

ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫЕ

**ИННЭР-
МЕДИАТЫ**

РЕАКЦИИ АНАЛОГОВ КАРБЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С.С. Рынин, С.Е. Боганов, М.П. Егоров, О.М. Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

1. Введение

Аналоги карбенов по подгруппе углерода — силиены, гермилены и станиллены — играют важную роль в превращениях органических и неорганических производных кремния, германия и олова. Роль этих, как правило, высокореакционноспособных соединений в качестве лабильных интермедиатов, а также необычность их электронного строения (электрофильный и нуклеофильный центры локализованы на одном и том же атоме) определяют сохраняющийся уже более четырех десятилетий интерес к ним. Полученные в последнее время результаты, обобщенные в ряде обзоров [1–22], наглядно демонстрируют существенный прогресс как в понимании реакционной способности и механизмов реакций этих частиц, так и в их синтетическом использовании.

Основными типами реакций аналогов карбенов являются присоединение к кратным связям и внедрение в простые связи. Изучению архетипных реакций обоих типов, а именно реакций присоединения к алкенам и алкинам и некоторых реакций внедрения, посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ, успешно дополняющих друг друга. В результате в настоящее время сложилось достаточно полное представление о механизмах этих реакций.

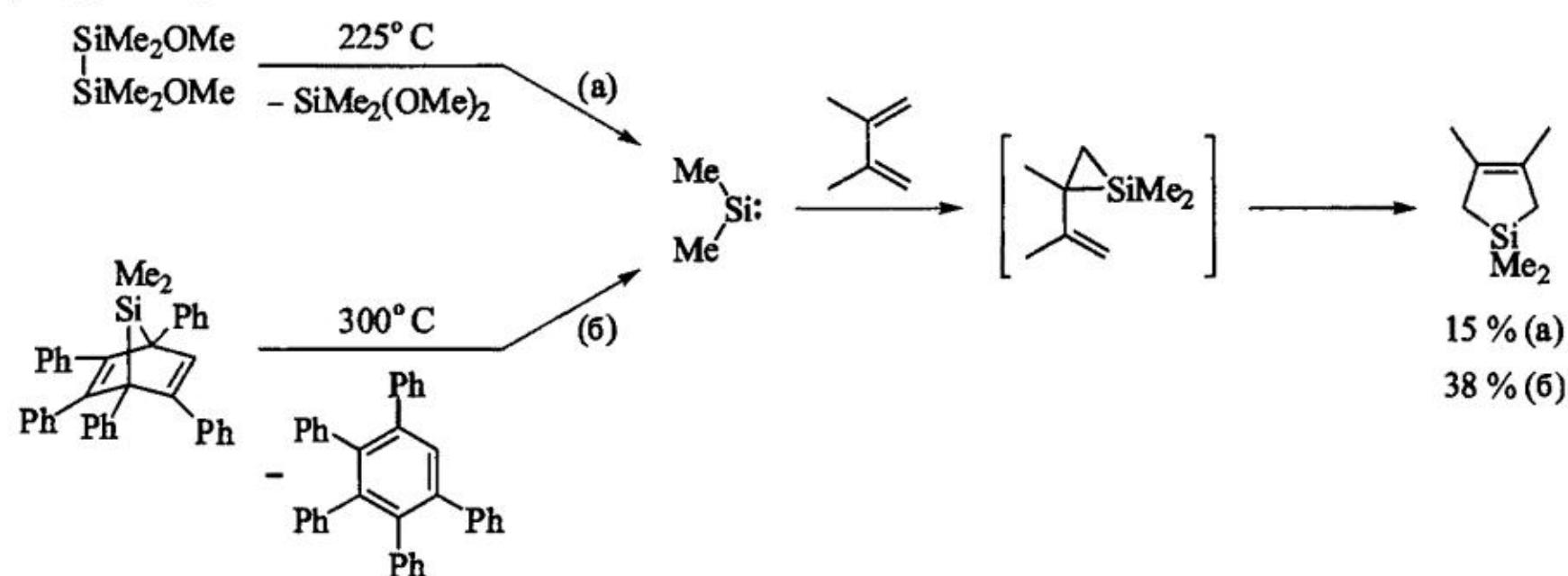
К более сложным процессам относится реакция присоединения аналогов карбенов к 1,3-диенам. Она имеет принципиальное значение, поскольку широко используется для перехвата этих интермедиатов с целью обнаружения их в реакционных смесях. Однако данные о путях протекания этой реакции весьма неоднозначны. Реакции аналогов карбенов с органическими соединениями, имеющими более протяженную цепь сопряжения, включающую двойные связи (полиены и ароматические соединения), изучены в еще меньшей степени, хотя такие реакции имеют несомненное синтетическое значение.

В связи с прогрессом в развитии экспериментальных и особенно теоретических методов изучения высокореакционноспособных интермедиатов в последнее время все большее внимания уделяется детальному исследованию сложных реакций аналогов карбенов и, в частности, их реакций с сопря-

женными соединениями. И хотя в данной области остается еще очень много вопросов, представляется крайне полезным обобщить имеющиеся данные о механизмах этих взаимодействий. Анализу и обобщению данных по механизмам взаимодействия аналогов карбенов с сопряженными органическими соединениями посвящен настоящий обзор.

2. Реакции силиленов с 1,3-диенами

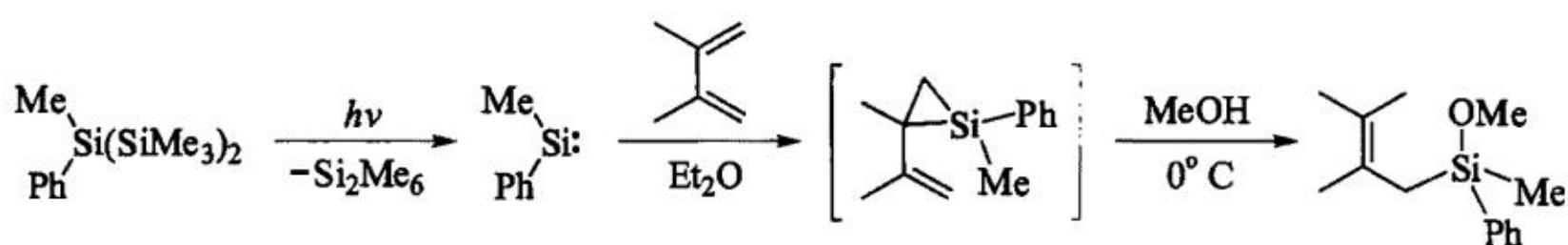
В первой же статье [23], где сообщалось о реакции между силиленом и 1,3-диеном, был предложен механизм этой реакции, ставший позже общепринятым. Он заключается в первоначальном образовании 2-винилсилирана (2-винил-1-силациклогептана) и его последующей [1,3]-сигматропной перегруппировке в силациклопент-3-ен:



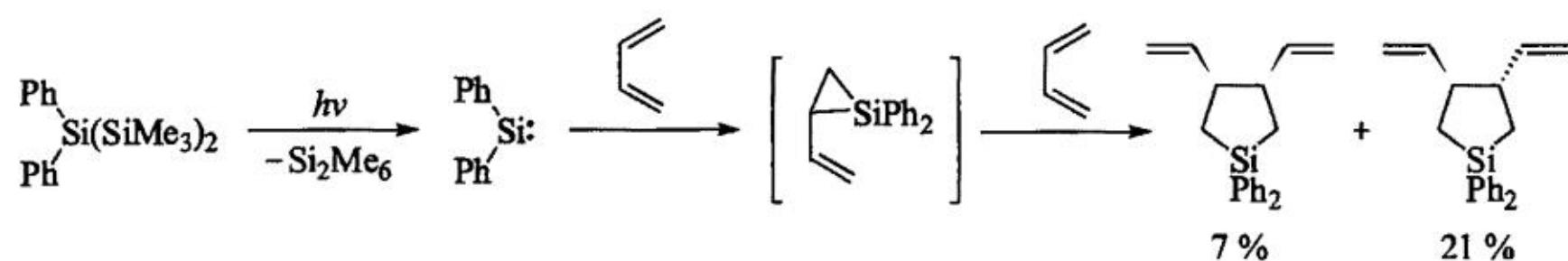
Эта реакция нашла определенное синтетическое применение для получения силациклопент-3-енов [24, 25].

Выделить или непосредственно охарактеризовать 2-винилсилираны в течение длительного времени не удавалось, что можно объяснить высокой реакционной способностью, свойственной нестабилизированным силиранам. Последняя, в свою очередь, обусловлена полярностью эндоциклической связи $\text{Si}-\text{C}$, облегчающей взаимодействие с полярными реагентами [26], а также существенным напряжением силиранового цикла. Согласно теоретическим оценкам [27, 28], оно на $\sim 30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ превосходит напряжение в циклопропане и составляет $150-160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

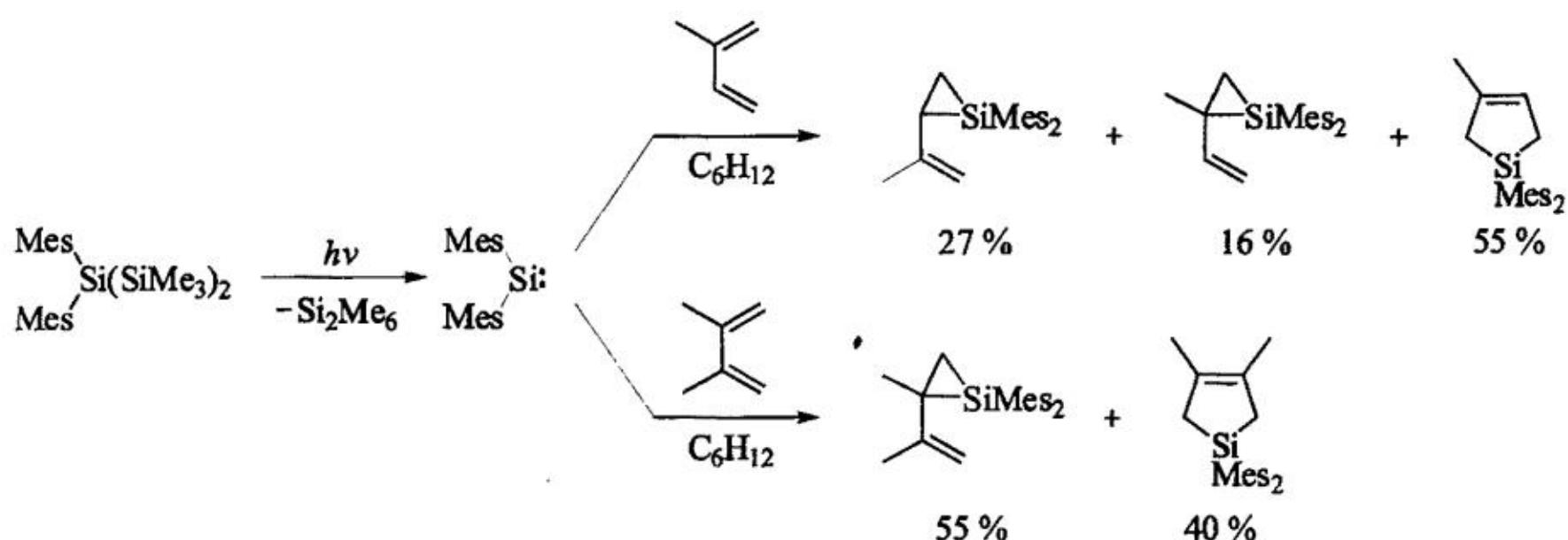
Первое экспериментальное подтверждение участия 2-винилсилиранов в процессе взаимодействия силиленов с 1,3-диенами было получено в 1975 г. М. Кумадой с сотрудниками [29]. Оно основывалось на обнаружении продукта реакции промежуточно образующегося 2-винилсилирана с метанолом:



1,3-Диены способны сами реагировать с 2-винилсилиранами. Так, при фотолитическом генерировании дифенилсилилена в среде бута-1,3-диена среди продуктов реакции были выделены 1,1-дифенил-3,4-дивинил-1-силацикlopентаны, продукты формального (2+2+1)-цикlopрисоединения [30]:

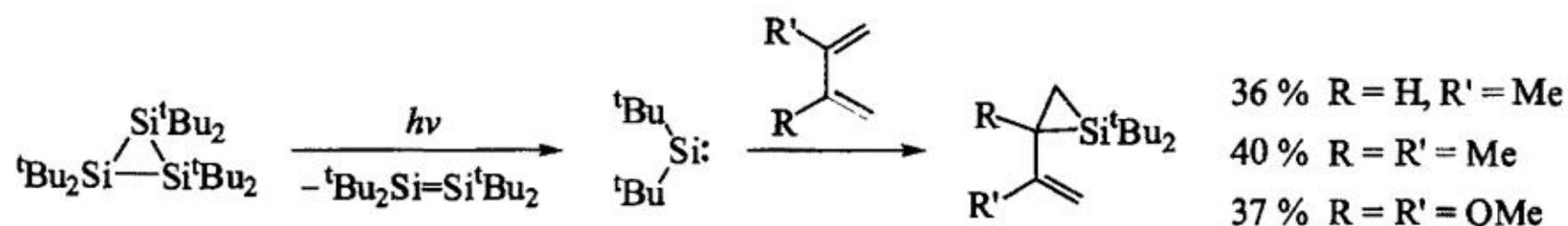


Прямую спектроскопическую регистрацию 2-винилсилиранов удалось осуществить только в 1991 г. [31], когда для реакции с 1,3-диенами был использован фотолитически генерируемый димезитилсиллен. Наличие у атома кремния объемных мезитильных заместителей вместе с мягкими условиями генерации димезитилсиллена позволили охарактеризовать 2-винилсилираны с помощью ЯМР-спектроскопии в реакционной смеси:



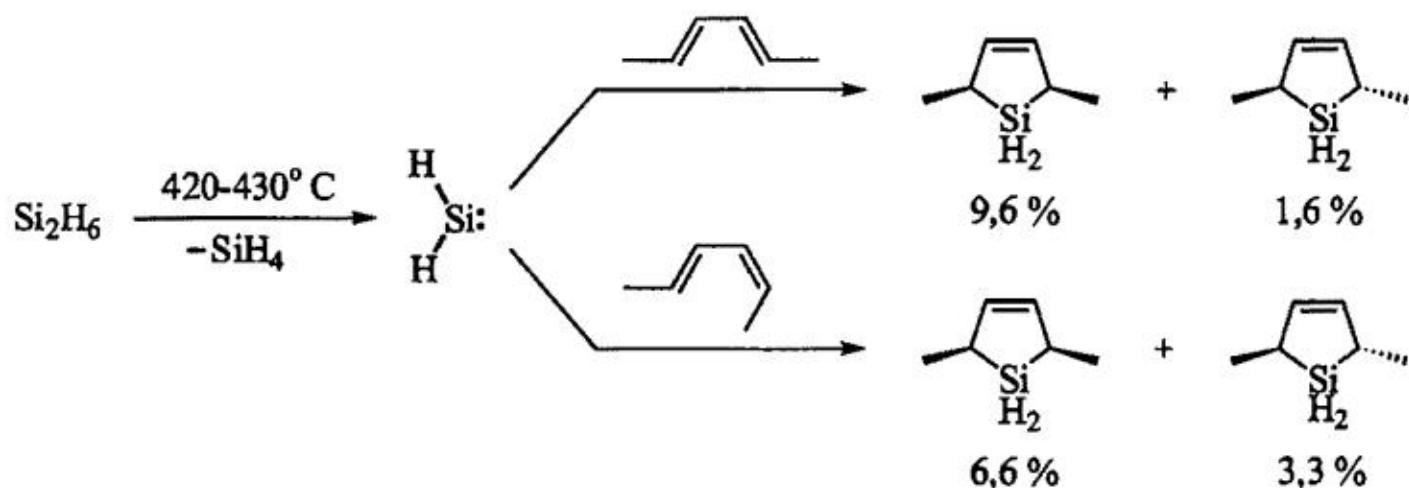
Позже 2-винилсилираны были идентифицированы как продукты взаимодействия 2,3-диметилбута-1,3-диена с Si(Mes)Tbt (Tbt — 2,4,6-три(триметилсилил)метил)фенил) [32, 33] и SiPh₂ [34]. В последнем случае 2-винилсилиран оказался достаточно лабилен: в дейтероциклогексане при комнатной температуре он изомеризовался в 1,1-дифенил-3,4-диметил-1-силацикlopент-3-ен за 48 ч.

В индивидуальном состоянии 2-винилсилираны удалось выделить из продуктов реакции дитретбутилсилилена (генерирован фотолитически из соответствующего циклотрисилана) с рядом 1,3-диенов [35, 36]:

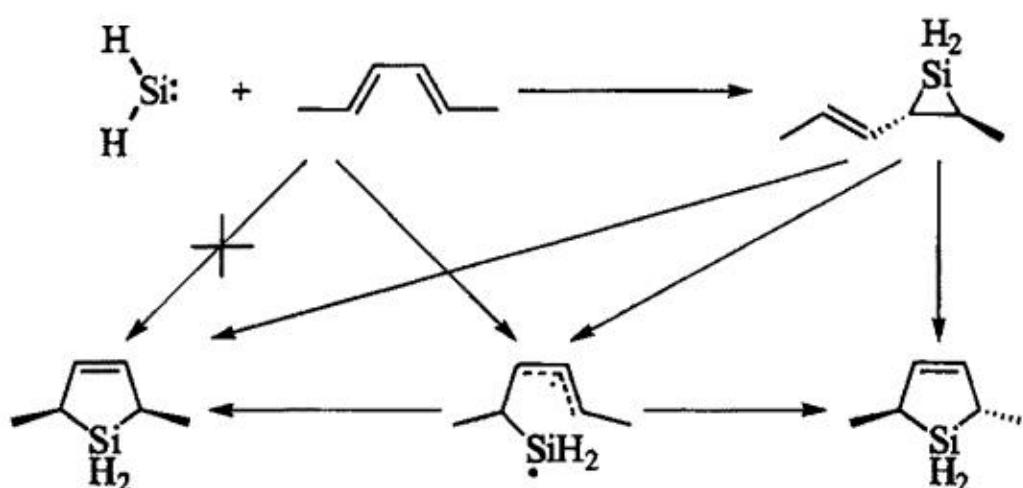


Полученные 2-винилсилираны оказались нестабильными при комнатной температуре.

Важное значение для понимания механизма взаимодействия силиленов с 1,3-диенами на начальных этапах исследования этих реакций имели данные по стереохимии образующихся продуктов, полученные в газовой фазе при относительно высоких температурах. Так, в работе [37] было изучено взаимодействие SiH_2 с E,E-гекса-2,4-диеном (позже сообщено о реакции SiH_2 и с E,Z-изомером [38]). Оказалось, что реакция протекает нестереоспецифично (значения выходов продуктов взяты из работы [39]):

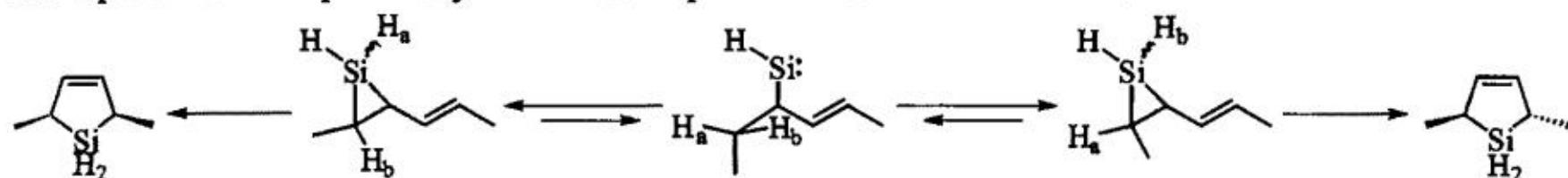


На основании полученных данных авторы [37] исключили из рассмотрения процесс согласованного (4+1)-циклоприсоединения и предложили несколько альтернативных путей. Они включали промежуточное образование 2-винилсилирана, способного далее претерпевать супра- и антараповерхностную [1,3]-сигматропную перегруппировку в силациклопент-3-ен, и (или) бирадикала, циклизация которого приводит к тому же силациклопент-3-ену:



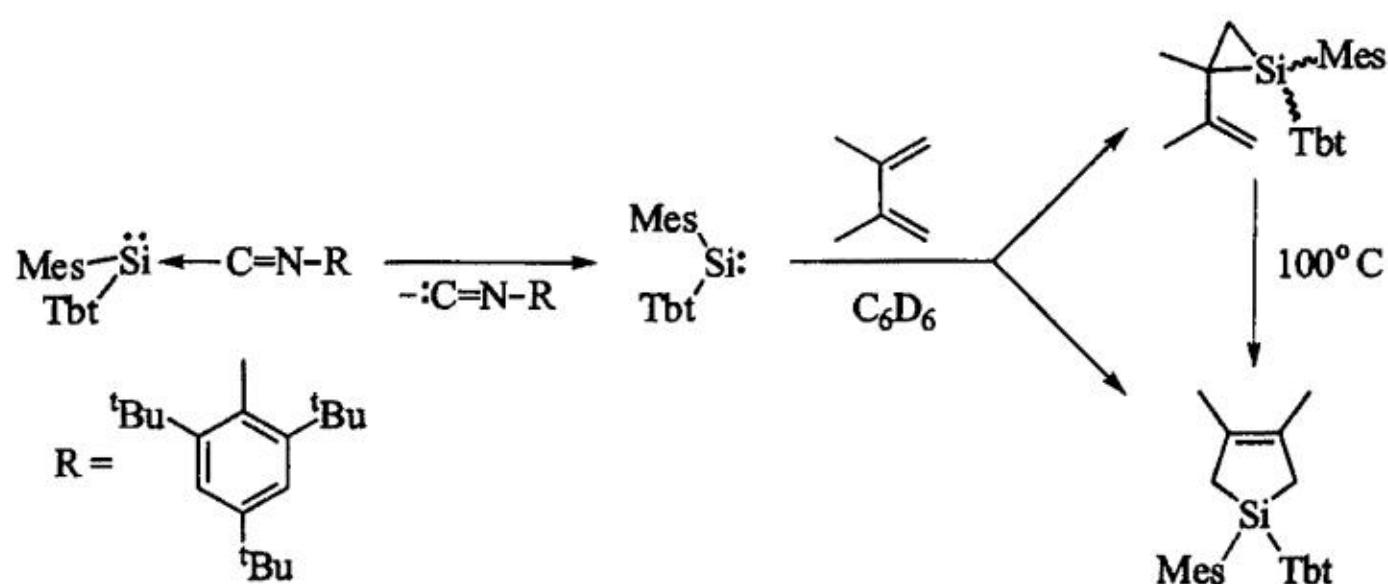
Однако недавно проведенное методами РВЕ/TZ2P и G3(MP2)//B3LYP подробное квантово-химическое изучение механизма перегруппировки незамещенного 2-винилсилирана в силациклопент-3-ен показало, что наиболее предпочтительным по энергии каналом превращения 2-винилсилирана (с энергией активации 97 кДж · моль⁻¹, согласно расчетам G3(MP2)//B3LYP), является разрешенный по правилам Вудворда–Хофмана *si*-[1,3]-сигматропный сдвиг, т. е. супраповерхностная миграция, протекающая с инверсией конфигурации мигрирующей группы [40]. Сдвиг такого рода должен приводить к полной стереоспецифичности взаимодействия. Другим каналам превращения 2-винилсилирана, включающим антараповерхностную миграцию, ретрораспад 2-винилсилирана и образование триплетных бирадикалов, отвечают существенно большие энергии активации. Эти каналы, в принципе,

могут играть определенную роль при высоких температурах. Однако важно отметить еще один канал превращения 2-винилсилиранов, содержащих, по крайней мере, одну экзоциклическую связь Si—H, который может приводить к общей нестереоспецифичности реакции. Это взаимопревращение стереоизомерных 2-винилсилиранов путем раскрытия и последующего замыкания силиранового цикла, сопровождающееся переносом атома водорода при атоме кремния и промежуточным образованием силилена:



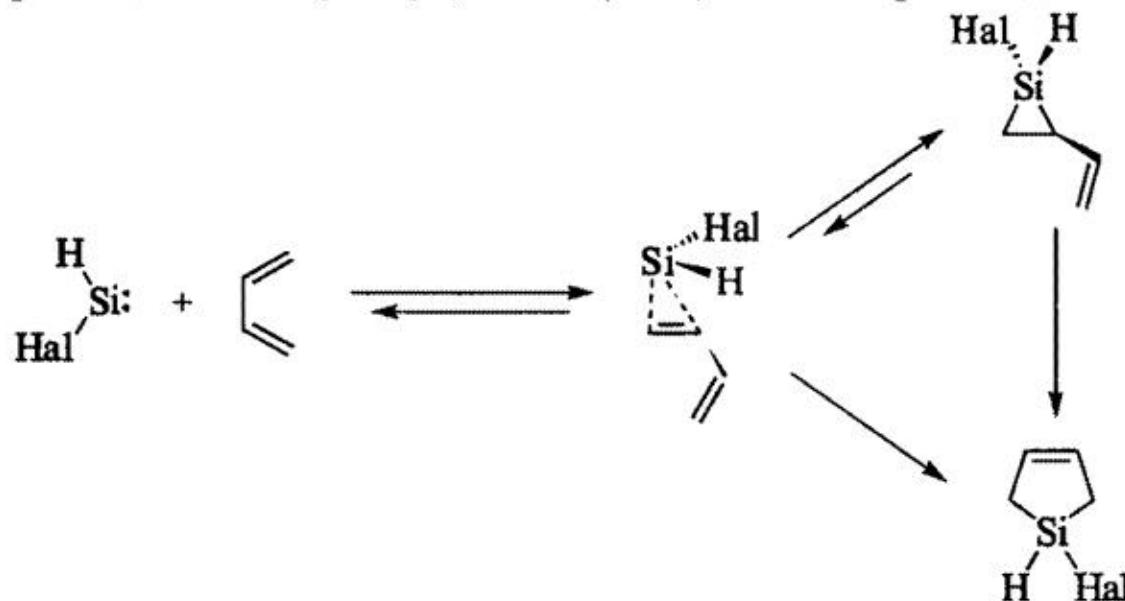
Хотя этот процесс до сих пор не исследован теоретическими методами, аналогичное обратимое превращение незамещенного силирана в этилсилилен зафиксировано в эксперименте [41] и изучено теоретически [42, 43]. Расчеты предсказывают энергию активации для изомеризации силирана в этилсилилен в ~ 100 кДж \cdot моль $^{-1}$ [42, 43], что близко к величине барьера [1,3]-сигматропного сдвига в 2-винилсилиране. Это позволяет предположить, что и в случае 2-винилсилиранов силиран-силиленовая перегруппировка играет заметную роль, и нестереоспецифичность образования конечных продуктов при взаимодействии силиленов, содержащих Si–H связи, с 1,3-диенами определяется, скорее всего, именно этим процессом. Важная роль реакций переноса водорода в процессе взаимодействия силиленов и гермилленов, содержащих связь E–H, с ненасыщенными соединениями на сегодняшний день достаточно хорошо установлена [8, 10, 44].

