

НЕОБЫЧНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ  
В ОБЛУЧЕННОМ ЖИДКОМ ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ© 2014 г. К. С. Талецкий, В. И. Боровков, Л. Н. Щеголева, И. В. Береговая,  
В. А. Багрянский, академик Ю. Н. Молин

Поступило 16.10.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565214080143

Принято считать, что в облучаемых простых эфирах, в частности в тетрагидрофуране (ТНФ), в жидкой фазе первичные катион-радикалы (КР) вступают в быструю реакцию с окружающими молекулами, образуя свободный радикал и оксониевый катион [1–3]:



Согласно работе [1], при импульсном облучении ТНФ оптическое поглощение в области полосы поглощения первичного КР значительно уменьшается за время  $\approx 1$  пс, существенно более короткое, чем время спада поглощения сольватированного электрона. В работе [2] показано, что время исчезновения первичных КР ТНФ менее 10 пс. Более поздние работы также опираются на эти оценки.

Отметим, что в облучаемых эфирных растворах ароматических соединений вторичные КР образуются и могут быть исследованы методом оптически детектируемого ЭПР [3]. Этот факт объяснили [3] быстрым переносом заряда с первичных КР растворителя на близко расположенные ароматические молекулы. С предполагаемым распадом КР в [4] связывали малый выход возбужденного состояния ароматической добавки (антрацен) в экспериментах по импульсному радиолизу растворов в жидком ТНФ, объясняя возможность возбуждения люминофоров излучением Вавилова–Черенкова.

В то же время в экспериментах по импульсному радиолизу [1, 2] продукты реакции первичного КР не были идентифицированы. В настоящей работе проверку существующих в литературе представлений проводили методом времязрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар [5]. Этот метод оказался очень информативным при исследовании КР ря-

да разветвленных алканов, в частности 2,2,4-триметилпентана, время жизни которого, по данным импульсного радиолиза [6], также оценивалось единицами пикосекунд. Однако применение метода ВМЭ позволило показать, что КР 2,2,4-триметилпентана и ряда других разветвленных алканов имеют гораздо большее время жизни [7], чем предсказанное на основе данных радиолиза.

Как и в [7], для исследования природы КР, образующихся при облучении ТНФ, раствор флуорофора *n*-терфенила- $d_{14}$  (*p*-ТР) в ТНФ облучали импульсами рентгеновского излучения длительностью 2 нс с энергией квантов  $\approx 20$  кэВ [8] и методом счета фотонов регистрировали кинетику рекомбинационной флуоресценции *p*-ТР, имеющую максимум интенсивности на длине волны  $\approx 360$  нм. Концентрация *p*-ТР, равная  $3 \cdot 10^{-4}$  М, была выбрана достаточно малой, чтобы значительно уменьшить вероятность захвата положительного заряда молекулой *p*-ТР в исследованном диапазоне времен.

На рис. 1 показаны кинетические кривые спада интенсивности  $I(t)$  флуоресценции *p*-ТР в облученном растворе в ТНФ в отсутствие внешнего электрического поля и в поле напряженностью  $E = 24$  кВ/см. Наложение поля приводит к ускорению спада интенсивности в результате уменьшения вероятности рекомбинации ионных пар [9]. Это однозначно указывает на то, что флуоресценция люминофора возникает в результате рекомбинации ион-радикалов, по меньшей мере один из которых является ион-радикалом *p*-ТР.

Этот вывод подтверждается влиянием внешнего магнитного поля на наблюдаемую флуоресценцию. На рис. 2 приведены кривые ВМЭ, который определяют [5] как отношение  $I_B(t)/I_0(t)$  кинетических кривых спада флуоресценции в магнитном поле и без него (индукция  $B < 0.05$  мТл).

