К.Б. Структура и реакции катион-радикалов алифатических бифункциональных соединений : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.09 / Нуждин Кирилл Борисович. – М., 2008. – 193 с.

173. D'Alelio G.F., Reid E.E. A series of N-methyl amides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – V. 59. – N. 1. – P. 109-111.

174. Дозиметрия в радиационной химии / Пикаев А.К. М.: Наука, 1975. – 312 с.

175. X-Ray Mass Attenuation Coefficients [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

176. Kobzarenko A.V., Sukhov F.F., Orlov A.Yu., Kovalev G.V., Baranova I.A., Feldman V.I. Effect of molecular structure on fragmentation of isolated organic molecules in solid rare gas matrices // *Radiat. Phys. Chem.* – 2012. – V. 81. – N. 9. – P. 1434 – 1439.

177. Кобзаренко, А.В. Механизм радиационно-химического синтеза и свойства некоторых гидридов ксенона и криптона : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.09 / Кобзаренко Алексей Викторович. – М., 2013. – 132 с.

178. Feldman V.I. EPR and IR spectroscopy of free radicals and radical ions produced by radiation in solid systems. -P. 151-188 / In: *Applications of EPR in radiation research* / edited by Lund A., Shiotani M. Springer, 2014. – 773 p.

179. Laikov D.N., Ustinjuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54. – N. 3. – P. 820-826.

180. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ "ПРИРОДА-04". Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Изв. АН, сер. хим.* – 2005. – Т. 54. – С. 804-810.

181. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 416. – N. 1-3. – P. 116-120.

182. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – N. 18. – P. 3865-3868.

183. Schaftenaar G., Noordik J.H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures // *J. Comput.- Aided Mol. Design.* – 2000. – V. 14. – P. 123-134.

184. 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 28th Miller Conference in Radiation Chemistry (Dead Sea, Israel).* – 2013. –Book of abstracts. – P. 84.

185. 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.

186. Smith P., Pearson J.T., Wood P.B., Smith T.C. EPR spectroscopic study of radicals formed from aliphatic carboxylic esters and related compounds // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 43. – N. 5. – P. 1535-1544.

187. Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Tyulpina I. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V. 5. – N. 9. – P. 1769–1774.

188. Feldman V.I. Organic radical cations and neutral radicals produced by radiation in low-temperature matrices. – P. 25—70 / In: EPR of free radicals in solids II. Trends in applications and methods / edited by Lund A., Shiotani M. Springer, 2013.

189. Alger R.S., Anderson T.H., Webb L.A. Irradiation effects in simple organic solids // J. Chem. Phys. – 1959. – V. 30. – N. 3. – P. 695-706.

190. Dixon W.T., Norman R.O.C. 572. Electron spin resonance studies of oxidation. Part I. Alcohols // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 3119-3124.

191. 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).

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

193. 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 // 27<sup>th</sup> Miller Conference on Radiation Chemistry (Tallberg, Sweden). – 2011. Book of abstracts.– P. 52.

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

195. Symons M.C.R. Radical cations in condensed phases // Chem. Soc. Rev. – 1984. – V. 13. – P. 393-439.

196. Gomez-Zavaglia A., Fausto R. Matrix-isolation and solid state low temperature FT-IR study of 2,3-butanedione (diacetyl) // J. Mol. Struct. – 2003. – V. 661-662. – P. 195–208.

197. Profeta L.T.M., Sams R.L., Johnson T.J. Quantitative infrared intensity studies of vapor-phase glyoxal, methylglyoxal, and 2,3-butanedione (diacetyl) with vibrational assignments // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – N. 35. – P. 9886–9900.

198. 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).

199. Heller C., McConnell H.M. Radiation damage in organic crystals .2. Electron spin resonance of  $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$  in  $\beta$ -succinic acid // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 32. – P. 1535-1539.

200. Туннельные явления в химической физике / Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. М.: Наука. – 1986. – 135 с.

201. Мельников М.Я., Фок Н.В. Фотохимические превращения радикалов при низких температурах. Фотолиз анион-радикала *n*-пропилацетата при 77 К // Вестн. Моск. Ун-та. (Сер. Хим.). – 1975. – N. 4. – С. 494-495.

202. Allen G., Dwek R.A. An N.m.r. study of keto-enol tautomerism in  $\beta$ -diketones // J. Chem. Soc. B. – 1966. – P. 161-163.

203. Blokzijl W., Engberts J.B.F.N., Blandamer M.J. Quantitative analysis of solvent effects on the keto-enol equilibrium of pentane-2,4-dione in aqueous solutions // *J. Chem. Soc. PerkinTrans. 2.* – N. 3. – 1994. – P. 455-458.

204. 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.

205. Nuzhdin K.B., Feldman V.I. Structure and photochemistry of “bridged” bifunctional radical cations: Amidoesters vs. amides // *Rad. Phys. Chem.* – 2008. – V. 77. – N. 4. – P. 416-427.

### Приложение А – ЯМР спектр ацетилацетона-d<sub>2</sub>.

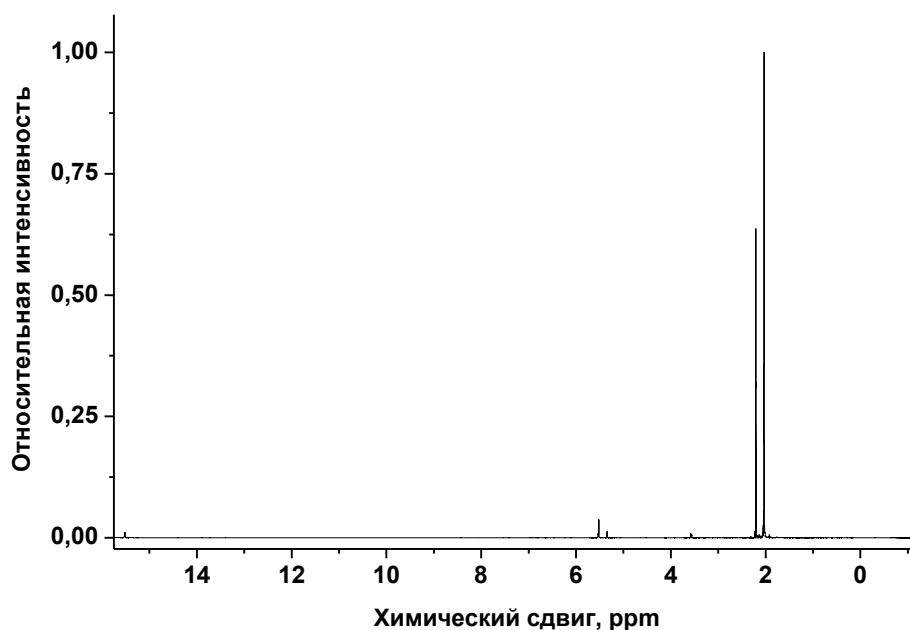


Рисунок 1 – ЯМР спектр ацетилацетона-d<sub>2</sub>.