Существование конкуренции между процессами $(2+1)$ - и $(4+1)$ -циклического присоединения, а значит и возможность прямого $(4+1)$ -циклического присоединения, впервые экспериментально продемонстрирована в работах [32, 33]:



Оказалось, что Si(Mes)Tbt, генерируемый при комнатной температуре из комплекса с изонитрилом, взаимодействует с 2,3-диметилбута-1,3-диеном с одновременным образованием 2-винилсилиранов и силациклопент-3-ена. При этом 2-винилсилираны в условиях реакции не перегруппировываются в силациклопент-3-ен, что указывает на параллельное протекание процессов (2+1)- и (4+1)-циклоприсоединения.

Возможность конкуренции реакций (2+1)- и (4+1)-циклоприсоединения была недавно предсказана теоретически при исследовании методом G3(MP2)//B3LYP поверхности потенциальной энергии (ППЭ) систем SiH_nHal — бута-1,3-диен (Hal = F, Cl) [45]. Первичными продуктами безбарьерного взаимодействия SiH_nHal и бута-1,3-диена являются π -комплексы, в которых осуществляется несимметричное связывание силилена с одной из двойных связей. π -Комплексы, структура которых изображена ниже, оказались способными участвовать в легко протекающих реакциях как (2+1)-, так и (4+1)-циклоприсоединения:



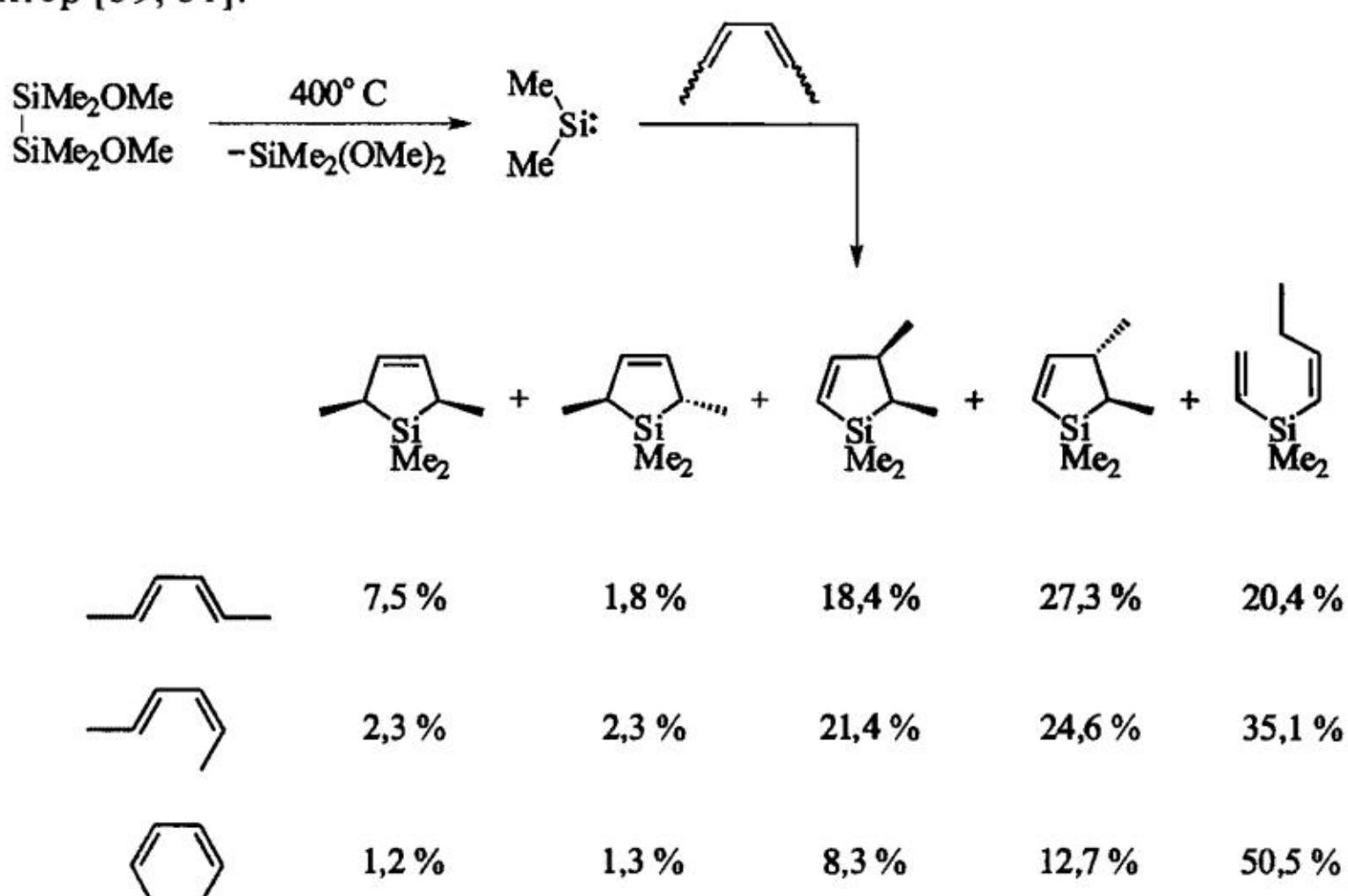
Изучению возможности протекания реакции согласованного (4+1)-циклоприсоединения в химии силиленов посвящено несколько теоретических работ. Исторически первым исследованием такого рода стала работа [46], в которой проведено рассмотрение реакций (2+1)- и (4+1)-циклоприсоединения ECl₂ (E = C, Si, Ge) к этилену и бута-1,3-диену в рамках теории межмолекулярного взаимодействия орбиталей Салема с использованием расчетов расширенным методом Хюккеля. В этом исследовании расположение реагентов задавалось варьированием небольшого числа параметров, при этом для реакции (4+1)-циклоприсоединения SiCl₂ и GeCl₂ рассматривалось сближение, отвечающее линейному супраповерхностному (т. е. с дисротаторным вращением метиленовых групп) хелетропному процессу. На основании полученных данных по относительной энергии структур гипотетических переходных состояний в реакциях (2+1)- и (4+1)-циклоприсоединения был сделан вывод о росте вероятности согласованного (4+1)-циклоприсоединения при переходе от CCl₂ к SiCl₂ и GeCl₂. При этом в двух последних случаях реакция (4+1)-циклоприсоединения является более предпочтительной.

Предпочтительность для реакций SiCl₂ [45] и GeCl₂ [47] с бута-1,3-диеном канала, связанного с супраповерхностным (4+1)-циклоприсоединением, показана недавно на существенно более высоком уровне теории с использованием методов G3(MP2)//B3LYP и CBS-Q//B3LYP. Для обоих аналогов карбенов первичным продуктом безбарьерного взаимодействия является π -комплекс, способный далее легко перегруппировываться в соответствующий гетероциклический пент-3-ен. Необходимо отметить, что расчеты методом B3LYP предсказывают существенно отклоняющийся от линейного маршрут реакции (4+1)-циклоприсоединения ECl₂ (E = C [48], Si [45], Ge [47]) к бута-1,3-диену.

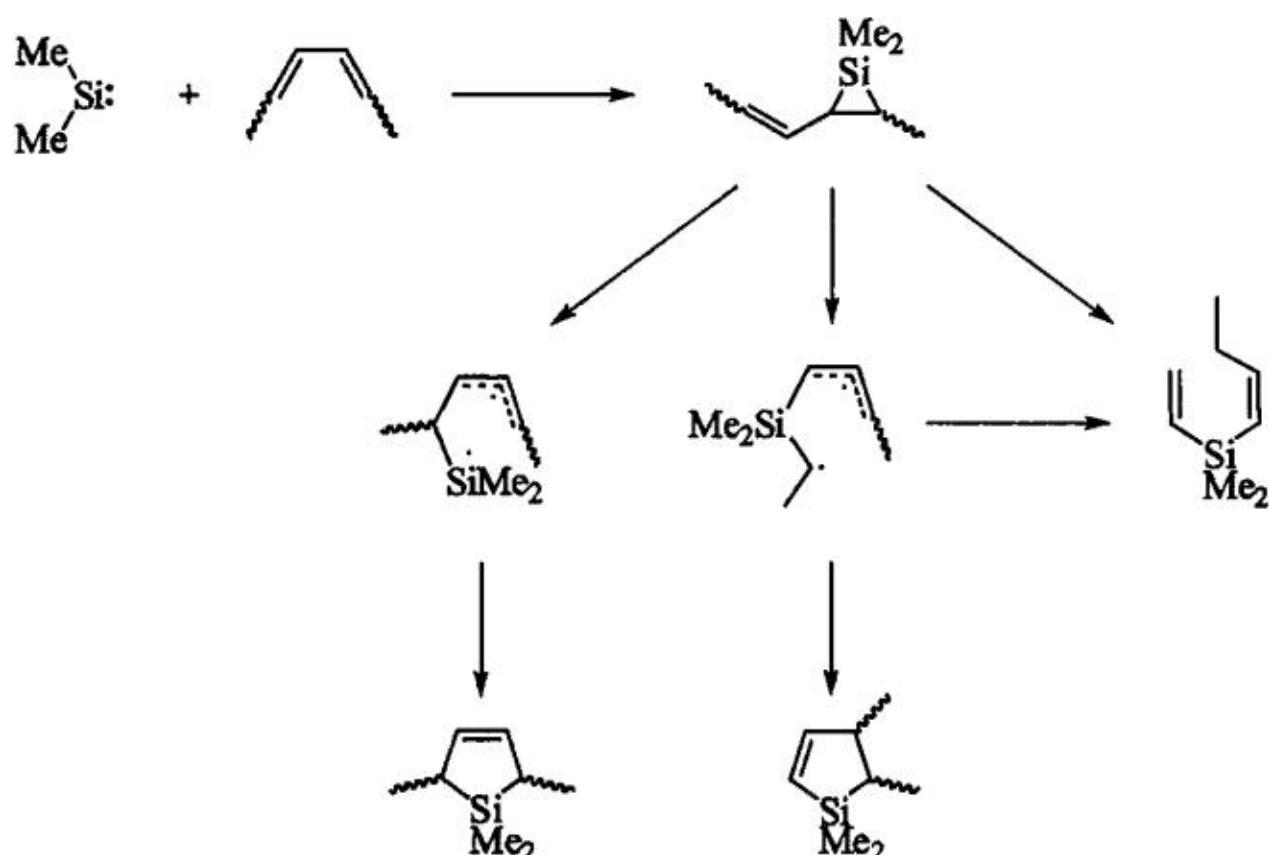
Первая попытка оценить вероятность реакции согласованного (4+1)-цикlopрисоединения с помощью методов *ab initio* была предпринята в работе [49]. Рассчитанная в ней величина энергии активации для линейного супраповерхностного присоединения SiH₂ к бута-1,3-диену составила 17 кДж·моль⁻¹. При этом авторы работы [49] не исключали вероятность первоначального протекания предположительно безбарьерного (2+1)-цикlopрисоединения. Действительно, в работе [40] показано, что образование 2-винилсилирана из SiH₂ и бута-1,3-диена является безбарьерным процессом. В этой же работе была продемонстрирована возможность образования силациклопент-3-ена из слабого комплекса, который может возникать в результате безбарьерного сближения исходных частиц. Перегруппировка этого комплекса в силациклопент-3-ен должна проходить достаточно легко и без превышения уровня энергии исходных реагентов, при этом ей соответствует тип сближения, существенно отклоняющийся от линейного.

На важную роль реакции (4+1)-цикlopрисоединения в ходе взаимодействия SiMe₂ с бута-1,3-диеном указывалось в работе [50], содержащей расчеты ППЭ этой системы методом CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d,p). Обнаруженное авторами [50] низколежащее переходное состояние Si-TS2 было отнесено к реакции (4+1)-цикlopрисоединения. Однако такое отнесение представляется ошибочным, поскольку это переходное состояние лежит по энергии существенно ниже уровня изолированных реагентов и, скорее всего, относится к процессу [1,3]-сигматропной перегруппировки 1,1-диметил-2-винилсилирана в 1,1-диметил-1-салациклопент-3-ен (данные о проведении расчетов IRC для данного переходного состояния в [50] отсутствуют).

Экспериментальное исследование продуктов реакции диметилсилилена с гекса-2,4-диенами при высокой температуре выявило ее довольно сложный характер [39, 51]:

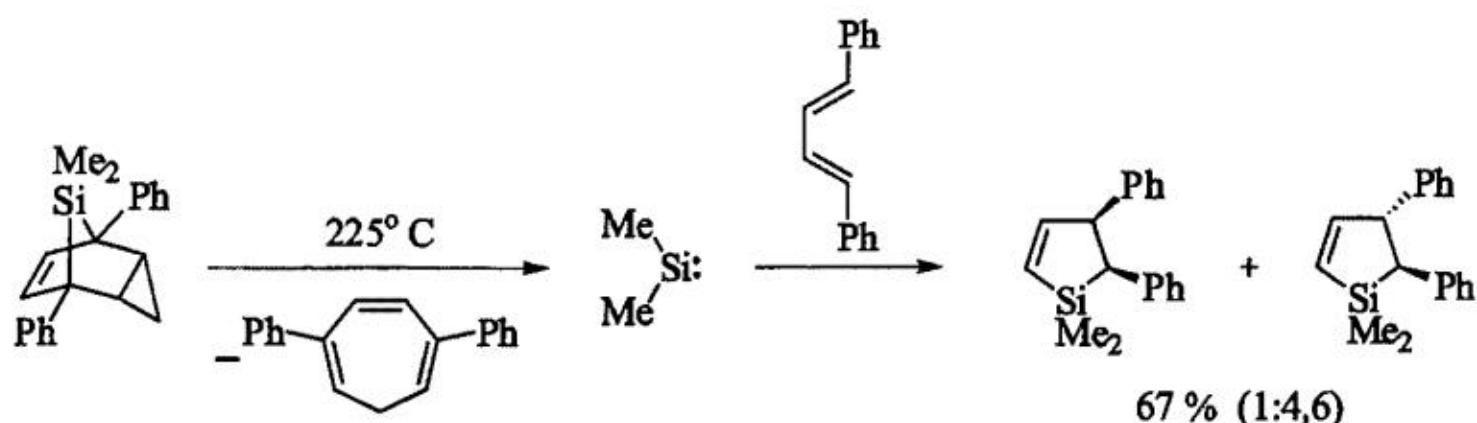


Возникновение указанных выше продуктов авторы объяснили возможностью раскрытия силиранового цикла за счет гомолитического разрыва не только эндоциклической связи Si—C, но и связи C—C, с образованием соответствующих бирадикалов, с их последующей циклизацией в силациклопент-3-ен и силациклопент-2-ен соответственно:

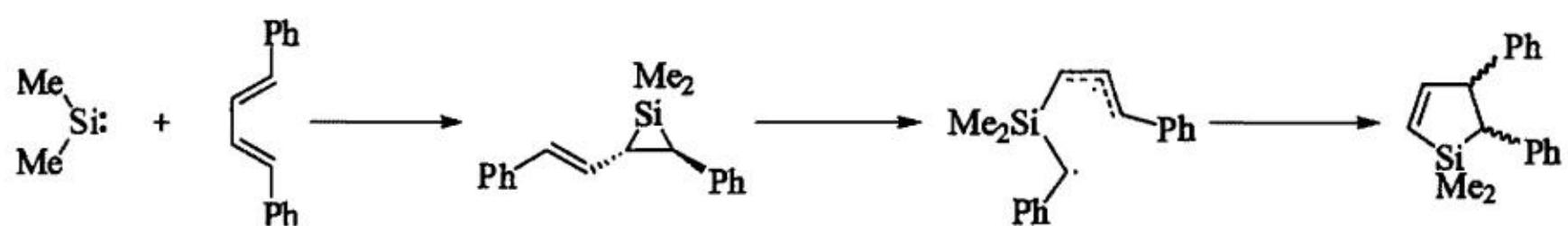


Кроме того, предполагалось протекание в данной системе и ретроеновых реакций. Как видно из схемы, образование силациклопент-2-енов связано с превращениями 2-винилсилиранов по бирадикальному пути, чему, очевидно, способствует высокая температура в зоне реакции.

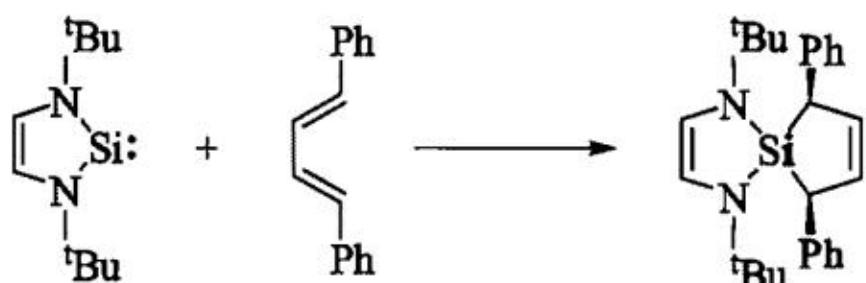
В отдельных случаях силациклопент-2-ены могут стать единственными детектируемыми циклоаддуктами в реакции 1,3-диенов с силиленами [52]:



Исключительное образование силациклопент-2-енов авторы работы [52] связывают со стабилизацией промежуточно образующегося бирадикала фенильными заместителями:

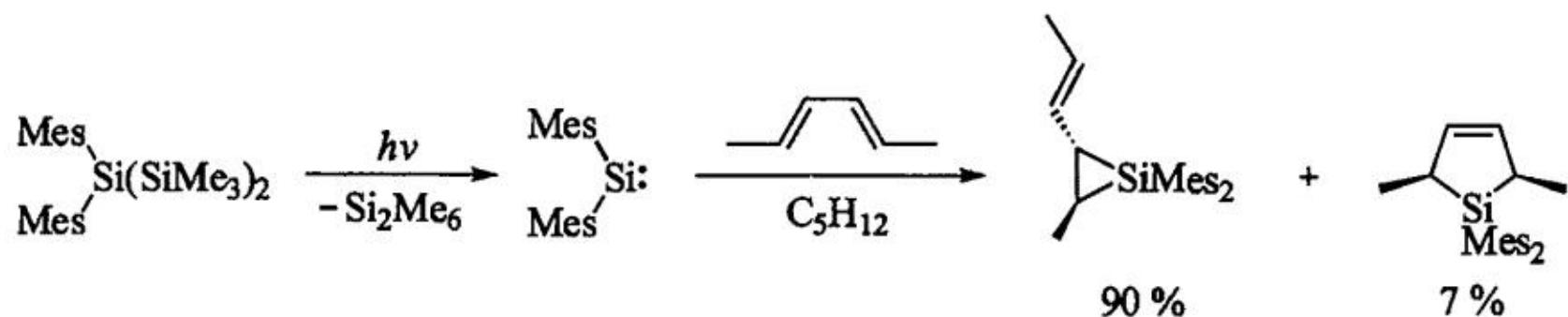


Хотя в приведенных выше примерах взаимодействие силиленов и 1,3-диенов протекало нестереоспецифично, в литературе описано и стереоспецифичное образования силацикlopент-3-енов. Именно так протекает взаимодействие стабильного силилена 1,3-дитретбутил-2-силаимидазол-2-илидена с E,E-1,4-дифенилбута-1,3-диеном [53]:

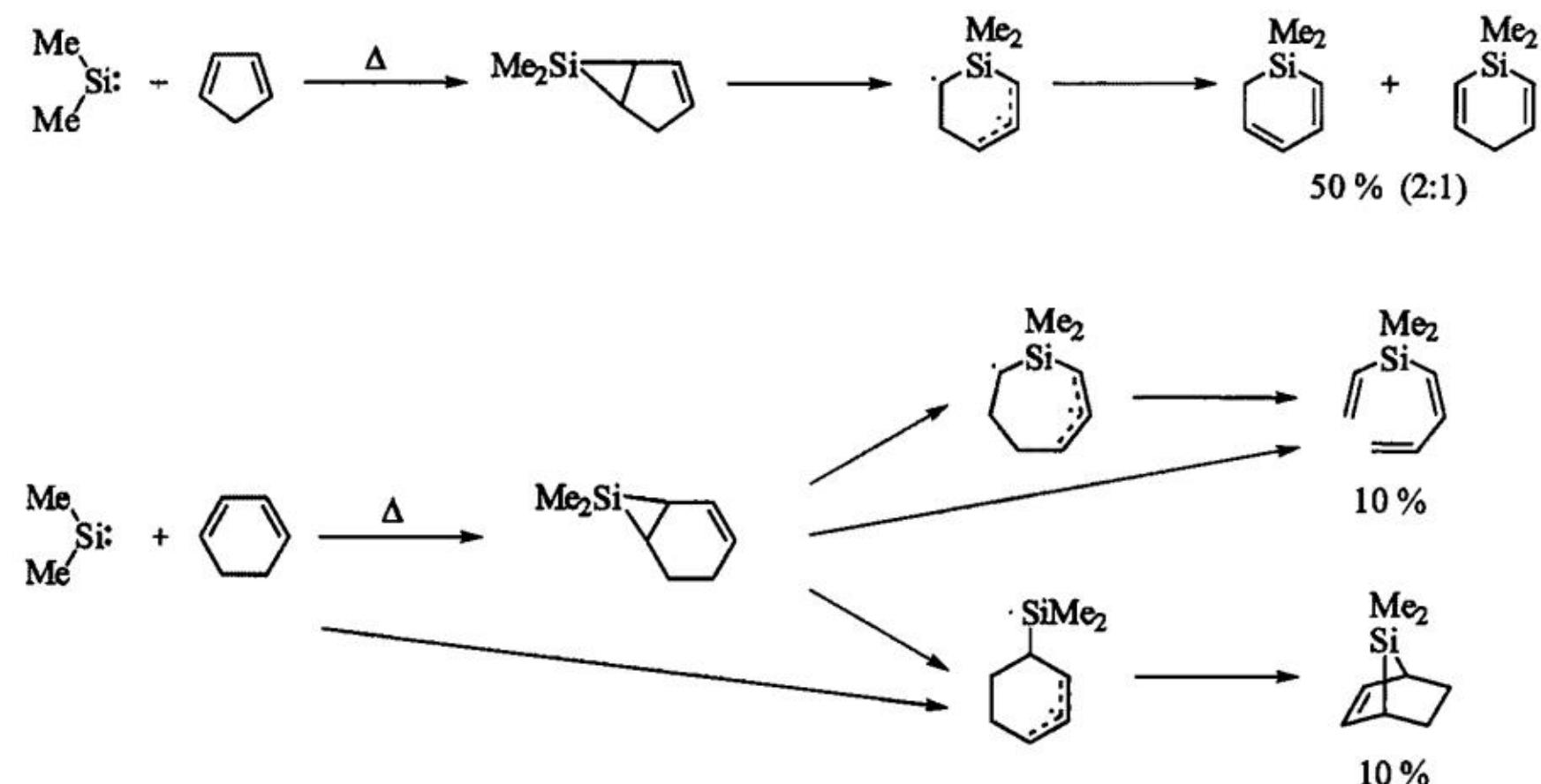


Проведенные в нашей работе [45] расчеты предсказывают достаточно легкое протекание одностадийной реакции супраповерхностного (4+1)-циклоприсоединения между незамещенным 2-силаимидазол-2-илиденом и бута-1,3-диеном. Канал реакции (2+1)-циклоприсоединения оказывается для данного силилена термодинамически и кинетически заблокирован.

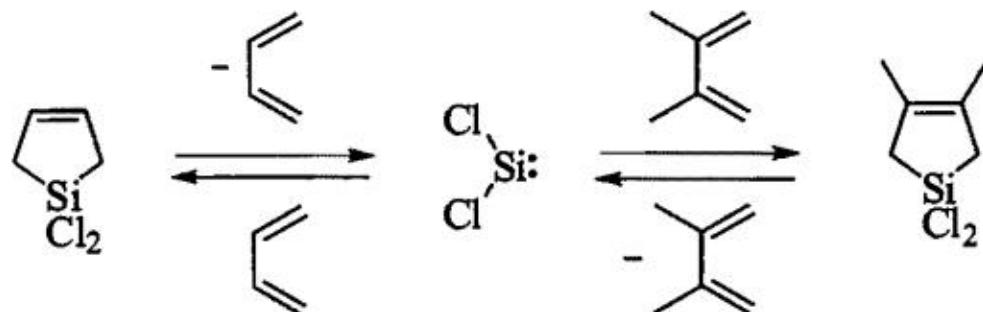
Другим примером стереоспецифичного образования силацикlopент-3-енов является реакция димезитилсилилена с E,E-гекса-2,4-диеном [31]:



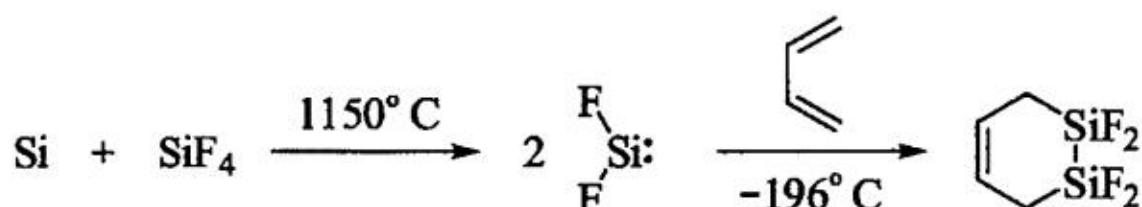
Взаимодействие силиленов с циклическими 1,3-диенами носит специфический характер, предположительно связанный с перегруппировками первоначально образующихся бициклических 2-винилсилиранов [38, 54]:



Дигалогенсилиены SiHal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$) также способны вступать в реакции с 1,3-диенами с образованием продуктов формального (4+1)-цикlopрисоединения — 1,1-дигалоген-1-силацикlopент-3-еноы [55, 56]. Получающиеся в результате этой реакции 1,1-дихлор-1-силацикlopент-3-еноы способны при температурах от $\sim 550^\circ\text{C}$ к мономолекулярной экструзии SiCl_2 , который может быть перехвачен другим 1,3-диеном или зафиксирован в аргоновой матрице [57, 58]:

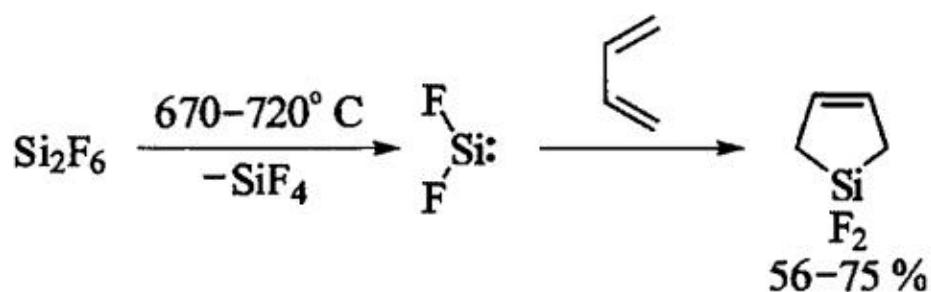


При соконденсации бута-1,3-диена и газовой смеси SiF_2 и SiF_4 образуется продукт, содержащий два эквивалента SiF_2 [59]:



Однако данная реакция может являться результатом взаимодействия не SiF_2 , а его димера Si_2F_4 [59].