При временах короче 40 нс на кривых ВМЭ видны осцилляции, вызванные сверхтонкими (СТВ) и зеэмановскими взаимодействиями неспаренных электронов в спин-коррелированных,

Институт химической кинетики и горения  
им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск

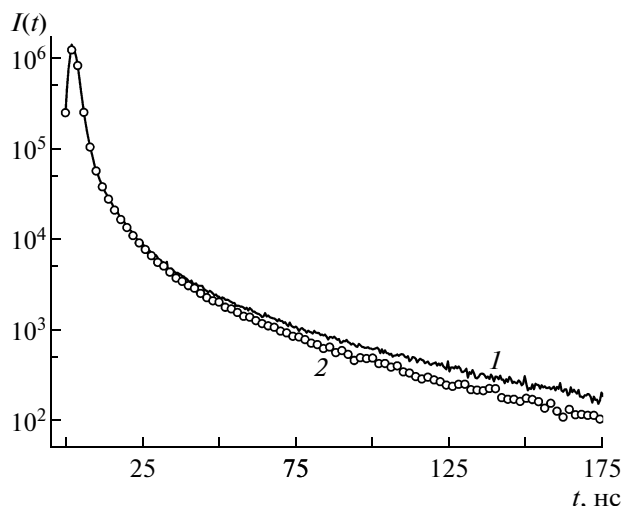


Рис. 1. Кинетика спада интенсивности флуоресценции раствора  $3 \cdot 10^{-4}$  М *p*-ТР в THF при 293 К в нулевом внешнем электрическом поле (1) и при напряженности поля  $E = 24$  кВ/см (2).

т.е. имеющих общего предшественника, ион-радикальных парах [5]. В силу слабого СТВ для сольватированного электрона [10] и анион-радикала дейтерированного *p*-ТР $^{\bullet-}$  [5] они не могут быть причиной наблюдаемых осцилляций. Значит, осцилляции обусловлены спиновыми взаимодействиями в КР. Изменение кривых ВМЭ при переходе к дейтерированному THF качественно соответствует [5] уменьшению СТВ КР в рекомбинирующих парах и доказывает, что осцилляции формируются сверхтонкими взаимодействиями в КР, сформировавшемся из ионизированных молекул THF. Зависимость кривых ВМЭ от индукции магнитного поля указывает на значительную разницу *g*-факторов рекомбинирующихся КР и анион-радикала *p*-ТР $^{\bullet-}$ . Существенная температурная зависимость кривых ВМЭ в диапазоне от 253 до 333 К не наблюдается.

Учитывая данные работы [1], можно было бы предположить, что после ионизации распадается только часть первичных КР THF $^{+\bullet}$  и наблюдаемая флуоресценция обусловлена рекомбинацией пар THF $^{+\bullet}/p$ -ТР $^{\bullet-}$ . На рис. 3 представлены экспериментальная кривая ВМЭ и расчетная (кривая 1), соответствующая константам СТВ в КР THF $^{+\bullet}$ , измеренным методом ЭПР в низкотемпературных матрицах [11]. Удовлетворительного согласия наблюдаемого и расчетного ВМЭ не удается достичь даже варьированием констант СТВ вблизи набора экспериментальных значений  $a_1$  и  $a_2$  (рис. 3, кривая 1). Кроме этого, неудовлетворительными оказываются и результаты расчета, использующего константы СТВ, определенные для КР дигидрофуранов [12]. Пары, состоящие из ион-радикалов люминофора *p*-ТР $^{+\bullet}/p$ -ТР $^{\bullet-}$ , также могут

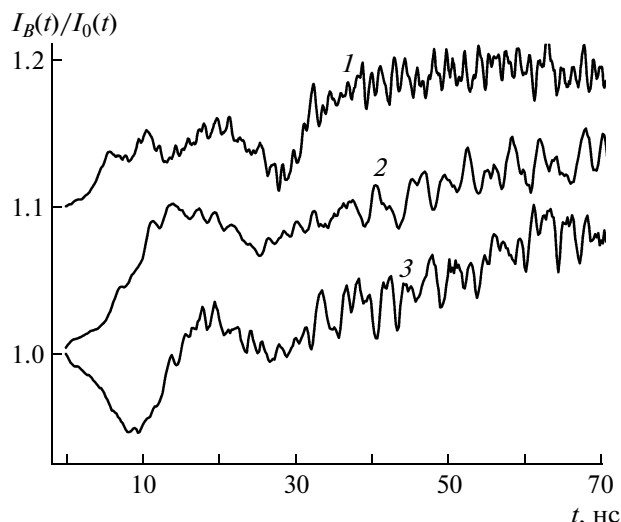


Рис. 2. Кривые ВМЭ для раствора  $3 \cdot 10^{-4}$  М *p*-ТР в THF- $h_8$  при  $B = 0.1$  Тл (1), в THF- $d_8$  при  $B = 0.1$  Тл (2), в THF- $d_8$  при  $B = 1.5$  Тл (3).