Таблица 1 – Положение и интенсивность наблюдаемых сигналов.

№	(ppm)	(Гц)	Высота
1	2,01	1208,4	0,0109
2	2,03	1219,5	1
3	2,05	1231,6	0,0263
4	2,2	1319,7	0,0127
5	2,2	1320	0,0129
6	2,2	1320,3	0,0139
7	2,2	1323	0,6365
8	2,21	1323,5	0,3193
9	2,21	1325,2	0,0232
10	2,21	1325,5	0,0244
11	2,21	1327,5	0,0121
12	2,21	1328	0,0108
13	2,22	1335,1	0,0133
14	5,34	3204,6	0,0114
15	5,34	3205,7	0,0125
16	5,34	3206,8	0,0116
17	5,52	3312,1	0,037
18	15,52	9312,5	0,0108



**Приложение Б – Квантово-химические расчеты для нейтральной молекулы и AP ацетона (MP2/L2+1(O)/L2)**

Таблица 2 – Полная энергия нейтрального и заряженного мономера и димера ацетона (a.e.).

	Мономер	Димер
Нейтральный	-192,7959458	-385,60254374
Нейтральный (на геометрии AP)	-192,7693643	-385,56456894
Анион-радикал	-192,7439578	-385,58051069

Таблица 3 - Равновесная геометрия мономерного AP ацетона (Å, °).

6						
8	1	1,221				
6	1	1,497	2	122,891		
6	1	1,501	2	122,574	3	-179,980
1	3	1,089	1	111,186	2	7,345
1	3	1,091	1	109,731	5	-121,391
1	3	1,090	1	110,947	5	123,307
1	4	1,088	1	110,684	2	7,922
1	4	1,089	1	109,412	8	-121,223
1	4	1,089	1	110,507	8	123,228

Таблица 4 - Равновесная геометрия димерного AP ацетона (Å).

6	1,302045	0,758652	0,106124
8	0,846085	1,907260	0,353701
6	1,730956	0,393707	-1,298831
6	2,044864	-0,014770	1,174339
1	1,134712	0,945137	-2,023137
1	2,781641	0,683707	-1,438751
1	1,637587	-0,679357	-1,474651
1	1,665423	0,254566	2,158049
1	1,954030	-1,091137	1,018525
1	3,108800	0,257984	1,138794
6	-0,542460	-0,740387	0,092657
8	-0,086530	-1,889005	-0,154928
6	-1,285274	0,033049	-0,975547
6	-0,971354	-0,375436	1,497612
1	-0,905828	-0,236252	-1,959264
1	-2,349210	-0,239709	-0,940021
1	-1,194450	1,109414	-0,819711
1	-0,375118	-0,926855	2,221933
1	-0,877997	0,697632	1,673415
1	-2,022043	-0,665428	1,637534

**Приложение В - Квантово-химические расчеты для нейтральной молекулы и AP диацетила.**

Таблица 5 - Полная энергия для нейтрального и заряженного диацетила (а.е.).

	Нейтральный	Нейтральный	Анион-радикал	detached	Анион-радикал	Анион-радикал
	транс	цис	транс	транс	цис	перех. сост.
MP2/L1	-305,709027		-305,699816	-305,692214		
MP2/L1a,L1	-305,799162	-305,789067	-305,815857	-305,782558	-305,802686	-305,764131
CCSD/L1a,L1	-305,831241		-305,848539	-305,810223		
MP2/L2a,L2	-305,975966	-305,965953	-305,996351	-305,959562	-305,983386	-305,944332
MP2/L3a,L3	-306,034618	-306,024580	-306,056539	-306,018400	-306,043703	-306,004696

Таблица 6 – Разность энергий для различных конформеров молекулы и AP диацетила (ккал/моль).

	Нейтральный	Анион-радикал	Анион-радикал
	цис - транс	цис - транс	перех. сост - транс
MP2/L1a,L1	6,33	8,26	32,46
MP2/L2a,L2	6,28	8,14	32,64
MP2/L3a,L3	6,3	8,05	32,53

Таблица 7 - Энергия ионизации *транс*-изомера AP диацетила.

	Адиабатическая		Вертикальная	
	а.е.	ккал/моль	а.е.	ккал/моль
MP2/L1	-0,009211	-5,78	0,007602	4,77
MP2/L1a,L1	0,016695	10,48	0,033299	20,90
CCSD/L1a,L1	0,017298	10,85	0,038316	24,04
MP2/L2a,L2	0,020385	12,79	0,036789	23,09
MP2/L3a,L3	0,021921	13,76	0,038139	23,93

Таблица 8 - Частоты колебаний *транс*-конформера молекулы диацетила (MP2).

Mode	L1			L1a,L1			L2a,L2		
	Freq,	Mass,	IR Int,	Freq,	Mass,	IR Int,	Freq,	Mass,	IR Int,
1	56,57	3,36	8,547	51,22	4,03	10,867	53,98	4	11,012
2	124,77	1,06	0	130,19	1,04	0,013	127,95	1,05	0,013
3	128,57	1,09	0,045	130,69	1,06	0,001	128,99	1,06	0
4	240,72	3,63	15,005	240,93	3,64	15,69	239,29	3,62	15,824
5	356,67	3,52	4,614	344,36	3,49	5,847	343,5	3,45	6,047
6	366,82	3,37	0	365,42	3,37	0	363,72	3,33	0
7	531,88	5,97	0	523,64	6,33	0	526,49	6,37	0
8	541,59	3,18	36,967	542,16	3,34	38,062	540,79	3,29	39,153
9	630,95	2,1	0	615,84	2,18	0	616,44	2,13	0
10	690,39	3,51	0	697,49	3,59	0	703,53	3,53	0
11	912,32	2,35	25,006	920,83	2,3	22,087	925,23	2,23	20,053
12	967,6	1,44	5,879	970,04	1,43	3,52	965,12	1,44	3,94
13	1014,85	1,77	0	1017,79	1,73	0	1016,97	1,73	0
14	1076,66	2,13	0	1072,14	2,05	0	1070,41	2,09	0
15	1139,73	2,28	84,86	1143,34	2,25	67,374	1146,27	2,28	67,504
16	1295,96	3,17	0	1302,69	3,16	0	1308,47	2,73	0
17	1386,44	1,29	64,235	1399,09	1,29	50,923	1393,34	1,31	55,805
18	1394,24	1,5	0	1407,64	1,49	0	1405,6	1,63	0
19	1470,65	1,05	25,239	1476,89	1,07	0,013	1469,29	1,07	0,066
20	1471,13	1,06	0,001	1477,76	1,05	31,419	1469,55	1,05	30,543
21	1478,08	1,05	18,824	1482,81	1,05	18,166	1475,01	1,05	18,336
22	1483,04	1,05	0	1487,08	1,05	0,001	1479,73	1,05	0,001
23	1769,72	11,73	107,586	1712,75	9,35	0	1735,96	9,86	0,001
24	1775,71	10,45	0	1714,84	11,06	157,799	1738,07	11,4	168,413
25	3082,91	1,04	0,035	3064,74	1,04	0,783	3080,01	1,04	0,002
26	3082,98	1,04	1,051	3064,78	1,04	0,031	3080,2	1,04	0,544
27	3168,6	1,1	3,899	3147,28	1,1	0,047	3162,4	1,1	2,145
28	3168,74	1,1	0,001	3147,33	1,1	4,503	3162,51	1,1	0,002
29	3206,95	1,11	0,001	3189,23	1,1	0	3208,05	1,11	0,006
30	3207,37	1,1	9,325	3189,85	1,1	10,44	3208,58	1,11	7,838