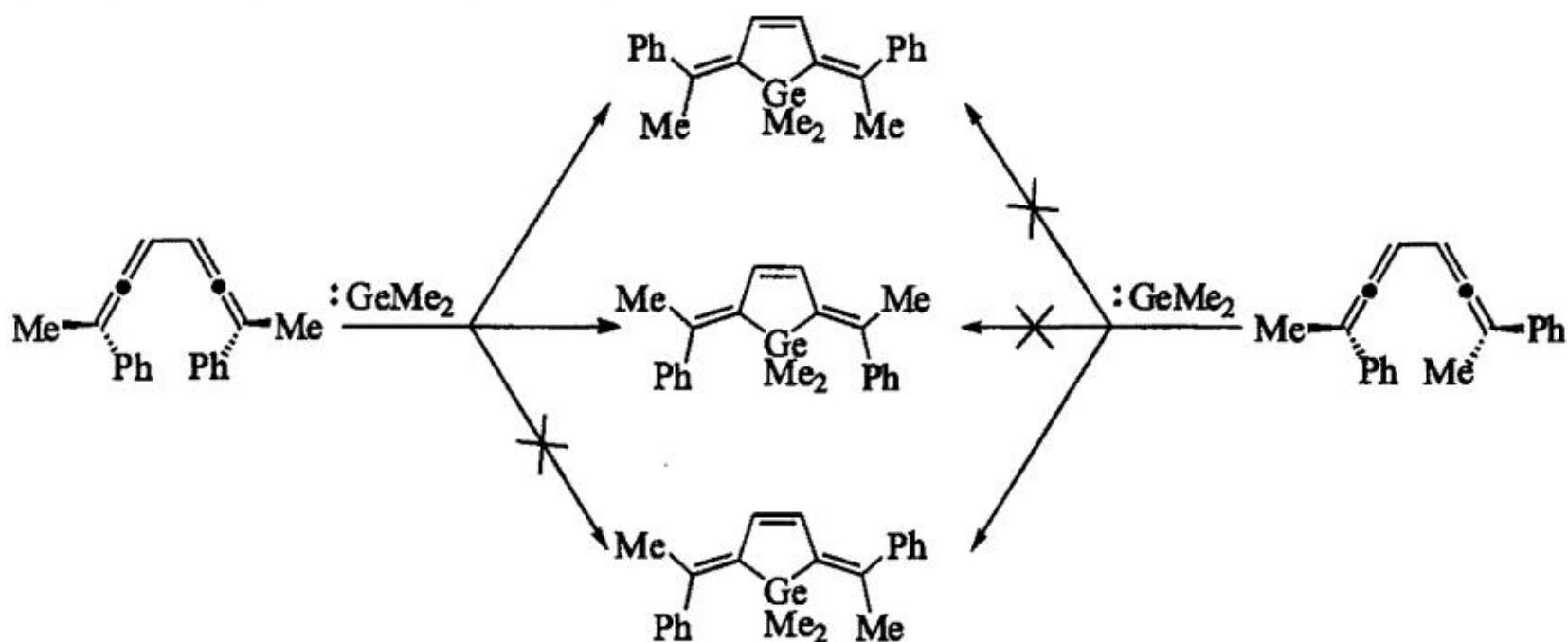
Проведение в газовой фазе реакции мономерного SiF_2 с избытком бута-1,3-диена приводит к образованию ожидаемого 1,1-дифторсилацикlopент-3-ена [60]:



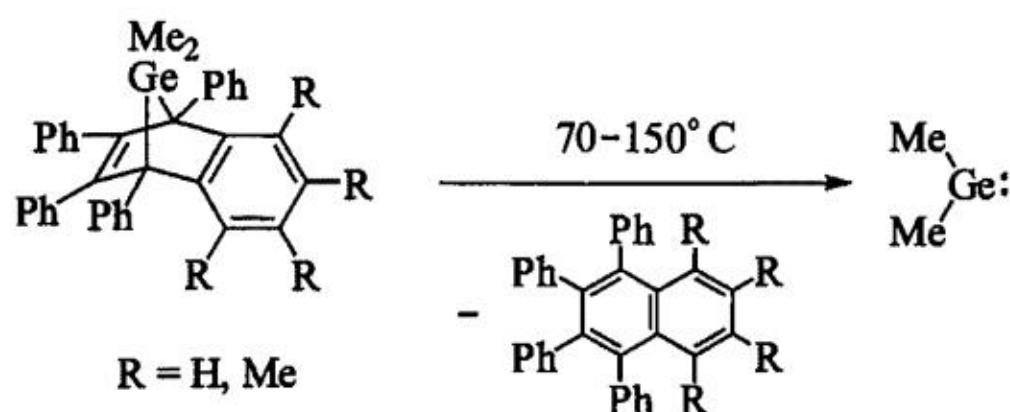
3. Реакции гермиленов с 1,3-диенами

1,3-Диены широко используются как перехватчики гермиленов, причем обычно считается, что продукты реакции — гермацикlopент-3-еноы образуются в результате реакции (4+1)-цикlopрисоединения. Данное предположение во многом основывается на том, что исследованные реакции диметилгермилена с 1,3-диенами, в отличие от описанных в предыдущем разделе реакций SiR_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), приводили к стереоспецифичному образованию 1,1-диметил-1-гермацикlopент-3-еноов. Одним из наиболее показательных примеров этого является исследованное Нойманом с сотрудниками взаимодействие диметилгермилена с замещенным диалле-

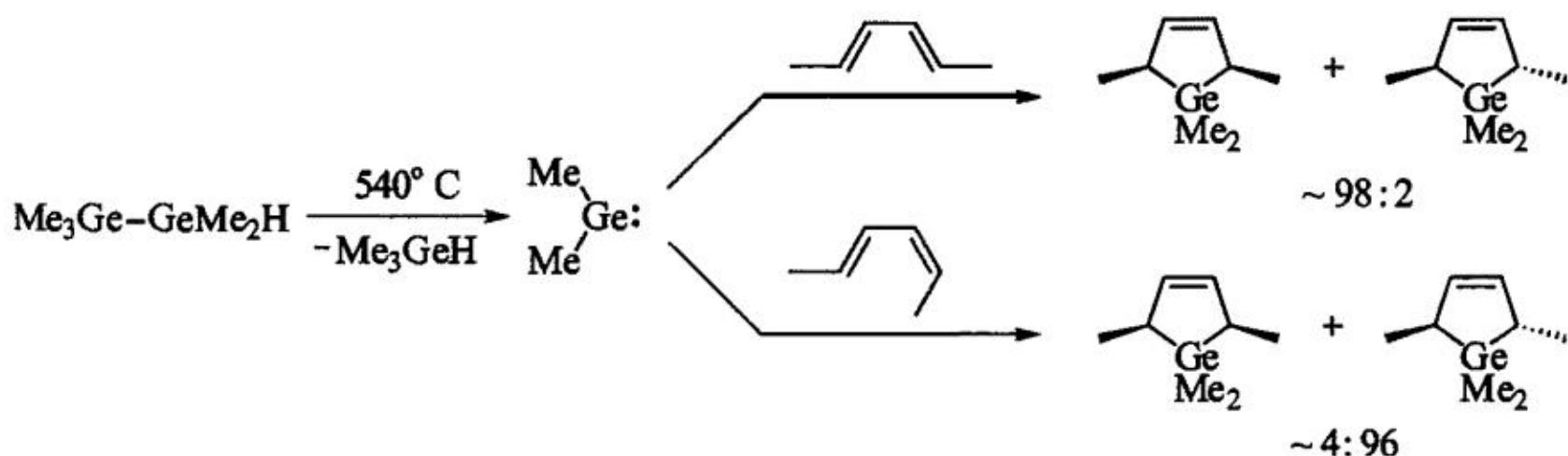
ном — 2,7-дифенилокта-2,3,5,6-тетраеном (были использованы как мезо-форма, так и рацемат) [61, 62]:



Структура приведенных продуктов свидетельствовала о стереоспецифичном протекании реакции супраповерхностного (4+1)-циклоприсоединения. Генерация диметилгермилена в этих и приводимых далее работах Ноймана проводилась в мягких условиях:

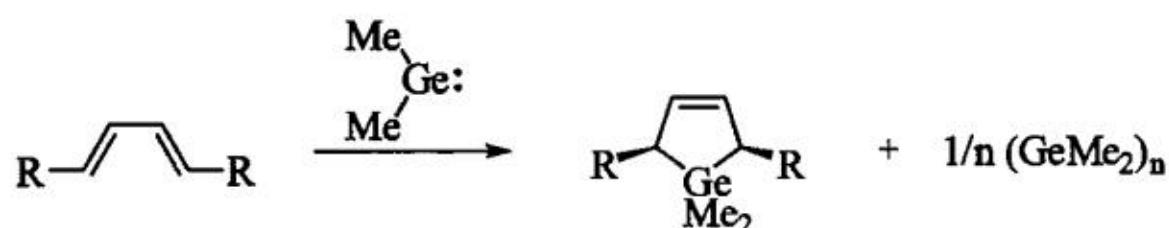


В согласии с данными, полученными в растворе, находятся и результаты экспериментов по взаимодействию диметилгермилена с гекса-2,4-диенами в газовой фазе [63]:



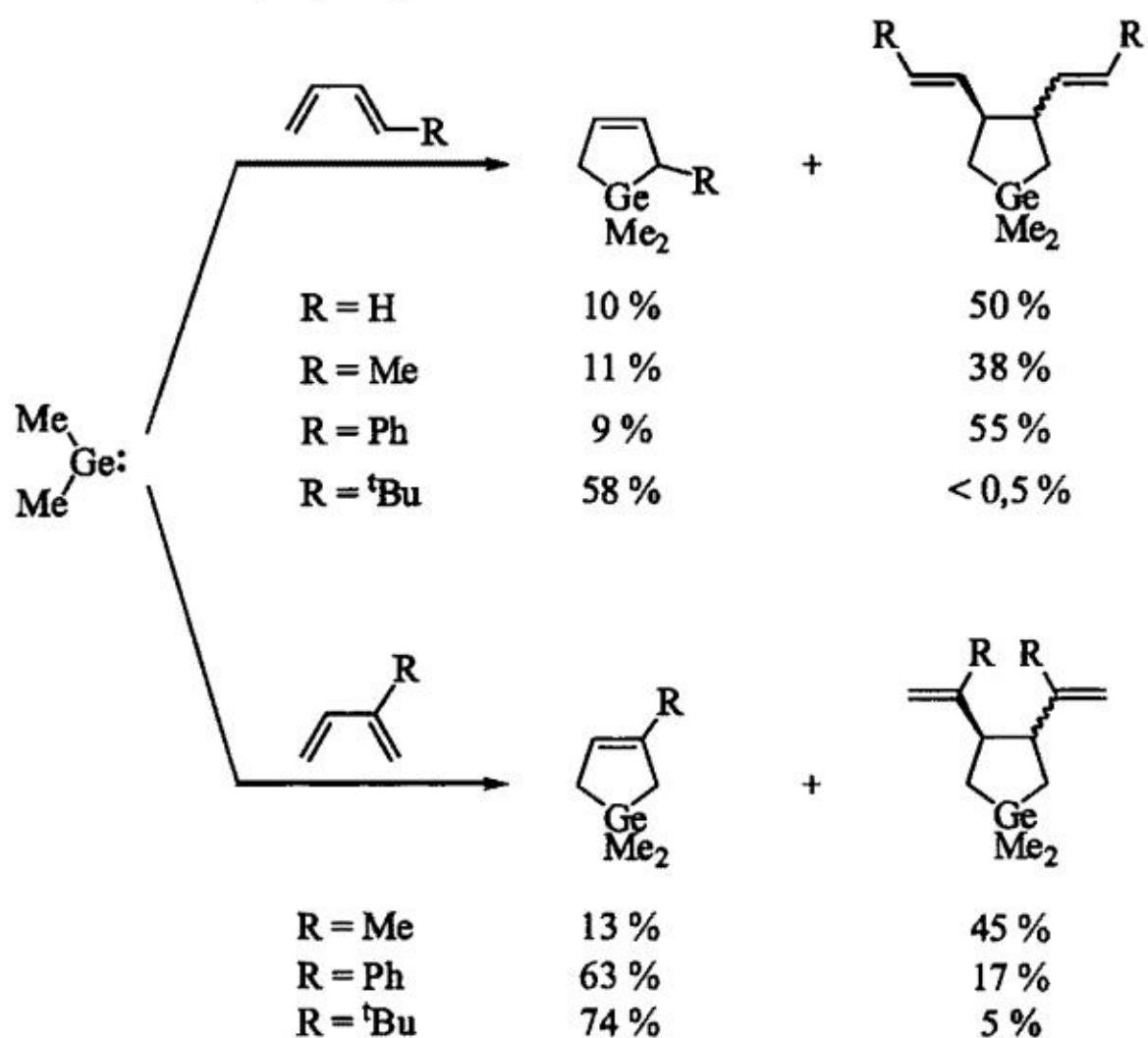
Изучение влияния природы заместителей в 1,4-дизамещенных 1,3-диенах на выходы продуктов реакций (4+1)-циклоприсоединения GeMe_2 в бензоле показало, что они возрастают при переходе от 1,3-диенов с донорными заместителями к 1,3-диенам с акцепторными заместителями. Это позволило сделать вывод о том, что диметилгермилен выступает в данной реакции в

роли нуклеофила и взаимодействие между ВЗМО гермилена и НСМО 1,3-диена является определяющим в переходном состоянии реакции [64, 65]:



$R = \text{NHCO}_2\text{Et}$	0 %	100 %
$R = \text{OCOMe}$	0 %	100 %
$R = \text{Ph}$	10 %	90 %
$R = \text{CO}_2\text{Me}$	70 %	30 %
$R = \text{CN}$	90 %	10 %

При реакции GeMe₂ с двукратным избытком 1,3-диена наряду с соответствующими гермациклопент-3-енами обнаружено образование 3,4-дивинил-1-гермациклопентанов [64, 66]:



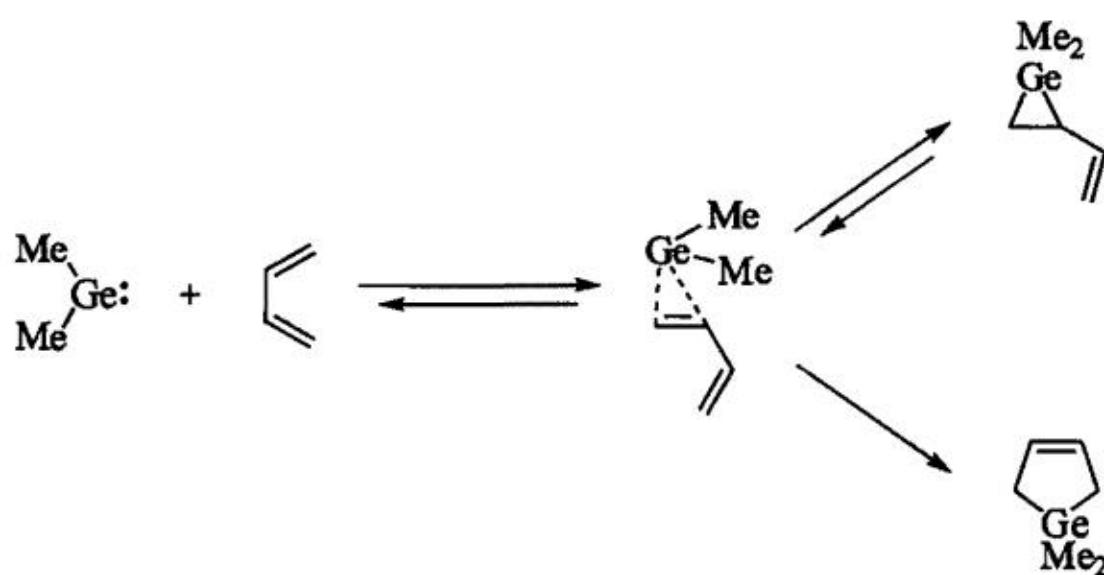
Данная реакция формального (2+2+1)-циклоприсоединения протекает нестереоселективно. В качестве интермедиатов в этой реакции предполагается [66] образование π -комплексов диметилгермилена и 1,3-диена или продуктов реакции (2+1)-циклоприсоединения — 2-винилгермиранов, способных вступать далее в реакцию со второй молекулой 1,3-диена. Эти результаты указывают на то, что взаимодействие гермиленов с 1,3-диенами может и не являться согласованным (4+1)-циклоприсоединением.

Исследована кинетика реакций ряда фотолитически генерированных гермиленов с 1,3-диенами. Изучение взаимодействия GeH₂ [67] и GeMe₂,

[68] с бута-1,3-диеном в газовой фазе выявило высокие скорости этих бимолекулярных реакций. Метильные заместители относительно слабо деактивируют гермилен, понижая константу скорости взаимодействия с $3,0 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ до $1,1 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Исследование реакций GeMe₂ [69], GeMePh [70] и GePh₂ [71] с изопреном и 2,3-диметилбута-1,3-диеном в жидкой фазе показало, что эти быстрые реакции включают обратимую стадию, связанную с образованием 2-винилгермиранов.

В работе [72] с помощью УФ-спектроскопии были охарактеризованы 2-винилгермираны, образующиеся при взаимодействии диарилгермиленов с изопреном, и оценены их времена жизни (от 2 до 670 микросекунд). На основании кинетических данных авторы [72] пришли к выводу о том, что гермациклопент-3-ены, скорее всего, получаются из первоначально образовавшихся 2-винилгермиранов путем их обратимой диссоциации на исходные гермилен и 1,3-диен с последующим необратимым (4+1)-циклоприсоединением. Анализ влияния типа заместителей в диарилгермилене на скорость взаимодействия привел к заключению, что гермилен играет роль электрофила как в реакциях (2+1)-, так и (4+1)-циклоприсоединения, при этом реакция (2+1)-циклоприсоединения предположительно включает образование полярного интермедиата.

В работе [50] методом CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d,p)(6-311G(d,p) для Ge) проведены расчеты ППЭ системы GeMe₂ — бута-1,3-диен. Согласно расчетам, первичным продуктом взаимодействия является π-комплекс (следует, однако, отметить, что для его участия в реакции (2+1)-циклоприсоединения метод CCSD(T) предсказывает эффективную отрицательную энергию активации). Согласно полученным данным, образование 1,1-диметил-1-гермациклопент-3-ена протекает путем превращения 1,1-диметил-2-винилгермирана в π-комплекс с его последующей изомеризацией в продукт реакции (4+1)-циклоприсоединения через относительно небольшой ($\sim 35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) активационный барьер:

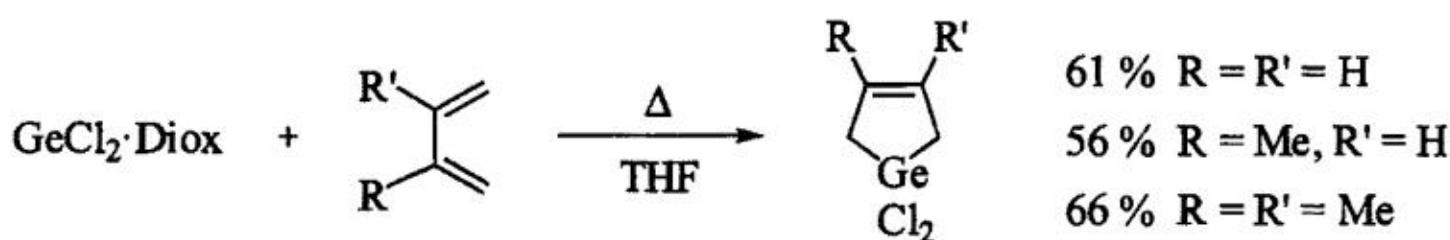


Еще одна возможность образования 1,1-диметилгермациклопент-3-ена — [1,3]-сигматропная перегруппировка 1,1-диметил-2-винилгермирана, соглас-

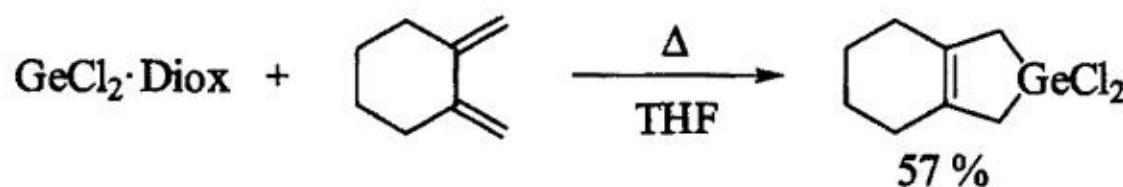
но данным [50], не играет сколь-либо заметной роли в общем процессе взаимодействия из-за слишком большой энергии активации (~ 160 кДж \cdot моль $^{-1}$).

Кроме того, в работе [50] методом B3LYP/6-31G(d,p) (6-311G(d,p) для Ge) проведены расчеты ППЭ системы GePh₂ — изопрен. В целом общая схема реакции оказывается схожей с описанной выше для системы GeMe₂ — бута-1,3-диен. Однако особенностями взаимодействия GePh₂ с изопреном являются, с одной стороны, более высокие активационные барьеры для процессов (2+1)- и (4+1)-циклоприсоединения, а с другой — меньшая разница между ними.

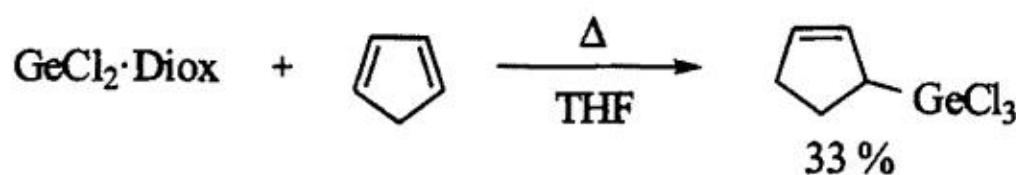
Взаимодействию дигалогенгермиленов с 1,3-диенами посвящено существенно меньше работ, чем аналогичным реакциям гермиленов, содержащих органические заместители. Наиболее подробно исследованы реакции комплекса дихлоргермилена с 1,4-диоксаном, GeCl₂ · Diox, являющегося, пожалуй, наиболее удобным источником дихлоргермилена [73, 74]. Было показано [75], что взаимодействие этого комплекса с бута-1,3-диеном, изопреном и 2,3-диметилбута-1,3-диеном приводит к образованию соответствующих гермациклопент-3-енов:



Достаточно гладко протекает и реакция $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ с 1,2-диметиленциклогексаном [75]:



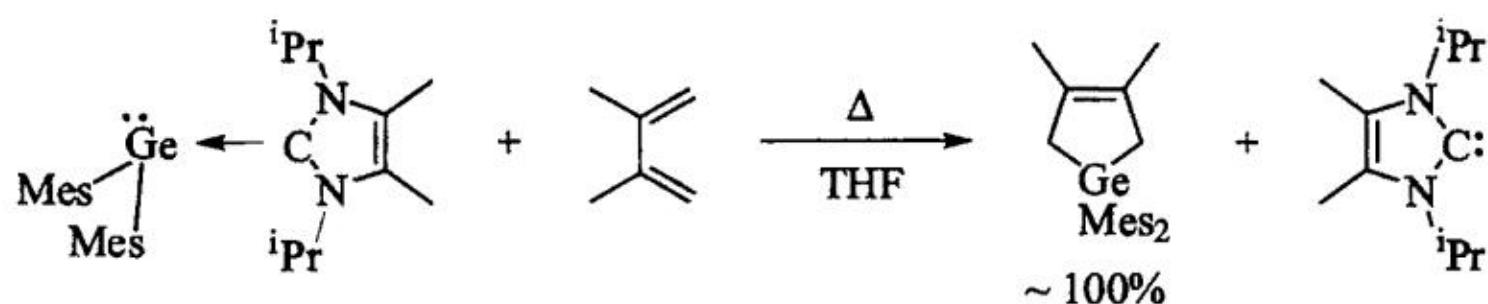
Введение метильных заместителей в первое или первое и четвертое положение бута-1,3-диена блокирует образование гермациклопент-3-енов, и основным продуктом реакции становится сополимер 1,3-диена и GeCl_2 состава 1:1 (появление таких сополимеров в той или иной мере наблюдается для всех 1,3-диенов) [75]. Образование сополимеров является также основным направлением взаимодействия $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ с рядом циклических 1,3-диенов (циклогекса-1,3-диен, циклоокта-1,3-диен) [75]. В реакции $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ с цикlopenta-1,3-диеном помимо полимера был выделен 3-трихлоргермилцикlopентен:



Авторы работы [75] предположили, что появление этого продукта может быть связано с реакцией между циклопента-1,3-диеном и HGeCl_3 . Образование HGeCl_3 из $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ в реакционной смеси, по мнению авторов, способствует наличие у циклопента-1,3-диена подвижных метиленовых протонов.

Исследование вторичного изотопного эффекта в реакции $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ с бута-1,3-диеном и 1,4-дидейтеробута-1,3-диеном выявило замедление скорости взаимодействия при переходе к дейтерозамещенному бута-1,3-диену: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,16 \pm 0,03$ [76]. По мнению авторов [76], такое поведение согласуется с протеканием реакции (4+1)-цикlopрисоединения между GeCl_2 и 1,3-диеном, а не с двухстадийным процессом образования 1,1-дихлоргермацикlopент-3-ена, включающим промежуточное образование 1,1-дихлор-2-винилгермирана. Замедление скорости реакции с 1,4-дидейтеробута-1,3-диеном было связано с увеличением момента инерции концевых метиленовых групп, вращение которых сопровождает согласованное одностадийное (4+1)-цикlopрисоединение. Теоретическое рассмотрение системы GeCl_2 — бута-1,3-диен, проведенное в работах [46, 47], также предсказывает предпочтительность канала реакции (4+1)-цикlopрисоединения по сравнению с (2+1)-цикlopрисоединением.

Реакционная способность аналогов карбенов может существенно зависеть от используемого для их генерации предшественника. Так, в работе [77] показано, что комплекс димезитилгермилена с 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиденом вступает в реакцию с 2,3-диметилбути-1,3-диеном с образованием соответствующего гермацикlopент-3-ена:

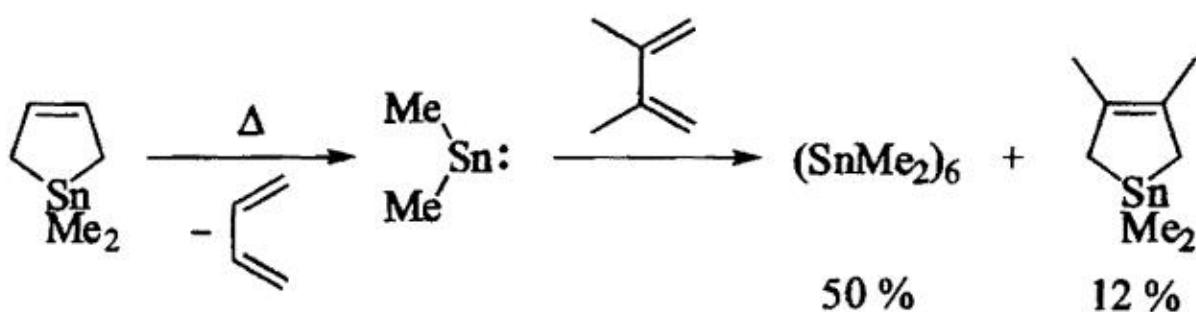


В то же время комплекс GeCl_2 с тем же карбеном (в отличие от комплекса $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$) не взаимодействует с 2,3-диметилбути-1,3-диеном, что согласуется с приведенными в [78] расчетами модельной системы $\text{GeCl}_2 \cdot 1,3$ -диметилимидазол-2-илиден — бута-1,3-диен методом PBE0/6-311+G(d,p), выявившими термодинамическую невыгодность реакции (4+1)-цикlopрисоединения.