быть исключены из рассмотрения, поскольку константы СТВ в ион-радикалах дейтерированного *n*-терфенила малы.

Мы предположили, что КР, образующийся при радиолизе THF, существенно отличается от КР, изолированного в матрице, благодаря взаимодействию с окружающими молекулами THF. Можно

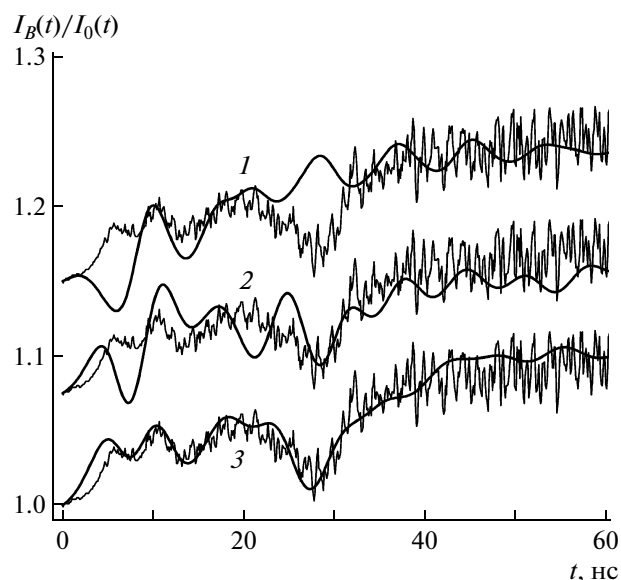
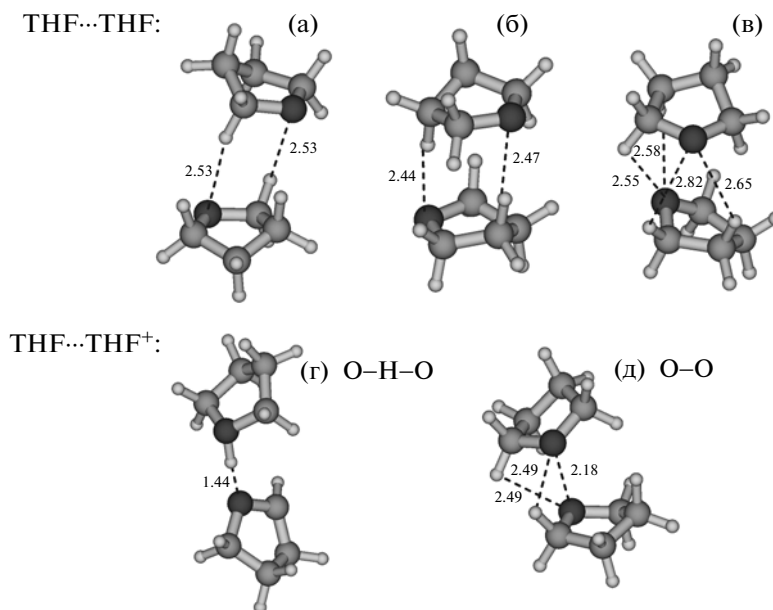


Рис. 3. Сопоставление экспериментальной кривой ВМЭ для раствора  $3 \cdot 10^{-4}$  М *p*-ТР в THF- $h_8$  при  $B = 0.1$  Тл с расчетными кривыми (принято, что второй момент спектра ЭПР *p*-ТР $^{\bullet-}$   $\sigma^2 = (0.068$  мТл) $^2$ ). 1 – расчет для КР при  $a_1(2H) = 8.9$  мТл,  $a_2(2H) = 4$  мТл, что соответствует СТВ в THF $^{+\bullet}$  [11]; 2 – расчет для комплекса O–H–O $^{+\bullet}$  с константами СТВ 4.1, 3.6, –1.3 мТл; 3 – расчет для комплекса O–H–O $^{+\bullet}$  с учетом вклада комплекса O–O $^{+\bullet}$  [ $a(8H) = 1.9$  мТл].