Таблица 9 - Частоты колебаний *транс*-конформера AP диацетила (MP2).

Mode	L1			L1a,L1			L2a,L2		
	Freq,	Mass,	IR Int,	Freq,	Mass,	IR Int,	Freq,	Mass,	IR Int,
1	117,6	1,01	0,011	75,12	1,08	1,12	75,75	1,08	0,931
2	128,24	1,06	0	96,66	1,06	0	99,26	1,06	0
3	136,56	3,52	8,663	127,43	3	11,061	127,57	3,05	10,932
4	277,13	3,28	20,183	270,75	3,45	19,255	268,5	3,45	19,093
5	375,59	3,15	0	370,75	4,43	2,908	370,54	4,4	3,084
6	393,51	4,46	3,957	374,27	3,27	0	371,64	3,27	0,009
7	496,46	3,52	12,542	499,14	3,51	19,239	498,13	3,48	19,399
8	579,25	5,51	0	561,77	5,98	0	563,53	6,01	0
9	602,01	2,8	0	583,7	2,96	0	587	2,86	0
10	709,91	3,79	0	711,52	3,67	0	716,13	3,59	0
11	909,02	2,47	6,083	925,67	2,28	6,178	932,67	2,21	5,096
12	992,94	1,68	0	995,74	1,63	0	997,81	1,64	0
13	1017,46	1,43	2,382	1019,71	1,4	0,236	1010,68	1,41	0,027
14	1025,51	1,69	0	1030,95	1,64	0	1025,62	1,67	0
15	1104,24	2,26	76,048	1111,12	2,34	60,775	1113,21	2,35	56,248
16	1308,99	1,62	0	1325,91	1,8	0,001	1322,24	1,54	0
17	1317,44	1,37	69,855	1343,05	1,43	90,685	1337,78	1,37	62,393
18	1365,5	2,84	0	1378,41	2,5	0	1381,65	3,09	0
19	1465,18	1,65	203,079	1417,84	4,36	418,798	1438,32	3,34	421,804
20	1492,14	1,11	0	1487,83	1,17	0,002	1481,19	1,16	0,005
21	1505,65	1,05	2,397	1497,26	1,12	22,193	1492,38	1,28	82,353
22	1506,02	1,05	0,001	1505,29	1,05	7,57	1496,21	1,05	7,388
23	1523,04	2,02	264,802	1505,48	1,05	0,046	1496,56	1,05	0,016
24	1667,78	8,78	0	1584,26	5,83	0	1603,89	7,13	0
25	3026,89	1,04	174,893	3020,28	1,04	137,122	3035,14	1,03	150,764
26	3030,72	1,04	0	3022,9	1,04	0	3037,96	1,04	0,001
27	3095,07	1,1	0	3089,95	1,1	0	3105,96	1,1	0,011
28	3095,24	1,1	119,836	3091,06	1,1	76,882	3106,8	1,1	76,002
29	3173,96	1,1	0,005	3149,65	1,1	0,001	3166,58	1,1	0,003
30	3174,13	1,1	42,527	3150,03	1,1	42,415	3166,97	1,1	39,962

Таблица 10 - Частоты колебаний цис-конформера AP диацетила (MP2).

Mode	L1a,L1			L2a,L2		
	Freq,	Mass,	IR Int,	Freq,	Mass,	IR Int,
1	86,78	1,66	0,128	81,67	1,49	0,085
2	90,76	1,05	0,665	87,37	1,04	0,788
3	138,6	1,85	0,003	134,49	2,14	0,011
4	295,27	3,44	1,475	293,37	3,45	1,556
5	351,2	3,79	1,993	347,93	3,73	2,109
6	415,41	4,16	2,668	413,57	4,13	2,917
7	452,86	2,93	0,13	451,82	2,91	0,121
8	580,59	4,67	3,71	583,14	4,67	4,507
9	596,68	3,35	0,002	601,75	3,21	0,002
10	707,45	4,01	0,732	713,69	3,93	0,89
11	959,79	1,45	11,291	961,63	1,46	9,49
12	970,78	1,89	15,756	968,65	1,44	1,563
13	977,03	1,49	30,051	975,92	1,91	44,366
14	1009,49	1,6	0,281	1006,93	1,63	0,242
15	1086,26	3,21	11,405	1093,82	3,32	12,464
16	1269,4	5,73	145,255	1279,7	5,13	128,32
17	1353,83	1,26	1,518	1345,18	1,27	0,467
18	1366,24	1,26	22,043	1357,67	1,3	30,655
19	1456,98	2,62	351,617	1462,53	1,43	181,62
20	1489,79	1,09	27,4	1480,15	1,08	23,461
21	1496,48	1,23	70,62	1493,99	1,16	58,595
22	1505,83	1,05	0,886	1497,79	1,05	0,44
23	1513,73	1,23	58,135	1516,88	2,24	245,248
24	1625,65	7,68	324,994	1645,07	8,62	357,853
25	3007,13	1,04	32,501	3021,25	1,04	37,334
26	3008,66	1,04	56,42	3022,51	1,04	63,714
27	3082,23	1,1	70,688	3095,58	1,1	71,066
28	3087,77	1,09	5,65	3102,89	1,09	5,72
29	3130,89	1,1	62,354	3149,65	1,1	58,784
30	3133,8	1,1	13,404	3152,07	1,1	13,511

Таблица 11 – Равновесная геометрия *транс*-конформера молекулы диацетила (Å):