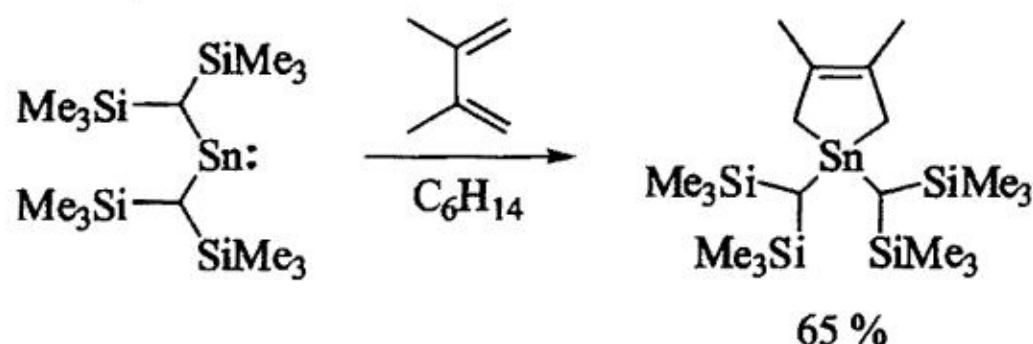
4. Реакции станиленов с 1,3-диенами

Ранние попытки [64, 79] перехватить в растворе короткоживущий SnMe_2 с помощью 1,3-диенов не увенчались успехом: вместо ожидаемых станнацикlopент-3-енов получали или регенерировали $(\text{SnMe}_2)_n$. Лишь недавно удалось осуществить успешный перехват SnMe_2 в ходе сопиролиза в запаянной ампу-

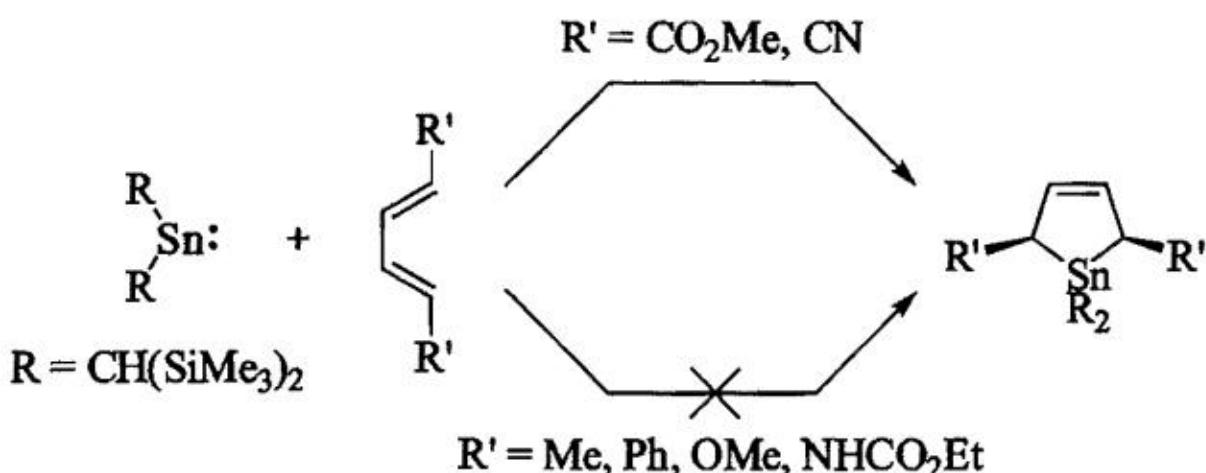
ле 1,1-диметил-1-станнацикlopент-3-ена с большим избытком 2,3-диметилбута-1,3-диена [80]:



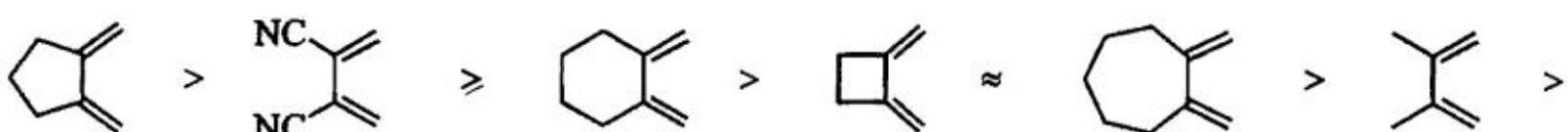
Первый пример взаимодействия станиленов с 1,3-диенами описан в работе [81]. В ней Лапперт с сотрудниками показали, что синтезированный ими стабильный диалкилстанилен $\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ [82] легко вступает в реакцию с 2,3-диметилбутадиеном с образованием станнацикlopент-3-ена — продукта формального (4+1)-циклоприсоединения:

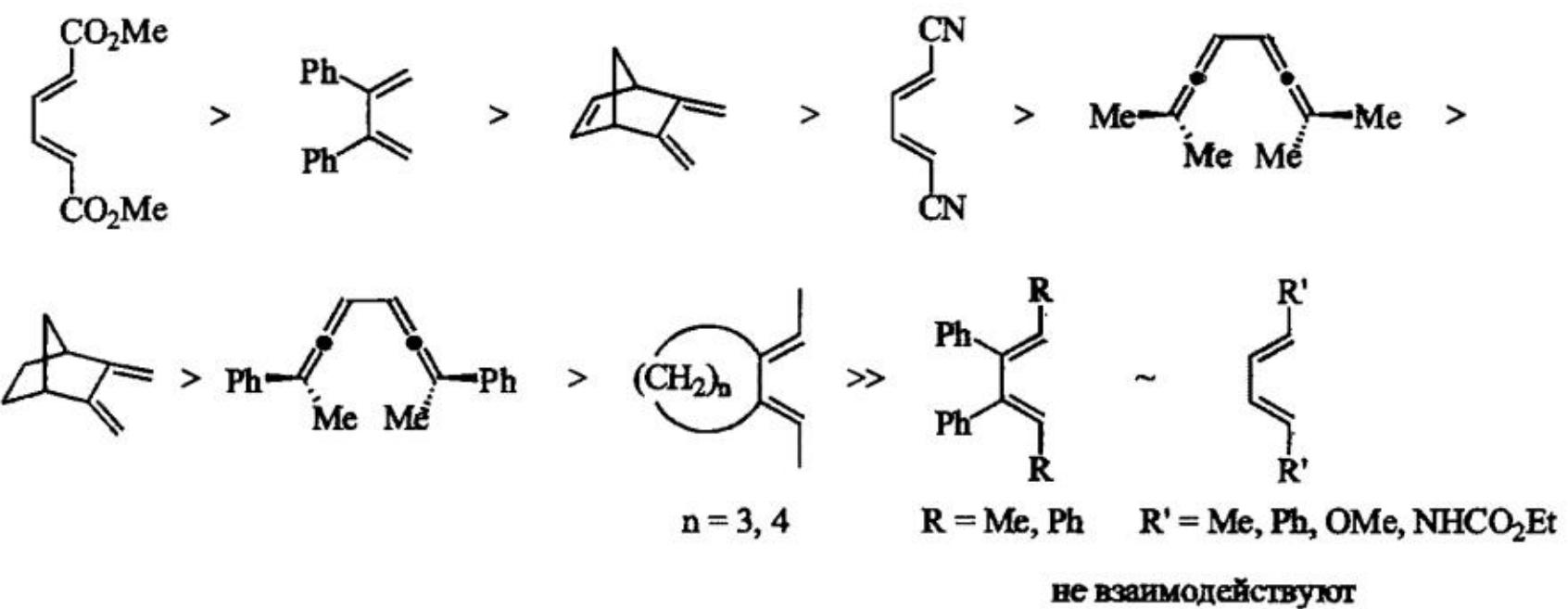


Реакционная способность $\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ по отношению к различным E,E-1,4-дизамещенным 1,3-диенам рассмотрена в [83]. Авторами [83] показано, что реакция (4+1)-циклоприсоединения протекает стереоспецифично и отвечает супраповерхностному процессу. Поскольку станнацикlopент-3-ены удается выделить только в том случае, если в реакцию вводятся 1,3-диены, содержащие электроноакцепторные заместители, был сделан вывод, что взаимодействие ВЗМО $\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ и НСМО 1,3-диена является основным в переходном состоянии реакции (4+1)-циклоприсоединения:

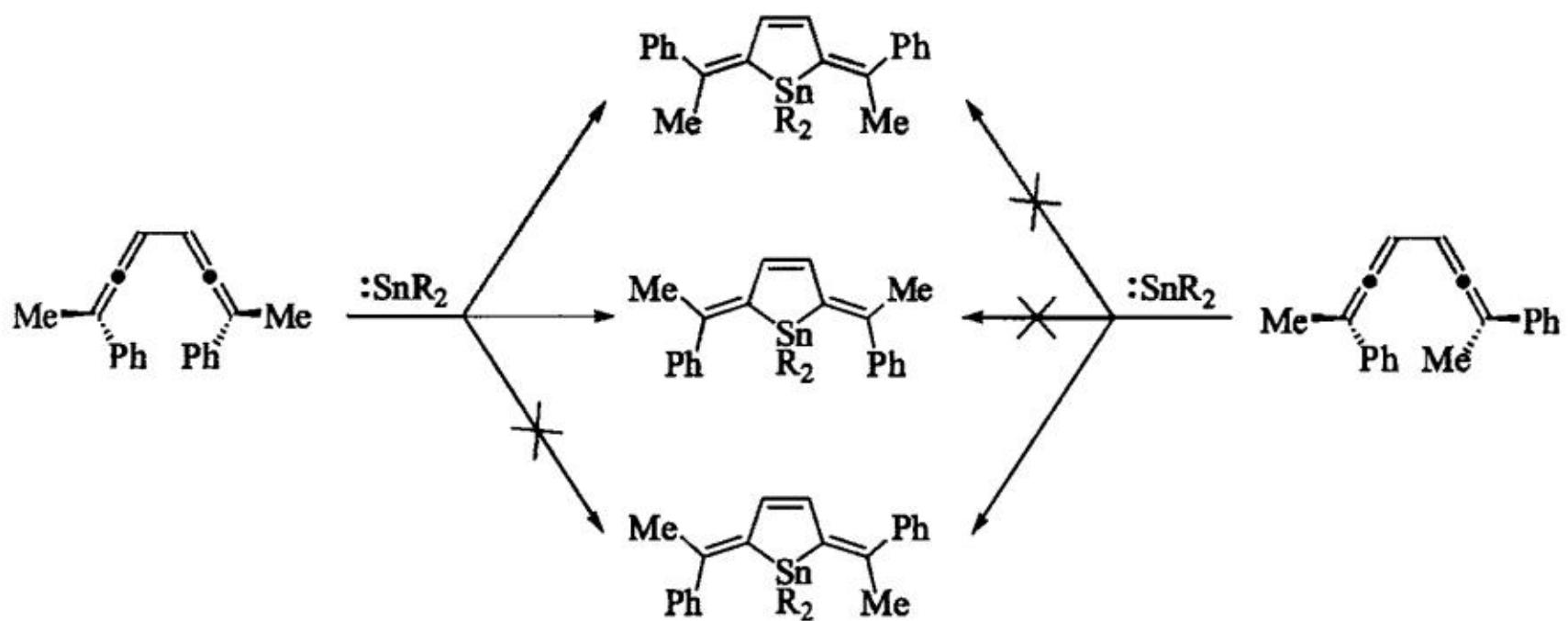


Реакционная способность 1,3-диенов по отношению к $\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ уменьшается в следующем ряду [64]:

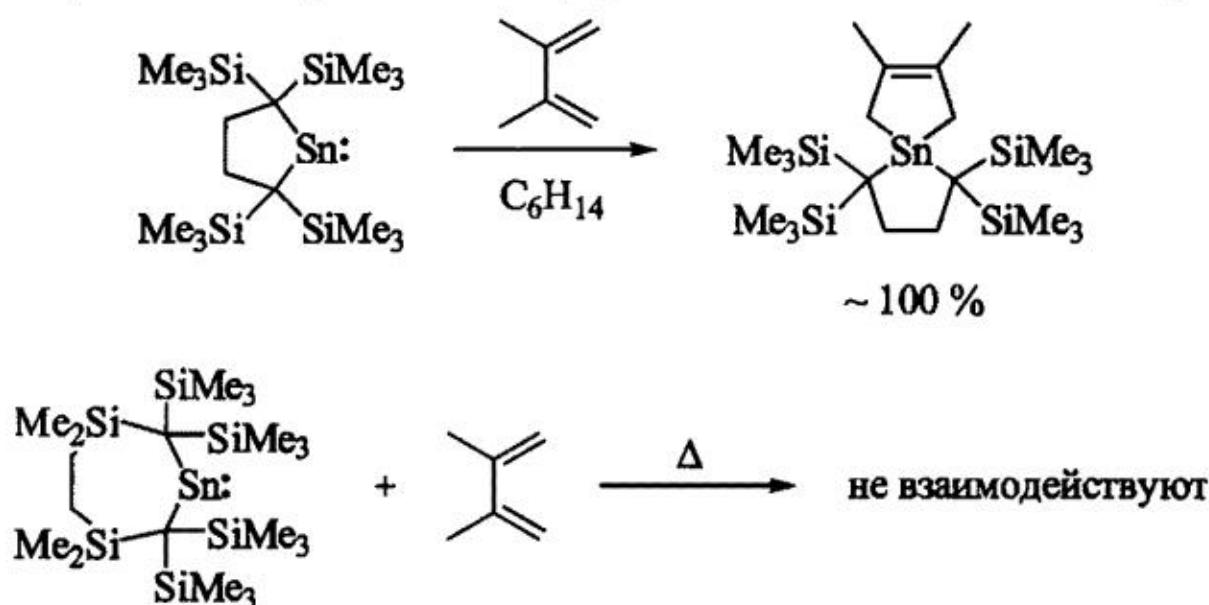




Стереохимия реакции (4+1)-цикlopрисоединения была изучена также на примере взаимодействия станиленов SnR_2 ($\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, SnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Sn}(\text{'BuN})_2\text{SiMe}_2$) с мезо-формой или рацемической смесью *d,l*-изомеров 2,7-дифенилокта-2,3,5,6-тетраэна (в качестве 1,3-диена). Полученные результаты указывают на стереоспецифичность данной реакции и супраповерхностный характер взаимодействия [83]:

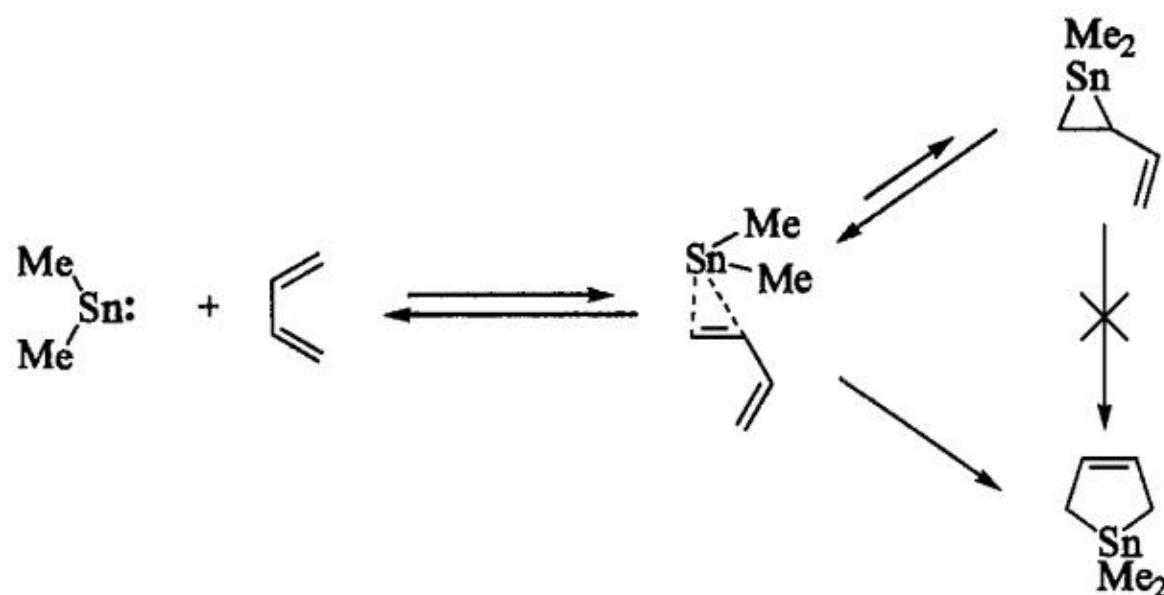


Влияние природы заместителей в станиленах на их взаимодействие с 1,3-диенами мало изучено. Известно, что объемные заместители в станиленах могут как способствовать реакции с 1,3-диенами [7], так и полностью ее блокировать [84]:



Впервые кинетика реакций SnMe_2 в газовой фазе исследована в работе [85]. В табл. 1 приведены константы скорости различных газофазных реакций EMe_2 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с ненасыщенными соединениями. Их сравнение показывает, что при переходе от диметилсилилена к диметилгермилену и далее к диметилстанилену наблюдается ожидаемое снижение реакционной способности аналогов карбенов по отношению к этилену и диметилацетилену. Однако в реакции с бута-1,3-диеном обнаружено некоторое увеличение ее константы скорости при переходе от GeMe_2 к SnMe_2 . Следует также отметить, что среди всех использованных в работе [85] субстратов именно реакция SnMe_2 с бута-1,3-диеном протекала быстрее всего, причем ее константа скорости лишь приблизительно на порядок ниже величины, определяемой фактором соударений. Таким образом, в условиях, когда взаимодействие отдельных молекул станиленов друг с другом становится маловероятным, диметилстанилен оказывается довольно активной частицей по отношению к бута-1,3-диену.

Первое теоретическое исследование реакций станиленов с 1,3-диенами (на примере взаимодействия SnBr_2 с бута-1,3-диеном) выполнено Дьюаром с сотрудниками [87] методом MNDO. При этом было выявлено переходное состояние (C_s -симметрии) для реакции (4+1)-циклоприсоединения, энергия активации которой составила 82 кДж · моль⁻¹. Недавно проведенные на более высоком уровне методом CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d,p) (cc-pVTZ-PP//LANL2DZ для Sn) расчеты ППЭ системы SnMe_2 — бута-1,3-диен [50] показали, что первоначальным продуктом реакции является π -комплекс, способный легко претерпевать (4+1)-циклоприсоединение через несимметричное переходное состояние. Для перегруппировки 1,1-диметил-2-винилстанириана (лежащего по энергии выше π -комплекса и отделенного от него активационным барьером ~ 5 кДж · моль⁻¹) в 1,1-диметил-1-станинцикlopент-3-ен было найдено лишь одно высоколежащее переходное состояние:



Таким образом, 2-винилстанираны не должны играть заметной роли в ходе взаимодействия диалкилстаниленов с 1,3-диенами. Важно отметить, что станираны до сих пор не описаны, а имеющиеся теоретические оценки

Таблица 1

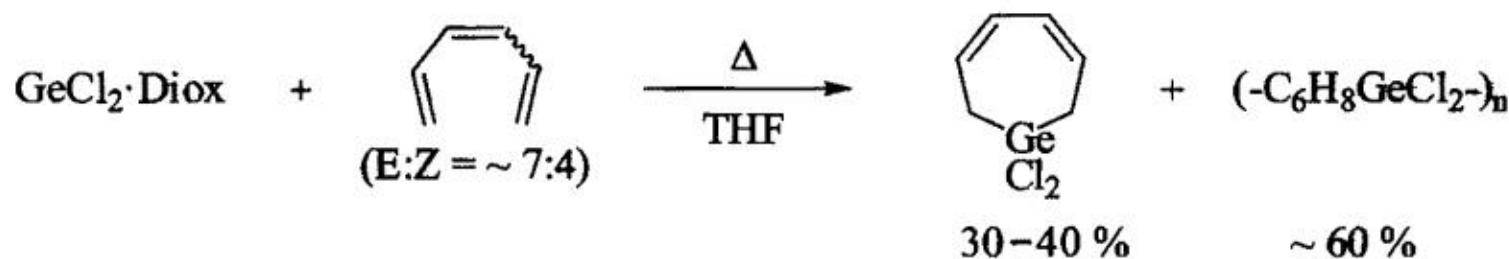
Константы скорости (k , $\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) реакций EMe_2 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с ненасыщенными органическими соединениями при комнатной температуре в газовой фазе

Субстрат	SiMe_2 [86]	GeMe_2	SnMe_2 [85]
C_2H_4	$2,2 \times 10^{-11}$	$\approx 2,0 \times 10^{-11}$ [68]	$\leq 1,0 \times 10^{-14}$
$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	$1,7 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-11}$ [85]	$7,8 \times 10^{-12}$
1,3- C_4H_6	$7,5 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$ [68]	$6,0 \times 10^{-11}$

предсказывают для реакций (2+1)-циклоприсоединения SnH_2 [28] и SnMe_2 [88] к этилену близкий к нулю тепловой эффект. Не известны и реакции (2+2+1)-циклоприсоединения между 1,3-диенами и станиленами.

5. Реакции аналогов карбенов с полиенами

Имеется сравнительно небольшое число публикаций, посвященных изучению взаимодействия аналогов карбенов с полиенами. Один из наиболее интересных результатов получен в работе нашей лаборатории [89], установившей образование 1,1-дихлор-1-гермациклогепта-3,5-диена — продукта формального (6+1)-циклоприсоединения дихлоргермилена при взаимодействии диоксанового комплекса $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ со смесью E- и Z-изомеров гекса-1,3,5-триена:

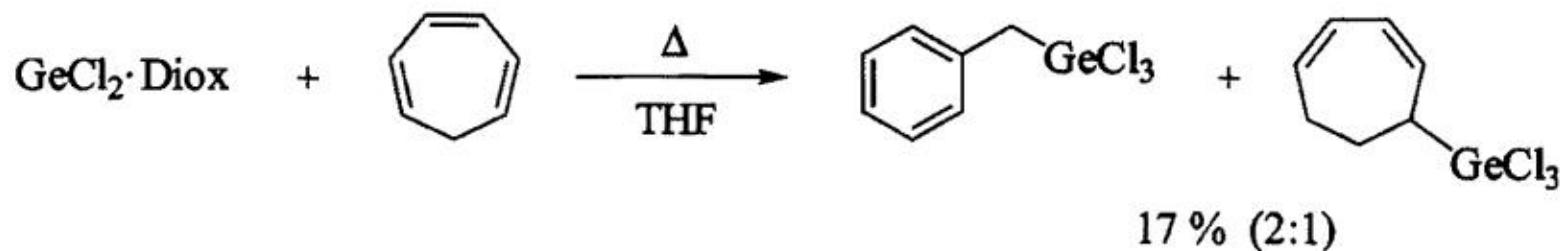


Выход указанного продукта пропорционален доле Z-изомера в смеси [75], что, по мнению авторов [90], указывает на протекание реакции согласованного (6+1)-циклоприсоединения. Выделить продукт реакции (4+1)-циклоприсоединения, 1,1-дихлор-2-винил-1-гермацикlopент-3-ен, не удается — основным продуктом реакции (~60 %) является сополимер GeCl_2 и гекса-1,3,5-триена $(-\text{C}_6\text{H}_8\text{GeCl}_2)_n$. Продукт реакции (6+1)-циклоприсоединения (1,1-дифтор-1-гермациклогепта-3,5-диен) был выделен в реакции гекса-1,3,5-триена с комплексом $\text{GeF}_2 \cdot \text{Diox}$ [91].

В работе [47] методами PBE/TZ2P и CBS-Q//B3LYP проведено квантово-химическое исследование реакции GeCl_2 с E- и Z-изомерами гекса-1,3,5-триена. Взаимодействие начинается с образования π -комплексов. Показано, что в случае гекса-1,3Z,5-триена возможно легкое протекание реакции (6+1)-циклоприсоединения. При этом реакция (4+1)-циклоприсоединения с образованием 1,1-дихлор-2-винил-1-гермацикlopент-3-ена оказывается более затрудненной, а [1,3]-сигматропная перегруппировка 1,1-

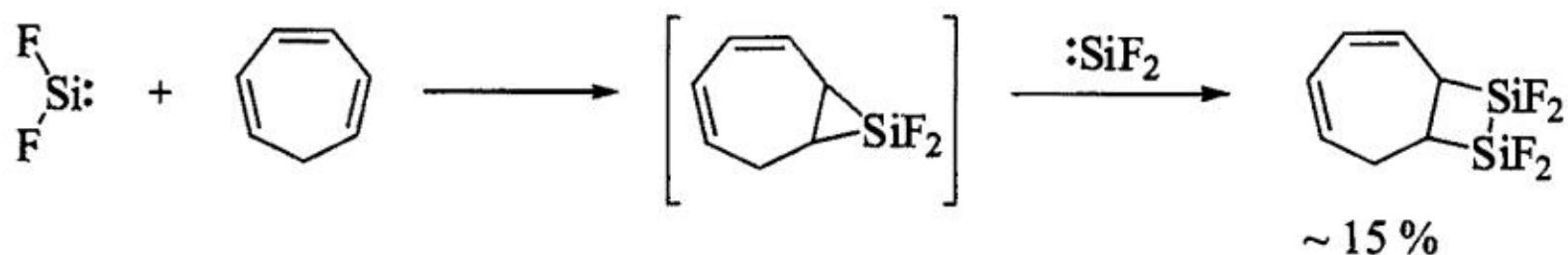
дихлор-2-винил-1-гермацикlopент-3-ена в более стабильный 1,1-дихлор-1-гермациклогепта-3,5-диен требует преодоления высокого активационного барьера ($150 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, CBS-Q//B3LYP). Важной особенностью реакции (6+1)-цикlopрисоединения оказалось то, что наиболее выгодным является не супра-, а антарараповерхностное сближение реагентов, которое должно сопровождаться конротаторным вращением концевых метиленовых групп гекса-1,3Z,5-триена. К сожалению, данные по стереохимии реакции (6+1)-цикlopрисоединения аналогов карбенов пока отсутствуют.

При взаимодействии $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ с циклическим триеном — циклогепта-1,3,5-триеном — продукта реакции (6+1)-цикlopрисоединения не обнаружено, но выделены соединения, содержащие трихлоргермильную группу [75]:

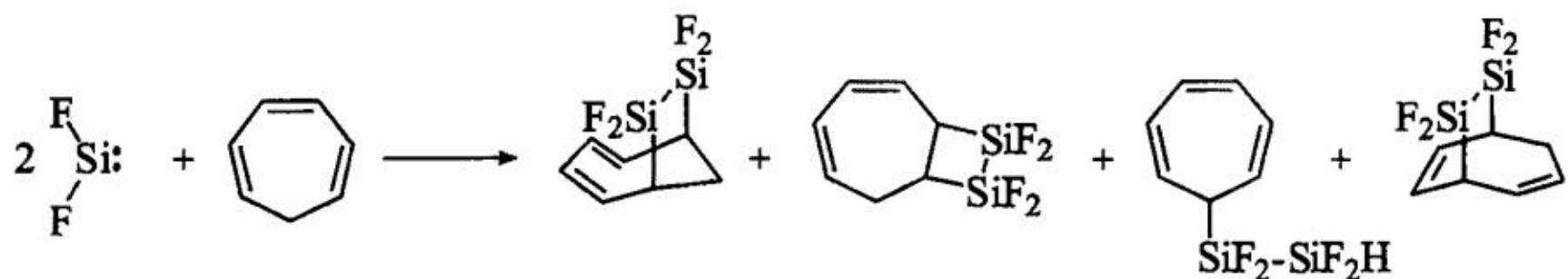


Аналогично реакции $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ с цикlopентадиеном авторы [75] связывают появление указанных продуктов с образованием трихлоргермана в реакционной смеси.