**Рис. 4.** Рассчитанные структуры нейтральных THF...THF(a)–(в) и положительно заряженных (г) и (д) комплексов THF...THF<sup>+</sup> (M06-2X/6-311+G\*, учет растворителя в модели PCM).

предположить, что взаимодействие протонов КР с неподеленной парой электронов кислорода окружающих молекул стабилизирует промежуточный ион-молекулярный комплекс за счет сильной водородной связи между КР и молекулой. Это взаимодействие также существенно замедляет образование продуктов приведенной выше реакции, увеличивая время жизни промежуточных комплексов до десятков наносекунд. При этом наблюдаемые в кривых ВМЭ квантовые биения будут обусловлены СТВ в таких комплексах. В пользу этой гипотезы, в частности, говорит результат работы [13], в которой показано, что реакция депротонирования КР тетраметилпиперидина протекает через образование сравнительно долгоживущего дистонического КР – комплекса КР и нейтральной молекулы, несущего как заряд, так и неспаренный электрон.

Возможность формирования комплекса первичного КР и нейтральной молекулы была проверена методами квантовой химии (DFT с функционалами B3LYP, M06-2X, учет сольватации в модели PCM, пакет GAMESS [14]). Результаты квантово-химических расчетов показали, что еще до облучения нейтральные молекулы THF в растворе образуют слабосвязанные димерные комплексы трех типов, различающиеся относительной ориентацией молекул (рис. 4а–4в). Рассчитанные энергии связывания составили  $\approx 2$  ккал/моль. Таким образом, заметную часть времени молекулы THF проводят в составе этих комплексов. Удаление электрона из комплекса приводит к значительному изменению его структуры. Комплексы первого типа (рис. 4а) после ионизации превращаются в

дистонические КР с характерной связью O—H—O (рис. 4г), где протон из  $\alpha$ -положения смещается и координируется двумя атомами кислорода.

Распределение спиновой плотности в O—H—O-комплексе напоминает таковое для C-центрированного нейтрального радикала, образующегося в результате отрыва атома водорода от молекулы THF из  $\alpha$ -положения. Среди всех найденных комплексов O—H—O-комплекс наиболее выгоден энергетически, соответствующая энергия связи составляет  $\approx 5$  ккал/моль. Однако надо иметь в виду, что такая оценка в континуальном приближении не имеет большого смысла, так как при распаде одного O—H—O-комплекса образуется пара комплексов радикала и катиона с нейтральными молекулами.

Ионизация нейтральных комплексов, показанных на рис. 4б и 4в, в обоих случаях приводит к образованию положительно заряженного комплекса с характерной связью O—O (рис. 4д). В наших экспериментах существенно, что для него возможно быстрое усреднение констант СТВ с протонами за счет инверсии колец (расчетные барьеры 1–2 ккал/моль) и вырожденного электронного обмена между фрагментами комплекса. Отметим, что в случае КР тиоэфиров образование димеров с образованием трехэлектронной связи S—S наблюдали как в низкотемпературных матрицах, так и в растворах [15].

Полученные в результате квантово-химических расчетов константы СТВ для O—O- и O—H—O-комплексов были использованы для численного расчета кривых ВМЭ. Примеры расчетов и их сопоставление с экспериментальной кривой, полу-

ченной для растворов в THF-h<sub>8</sub> при  $B = 0.1$  Тл, приведены на рис. 3. Константы СТВ, предсказанные квантовой химией, использовали в качестве начального приближения. Эти константы варьировались в небольших пределах с тем, чтобы минимизировать среднеквадратичное отклонение расчетной кривой от экспериментальной. Наилучшее согласие с экспериментом удается достичь, только предполагая, что кроме пар  $(O-H-O)^{+\bullet}/p-TP^{\bullet}$  вклад в рекомбинационную флуоресценцию дают и пары  $(O-O)^{+\bullet}/p-TP^{\bullet}$ , образующиеся в примерно том же количестве. При этом константы СТВ в O—O-комплексе получали усреднением рассчитанных значений по конформациям комплекса (основной вклад принадлежит восьми протонам с константами по 1.9 мТл). Кроме этого, необходимо было предположить, что O—O-комплексы распадаются с характерным временем  $\approx 15$  нс, а продукты распада не проявляют себя в рекомбинационной люминесценции.