MP2/L1:			
6	-0,56579	0,52437	0,00000
6	0,56579	-0,52437	0,00000
8	-0,29798	1,70711	0,00000
8	0,29798	-1,70711	0,00000
6	-1,96295	-0,03475	0,00000
6	1,96295	0,03475	0,00000
1	-2,6853	0,78101	0,00000
1	-2,10891	-0,672	-0,87599
1	-2,10891	-0,672	0,87599
1	2,6853	-0,78101	0,00000
1	2,10891	0,672	-0,87599
1	2,10891	0,672	0,87599
MP2/L1a,L1:			
6	-0,57328	0,51493	0,00000
6	0,57328	-0,51493	0,00000
8	-0,3044	1,7063	0,00000
8	0,3044	-1,7063	0,00000
6	-1,96954	-0,03635	0,00000
6	1,96954	0,03635	0,00000
1	-2,68579	0,78508	0,00000
1	-2,1153	-0,67403	-0,87716
1	-2,1153	-0,67403	0,87716
1	2,68579	-0,78508	0,00000
1	2,1153	0,67403	-0,87716
1	2,1153	0,67403	0,87716
CCSD/L1a,L1:			
6	-0,5755	0,51567	0,00000
6	0,5755	-0,51567	0,00000
8	-0,30968	1,69698	0,00000
8	0,30968	-1,69698	0,00000
6	-1,9772	-0,03768	0,00000
6	1,9772	0,03768	0,00000
1	-2,69211	0,7868	0,00000
1	-2,12529	-0,67363	-0,87946
1	-2,1253	-0,67363	0,87946
1	2,69211	-0,78681	0,00000
1	2,12529	0,67363	-0,87946
1	2,1253	0,67363	0,87946

MP2/L2a,L2:			
6	-0,57154	0,51423	0,00000
6	0,57154	-0,51423	0,00000
8	-0,30217	1,70138	0,00000
8	0,30217	-1,70138	0,00000
6	-1,96357	-0,03544	0,00000
6	1,96357	0,03544	0,00000
1	-2,67676	0,78202	0,00000
1	-2,10766	-0,67176	-0,87209
1	-2,10766	-0,67176	0,87209
1	2,67676	-0,78202	0,00000
1	2,10766	0,67176	-0,87209
1	2,10766	0,67176	0,87209
MP2/L3a,L3:			
6	-0,5712	0,51373	0,00000
6	0,5712	-0,51373	0,00000
8	-0,30153	1,69988	0,00000
8	0,30153	-1,69988	0,00000
6	-1,96167	-0,03528	0,00000
6	1,96167	0,03528	0,00000
1	-2,67404	0,7817	0,00000
1	-2,10501	-0,67151	-0,87117
1	-2,10501	-0,67151	0,87117
1	2,67404	-0,7817	0,00000
1	2,10501	0,67151	-0,87117
1	2,10501	0,67151	0,87117

Таблица 12 – Равновесная геометрия *цис*-конформера молекулы диацетила (Å):

MP2/L1a,L1:			
6	-0,7809	0,874	0,00000
6	0,7809	0,874	0,00000
8	-1,36548	1,93966	0,00000
8	1,36548	1,93966	0,00000
6	-1,49849	-0,45371	0,00000
6	1,49849	-0,45371	0,00000
1	-2,57483	-0,28127	0,00000
1	-1,21883	-1,03934	-0,88204
1	-1,21883	-1,03934	0,88204
1	2,57483	-0,28127	0,00000
1	1,21883	-1,03934	0,88204
1	1,21883	-1,03934	-0,88204
MP2/L2a,L2:			
6	-0,7788	0,87192	0,00000
6	0,7788	0,87192	0,00000
8	-1,36159	1,93414	0,00000
8	1,36159	1,93414	0,00000
6	-1,4925	-0,45247	0,00000
6	1,4925	-0,45247	0,00000
1	-2,56433	-0,28203	0,00000
1	-1,21241	-1,03578	-0,87687
1	-1,21241	-1,03578	0,87687
1	2,56433	-0,28203	0,00000
1	1,21241	-1,03578	0,87687
1	1,21241	-1,03578	-0,87687
MP2/L3a,L3:			
6	-0,77814	0,87076	0,00000
6	0,77814	0,87076	0,00000
8	-1,36002	1,93227	0,00000
8	1,36002	1,93227	0,00000
6	-1,49145	-0,45215	0,00000
6	1,49145	-0,45215	0,00000
1	-2,56225	-0,28092	0,00000
1	-1,21138	-1,03497	0,87629
1	-1,21138	-1,03497	-0,87629
1	2,56225	-0,28092	0,00000
1	1,21138	-1,03497	-0,87629
1	1,21138	-1,03497	0,87629



Таблица 13 – Равновесная геометрия *транс*-конформера AP диацетила (Å):

MP2/L1:			
6	-0,51938	0,49866	0,00000
6	0,51938	-0,49866	0,00000
8	-0,3394	1,74607	0,00000
8	0,3394	-1,74607	0,00000
6	-1,94242	-0,06175	0,00000
6	1,94242	0,06175	0,00000
1	-1,9189	-1,15316	0,00000
1	-2,49047	0,29736	0,88087
1	-2,49047	0,29736	-0,88087
1	1,9189	1,15316	0,00000
1	2,49047	-0,29736	0,88087
1	2,49047	-0,29736	-0,88087
MP2/L1a,L1:			
6	-0,53788	0,48047	0,00000
6	0,53788	-0,48047	0,00000
8	-0,36878	1,74542	0,00000
8	0,36878	-1,74542	0,00000
6	-1,95373	-0,07056	0,00000
6	1,95373	0,07056	0,00000
1	-1,95292	-1,16306	0,00000
1	-2,48763	0,30292	0,88320
1	-2,48763	0,30292	-0,88320
1	1,95292	1,16306	0,00000
1	2,48763	-0,30292	0,88320
1	2,48763	-0,30292	-0,88320
CCSD/L1a,L1:			
6	-0,53649	0,4759	0,00000
6	0,53649	-0,4759	0,00000
8	-0,37157	1,73771	0,00000
8	0,37157	-1,73771	0,00000
6	-1,95937	-0,07012	0,00000
6	1,95937	0,07012	0,00000
1	-1,96708	-1,16374	0,00000
1	-2,49552	0,30247	0,88473
1	-2,49555	0,30252	-0,88473
1	1,96708	1,16374	0,00000
1	2,49554	-0,30251	0,88473
1	2,49552	-0,30248	-0,88473