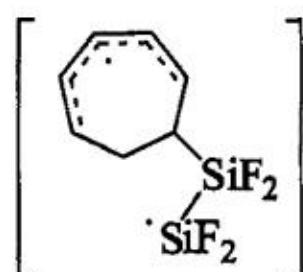
Основным продуктом реакции циклогепта-1,3,5-триена с SiF_2 в газовой фазе оказалось производное 1,2-дисилацикlobутана, образование которого авторы связали с последовательным присоединением двух молекул SiF_2 [92]:



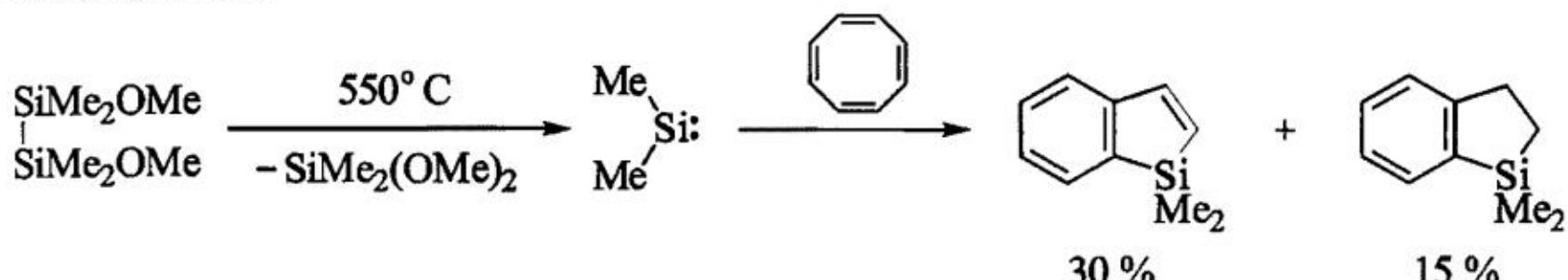
При проведении данной реакции в условиях соконденсации исходных реагентов при $T = -196^\circ\text{C}$ были выделены следующие продукты [92]:



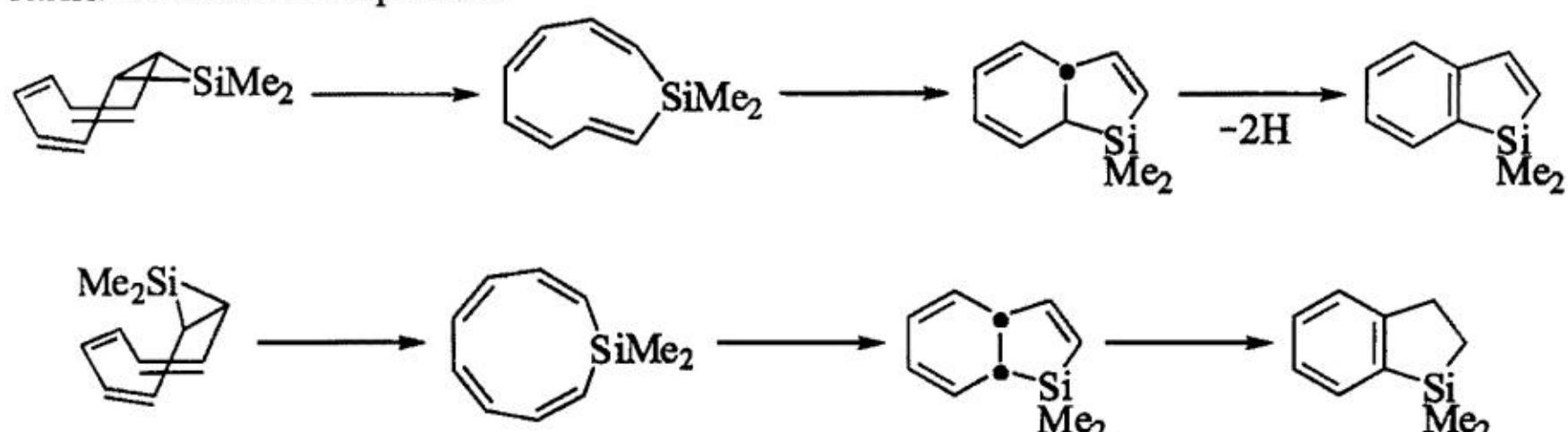
Их появление авторы [56, 92] связали с внутримолекулярными превращениями бирадикального аддукта циклогепта-1,3,5-триена и Si_2F_4 :



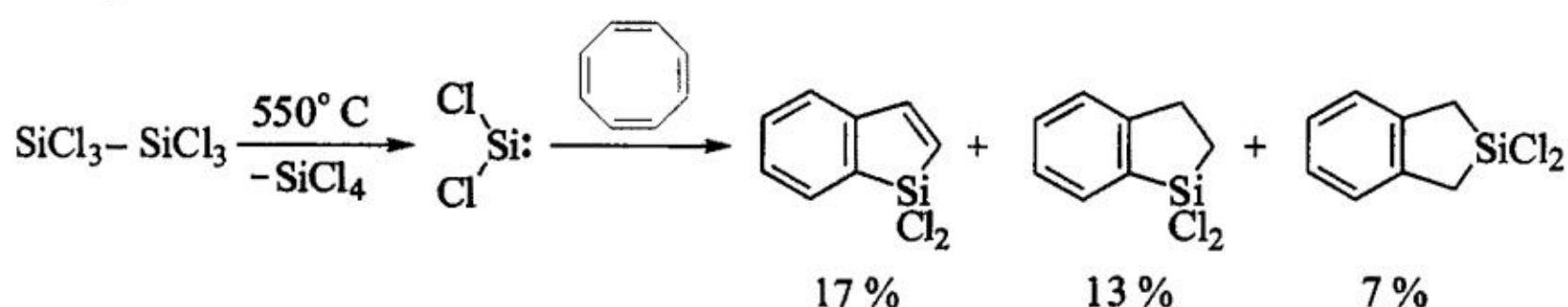
В работе [93] рассмотрено взаимодействие циклоокта-1,3,5,7-тетраена с диметилсилиленом в газовой фазе, приводящее к производным силаиндена и силаиндана:



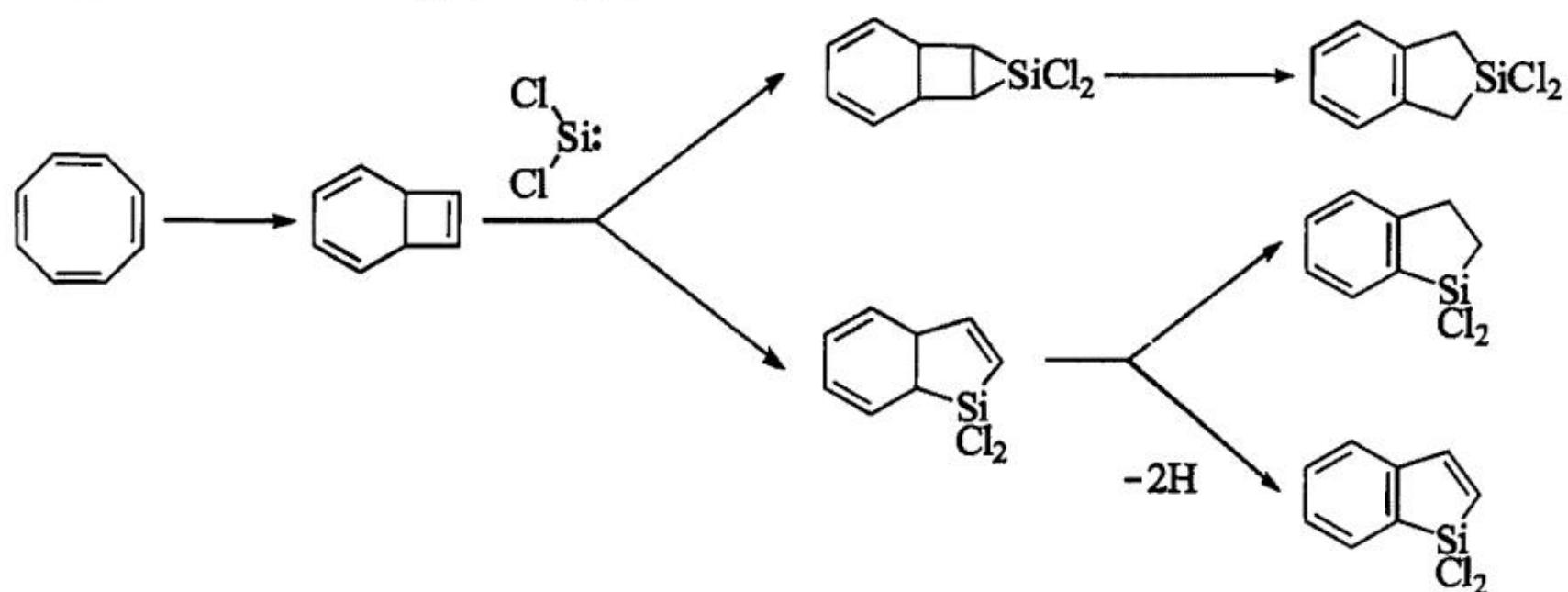
Образование этих продуктов авторы [93] связывают с превращениями указанных ниже силиранов:



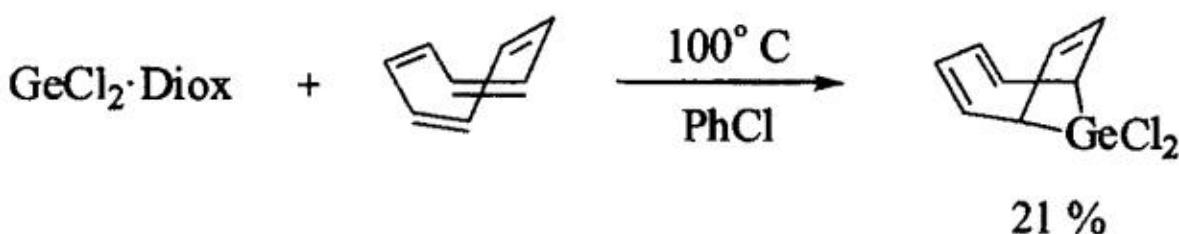
Практически одновременно с работой [93] опубликована работа [94], в которой исследовано взаимодействие циклоокта-1,3,5,7-тетраена с SiCl_2 в газовой фазе:



Авторы [94] предположили, что в реакцию вступает валентный изомер циклоокта-1,3,5,7-тетраена. При этом SiCl_2 реагирует с напряженным циклобутеновым фрагментом как путем (2+1)-циклоприсоединения, так и путем внедрения в связь $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$:



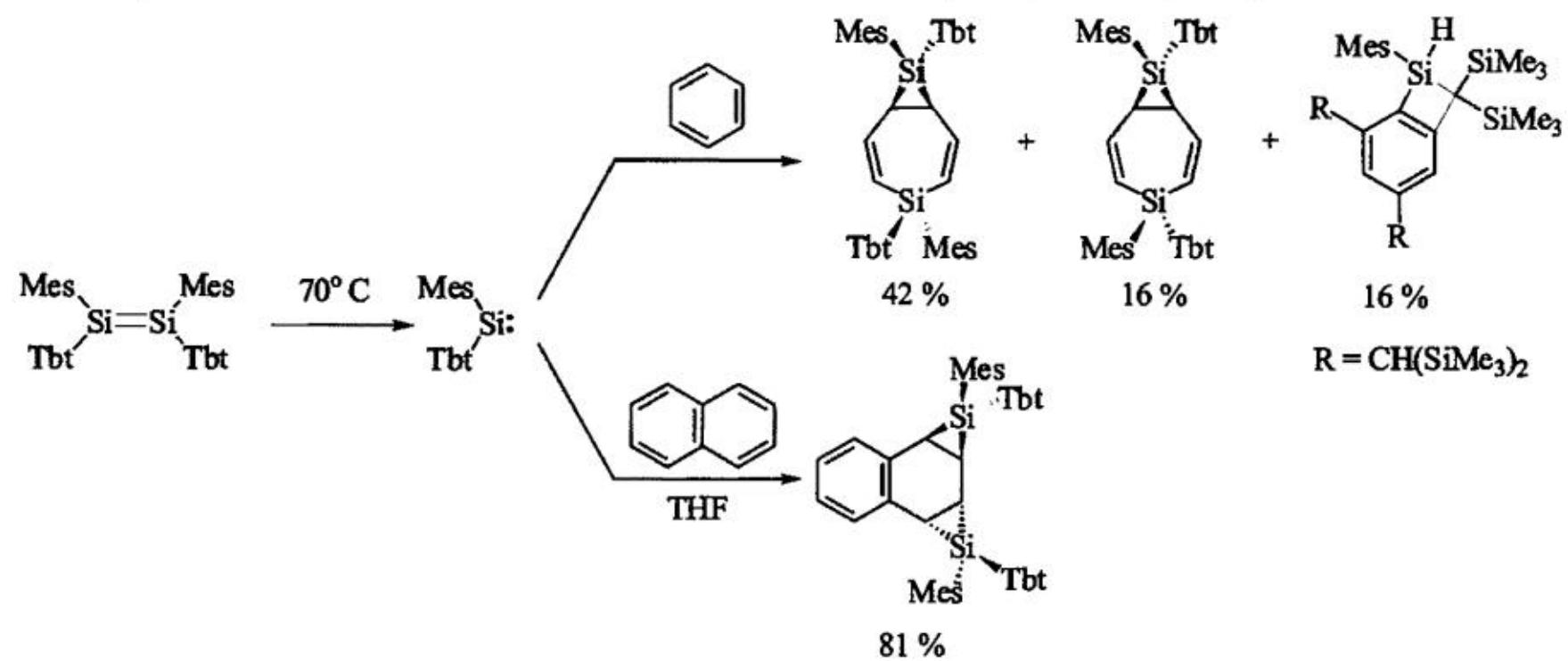
В качестве продукта взаимодействия комплекса $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Diox}$ и циклоокта-1,3,5,7-тетраена был выделен 9,9-дихлор-9-гермабицикло[4,2,1]нона-2,4,7-триен [75]:



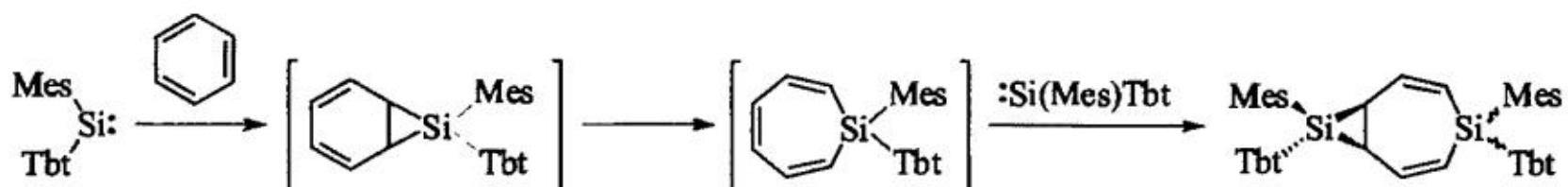
Авторы [75] не отдают предпочтение ни одному из возможных путей образования бициклического аддукта: реакции (4+1)- или (6+1)-циклоприсоединения.

6. Реакции аналогов карбенов с аренами

После первых неудачных попыток осуществить взаимодействие диметилсилилена с ароматическими соединениями [95] сложилось впечатление, что последние инертны по отношению к силиленам с органическими заместителями. Однако в 1994 г. в работе [96] была продемонстрирована возможность реакции циклоприсоединения пространственно затрудненных силиленов к ароматическим соединениям, при этом авторы использовали разработанный ими ранее [97] метод генерирования диарилсilyлена $\text{Si}(\text{Mes})\text{Tbt}$ путем мягкой термической диссоциации дисилиленов $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})\text{Tbt}$:



Реакция с бензолом, согласно предположению авторов [96, 98], начинается с образования (2+1)-циклоаддукта — 7-силаноркарадиена. Его последующее превращение путем разрыва связи С–С силиранового цикла приводит к силациклогепта-2,4,6-триену, который, в свою очередь, вступает в реакцию (2+1)-циклоприсоединения со второй молекулой $\text{Si}(\text{Mes})\text{Tbt}$:

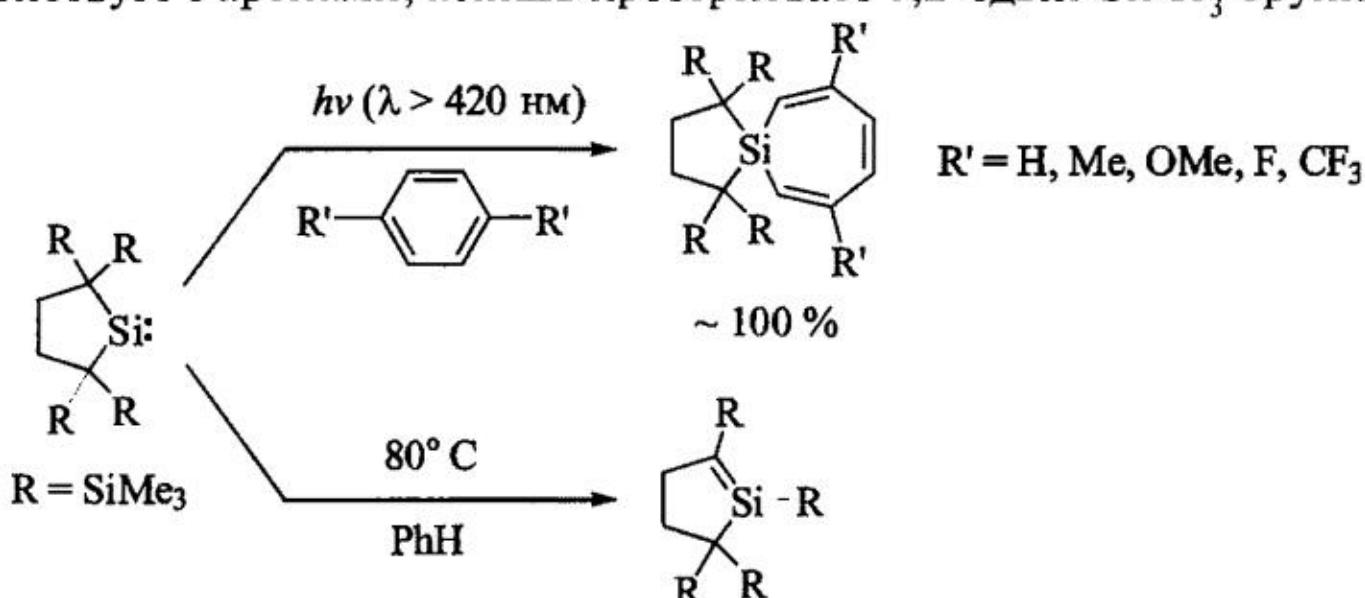


В согласии с данным механизмом находятся расчеты ППЭ системы $\text{SiH}_2-\text{C}_6\text{H}_6$, выполненные методом G3 [99]. Они показывают, что образование термодинамически наиболее стабильного продукта — фенилсилана — затруднено из-за достаточно высокой энергии активации внедрения SiH_2 в связь C—H. В то же время был найден низкоэнергетический канал реакции, начинающийся с образования комплексов, способных изомеризоваться в 7-силаноркадиен, который перегруппированывается далее в более стабильный силациклогепта-2,4,6-триен.

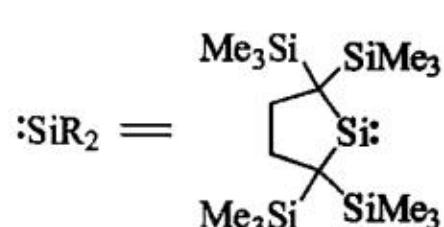
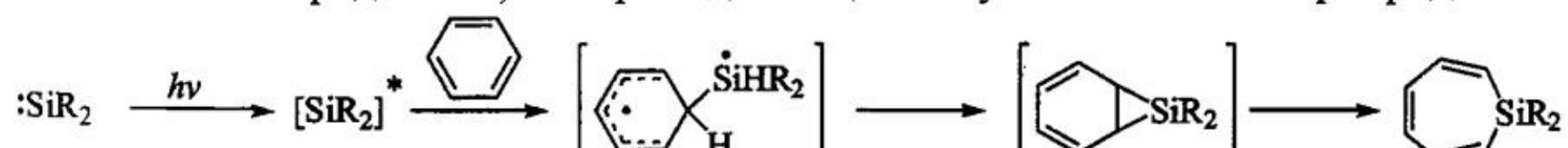
Продукт реакции $\text{Si}(\text{Mes})\text{Tbt}$ с нафталином предположительно образуется в результате двух последовательных процессов (2+1)-циклоприсоединения.

При генерировании $\text{Si}(\text{Mes})\text{Tbt}$ в бензоле был также выделен продукт внутримолекулярного внедрения этого силилена по связи C—H боковой $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -группы, причем при проведении реакции в дейтеробензоле при 90°C из трех указанных выше соединений был выделен только продукт внедрения с выходом 65 %. Согласно данным [96] продукты присоединения двух молекул $\text{Si}(\text{Mes})\text{Tbt}$ к бензолу и нафталину при температурах порядка 120°C могут сами служить источниками этого силилена.

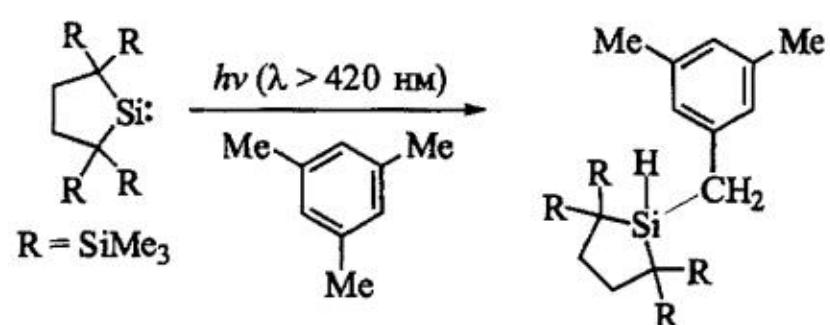
В работах [100, 101] показано, что в фотохимически возбужденном состоянии ${}^1\text{B}_1$ стабильный циклоалифатический силилен, полученный Кира с сотрудниками [102], вступает в реакцию с замещенными бензолами с образованием силациклогепта-2,4,6-триенов (при нагревании в темноте данный силилен не взаимодействует с аренами, а лишь претерпевает 1,2-сдвиг SiMe_3 -группы [101]):



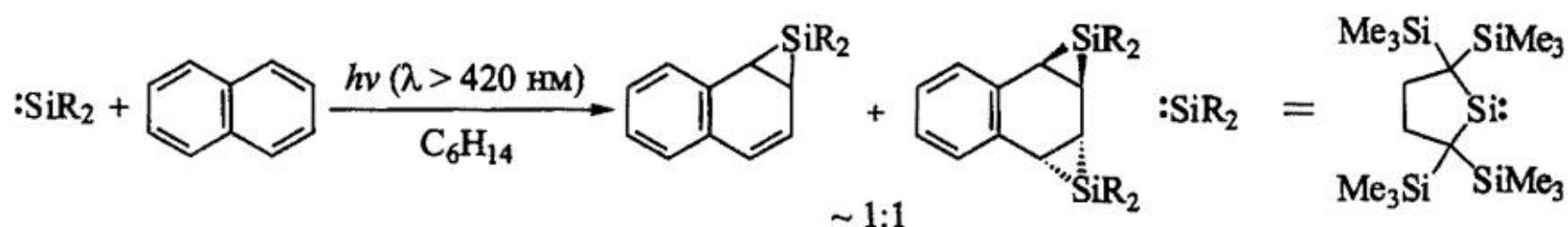
Предполагается [100, 101], что первой стадией взаимодействия с аренами является присоединение к ним фотовозбужденного силилена с образованием синглетного бирадикала, который далее циклизуется в 7-силаноркадиен:



Присоединение силилена Кира к 1,4-дизамещенным бензолам протекает региоспецифично по связи C(2)–C(3) бензольного кольца. Однако в реакции с мезитиленом образуется лишь продукт внедрения этого силилена по связи C–H метильной группы:

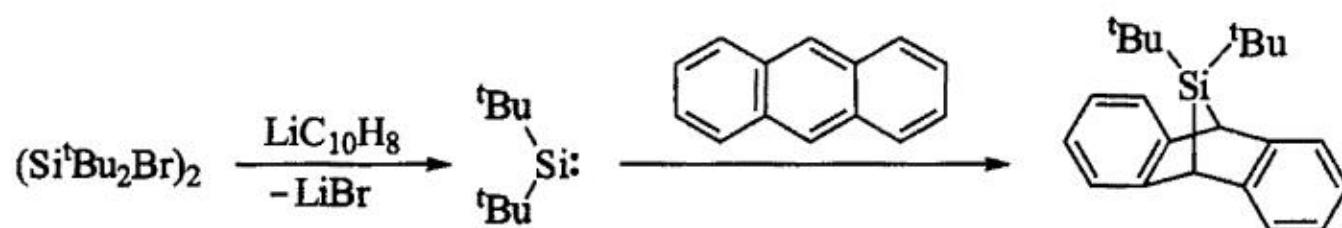


Взаимодействие силилена Кира в возбужденном состоянии с нафтилином приводит к смеси аддуктов:

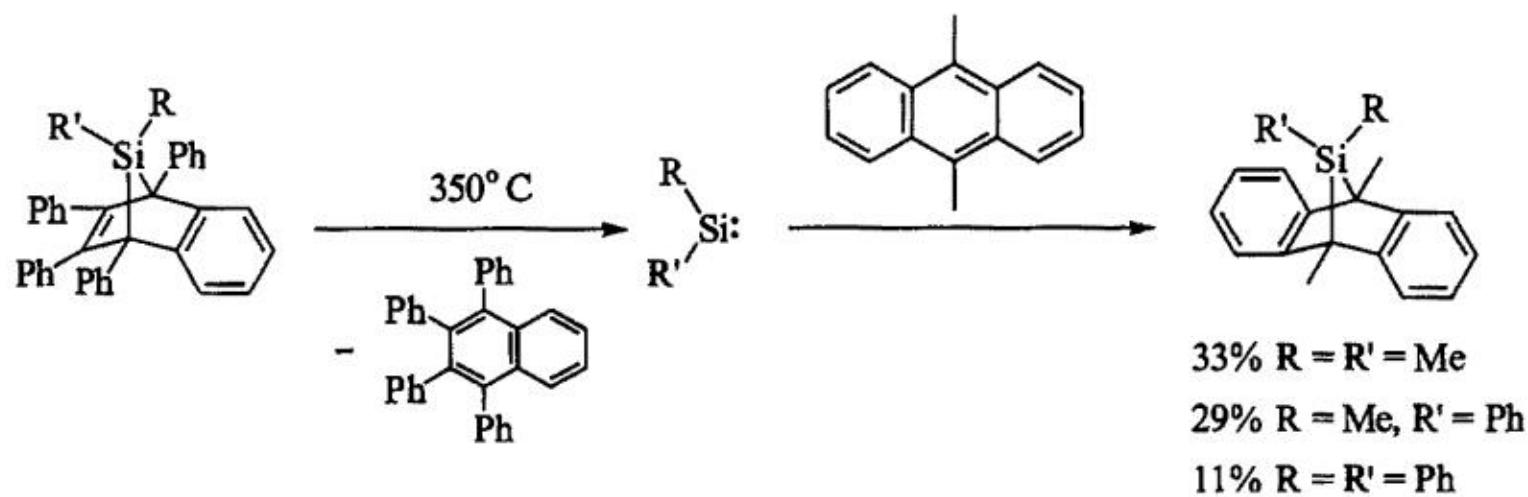


При небольшом нагревании (60°C)monoаддукт (но не биаддукт) претерпевает распад на исходные силилен и нафталин.