Расчеты показали, что система имеет сложную поверхность потенциальной энергии со множеством локальных минимумов и переходных состояний. Однако наличие отчетливых особенностей на кривых ВМЭ указывает на то, что в исследованном диапазоне времен вклад в спиновую динамику определяется не слишком большим количеством частиц. Вместе с тем полученные в данной работе результаты не позволяют судить о том, какая часть первичных ионизаций молекул растворителя приводит к образованию рассматриваемых комплексов и, в конечном итоге, люминесцирующих состояний молекул *p*-ТР. Например, на данном этапе исследований нельзя исключить, что значительная часть ионизованных молекулярных комплексов [(а), (б) или (в), рис. 4] распадается в соответствии с приведенной выше схемой в субнаносекундном диапазоне времен, и только их малая часть трансформируется в O—O- и O—H—O-комплексы. Для ответа на этот вопрос, а также для получения дополнительных свидетельств в пользу образования в растворе обсуждаемых комплексов требуются эксперименты с применением методов, потенциально чувствительных ко всем частицам, например метода импульсного радиолиза.

Возможно, что сходная ситуация может складываться и во многих других апротонных жидкостях, молекулы которых содержат гетероатомы. Для таких жидкостей обычно считают, что после ионизации молекулы происходит практически мгновенное депротонирование первичных КР. Этому способствует сравнительно сильное взаимодействие протонов КР с неподделенной парой электронов гетероатомов в окружающих молекулах, но это же взаимодействие может стабилизировать промежуточный ион-молекулярный комплекс за счет образования сильной водородной связи между КР и молекулой. Время жизни по-

добных комплексов может оказаться достаточно большим, для того чтобы первичные внутримолекулярные радиационно-химические реакции определялись именно этими частицами, а не конечными продуктами реакции депротонирования.

Таким образом, в настоящей работе с помощью анализа флуоресцентного отклика облученного раствора люминофора в жидком тетрагидрофуране была получена информация о носителе положительного заряда, формирующегося после ионизации молекулы растворителя. Наблюдаемый магнитный эффект удается удовлетворительно описать, если предположить существование в растворе комплексов КР THF и нейтральной молекулы разных типов с временами жизни порядка десятков наносекунд при комнатной температуре.

Работа поддержана Советом при Президенте РФ по грантам и государственной поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ-2272.2012.3) и РФФИ (грант 11-03-01003-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martini I.B., Barthel E.R., Schwartz B.J. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 24. P. 11245–11257.
2. Takeda N., Asaoka S., Miller J.R. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 50. P. 16073–16082.
3. Trifunac A.D., Werst D.W. In: Radical Ionic Systems. Properties in Condensed Phases. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 195–229.
4. Baxendale J., Beaumont D., Rodgers M. // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 4. № 1. P. 3–4.
5. Багрянский В.А., Боровков В.И., Молин Ю.Н. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 535–549.
6. Tagawa S., Hayashi N., Yoshida Y., Washio M., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1989. Т. 34. С. 503–511.
7. Borovkov V.I., Potashov P.A., Shchegoleva L.N., et al. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 26. P. 5839–5844.
8. Анищик С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В. и др. // ПТЭ. 1989. № 4. С. 74–76.
9. Боровков В.И., Анищик С.В., Анисимов О.А. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 6. С. 434–439.
10. Лукаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
11. Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Tyulpina I. // Phys. Chem. and Chem. Phys. 2003. № 5. P. 1769–1774.
12. Naumov S., Janovsky I., Knolle W., Mehnert R. // Radiat. Phys. and Chem. 2003. V. 67. № 3. P. 243–246.
13. Вьюшкова М.М., Боровков В.И., Щеголева Л.Н., Береговая В.И., Багрянский В.А., Молин Ю.Н. // ДАН. 2008. Т. 420. № 4. С. 500–503.
14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
15. Werst D.W. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 9. P. 3640–3646.