MP2/L2a,L2:			
6	-0,53748	0,47981	0,00000
6	0,53748	-0,47981	0,00000
8	-0,36919	1,73944	0,00000
8	0,36919	-1,73944	0,00000
6	-1,94812	-0,0713	0,00000
6	1,94812	0,0713	0,00000
1	-1,94633	-1,15879	0,00000
1	-2,47957	0,3013	0,87876
1	-2,47957	0,3013	-0,87876
1	1,94633	1,15879	0,00000
1	2,47957	-0,3013	0,87876
1	2,47957	-0,3013	-0,87876
MP2/L3a,L3:			
6	-0,53757	0,4796	0,00000
6	0,53757	-0,4796	0,00000
8	-0,36846	1,73783	0,00000
8	0,36846	-1,73783	0,00000
6	-1,94614	-0,07163	0,00000
6	1,94614	0,07163	0,00000
1	-1,94266	-1,15829	0,00000
1	-2,4767	0,30109	0,87808
1	-2,4767	0,30109	-0,87808
1	1,94266	1,15829	0,00000
1	2,4767	-0,30109	0,87808
1	2,4767	-0,30109	-0,87808

Таблица 14 – Равновесная геометрия *цис*-конформера AP диацетила (Å):

MP2/L1a,L1:			
6	-0,72469	0,89979	0,00861
6	0,72469	0,89979	-0,00861
8	-1,44288	1,93962	0,04658
8	1,44288	1,93962	-0,04658
6	-1,44203	-0,45947	-0,01490
6	1,44203	-0,45947	0,01490
1	-0,97108	-1,19288	-0,67998
1	-1,48868	-0,90659	0,98918
1	-2,46726	-0,28046	-0,35028
1	0,97108	-1,19288	0,67998
1	1,48868	-0,90659	-0,98918
1	2,46726	-0,28046	0,35028
MP2/L2a,L2:			
6	-0,72393	0,89699	0,00738
6	0,72393	0,89699	-0,00738
8	-1,43892	1,93326	0,04259
8	1,43892	1,93326	-0,04259
6	-1,43667	-0,45817	-0,01440
6	1,43667	-0,45817	0,01440
1	-0,96904	-1,18721	-0,67842
1	-1,47659	-0,9046	0,98480
1	-2,45924	-0,28026	-0,34266
1	0,96904	-1,18721	0,67842
1	1,47659	-0,9046	-0,98480
1	2,45924	-0,28026	0,34266
MP2/L3a,L3:			
6	-0,72384	0,8952	0,00765
6	0,72384	0,8952	-0,00765
8	-1,43683	1,93102	0,04340
8	1,43683	1,93102	-0,04340
6	-1,43634	-0,45801	-0,01470
6	1,43634	-0,45801	0,01470
1	-0,96693	-1,18751	-0,67538
1	-1,47969	-0,90177	0,98459
1	-2,45667	-0,27891	-0,34625
1	0,96693	-1,18751	0,67538
1	1,47969	-0,90177	-0,98459
1	2,45667	-0,27891	0,34625

**Приложение Г – Квантово-химические расчеты для AP диацетонила (MP2/L2+1(O)/L2).**

Таблица 15 – Рассчитанные свойства AP диацетонила, микросольватированных молекулами ДМЭ.

	Число сольватирующих молекул ДМЭ в кластере						
	2	4	4	4	4	4	6
Конформер		I	II	III	IV	V	
Симметрия	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Энергия образования (эВ)	0,23	-0,32	-0,33	-0,22	-0,19	-0,08	-0,87
ВПИ (эВ)	0,42	0,79	0,66	0,63	0,59	0,50	1.01

Таблица 16 – Константы изотропного протонного СТВ для различных конформеров AP диацетонила, микросольватированных молекулами ДМЭ.

Номер протона	а, мТл для конформеров:				
	I	II	III	IV	V
1	1,39	0,34	0,13	0,09	0,10
2	0,10	0,53	0,94	0,98	0,92
3	0,52	2,90	2,78	2,93	2,82
4	0,87	0,58	0,36	-0,14	-0,02
5	0,00	2,53	2,40	1,27	1,11
6	0,00	-0,03	-0,08	-0,06	-0,03
7	0,87	-0,07	-0,05	-0,22	-0,02
8	0,52	-0,03	-0,01	0,10	0,08
9	0,10	-0,01	0,00	0,06	0,01
10	1,39	-0,04	-0,01	0,41	0,15

**Приложение Д – Квантово-химические расчеты для нейтральной молекулы и AP ацетилацетона (MP2/L1a(O)/L1).**

Таблица 17 – Равновесная геометрия конформера e1 молекулы ацетилацетона (Å).

6	-0,029420	-0,352785	-0,000075
6	1,182046	0,282461	-0,000095
8	1,280945	1,608836	0,000010
6	-1,254944	0,409138	-0,000026
8	-1,252352	1,659795	0,000009
6	2,497248	-0,420191	0,000042
6	-2,561461	-0,341212	0,000019
1	-0,062921	-1,433996	-0,000081
1	0,325892	1,941468	0,000001
1	3,069729	-0,121457	-0,881925
1	2,365934	-1,501697	-0,000265
1	3,069337	-0,121850	0,882393
1	-3,392857	0,361999	0,000244
1	-2,618472	-0,985459	0,881972
1	-2,618702	-0,985049	-0,882225

Таблица 18 – Равновесная геометрия конформера e2 молекулы ацетилацетона (Å).

6	0,104278	-0,888004	0,000033
6	0,939207	0,178899	-0,000047
8	0,584707	1,492370	0,000023
6	-1,361096	-0,932555	0,000009
8	-1,940864	-2,016754	-0,000078
6	2,426348	0,045734	0,000022
6	-2,178121	0,349264	0,000023
1	0,571449	-1,865896	0,000020
1	-0,380673	1,573247	-0,000165
1	2,839015	0,542570	-0,882119
1	2,725852	-1,000987	-0,000062
1	2,838933	0,542448	0,882268
1	-1,966673	0,945665	0,895423
1	-3,235604	0,088381	0,000082
1	-1,966758	0,945617	-0,895431

Таблица 19 – Равновесная геометрия конформера k1 молекулы ацетилацетона (Å).

6	-0,016910	-0,973634	0,123173
6	0,991365	-0,166245	-0,691150
8	0,799479	0,062643	-1,873903
6	-0,993494	0,044981	0,706491
8	-0,788939	0,554253	1,795944
6	2,175056	0,364679	0,072555
6	-2,161569	0,409320	-0,170517
1	0,472334	-1,495204	0,947373
1	-0,527196	-1,666889	-0,547414
1	2,819684	-0,474070	0,354091
1	1,832206	0,833564	0,999583
1	2,733577	1,071589	-0,538875
1	-2,835975	-0,450385	-0,236793
1	-1,806949	0,620301	-1,183679
1	-2,692670	1,265098	0,243120

Таблица 20 – Равновесная геометрия конформера k2 молекулы ацетилацетона (Å).