Помимо реакций (2+1)-циклоприсоединения описаны примеры реакций (4+1)-циклоприсоединения силиленов к ароматическим соединениям, например реакция дитретбутилсilyлена с антраценом [103]:

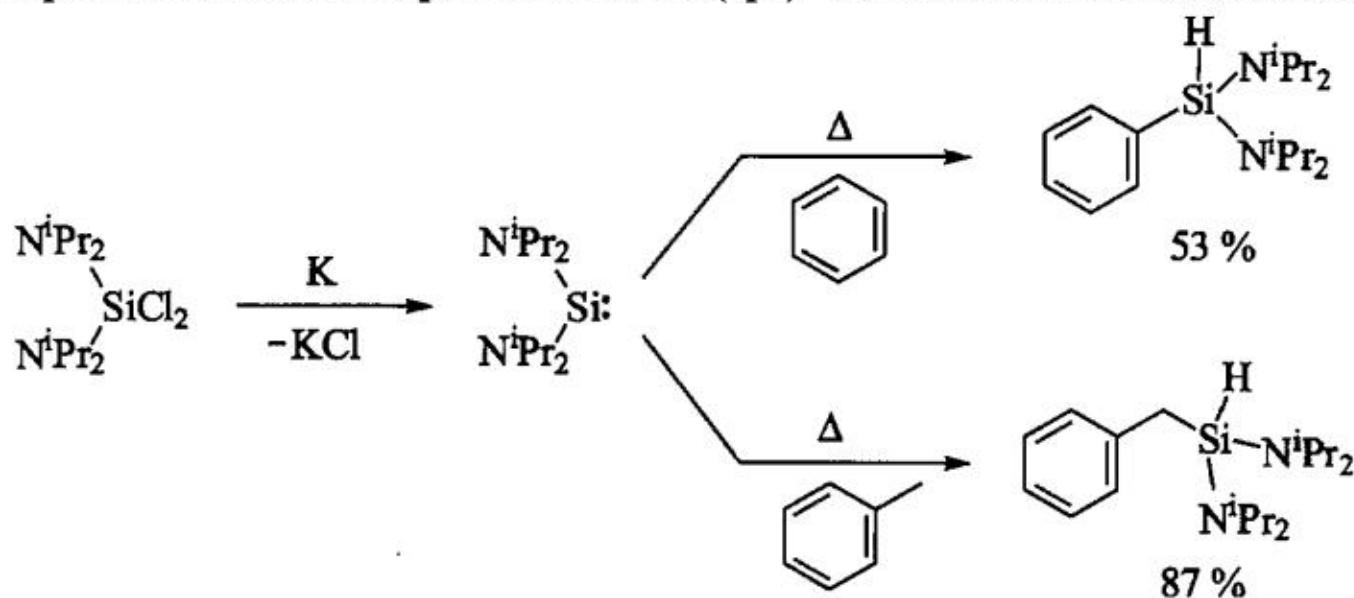


В аналогичную реакцию вступают и другие силилены SiRR' ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$) [104]:

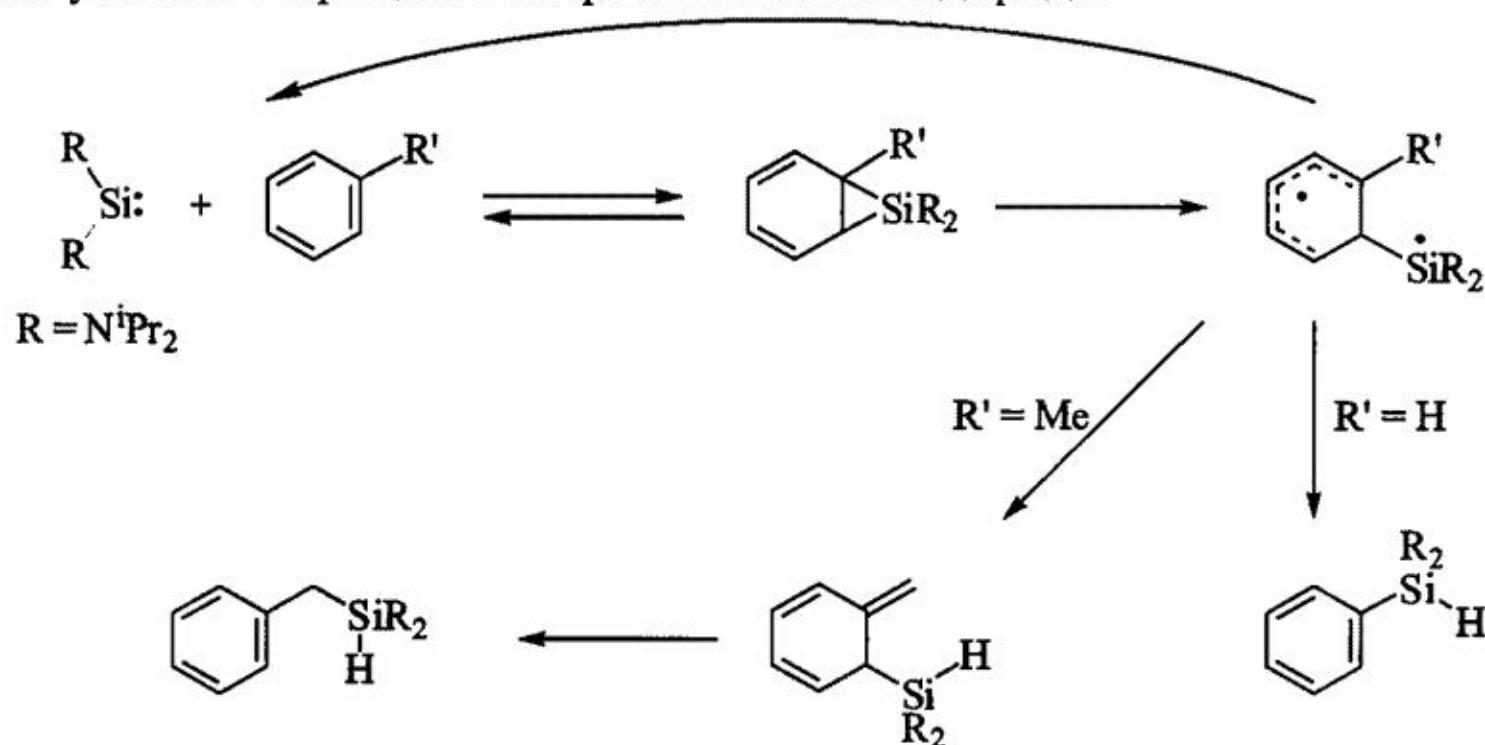


В вышеприведенных случаях (4+1)-циклоприсоединение происходит региоспецифично по положениям 9, 10.

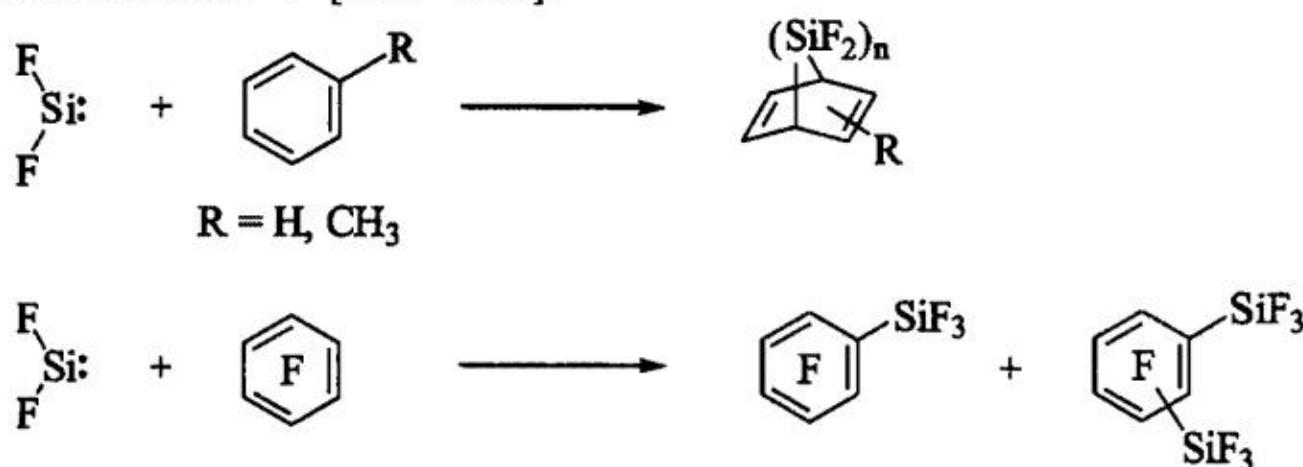
Для диаминосилилена $\text{Si}(\text{N}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2$ описаны реакции его внедрения в связи $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{H}$ ароматического ядра и в связи $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H}$ алкильных заместителей [105]:



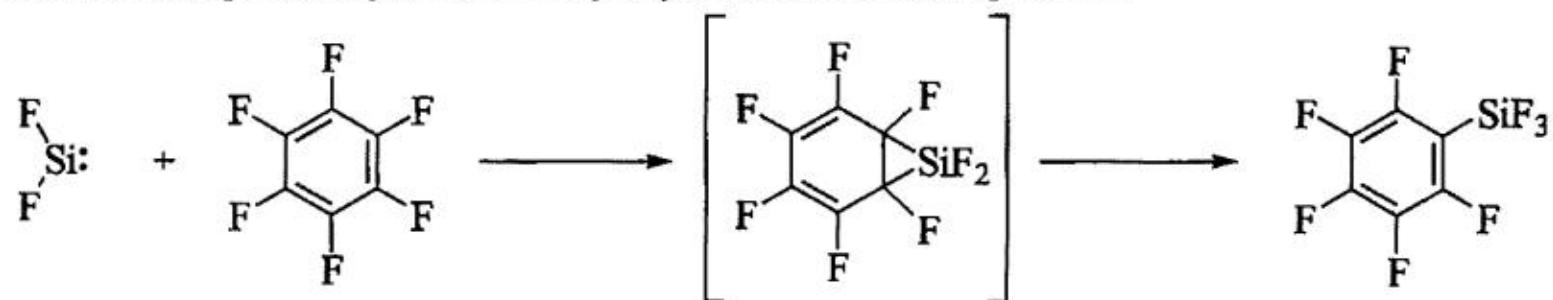
Предложенный авторами [105] механизм включает обратимое образование на первой стадии 7-силаноркадиенов с последующим расщеплением связи $\text{C}-\text{Si}$ силиранового цикла с образованием бирадикалов, которые далее принимают участие в процессах переноса атома водорода:



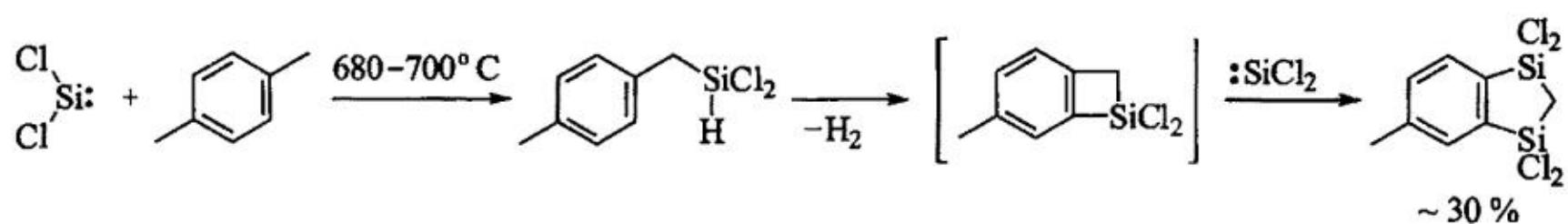
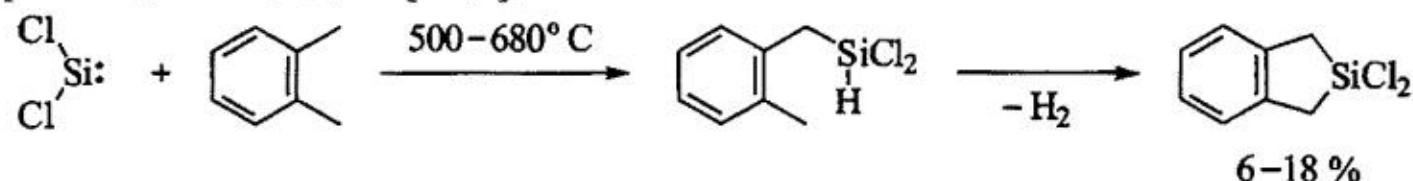
В литературе описаны примеры реакций дигалогенсилиленов SiHal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$) с ароматическими соединениями. При соконденсации ($T = -196^\circ\text{C}$) SiF_2 с бензолом или толуолом наблюдается образование бициклических аддуктов, содержащих цепочку из нескольких SiF_2 -групп, а реакция SiF_2 с перфторбензолом в тех же условиях приводит к образованию продуктов внедрения в связи $\text{C}-\text{F}$ [106–108]:



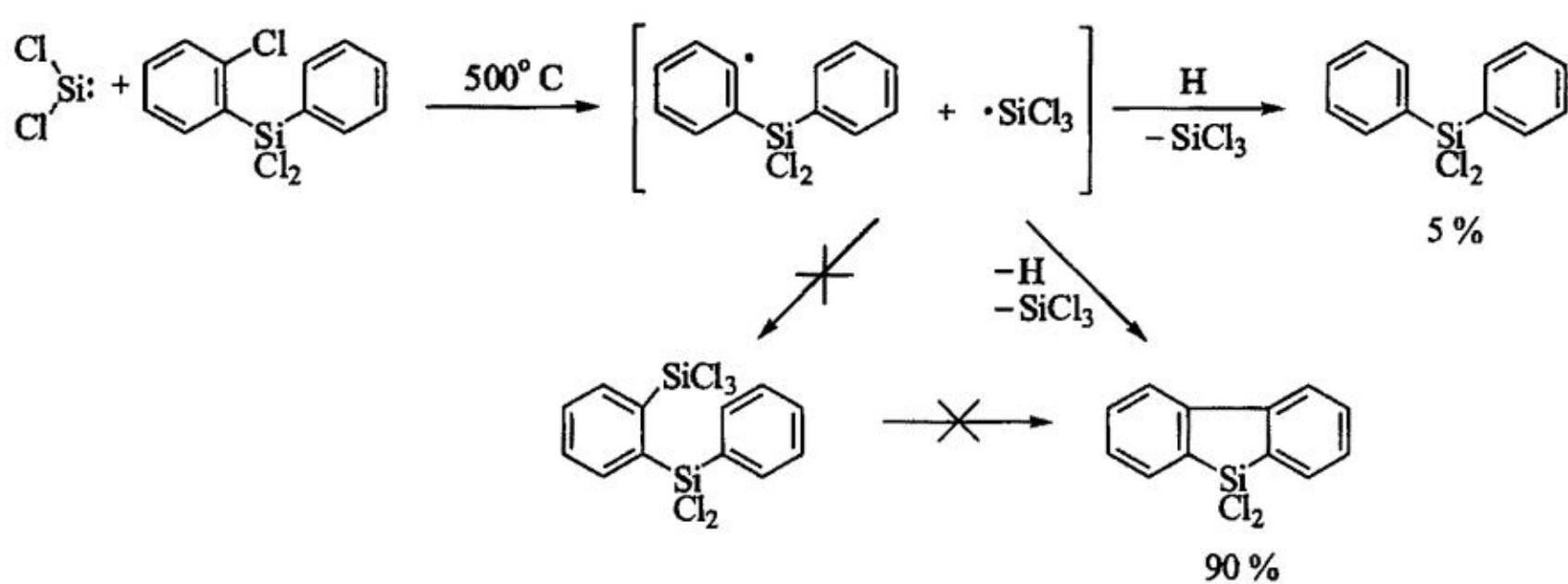
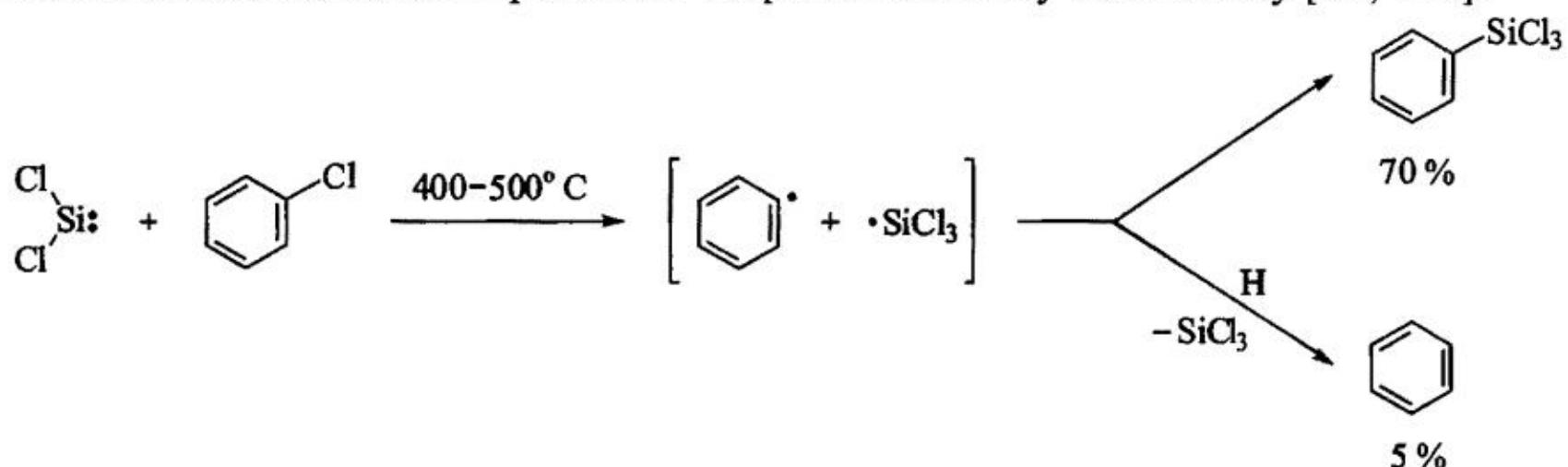
Образование продуктов, содержащих SiF_3 -группу, авторы [106] связали с изомеризацией промежуточно образующихся силиранов:



В ходе газофазных реакций SiCl_2 с алкилзамещенными аренами при высокой температуре часто получаются продукты внедрения SiCl_2 в связь $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ алкильного заместителя, за которым может последовать внутримолекулярная циклизация [109]:



Предполагается, что взаимодействие SiCl_2 с галогенсодержащими ароматическими соединениями протекает по радикальному механизму [55, 110]:



В отличие от силиленов, реакции гермиленов и станиленов с аренами, приводящие к образованию валентнонасыщенных соединений, менее характерны. При исследовании кинетики реакций GeH_2 в газовой фазе [111] получена оценка для константы скорости реакции GeH_2 с бензолом, $(1\pm1)\times10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Авторы, однако, не делают каких-либо предположений относительно характера протекающих процессов. Следует также отметить и чрезвычайно большую погрешность в определении константы скорости.

В работе [112] рассмотрено взаимодействие SnF_2 с аренами (бензолом, хлорбензолом и толуолом) в условиях низкотемпературных ($\sim 10 \text{ K}$) аргоно-вых матриц, позднее дополненное квантово-химическими расчетами методом PBE/TZ2P [2]. Продуктами взаимодействия оказались π -комплексы, зарегистрированные методом ИК-спектроскопии. В случае бензола и хлорбензола происходит образование двух комплексов, что согласуется с результатами расчетов системы $\text{SnF}_2-\text{C}_6\text{H}_6$, согласно которым координация SnF_2 может происходить по атому С бензольного кольца или по центру С–С связи. Анализ ИК-спектроскопических данных показал, что в ряду $\text{PhCl} < \text{PhH} < \text{PhMe}$ происходит упрочнение комплексов. При увеличении концентрации бензола в матрице удалось зафиксировать комплекс состава $\text{SnF}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, в котором, предположительно, осуществляется двухстороннее взаимодействие вакантной p -орбитали SnF_2 с молекулами бензола.

7. Заключение

Проведенное рассмотрение реакций аналогов карбенов (силиленов, гермиленов и станилленов) с органическими соединениями, содержащими спрятанные двойные связи, показывает весьма сложный характер этих процессов. Они, как правило, многостадийны и нередко включают каскадную последовательность превращений.

В качестве первичных продуктов взаимодействия могут выступать π -комплексы. Экспериментальное наблюдение этих интермедиатов затруднено в силу их лабильности. Имеющиеся данные квантово-химических исследований позволяют предположить, что стадия образования π -комплексов является характерной, хотя и не обязательной, для взаимодействия аналогов карбенов с сопряженными соединениями.

Как π -комплексы, так и продукты (2+1)-циклоприсоединения аналогов карбенов к сопряженным соединениям (замещенные гетероциклические соединения) во многих случаях способны вступать во внутри- и межмолекулярные реакции различного типа, приводя, в частности, к термодинамически более выгодным гетероциклическим соединениям с большим размером цикла.

Несмотря на значительный объем данных, касающихся взаимодействия аналогов карбенов с 1,3-диенами, и важную роль этих реакций в качестве одного из тестов на присутствие в реакционной смеси аналогов карбенов, их механизм

остается до конца не ясным. Это связано как с недостаточностью экспериментальных исследований, так и с крайне ограниченным числом теоретических работ, посвященных данному взаимодействию. Последнее заключение тем более справедливо в отношении реакций аналогов карбенов с полиенами и ароматическими соединениями, для которых количество экспериментальных работ мало, а теоретические данные практически отсутствуют.

Очевидно, актуальность исследования рассмотренных здесь реакций и большое число невыясненных вопросов, касающихся их механизмов, будут стимулом для дальнейшего их исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00475), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-8242.2010.3), Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН ОХ-01), Министерства образования и науки (государственный контракт № 02.740.11.0258).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tokitoh N., Ando W. // Reactive Intermediate Chemistry / Eds R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones, Jr. New York: Wiley-Intersci., 2004. P. 651.
2. Боганов С.Е., Фаустов В.И., Егоров М.П., Нефедов О.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. С. 920 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004. **53**. P. 960].
3. Землянский Н.Н., Борисова И.В., Нечаев М.С., Хрусталев В.Н., Лунин В.В., Антипин М.Ю., Устинюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. С. 939 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004. **53**. P. 980].
4. Hill N.J., West R. // J. Organomet. Chem. 2004. **689**. P. 4165.
5. Kira M. // J. Organomet. Chem. 2004. **689**. P. 4475.
6. Kühl O. // Coord. Chem. Rev. 2004. **248**. P. 411.
7. Kira M., Ishida S., Iwamoto T. // Chem. Rec. 2004. **4**. P. 243.
8. Боганов С.Е., Егоров М.П., Фаустов В.И., Крылова И.В., Нефедов О.М., Бесерра Р., Уолш Р. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 477 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005. **54**. P. 483].
9. Ottosson H., Steel P.G. // Chem.–Eur. J. 2006. **12**. P. 1576.
10. Becerra R., Walsh R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. **9**. P. 2817.
11. Плюснин В.Ф., Калетина М.В., Лешина Т.В. // Успехи химии. 2007. **76**. С. 994 [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.). 2007. **76**. P. 931].
12. Takeda N., Tokitoh N. // Synlett. 2007. P. 2483.
13. Kira M., Iwamoto T., Ishida S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007. **80**. P. 258.
14. Nagendran S., Roesky H.W. // Organometallics. 2008. **27**. P. 457.
15. Zabula A.V., Hahn F.E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 5165.
16. Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N. // Chem. Rev. 2009. **109**. P. 3479.
17. Atwell W.H. // Organometallics. 2009. **28**. P. 3573.
18. Becerra R., Walsh R. // Dalton Trans. 2010. **39**. P. 9217.
19. Kira M. // Chem. Commun. 2010. **46**. P. 2893.
20. Mandala S.K., Roesky H.W. // Chem. Commun. 2010. **46**. P. 6016.
21. Kühl O. // Mini-Rev. Org. Chem. 2010. **7**. P. 324.
22. Asay M., Jones C., Driess M. // Chem. Rev. 2011. **111**. P. 354.
23. Atwell W.H., Weyenberg D.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. **90**. P. 3438.
24. Armitage D.A. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Eds A.R. Katritzky, C.W. Rees. Oxford: Pergamon Press, 1984. Vol. **1**. P. 573.
25. Hermanns J., Schmidt B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1998. P. 2209.
26. Seyferth D. // J. Organomet. Chem. 1975. **100**. P. 237.
27. Skancke A., Van Vechten D., Liebman J.F., Skancke P. N. // J. Mol. Struct. 1996. **376**. P. 461.
28. Sakai S. // Int. J. Quantum Chem. 1998. **70**. P. 291.

29. Ishikawa M., Ohi F., Kumada M. // J. Organomet. Chem. 1975. **86**. P. C23.
30. Bobbitt K.L., Gaspar P.P. // J. Organomet. Chem. 1995. **499**. P. 17.
31. Zhang S., Conlin R.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 4272.
32. Takeda N., Tokitoh N., Okazaki R. // Chem. Lett. 2000. P. 622.
33. Takeda N., Kajiwara T., Suzuki H., Okazaki R., Tokitoh N. // Chem.–Eur. J. 2003. **9**. P. 3530.
34. Moiseev A.G., Leigh W.J. // Organometallics. 2007. **26**. P. 6277.
35. Weidenbruch M., Kroke E., Marsmann H., Pohl S., Saak W. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 1233.
36. Kroke E., Willms S., Weidenbruch M., Saak W., Pohl S., Marsmann H. // Tetrahedron Lett. 1996. **37**. P. 3675.
37. Gaspar P.P., Hwang R.-J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. **96**. P. 6198.
38. Gaspar P.P. // Reactive Intermediates / Eds M. Jones, Jr., R.A. Moss. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 1978. Vol. **1**. P. 229.
39. Lei D., Hwang R.-J., Gaspar P.P. // J. Organomet. Chem. 1984. **271**. P. 1.
40. Rynin S.S., Kulikov P.V., Faustov V.I., Boganov S.E., Egorov M.P., Nefedov O.M. // J. Mol. Struct. (Theo-chem.). 2010. **942**. P. 60.
41. Al-Rubaiey N., Becerra R., Walsh R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. **4**. P. 5072.
42. Sengupta D., Nguyen M.T. // Mol. Phys. 1996. **89**. P. 1567.
43. Skancke P.N., Hrovat D.A., Borden W.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 8012.
44. Davidson I.M.T. // J. Organomet. Chem. 1992. **437**. P. 1.
45. Rynin S.S., Faustov V.I., Boganov S.E., Egorov M.P., Nefedov O.M. // J. Organomet. Chem. 2010. **695**. P. 2345.
46. Иоффе А.И., Корженевич Л.И., Колесников С.П., Нефедов О.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 343 [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1976. **25**. P. 323].
47. Рынин С.С., Фаустов В.И., Боганов С.Е., Егоров М.П., Нефедов О.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. С. 1078 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2010. **59**. P. 1099].
48. Yamabe S., Tsuchida N., Minato T., Machiguchi T. // Theor. Chem. Acc. 2005. **113**. P. 95.
49. Maier E., Olbrich G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 86.
50. Nag M., Gaspar P.P. // Organometallics. 2009. **28**. P. 5612.
51. Lei D., Gaspar P.P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. P. 1149.
52. Sakurai H., Kobayashi Y., Sato R., Nakadaira Y. // Chem. Lett. 1983. P. 1197.
53. West R., Denk M. // Pure Appl. Chem. 1996. **68**. P. 785.
54. Hwang R.-J., Conlin R.T., Gaspar P.P. // J. Organomet. Chem. 1975. **94**. P. C38.
55. Chernyshev E.A., Komalenkova N.G., Bashkirova S.A. // J. Organomet. Chem. 1984. **271**. P. 129.
56. Liu C.S., Hwang T. L. // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry / Eds H.J. Emeléus, A.G. Sharpe. New York: Acad. Press, 1985. Vol. **29**. P. 1.
57. Чернышев Е.А., Башкирова С.А., Комаленкова Н.Г., Кельман М.Я., Бочкарёв В.Н. // Докл. АН СССР. 1984. **276**. С. 1151.
58. Овчинников И.В., Головкин А.В., Комаленкова Н.Г., Чернышев Е.А., Никитин В.С. // Журн. общ. химии. 1987. **57**. С. 1421.
59. Thompson J.C., Margrave J.L. // Inorg. Chem. 1972. **11**. P. 913.
60. Konieczny S., Gaspar P.P., Wormhoudt J. // J. Organomet. Chem. 1986. **307**. P. 151.
61. Schriewer M., Neumann W.P. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1981. **20**. P. 1019.
62. Schriewer M., Neumann W.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 897.
63. Ma C.-L., Kobayashi K., Barzilai M.W., Gaspar P.P. // J. Organomet. Chem. 1982. **224**. P. C13.
64. Neumann W.P. // Chem. Rev. 1991. **91**. P. 311.
65. Köcher J., Neumann W.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. **106**. P. 3861.
66. Neumann W.P., Michels E., Köcher J. // Tetrahedron Lett. 1987. **28**. P. 3783.
67. Becerra R., Boganov S.E., Egorov M.P., Nefedov O.M., Walsh R. // Chem. Phys. Lett. 1996. **260**. P. 433.
68. Becerra R., Boganov S.E., Egorov M.P., Lee V.Y., Nefedov O.M., Walsh R. // Chem. Phys. Lett. 1996. **250**. P. 111.
69. Leigh W.J., Lollmahomed F., Harrington C.R. // Organometallics. 2006. **25**. P. 2055.
70. Leigh W.J., Dumbrava I.G., Lollmahomed F. // Can. J. Chem. 2006. **84**. P. 934.
71. Leigh W.J., Harrington C.R. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 5084.
72. Huck L.A., Leigh W.J. // Organometallics. 2009. **28**. P. 6777.

73. Колесников С.П., Ширяев В.И., Нефедов О.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 584 [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1966. **15**. P. 562].
74. Кулишов В.И., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Нефедов О.М., Колесников С.П., Перльмуттер Б.Л. // Журн. структур. химии. 1970. **11**. С. 71 [J. Struct. Chem. (USSR). 1970. **11**. P. 61].
75. Нефедов О.М., Колесников С.П., Иоффе А.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 619 [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1976. **25**. P. 602].
76. Колесников С.П., Иоффе А.И., Нефедов О.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 978 [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1975. **24**. P. 896].
77. Rupar P.A., Jennings M.C., Ragogna P.J., Baines K.M. // Organometallics. 2007. **26**. P. 4109.
78. Rupar P.A., Staroverov V.N., Baines K.M. // Organometallics. 2010. **29**. P. 4871.
79. Watta B., Neumann W.P., Sauer J. // Organometallics. 1985. **4**. P. 1954.
80. Zhou D., Reiche C., Nag M., Soderquist J.A., Gaspar P.P. // Organometallics. 2009. **28**. P. 2595.
81. Cotton J.D., Davidson P.J., Lappert M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. P. 2275.
82. Davidson P.J., Harris D.H., Lappert M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. P. 2268.
83. Marx R., Neumann W.P., Hillner K. // Tetrahedron Lett. 1984. **25**. P. 625.
84. Asadi A., Eaborn C., Hill M.S., Hitchcock P.B., Meehan M.M., Smith J.D. // Organometallics. 2002. **21**. P. 2430.
85. Becerra R., Boganov S.E., Egorov M.P., Faustov V.I., Krylova I.V., Nefedov O.M., Walsh R. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 7555.
86. Baggott J.E., Blitz M.A., Frey H.M., Lightfoot P.D., Walsh R. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1988. **84**. P. 515.
87. Dewar M.J.S., Friedheim J.E., Grady G.L. // Organometallics. 1985. **4**. P. 1784.
88. Su M.-D. // Chem.—Eur. J. 2004. **10**. P. 6073.
89. Нефедов О.М., Колесников С.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 2615 [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1971. **20**. P. 2492].
90. Kolesnikov S.P., Tandura S.N., Nefedov O.M. // The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead compounds / Ed. Z. Rappoport. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2002. Vol. **2**. Pt 2. P. 1485.
91. Rivière P., Satgé J., Castel A. // C. R. Acad. Sci. Ser. C. 1977. **284**. P. 395.
92. Lee W.L., Shieh C.F., Liu C.S. // J. Organomet. Chem. 1986. **302**. P. 23.
93. Barton T.J., Juvet M. // Tetrahedron Lett. 1975. **16**. P. 3893.
94. Чернышев Е.А., Комаленкова Н.Г., Башкирова С.А., Кисин А.В., Пчелинцев В.И. // Журн. общ. химии. 1975. **45**. P. 2221.
95. Atwell W.H., Weyenberg D.R. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1969. **8**. P. 469.
96. Suzuki H., Tokitoh N., Okazaki R. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 11572.
97. Tokitoh N., Suzuki H., Okazaki R., Ogawa K. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 10428.
98. Suzuki H., Tokitoh N., Okazaki R. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. **68**. P. 2471.
99. Becerra R., Cannady J.P., Walsh R. // Organometallics. 2009. **28**. P. 6339.
100. Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 3830.
101. Kira M., Ishida S., Iwamoto T., de Meijere A., Fujitsuka M., Ito O. // Angew. Chem., Int. Ed. 2004. **43**. P. 4510.
102. Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 9722.
103. Schäfer A., Weidenbruch M., Peters K., von Schnerring H.-G. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984. **23**. P. 302.
104. Sekiguchi A., West R. // Organometallics. 1986. **5**. P. 1911.
105. Sakamoto K., Tsutsui S., Sakurai H., Kira M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. **70**. P. 253.
106. Timms P.L., Stump D.D., Kent R.A., Margrave J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. **88**. P. 940.
107. Margrave J.L., Wilson P.W. // Acc. Chem. Res. 1971. **4**. P. 145.
108. Perry D.L., Margrave J.L. // J. Chem. Educ. 1976. **53**. P. 696.
109. Чернышев Е.А., Комаленкова Н.Г., Башкирова С.А. // Успехи химии. 1976. **45**. С. 1782 [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.). 1976. **45**. P. 913].
110. Чернышев Е.А., Комаленкова Н.Г., Башкирова С.А., Шамшин Л.Н., Мосин А.М. // Журн. общ. химии. 1985. **55**. С. 2309.
111. Alexander U.N., King K.D., Lawrence W.D. // Chem. Phys. Lett. 2000. **319**. P. 529.
112. Боганов С.Е., Егоров М.П., Нефедов О.М. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. С. 97 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 1999. **48**. P. 98].

ГЛАВА 2

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОН-РАДИКАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Мендкович¹, М.А. Сыроешкин¹, А.И. Русаков²

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
e-mail: asm@free.net

² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

1. Введение

Исследование структуры и реакционной способности интермедиатов уже давно рассматривается как одно из наиболее важных направлений органической химии. В течение длительного времени объектами такого рода исследований являлись преимущественно органические ионы и свободные радикалы. Однако развитие теоретических и экспериментальных, в первую очередь физико-химических, методов позволило выявить роль, которую играют в химических процессах ион-радикалы — частицы, обладающие одновременно ионной и радикальной природой.

Интерес к ион-радикалам, имеющим отрицательный заряд, обусловлен тем, что они выступают в качестве интермедиатов в реакциях восстановления, нуклеофильного замещения, в разнообразных процессах образования и разрыва связи. В последние годы рост интереса к химии анион-радикалов (AP) стимулировался тем, что они, как было установлено, играют важную роль в метаболизме живых систем [1, 2].

Ниже проанализированы наиболее интересные работы последних десятилетий, посвященные исследованию реакций AP органических соединений. Связь скорости и региоселективности этих реакций с электронным строением AP описана в рамках единого теоретического подхода, используемого [3] более двух десятилетий и, как нам кажется, хорошо учитывающего особенности химического поведения этих частиц.

Ввиду ограниченного объема здесь рассмотрены только реакции образования и разрыва связи, но не обсуждены реакции гетерогенного и гомогенного переноса электрона с участием AP. Работы, посвященные исследованию этих реакций, подробно рассмотрены ранее в работе [4].

2. Связь между электронной структурой анион-радикалов и их реакционной способностью

2.1. Особенности структуры анион-радикалов

Как известно, переход молекул в возбужденное или ионное состояние сопровождается структурными искажениями [5], обусловленными изменения-

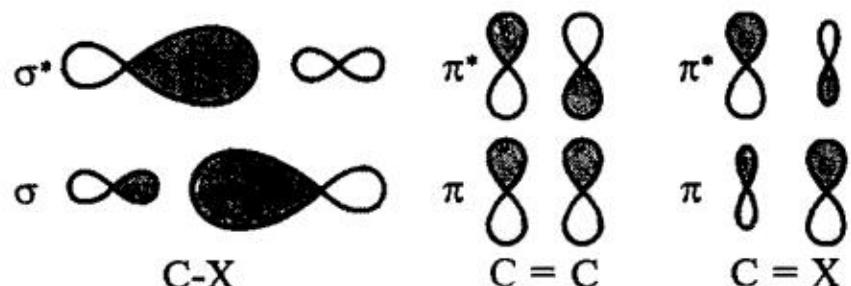
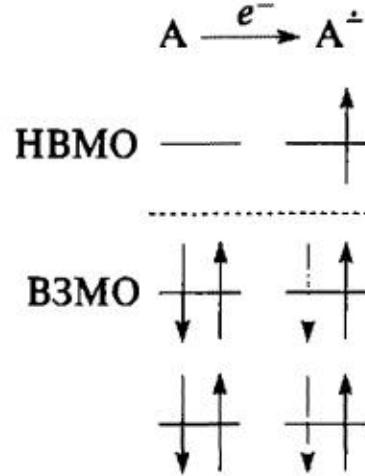


Рис. 2. Характерные фрагменты ГМО органических соединений (Х — атом более электроотрицательный, чем углерод)

Рис. 1. Орбитальная диаграмма, иллюстрирующая изменение заселенности МО при образовании анион-радикала из нейтральной молекулы

ми в электронном строении. Основное отличие в электронной структуре АР и исходной молекулы заключается в наличии у АР электрона на молекулярной орбитали, которая в нейтральной молекуле является вакантной (рис. 1).

На рис. 2 приведены некоторые характерные фрагменты граничных молекулярных орбиталей (ГМО) органических соединений и их АР. Из рисунка видно, что σ^* -фрагмент ГМО образуется в результате перекрывания в противофазе двух атомных орбиталей. Как следствие, такой фрагмент имеет узловую плоскость, проходящую через связь.

Присутствие электрона на разрыхляющей МО будет приводить к дестабилизации σ -связи, сопровождающейся увеличением ее длины и, как правило, уменьшением энергии диссоциации (см. раздел 3.3). Результаты теоретических [6] и экспериментальных [7] исследований показывают, что степень удлинения σ -связи и величина ее дестабилизации зависит от природы атомов, образующих данную связь.

Разрыхляющий эффект, аналогичный имеющему место в случае σ -связи, может наблюдаться и при наличии электрона на МО, содержащей π^* -фрагмент. Тем не менее в этом случае трудно ожидать диссоциации C=C- или C=X-связей в АР, так как дестабилизирующий эффект должен быть намного меньше суммарной энергии σ - и π -связей. Поэтому изменение структуры в этом случае должно ограничиваться удлинением π -связей, через которые проходят узловые плоскости ГМО. Кроме того, имеются многочисленные данные, указывающие на то, что вращение вокруг двойной связи в АР алканов существенно облегчено по сравнению с исходными соединениями. Так, энергия активации цис-транс-изомеризации АР стильбена на 26,7 ккал/моль меньше соответствующего значения для нейтральной молекулы [8]. Поэтому можно ожидать, что изомеризация АР производных этилена в отличие от соответствующих нейтральных соединений будет протекать с заметными скоростями уже при умеренных температурах. Рассматриваемый эффект, получивший в литературе название «изомеризация, инициируемая переносом электрона», неоднократно наблюдался для различных ненасыщенных соединений [9–11].

Следует отметить, что понижение барьера вращения вокруг двойной связи в АР обусловлено не уменьшением энергии ортогональной конформации,

имеющей близкие значения для АР и нейтральной молекулы [8], а главным образом — повышением энергии плоских *цис*- и *транс*-изомеров. При этом может происходить и изменение разности их энергии, результатом чего является отличие констант *цис*-*транс*-равновесия нейтральных замещенных алканов и их АР [9].

В целом изменения в структуре молекулы при образовании АР определяются узловыми свойствами ГМО. Так, НВМО производных *n*-бензохинона имеет узловые плотности, проходящие через связи С=О и С=С, тогда как для связей С—С имеет место синфазное перекрывание p_z -АО [12]. Как следствие, образование АР этих соединений сопровождается удлинением двойных и сокращением одинарных связей [13, 14]. Наряду с изменением длины связи при образовании АР может наблюдаться как уплощение неплоских молекулярных структур [15–17], так и нарушение планарности в случае плоских молекул [18–21].

Особым случаем изменений, происходящих при образовании АР, являются искажения плоских структур, ведущие к неэквивалентности симметрично-расположенных фрагментов. При этом может происходить образование нескольких изомерных асимметричных АР, находящихся в быстром динамическом равновесии, проявляющемся в виде уширения линий в спектре АР, и интерпретируемых обычно как внутримолекулярный перенос электрона (между функциональными группами). Это явление наблюдалось при исследованиях методами ЭПР ряда АР, например таких, как 1,3-динитробензол [22] и 2,7-динитрофталин [23]. Обширная библиография работ, посвященных исследованию процессов внутримолекулярного переноса электрона в системах такого рода, приведена в публикации [23].

Существующие теоретические интерпретации описанного выше явления до недавнего времени были неоднозначны. Согласно одной из точек зрения, асимметрия в таких АР обусловлена сольватационными эффектами [21, 24], тогда как по мнению других авторов [23] указанная асимметрия имеет место и в структуре изолированного АР.

Предпринимавшиеся попытки [23] решения этого вопроса путем расчета АР 1,3-динитробензола квантово-химическими методами не позволили получить однозначный результат, по-видимому вследствие того, что использованный однодетерминантный метод расчета не позволял учесть некоторые специфические особенности электронного строения АР. Поэтому в работах [25, 26] для расчета ППЭ АР 1,3-динитробензола был использованы многодетерминантный неэмпирический метод CASSCF, позволяющий учесть нединамическую корреляцию электронов. Авторами показано наличие на ППЭ АР 1,3-динитробензола трех минимумов: двух, отвечающих несимметричной структуре, и одного — структуре симметрии C_{2v} . Энергия симметричной структуры АР на 7 ккал/моль выше, чем у структур, имеющих нитрогруппы с заметно отличающимися друг от друга геометрическими параметрами. Это позволило сделать вывод, что асимметрия АР 1,3-динитробензола не связана с сольватационными эффектами, как это предполагалось в работах [23, 24],

а является следствием большей термодинамической стабильности асимметричных структур.

Было также установлено [25], что особенностью электронного строения асимметричной структуры является практически полное отсутствие плотности неспаренного электрона на одной из нитрогрупп и, следовательно, переход между изомерными асимметричными структурами АР 1,3-динитробензола действительно может быть интерпретирован как внутримолекулярный перенос электрона.

По своим узловым свойствам π^* -фрагмент, соответствующий связи $C=X$, аналогичен фрагменту МО для связи $C=C$ (см. рис. 2). Однако если в образование $C=X$ -фрагмента π -МО основной вклад вносит АО более электроотрицательного атома, то для π^* -МО имеет место обратная ситуация. В результате этого плотность электрона, находящегося на π^* -МО, например ацетона, будет локализоваться преимущественно на атоме углерода, а не кислорода. В то же время максимальный отрицательный заряд как в исходной молекуле, так и в АР будет сосредоточен на атоме кислорода. Таким образом, распределение плотности неспаренного электрона в АР находится как бы «в антифазе» с распределением заряда. Тенденция к несовпадению распределения заряда и спиновой плотности в АР имеет довольно общий характер и сохраняется для систем с большей, чем в ацетоне, делокализацией электронной плотности на ГМО, в частности для производных алканов и аренов¹. Именно несовпадение распределения спиновой плотности и заряда в АР является, как будет показано ниже, одним из основных факторов, обуславливающих особенности их химического поведения.

2.2. Метод индексов реакционной способности

Первые попытки количественного описания влияния структуры на реакционную способность были предприняты в середине XX в. [27]. Для этой цели использовали широко применяемый в то время метод корреляционного анализа [28, 29], предполагающего существование связи между константой скорости реакции (k_r) и какой-либо эмпирической величиной (I_r):

$$\lg k_r = a + bI_r \quad (1)$$

В последующие годы были предложены многочисленные варианты такого рода индексов [30–34].

Одновременно происходило развитие метода индексов реакционной способности (ИРС), в рамках которого величины I_r вычислялись на основании параметров электронной структуры реагентов. Интерес к этому типу индексов заметно возрос в последние десятилетия [35–38] вследствие того, что их использование получило надежное теоретическое обоснование в рам-

¹ Исключением являются АР незамещенных ненасыщенных и ароматических углеводородов, в которых распределение как спиновой плотности, так и полного заряда определяется главным образом топологией ГМО.

ках теории функционала плотности [39]. Это относится в первую очередь к таким глобальным индексам, как электроотрицательность (χ) и химический потенциал (μ) [40–43], глобальная жесткость (η) и мягкость (S) [44, 45], электрофильность (ω) [46–49] и нуклеофильность (ω^-) [50–54], энергия переноса заряда (E_{CT}), а также локальным, относящимся к конкретному реакционному центру, индексам, таким как локальная мягкость (s) [55, 56] и функция Фукуи (f) [57–61]:

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)}, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)}, \quad (3)$$

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2\eta}, \quad (4)$$

$$\omega \equiv \frac{\mu^2}{2\eta}, \quad (5)$$

$$\omega^- = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_A - \mu_B}{\eta_A + \eta_B} \right)^2 \eta_A, \quad (6)$$

$$E_{\text{CT}} = -\frac{\chi_A - \chi_B}{\eta_A + \eta_B}, \quad (7)$$

$$S(r) = f(r)S, \quad (8)$$

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}. \quad (9)$$

Из выражений, описывающих различные индексы (2)–(9), видно, что их значения зависят только от параметров, характеризующих один реагент. Исключение составляет индекс нуклеофильности (6), в выражение для которого входят параметры, описывающие как собственно нуклеофил A , так и электрофил B .

Вопросам учета сольватационных эффектов при расчете величины ИРС посвящен ряд работ [62–65].

Описанные выше индексы использовались для описания различных реакций [35], в том числе с участием ионов и свободных радикалов. Однако примеры их систематического использования для описания реакций АР органических соединений в литературе практически отсутствуют.

В то же время в качестве индекса реакционной способности для этого класса частиц успешно используется [4] величина энергии взаимодействия реагентов (ΔE_{MN}) на раннем участке координаты реакции, на котором можно пренебречь изменением их ядерной конфигурации. На указанном участке из-за слабого перекрывания молекулярных орбиталей (МО) для описания межмолекулярных взаимодействий может быть использован аппарат теории возмущений [66–68], а изменение общей энергии системы при взаимодействии молекул M и N описано суммой зарядового, ΔE_1 , и орбитального, ΔE_2 , членов:

$$\Delta E_{MN} = \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (10)$$

С точки зрения практического использования достоинством данного индекса является то, что аппарат теории возмущений позволяет получить для расчета этих членов достаточно простые выражения [67–70]. В частности, величина зарядового члена может быть оценена как

$$\Delta E_1 = -\frac{q_s q_t \Gamma_{st}}{\epsilon_s}, \quad (11)$$

где q_s и q_t — полные заряды на атомах s и t реакционных центров в исходных молекулах; Γ_{st} — кулоновский интеграл, а ϵ_s — диэлектрическая постоянная растворителя.

Величина орбитального члена обычно вычисляется в приближении граничных орбиталей [71, 72], предполагающем пренебрежение взаимодействием всех МО, кроме граничных (например, ВЗМО донора и НВМО акцептора), в результате чего вместо ΔE_2 используется ΔE_{mn} — изменение энергии в результате этого взаимодействия. Вид выражения, используемого для расчета орбитального члена в рамках указанного приближения, зависит, как будет показано далее, от различия в энергии ГМО реагентов.

На основании относительной величины членов уравнения (10) можно делать выводы о преимущественно зарядовом или преимущественно орбитальном типе взаимодействия и соответственно о зарядовом или орбитальном контроле реакции.

3. Реакции образования и разрыва связей

3.1. Димеризация

Образование димерных продуктов может происходить как в результате сочетания двух АР, так и при взаимодействии АР с исходной молекулой [4, 73]:



Вопрос о том, какой из двух путей образования димерных продуктов — (12) или (13) — является основным, в течение длительного времени оставался предметом острой дискуссии (см. библиографию в [73, 74]). Отчасти это было обусловлено тем, что в качестве кинетически независимых частиц продукты реакции (12) удается экспериментально наблюдать, как правило, только в твердых фазах [75]. Однако в рамках формализма описанной выше модели (см. раздел 2.2) удалось показать [76, 77], что константа скорости реакции (13) во всех случаях должна быть значительно ниже, чем реакции (12). Данный вывод находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными [78, 79]. Как следствие, за исключением специфических случаев, в растворах АР реакция (12) должна доминировать. Поэтому с точки зрения органического синтеза наибольшей интерес представляет именно реакция димеризации двух АР.

Еще одним путем образования димерных продуктов является реакция дианиона с исходной нейтральной молекулой [76, 80–82]:

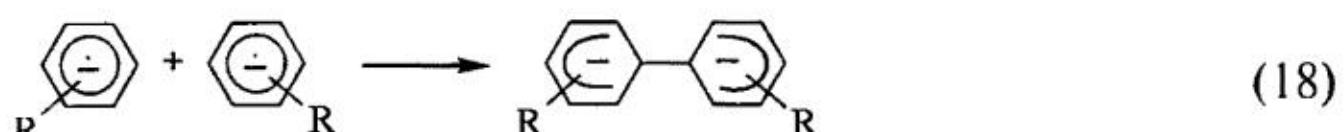
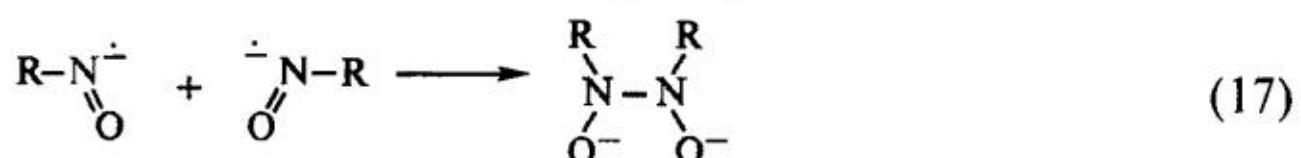
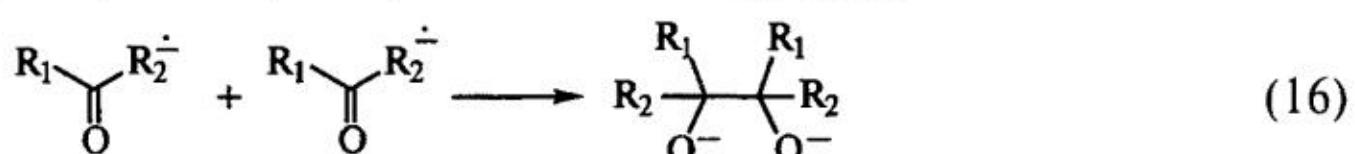
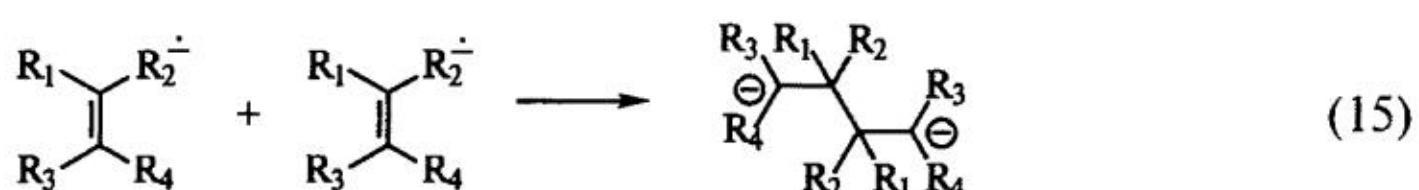


Эта реакция сравнительно мало исследована. Тем не менее, как теоретический анализ, так и доступные экспериментальные данные [76, 77] позволяют утверждать, что константа скорости этой реакции должна быть меньше, чем реакции (12). Последнее, в сочетании с повышенной, по сравнению с АР, основностью дианионов, делает реакцию (14) менее привлекательной с точки зрения синтеза димерных продуктов.