6	0,015866	-0,718052	-0,134062
6	0,963066	0,403675	0,281732
8	0,556351	1,457291	0,740922
6	-1,390500	-0,498991	0,398828
8	-1,776643	-1,105311	1,383879
6	2,432890	0,116949	0,095228
6	-2,248917	0,490088	-0,343606
1	0,399328	-1,671272	0,240461
1	0,019775	-0,755998	-1,231020
1	3,012871	1,024344	0,256982
1	2,621566	-0,285277	-0,903729
1	2,736995	-0,647071	0,817533
1	-3,201783	0,616131	0,168215
1	-2,419203	0,128534	-1,362981
1	-1,721663	1,444959	-0,408381

Таблица 21 – Равновесная геометрия конформера e1- AP ацетилацетона (Å).

6	-0,045290	-0,335135	-0,000011
6	1,206271	0,276631	-0,000178
8	1,289758	1,658264	-0,000206
6	-1,238208	0,383554	-0,000039
8	-1,288054	1,688976	-0,000125
6	2,520727	-0,410032	0,000087
6	-2,566784	-0,362403	0,000018
1	-0,086669	-1,422153	0,000114
1	0,307663	1,931285	-0,000213
1	3,127849	-0,142039	-0,881395
1	2,381985	-1,495487	-0,000396
1	3,127226	-0,142760	0,882238
1	-3,373712	0,374291	0,000635
1	-2,681090	-1,001933	0,884803
1	-2,681672	-1,001059	-0,885330

Таблица 22 – Равновесная геометрия конформера e2- AP ацетилацетона (Å).

6	0,064590	-0,876382	0,000070
6	0,963151	0,186776	-0,000128
8	0,592607	1,557484	-0,000024
6	-1,339562	-0,950629	0,000106
8	-2,002795	-2,047547	0,000156
6	2,439139	0,056366	0,000004
6	-2,179612	0,337803	-0,000028
1	0,539725	-1,856510	0,000092
1	-0,373111	1,579785	-0,000131
1	2,904675	0,531742	-0,881633
1	2,720430	-0,999814	-0,000491
1	2,904534	0,530862	0,882212
1	-2,001336	0,953274	0,893259
1	-3,230975	0,043830	0,000097
1	-2,001460	0,952959	-0,893561

Таблица 23 – Равновесная геометрия конформера k1- AP ацетилацетона (Å).

6	0,028327	1,205875	0,056141
6	-0,871006	0,210550	0,753569
8	-0,585940	-0,253287	1,898873
6	0,881602	0,238549	-0,732651
8	0,577436	-0,103196	-1,915455
6	-1,914124	-0,436583	-0,128859
6	1,891279	-0,535975	0,083591
1	0,596173	1,772552	0,804429
1	-0,510710	1,865505	-0,635113
1	-1,443370	-0,863748	-1,032032
1	-2,650270	0,298718	-0,482428
1	-2,427506	-1,218680	0,435807
1	2,660152	0,127951	0,502687
1	2,368908	-1,285172	-0,552540
1	1,399049	-1,023059	0,943981

Таблица 24 – Равновесная геометрия конформера e1\_4me2o молекулы ацетилацетона, сольватированной четырьмя молекулами ДМЭ (Å).

6	1,267413	-0,076670	0,716560
6	1,413004	1,217797	1,116142
8	0,600921	2,180520	0,684536
6	0,222627	-0,443217	-0,214148
8	-0,574618	0,403432	-0,656495
6	2,469181	1,690083	2,058565
6	0,112576	-1,890251	-0,605288
1	1,949542	-0,830450	1,086772
1	-0,038102	1,697763	0,069187
1	3,027580	2,510708	1,598700
1	3,157647	0,882879	2,312715
1	2,004944	2,068266	2,974646
1	-0,555439	-2,011207	-1,458182
1	-0,295045	-2,437903	0,250242
1	1,100651	-2,292932	-0,840616
8	-1,550933	-2,072429	-3,597026
6	-2,116071	-0,777505	-3,620320
6	-0,284934	-2,075213	-4,230308
1	-3,121143	-0,848375	-3,200784
1	-2,192277	-0,388856	-4,646086
1	-1,534395	-0,068537	-3,018056
1	0,097973	-3,096835	-4,190604
1	0,429793	-1,408464	-3,732629
1	-0,365139	-1,772553	-5,284560



8	0,409676	1,909153	4,682398
6	-0,716848	2,481623	4,047258
6	0,338914	0,499118	4,657134
1	-0,628924	3,565386	4,136498
1	-1,654302	2,162643	4,524534
1	-0,762349	2,220117	2,982838
1	1,220748	0,114863	5,172793
1	0,329509	0,106497	3,631169
1	-0,558593	0,129249	5,173116
8	-2,519928	-1,591899	1,263477
6	-3,261214	-1,517865	0,061340
6	-2,673024	-0,406942	2,011920
1	-3,097263	-2,445621	-0,488858
1	-2,930655	-0,677234	-0,560205
1	-4,337262	-1,407191	0,258747
1	-2,087582	-0,512327	2,926212
1	-3,723198	-0,229438	2,286145
1	-2,314164	0,471836	1,459414
8	2,072207	-0,061281	-2,579933
6	3,398901	-0,286097	-2,156798
6	1,812153	1,321848	-2,706322
1	3,544560	-1,365119	-2,078739
1	3,593079	0,169075	-1,176045
1	4,129893	0,116369	-2,872211
1	0,774313	1,434644	-3,021625
1	2,467905	1,789255	-3,454243
1	1,947692	1,849289	-1,752974

Таблица 25 – Равновесная геометрия конформера e2\_4me2o молекулы ацетилацетона, сольватированной четырьмя молекулами ДМЭ (Å).

6	0,259342	1,195952	-0,777235
6	1,213808	2,149666	-0,744806
8	1,226755	3,227973	0,072079
6	-1,037257	1,209937	-0,080982
8	-1,548510	0,186479	0,354936
6	2,420980	2,099212	-1,628266
6	-1,815937	2,510530	-0,087190
1	0,486235	0,309782	-1,359558
1	0,724239	3,006335	0,888742
1	2,449523	3,003763	-2,244619
1	2,400574	1,221145	-2,274238
1	3,333879	2,095446	-1,024360

1	-2,566093	2,507942	0,705338
1	-2,330694	2,531887	-1,053878
1	-1,181583	3,394058	-0,025238
8	0,332366	2,279825	2,400151
6	1,181331	1,157370	2,622515
6	-0,868965	2,173426	3,147635
1	2,078797	1,310162	2,021873
1	0,707092	0,217935	2,324010
1	1,465052	1,096161	3,680679
1	-1,452158	3,076291	2,965024
1	-0,652185	2,101197	4,220673
1	-1,451721	1,296781	2,842355
8	1,985962	-1,317876	-2,150341
6	2,721542	-1,537114	-0,959157
6	1,059038	-2,360601	-2,360870
1	3,419528	-0,705687	-0,848682
1	3,296600	-2,472953	-1,014482
1	2,073543	-1,581104	-0,075615
1	0,525377	-2,149813	-3,289257
1	0,330978	-2,430972	-1,541114
1	1,558247	-3,335788	-2,454899
8	-3,069231	0,746043	-2,601041
6	-4,134139	0,240578	-1,821699
6	-2,195783	-0,294548	-2,983746
1	-4,788415	1,078557	-1,574639
1	-3,770295	-0,212389	-0,890906
1	-4,718701	-0,509950	-2,373042
1	-1,365563	0,154352	-3,531399
1	-2,697530	-1,025969	-3,634424
1	-1,797471	-0,829042	-2,112029
8	0,970731	-2,193389	1,997300
6	1,694972	-3,188480	2,684656
6	-0,292297	-2,677270	1,577241
1	2,652798	-2,758883	2,983541
1	1,885003	-4,067119	2,051711
1	1,165528	-3,531864	3,584664
1	-0,794266	-1,863543	1,053331
1	-0,904706	-2,993074	2,433932
1	-0,186321	-3,541360	0,905323

Таблица 26 – Равновесная геометрия конформера k1\_4me2o молекулы ацетилацетона, сольватированной четырьмя молекулами ДМЭ (Å).

6	-0,076528	-1,823763	-1,188299
6	-0,761861	-1,433953	0,114317
8	-0,833573	-0,278895	0,484113
6	1,300984	-2,407179	-0,850609
8	1,453594	-3,589457	-0,632227
6	-1,321176	-2,588668	0,910255
6	2,408406	-1,390695	-0,774531
1	0,027755	-0,942983	-1,824343
1	-0,656288	-2,611485	-1,678261
1	-0,680099	-3,467678	0,806593
1	-2,299270	-2,852756	0,490621
1	-1,434714	-2,312916	1,959536
1	2,498560	-0,882970	-1,739610
1	3,345739	-1,877760	-0,501248
1	2,147917	-0,619734	-0,040869
8	1,173411	0,720760	-2,990125
6	0,980294	1,783583	-2,074388
6	0,441641	0,946586	-4,179955
1	1,557040	1,559088	-1,176809
1	-0,077000	1,882070	-1,801275
1	1,323374	2,739801	-2,495895
1	0,612245	0,092819	-4,838739
1	0,780449	1,857600	-4,693921
1	-0,631579	1,040780	-3,976716
8	-2,428767	0,687845	-2,316540
6	-3,062444	1,439352	-1,301683
6	-3,114743	-0,521845	-2,546642
1	-2,498766	2,364888	-1,174296
1	-3,071724	0,901712	-0,345527
1	-4,097635	1,691403	-1,571597
1	-2,575064	-1,068178	-3,321976
1	-4,145644	-0,349218	-2,887215
1	-3,160782	-1,144795	-1,642299
8	2,005854	1,270637	1,263074
6	1,020274	2,229959	1,594591
6	3,239151	1,569072	1,881516
1	0,097987	1,924407	1,101919
1	1,307630	3,234869	1,253715
1	0,852153	2,274144	2,679781
1	3,953451	0,799480	1,584066
1	3,154603	1,570092	2,977263

1	3,624962	2,549898	1,570415
8	-0,619282	-1,307877	3,930456
6	0,741551	-1,111022	3,600032
6	-1,311734	-0,076422	3,944797
1	1,215335	-2,093514	3,557412
1	1,255585	-0,507501	4,363159
1	0,865677	-0,609286	2,633091
1	-2,341618	-0,281269	4,243166
1	-1,313016	0,394042	2,954268
1	-0,872317	0,626931	4,667435

Таблица 27 – Равновесная геометрия конформера e1-\_4me2o AP ацетилацетона, сольватированного четырьмя молекулами ДМЭ (Å).

6	0,964376	-0,660008	0,665649
6	1,424839	0,632179	0,915652
8	0,766890	1,707247	0,347247
6	-0,142592	-0,927611	-0,132447
8	-0,812698	0,022983	-0,746126
6	2,616226	1,001288	1,721933
6	-0,678653	-2,331959	-0,274046
1	1,484314	-1,489934	1,136222
1	0,021965	1,247564	-0,180350
1	3,355932	1,554401	1,121095
1	3,100508	0,100571	2,111164
1	2,349592	1,640569	2,576065
1	-0,763555	-2,611702	-1,330393
1	-1,681154	-2,386260	0,169887
1	-0,033786	-3,058443	0,231009
8	-0,342407	-2,496228	-3,686851
6	-1,257125	-1,415271	-3,775299
6	0,947817	-2,010926	-3,351538
1	-2,239438	-1,839704	-3,999445
1	-0,977198	-0,726393	-4,588365
1	-1,307996	-0,846655	-2,838436
1	1,621641	-2,871209	-3,323995
1	0,955970	-1,521498	-2,371158
1	1,317817	-1,287760	-4,091790
8	0,662208	1,901840	4,364279
6	-0,222581	2,599758	3,502795
6	0,392693	0,513057	4,312124
1	0,017931	3,662682	3,582562
1	-1,270951	2,453197	3,807844

1	-0,111749	2,287284	2,458401
1	1,125506	0,012317	4,949867
1	0,472757	0,119568	3,291612
1	-0,616650	0,288374	4,692653
8	-3,480379	-1,381881	1,479877
6	-3,868025	-0,557103	0,392169
6	-2,563753	-0,689747	2,308874
1	-4,536432	-1,147603	-0,239858
1	-2,999445	-0,229902	-0,192198
1	-4,415478	0,332026	0,746123
1	-2,263958	-1,373136	3,107039
1	-3,029605	0,199760	2,763944
1	-1,671249	-0,372079	1,758966
8	2,298861	1,166084	-3,379912
6	2,941725	0,895811	-2,146936
6	1,023463	1,735938	-3,141851
1	3,904668	0,430715	-2,376418
1	2,356928	0,225213	-1,506747
1	3,117377	1,816552	-1,572414
1	0,557410	1,906884	-4,116435
1	1,105003	2,696962	-2,613421
1	0,382441	1,082189	-2,538623

Таблица 28 – Равновесная геометрия конформера e2-<sub>4</sub>me2o AP ацетилацетона, сольватированного четырьмя молекулами ДМЭ (Å).

6	0,350224	1,155019	-0,853181
6	0,653867	2,546117	-1,144210
8	0,890594	3,435394	-0,072667
6	-0,790254	0,719487	-0,202953
8	-1,030682	-0,493325	0,149055
6	1,545923	2,867602	-2,300335
6	-1,914488	1,719846	0,060351
1	1,072928	0,395705	-1,161005
1	0,780198	2,918220	0,756139
1	1,597357	3,948534	-2,467682
1	1,183016	2,382834	-3,210814
1	2,577699	2,512935	-2,121278
1	-2,300160	1,573718	1,073339
1	-2,729866	1,499623	-0,638240
1	-1,602193	2,757133	-0,077395
8	1,021937	2,044620	2,347246
6	2,021525	1,078177	2,042070
6	-0,086675	1,421491	2,980534
1	2,803274	1,594012	1,481796

1	1,613726	0,271373	1,427227
1	2,441222	0,653549	2,965865
1	-0,836727	2,195749	3,153768
1	0,212860	0,987126	3,946659
1	-0,512681	0,631950	2,353333
8	1,893392	-1,785996	-1,853667
6	1,857075	-2,206116	-0,500540
6	0,615728	-1,964497	-2,440471
1	2,828601	-1,976571	-0,056562
1	1,683067	-3,292808	-0,423208
1	1,066594	-1,689633	0,052214
1	0,650951	-1,530195	-3,442516
1	-0,164941	-1,470595	-1,851496
1	0,365472	-3,035797	-2,527372
8	-3,472018	0,802113	-2,876262
6	-3,224559	-0,542914	-2,503545
6	-2,295200	1,390126	-3,406184
1	-4,171452	-0,960777	-2,151188
1	-2,481920	-0,624826	-1,700725
1	-2,880320	-1,137252	-3,365868
1	-2,524589	2,434305	-3,631527
1	-1,988019	0,886944	-4,338215
1	-1,456381	1,352783	-2,700479
8	1,027345	-2,239972	2,893955
6	1,431575	-3,116602	3,908899
6	-0,327182	-2,464305	2,534526
1	2,476238	-2,902277	4,147159
1	1,353286	-4,172267	3,604156
1	0,833509	-2,997599	4,826494
1	-0,590755	-1,766865	1,734731
1	-0,993414	-2,308181	3,397399
1	-0,474706	-3,497115	2,182669

Таблица 29 – Равновесная геометрия конформера k1-<sub>4</sub>me2o AP ацетилацетона, сольватированного четырьмя молекулами ДМЭ (Å).

6	1,320895	-2,291480	-0,768095
6	0,240993	-1,585556	0,064244
8	-0,015298	-0,321832	-0,192070
6	2,683985	-1,656519	-0,657234
8	3,608608	-2,220344	-0,072509
6	-0,941041	-2,493978	0,355384
6	2,875941	-0,295402	-1,275280
1	1,025293	-2,276536	-1,837468
1	1,418751	-3,333310	-0,448919

1	-0,623010	-3,467019	0,748440
1	-1,529048	-2,689154	-0,565134
1	-1,614133	-2,033940	1,084782
1	2,279427	-0,172442	-2,180928
1	3,939142	-0,139472	-1,473611
1	2,538871	0,454211	-0,553135
8	0,759174	0,734046	-3,664335
6	0,623921	1,822930	-2,764795
6	-0,359387	-0,131712	-3,526877
1	1,527955	2,431418	-2,850182
1	0,513796	1,468721	-1,734401
1	-0,250454	2,440937	-3,022253
1	-0,194779	-0,983508	-4,191929
1	-1,291545	0,376856	-3,816752
1	-0,462325	-0,476508	-2,491899
8	-3,065076	1,450146	-1,614819
6	-2,401574	2,189758	-0,610191
6	-3,235770	0,111000	-1,178394
1	-2,190491	3,183809	-1,012942
1	-1,465234	1,706753	-0,310715
1	-3,028254	2,305554	0,288858
1	-3,649006	-0,457677	-2,015223
1	-3,941237	0,050690	-0,334118
1	-2,283015	-0,327887	-0,863169
8	2,610616	1,728343	1,347819
6	1,320257	2,309191	1,270110
6	2,543513	0,507624	2,070687
1	1,403947	3,213064	0,660444
1	0,949353	2,593672	2,268925
1	0,608460	1,613993	0,810569
1	3,526996	0,036772	2,013857
1	1,796249	-0,171568	1,644150
1	2,290191	0,690385	3,128123
8	-1,835583	-1,056177	3,325112
6	-0,544889	-1,561854	3,609595
6	-1,727082	0,206561	2,685178
1	-0,670287	-2,547888	4,064111
1	-0,009127	-0,911951	4,320590
1	0,064426	-1,656947	2,702160
1	-2,742869	0,549796	2,473107
1	-1,161286	0,141418	1,746629
1	-1,238961	0,943012	3,344506

**Приложение Е – Квантово-химические расчеты для нейтральной молекулы и AP амидоэфира-0 (MP2/L2+1(N, O)/L2).**

Таблица 30 – Равновесная геометрия молекулы АЭ-0 (MP2) (Å).

6	1,068737	0,355213	0,397976
6	-0,307216	0,922690	0,071814
8	1,371852	-0,125615	1,465354
8	-0,418310	2,131896	-0,072188
8	1,906963	0,541285	-0,624011
7	-1,327746	0,035499	0,030160
6	3,261201	0,158881	-0,348185
1	3,810320	0,363623	-1,259123
1	3,655151	0,744820	0,477663
1	3,315837	-0,896713	-0,094864
6	-2,674042	0,525540	-0,168717
6	-1,180546	-1,394733	0,167974
1	-2,638345	1,606506	-0,252450
1	-3,099699	0,102336	-1,079060
1	-3,303615	0,243987	0,676086
1	-0,135772	-1,670999	0,253669
1	-1,699044	-1,748166	1,060332
1	-1,605726	-1,896048	-0,702433

Таблица 31 – Равновесная геометрия AP АЭ-0 (MP2) (Å).

6	-1,070312	-0,046792	-0,211540
6	0,168490	-0,737321	0,027110
8	-1,259429	1,057755	-0,764590
8	0,273782	-1,914226	0,468348
8	-2,163331	-0,786522	0,253975
7	1,348725	-0,021079	-0,387135
6	-3,389844	-0,131790	0,044051
1	-4,157079	-0,801209	0,430869
1	-3,443026	0,824159	0,569454
1	-3,577010	0,066561	-1,012648
6	2,550634	-0,793076	-0,176501
6	1,492721	1,306983	0,176717
1	2,437890	-1,781660	-0,610207
1	3,385373	-0,273754	-0,652931
1	2,788966	-0,929164	0,889753
1	0,584592	1,873497	-0,002786
1	1,696479	1,270101	1,260732
1	2,332381	1,817536	-0,302671



Таблица 32 - Спиновая плотность в точках ядер для АР АЭ-0.

1	С	-0,004302
2	С	0,011504
3	О	0,008146
4	О	0,002987
5	О	0,008953
6	Н	-0,000033
7	С	-0,002336
8	Н	-0,000170
9	Н	0,001675
10	Н	0,001461
11	С	-0,001714
12	С	0,021690
13	Н	0,000171
14	Н	0,000288
15	Н	0,001831
16	Н	0,000910
17	Н	-0,000288
18	Н	-0,000420