Димеризация π^* -АР всегда сопровождается уменьшением делокализации заряда и, следовательно, повышением энергии сольватации. Степень уменьшения делокализации зависит от природы реакционного центра. В тех случаях, когда реакции димеризации АР протекают по атомам двойной связи, заряд в димере практически полностью локализуется на двух реакционных центрах. Эта ситуация типична для АР олефинов [9, 83–89] (реакция 15), карбонильных соединений [82, 90–96] (реакция 16), нитрозосоединений [97–100] (реакция 17) и др. Благодаря более высокой, чем в исходном АР, степени локализации заряда энергия сольватации димерного дианиона значительно превосходит суммарную энергию сольватации исходных АР. Так, согласно квантово-химическим расчетам, энергия сольватации двух изолированных АР акрилонитрила на 2,54 эВ ниже, чем энергия сольватации дианиона, образующегося в результате их димеризации в ДМФА и MeCN [73]. Таким образом, именно благодаря сольватации свободная энергия димеризации АР в растворах имеет отрицательное значение, в отличие от газовой фазы, где эта реакция является эндотермичной.

Димеризация с участием атомов ароматического ядра (реакция 18) приводит к димерным дианионам, в которых степень делокализации заряда лишь немногого меньше, чем в исходных АР. Образование такого рода димерных продуктов характерно для АР ароматических углеводородов [101],

их производных [81, 102–108], а также гетероароматических соединений [11, 109, 110].



Реакции (12) и (13) являются одним из тех случаев, когда благодаря вырождению ГМО реагентов вполне корректно использовать для оценки энергии взаимодействия уравнение возмущения первого порядка [67]. С учетом этого в приближении граничных орбиталей уравнение (10) может быть заменено выражением [111, 112]:

$$\Delta E_i^* = \Delta E_1 - v_i c_s c_t \beta_{st}, \quad (19)$$

где ΔE_i^* — изменение энергии i -й системы реагентов, вычисленное в приближении ГМО; v_i — суммарное число электронов на ГМО ($v_i = v_m + v_n$); c_s и c_t — амплитуды волновой функции ГМО на атомах взаимодействующих реакционных центров; β_{st} — резонансный интеграл. При использовании величины ΔE_i^* в качестве комбинированного ИРС общее корреляционное уравнение (1) принимает вид [4, 77]:

$$\lg k_i = a + \frac{b \Delta E_i^*}{2,3kT}. \quad (20)$$

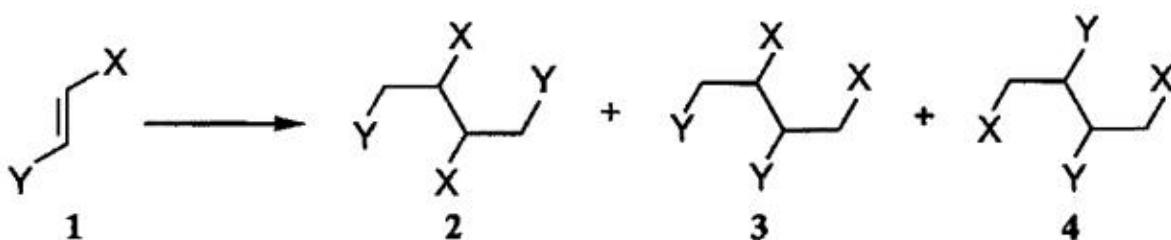
Для предсказания констант скорости реакций образования димерных продуктов (12 и 13) уравнение (20) может быть использовано с коэффициентом b , равным единице [4], и представлено как

$$\lg k_i = a + \frac{\Delta E_1}{2,3kT} - \frac{v_i c_s c_t \beta_{st}}{2,3kT}. \quad (21)$$

Как видно из этого уравнения, основным фактором, определяющим величину константы скорости реакций является амплитуда ГМО на реакционном центре [77, 91, 108, 113].

Уравнение (21) позволяет рассчитать константы скорости конкурирующих реакций, протекающих по различным реакционным центрам. В частности, оно было успешно использовано [113] для количественного

предсказания региоселективности катодной димеризации производных этилена (1а–1в):



а) $\text{X} = \text{CN}$, $\text{Y} = \text{Ph}$, б) $\text{X} = \text{CN}$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$, в) $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{Y} = \text{CONMe}_2$

Как видно из рис. 3, график соответствия теоретических [113] значений и экспериментального [114] выхода изомерных продуктов 2–4 имеет линейный характер, а точка его пересечения с осью ординат в пределах погрешности аппроксимации совпадает с нулевым значением. Последнее в сочетании с тем фактом, что наклон указанного графика близок к единице, свидетельствует об отсутствии систематических ошибок при теоретической оценке региоселективности реакции (12), связанных с использованием приближений при выводе соответствующих уравнений.

Наличие нескольких центров с соизмеримыми величинами спиновой плотности характерно для АР не только ненасыщенных, но и ароматических соединений с полярными функциональными группами. Примером могут служить ароматические карбонильные соединения, основным продуктом димеризации АР которых (реакция 22) в ряде случаев являются не пинаконы (*tt*), а димеры типа хвост–хвост (*ss*) и голова–хвост (*st*) [82, 106, 107]:

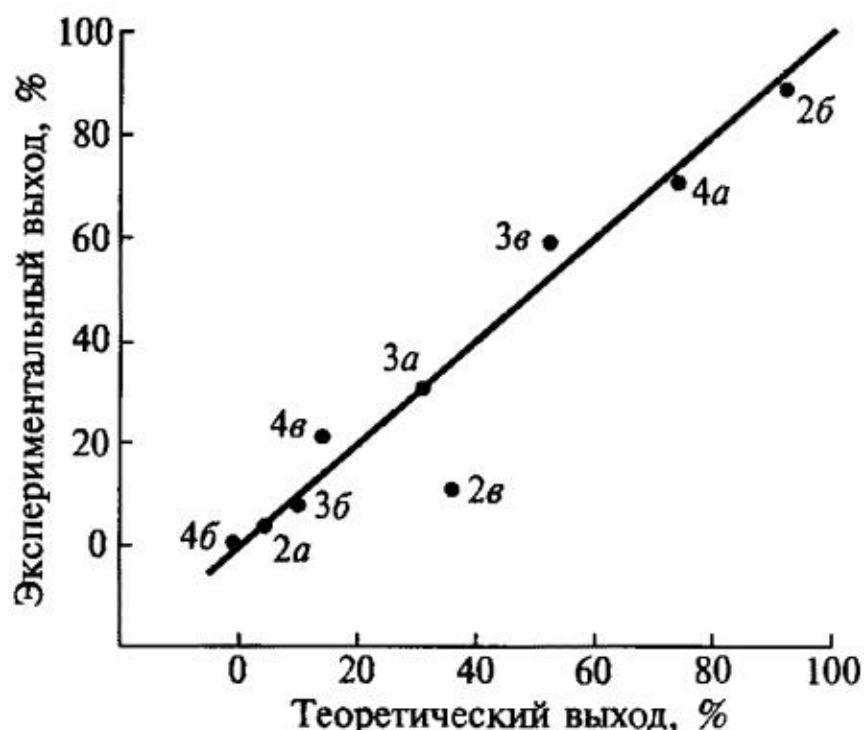
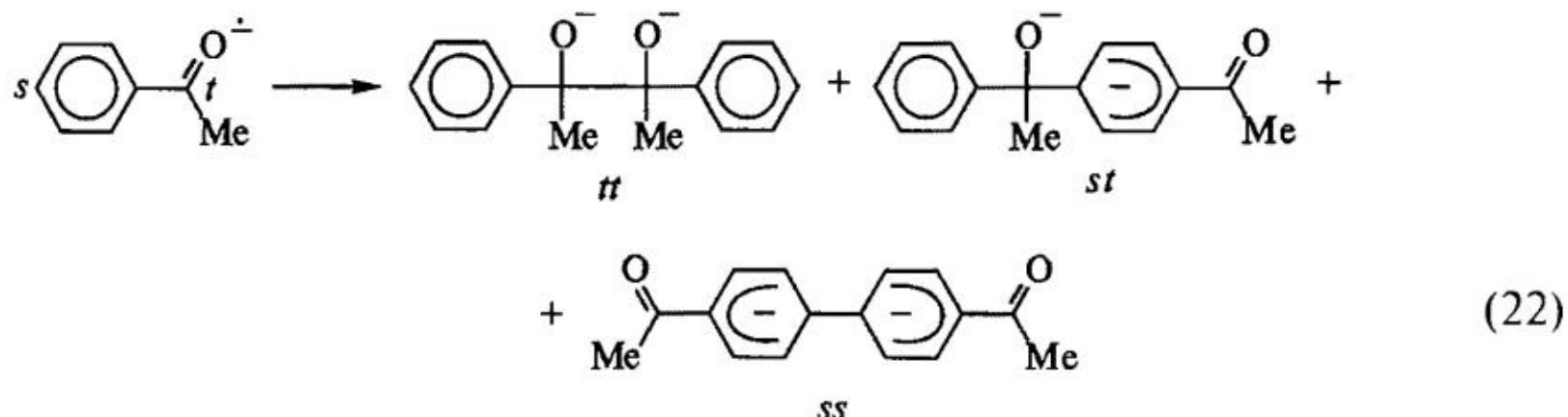


Рис. 3. График соответствия экспериментальных и теоретических значений выхода изомерных продуктов катодной димеризации производных этилена

Приведенные диаграммы (рис. 4) показывают, что предсказываемые теорией выходы продуктов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями и, следовательно, описанный выше подход к пред-

сказанию региоселективности реакции димеризации может быть успешно использован и в случае АР ароматических соединений [113].

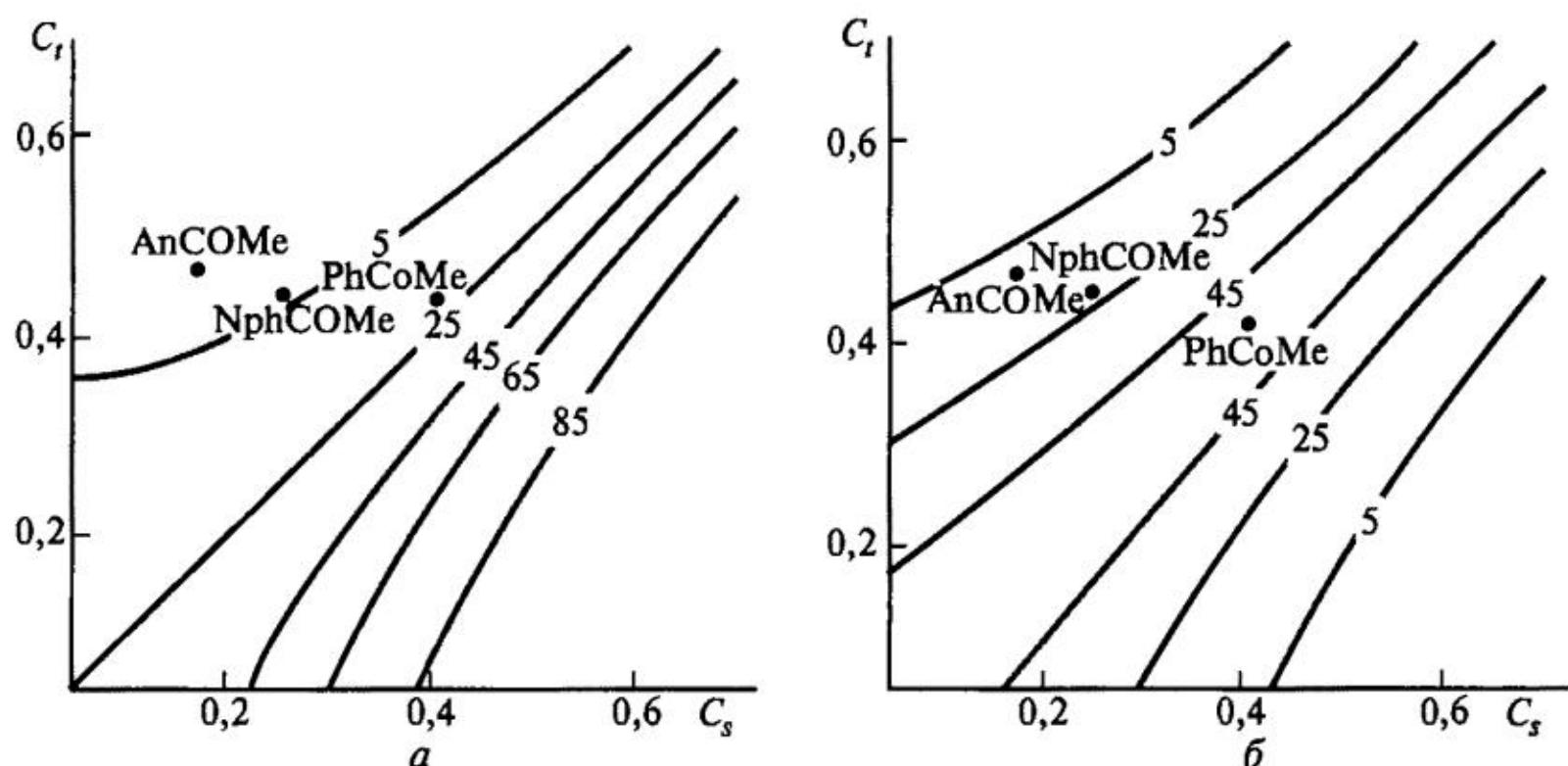
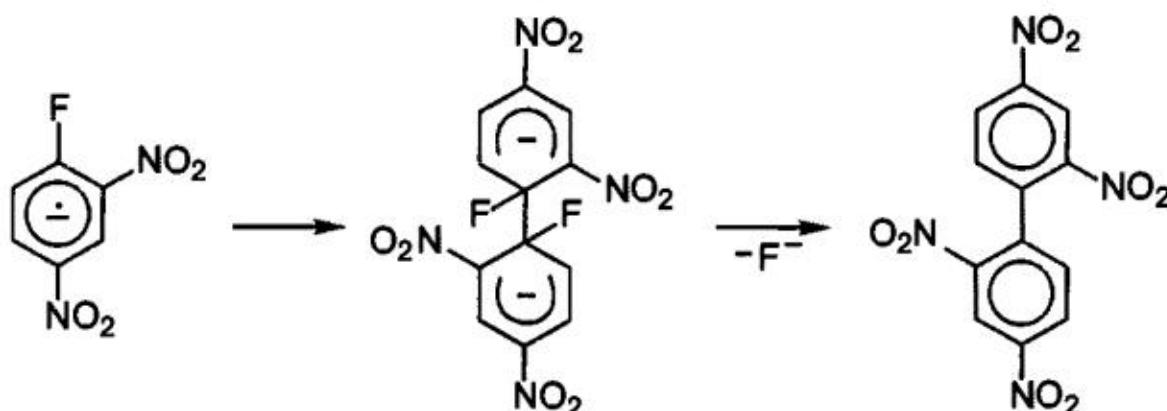


Рис. 4. Зависимость выхода (%) димера *ss* (*a*) и *st* (*b*) от величин амплитуды граничной молекулярной орбитали на реакционных центрах *s* и *t* [113]

Характерной особенностью димерных дианионов является их значительно более высокая по сравнению с исходными АР кинетическая основность, обусловленная меньшей делокализацией отрицательного заряда. Поэтому наиболее типичной для них реакцией является протонирование (даже в средах с низкой протонодонорной активностью) с образованием соответствующих гидродимеров [73, 80, 96]. Последнее имеет место в случае не только алифатических и ненасыщенных соединений, но и ароматических соединений, хотя димерные дианионы, образующиеся по реакции (18), можно рассматривать как разновидность комплексов Мейзенгеймера, являющихся интермедиатами нуклеофильного замещения по механизму S_NAR [115]. Однако, вследствие того что гидрид-ион, как известно, является очень плохой уходящей группой в реакциях такого рода, его отщепление не может конкурировать с протонированием димерного дианиона. Тем не менее данный механизм может реализовываться в тех случаях, когда димеризация протекает по реакционному центру, несущему заместитель, отличный от атома водорода. Примером может служить димеризация 2,4-динитрофторбензола, где уходящей группой является фторид-ион [116]:



3.2. Протонирование

Благодаря наличию отрицательного заряда и высокой энергии ГМО АР органических соединений являются значительно более сильными нуклеофилами, чем исходные нейтральные молекулы, в связи с чем перенос электрона на последние можно рассматривать как эффективный способ повышения их реакционной способности [117, 118]. Так, при переносе электрона на органическую молекулу ее бренстедовская основность увеличивается, как правило, на 10–15 порядков [119]. Поэтому реакция протонирования анион-радикалов (23) относится к числу наиболее характерных для этого класса частиц [4] и в течение многих лет служит объектом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований. Кроме того, перенос электрона и протонирование образующегося АР являются ключевыми стадиями процесса восстановительного гидрирования органических соединений, имеющего важное практическое значение,



В последние десятилетия был опубликован ряд работ [120–123], в которых предпринимались попытки установить связь между электронной структурой АР и их поведением в реакциях протонирования. На основании сравнительного анализа этих моделей был сделан вывод [4], что наиболее перспективным представляется применение модели, аналогичной использованной для описания реакции димеризации АР (раздел 3.1) и предполагающей расчет энергии взаимодействия $\Delta E^{*}(i,j)$ ¹ АР и донора протонов на начальном участке координаты реакции (23).

Таким образом, ИРС для реакции (23) с участием ароматических углеводородов может быть записан в виде:

$$\Delta E^{*}(i,j) = \Delta E_1 + \Delta E_{mn}(i,j),$$

а соответствующее выражение для константы скорости протонирования примет вид:

$$\lg k(i,j) = a' + \frac{1}{2,3kT} \left(\Delta E_1 + \frac{c_s^2 c_t^2 \beta_{st}^2}{|\epsilon_m^* - \epsilon_n^*|} \right), \quad (24)$$

где c_s и c_t — амплитуды волновой функции ГМО на реакционных центрах АР и донора протонов, а остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в предыдущих разделах.

Для практических целей может быть использован ИРС и более простого вида. В работе [4] было показано, что логарифмы значений эксперимен-

¹ Используемые индексы соответствуют i — АР и j — кислоте.

тальных констант скорости протонирования АР альтернантных углеводородов водой [120], пропанолом-2 [123] и фенолом [4] коррелируют с ИРС

$$I_2 = \frac{c_s^2}{|\epsilon_m^* - \epsilon_n^*|} \text{ по уравнению}$$

$$\lg k = a_2 + b_2 I_2. \quad (25)$$

Наличие корреляции с ИРС I_2 свидетельствует о том, что реакция протонирования АР альтернантных углеводородов является орбитально контролируемой не только в случае фенола, энергия НВМО которого относительно мало отличается от энергии ВЗМО АР, но и в случае доноров протонов с более высоко лежащими НВМО, такими как вода и алифатические спирты. Орбитальный контроль сохраняется и в случае протонирования АР и ДА производных ароматических соединений, например динитробензолов и нитрозонитробензолов [124–127].

Наряду с локальным индексом I_2 во многих случаях для описания реакции протонирования АР могут быть использованы глобальные индексы [38] различного вида. В частности, если пренебречь изменением величины c_s^2 в пределах реакционной серии, то появляется возможность использовать более простой индекс вида

$$I_1 = \frac{1}{|\epsilon_m^* - \epsilon_n^*|}. \quad (26)$$

В приближении Купманса величины ϵ_m^* и ϵ_n^* могут быть заменены соответственно вертикальными значениями энергии ионизации основания (IE_v) и сродства к электрону (EA_v) донора протонов. В работе [128] на примере реакции протонирования АР и дианионов ароматических углеводородов и нитропроизводных бензола было показано, что константы их скорости хорошо коррелируют со значениями I_1 , вычисленными с использованием указанных величин. При этом полученный коэффициент корреляции превышает значения для соответствующих зависимостей с другими глобальными индексами, такими как μ , η , S и E_{CT} . Было также установлено [128], что использование для этой цели более доступных адиабатических величин не приводит к существенному уменьшению коэффициента корреляции. Последнее позволяет применить для вычисления величин ИРС формальные потенциалы восстановления $E^{0'}$, которые легко определяются экспериментально.

Границы применимости индексов I_1 и I_2 были исследованы в монографии [3]. В частности, было показано, что при взаимодействии АР и доноров протонов, имеющих близкие по энергии ГМО, использование аппроксимирующего выражения для возмущений первого порядка не приводит к большим погрешностям при вычислении ΔE_{mn} . Благодаря этому зависимость величины

константы скорости реакции протонирования от параметров, характеризующих электронную структуру реагентов, может быть описана уравнением

$$\lg k(i, j) = a' + \frac{1}{2,3kT} (\Delta E_1(i, j) - c_s^2 c_t^2 \beta_{st}^2). \quad (27)$$

С учетом малых вариаций ΔE_1 и значений c_i^2 для различных доноров протонов [3] уравнение (27) позволяет сделать вывод, что величина константы скорости протонирования в системах данного типа будет определяться главным образом степенью делокализации неспаренного электрона в АР.

Несмотря на то, что границы применимости уравнения (27) значительно уже, чем уравнения (24), оно наряду с теоретическим имеет и практическое значение. Это обусловлено не только тем, что на практике достаточно часто используются доноры протонов с низколежащей НВМО (например, бензойная кислота и ее производные), но и тем, что при генерации АР в аprotонных средах в качестве донора протонов может выступать исходная нейтральная молекула



Поскольку в случае реакции (28) ГМО реагентов вырождены ($\epsilon_m^* = \epsilon_n^*$), то уравнение (27) перестает носить приближенный характер.

Реакцию (28) обычно называют самопротонированием, возможно потому, что примеры «истинного» самопротонирования в литературе отсутствуют. Это, по-видимому, обусловлено тем, что возможность переноса протона между двумя АР практически исключена, так как рост основности [119] при переносе на нейтральную молекулу электрона происходит симбатно с уменьшением протонодонорной способности. Например, константы диссоциации *n*-нитрофенола и его АР различаются на 10 порядков [129]. В то же время в литературе имеются многочисленные примеры реакции (28), в частности для АР OH⁻ [130–137], NH⁻ [138] и CH-кислот [139].

Интересно, что в течение длительного времени отсутствовали доказательства наличия данной реакции в наиболее естественном случае АР ароматических карбоновых кислот. Впервые это было показано [135] на примере бензойной, 1-нафтойной и 9-антраценкарбоновой кислот. Использование уравнений (21) и (27) позволило рассчитать для этих АР соотношение констант скорости конкурирующих реакций, самопротонирования и димеризации [140].

Следует отметить, что в роли основания, протонируемого исходной нейтральной молекулой, может выступать не только АР, но и еще более основный продукт дальнейшего восстановления — дианион [141], или димеризации, димерный дианион [96] (так называемые «grandparent—grandchild» реакции).

Таким образом, реакции протонирования АР можно условно разделить на две группы. Константы скорости реакций первой группы зависят только от структуры ГМО АР, а второй — в равной мере определяются природой как

АР, так и донора протонов. Критерием, позволяющим отнести конкретную реакцию к той или иной группе, служит величина энергетической щели между ГМО реагентов.

3.3. Элиминирование

Образование АР происходит в результате переноса электрона на низшую вакантную орбиталь нейтральной молекулы σ^* или π^* . Поскольку однократно занятая орбиталь в АР носит разрыхляющий характер, то присутствие на ней электрона вызывает дестабилизацию связей, проходящих через ее узловые плоскости. В ряде случаев величина дестабилизирующего эффекта может оказаться достаточной для того, чтобы АР распадался с образованием свободного радикала и аниона по одной из двух возможных реакций:



Реакцию (29), в которой при разрыве связи заряд сохраняется на том же фрагменте, где он был локализован в АР [142, 143], принято называть «гомолитической», а реакцию (30) — «гетеролитической» [144]. При определенных условиях может наблюдаться [145, 146] переход между этими двумя путями превращения АР.

В тех случаях, когда минимум на ППЭ анион-радикального состояния отсутствует, реализуется процесс, который принято называть диссоциативным переносом (захватом) электрона:



Другой причиной, по которой перенос электрона может приобретать диссоциативный характер, является термическое возбуждение исходной молекулы [147, 148], поскольку колебательная энергия АР, образующегося в результате захвата электрона такой молекулой, будет во многих случаях превышать глубину минимума на его ППЭ.

Изучению процессов элиминирования с участием АР посвящено значительное число работ [149–156]. Одной из основных причин такого повышенного внимания исследователей к ним является то, что данные реакции представляют особый интерес как для органического синтеза [117, 157, 158], так и для теоретической органической химии, например, с точки зрения интерпретации результатов экспериментальных исследований процессов нуклеофильного замещения [159–162]. Кроме того, в последние годы инициируемые переносом электрона реакции разрыва связи привлекли внимание исследователей, изучающих процессы, протекающие в биологических системах [163–166].

В литературе можно найти данные, количественно характеризующие реакции диссоциации связей различного типа. В качестве примера можно упо-

мянуть реакции разрыва C—O-связи в АР простых [167] и сложных эфиров [168], C—N-связи в АР нитроароматических соединений [169, 170], C—S-связи в АР сульфонов [10, 171] и сульфидов [172, 173], S—S-связи в АР дисульфидов [174–176], S—O-связи в АР эфиров сульфокислот [177], O—O-связи в АР органических пероксидов [178–192], N—N-связи в АР азидов [193] и C—C-связи в АР бикуменов [194], бифенилена [195] и некоторых циклопропанов [196], а также связи Si-галоген [197]. Разрыв связи N—O предполагается в АР оксимов [198] и N-арилгидроксиламинов [124, 199, 200]. Обсуждалась региоселективность разрыва связи в бензилтиоцианатах (C—SCN или CS—CN) [201] и сульфенатных эфиров (S—O или C—O) [202] в зависимости от структуры АР. Особое внимание уделялось исследователями реакции расщепления связи углерод–галоген в АР галогенпроизводных, как алифатических [203–209], так и ароматических [210–215]. Это обусловлено в первую очередь тем, что образование АР данного класса соединений играет важную роль во многих реакциях, представляющих практический интерес, например в образовании реагента Гриньяра [216–219] и электрохимической генерации карбенов [220]. Кроме того, реакции АР галогенпроизводных наиболее подробно исследованы как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении [149, 150, 221].

3.3.1. Диссоциативный перенос электрона

Как экспериментальные, так и теоретические данные указывают на то, что реакция диссоциативного переноса электрона (31) наиболее характерна для галогенпроизводных алифатических соединений.

Наблюдаемый экспериментально [222] в конденсированных фазах безактивационный процесс расщепления связи в АР алкилгалогенидов обусловлен, по-видимому, тем, что в данных условиях они находятся в σ^* -состоянии, кривая потенциальной энергии которого имеет диссоциативный характер. Следует, однако, отметить, что при низких температурах в твердой фазе возможно существование указанных АР в виде комплексов R^\bullet/X^- [223–225], характеризующихся малой (порядка нескольких процентов [222, 226]) спиновой плотностью на X^- и низкой энергией активации процесса диссоциации (для $X = \text{Br} = 1,56$ ккал/моль). Многочисленные расчеты ППЭ этих АР различными квантово-химическими методами [227–231] показывают, что на них отсутствуют минимумы, отвечающие σ^* -АР, но в ряде случаев имеются слабо выраженные минимумы, отвечающие упомянутым выше комплексам [227–229].

Для описания кинетики реакции (31), в принципе, может быть использован аппарат теории переноса электрона [232–235]. Однако, поскольку в случае (31) перенос электрона сопровождается существеннымискажением ядерного остова молекулы, ППЭ реагентов и продуктов в области пересечения могут носить существенно ангармонический характер. Поскольку в течение

длительного времени теоретические доказательства корректности использования соответствующего выражения для реакции (31) отсутствовали [236], то для решения этой задачи использовались в основном другие модели «классического» типа [148, 237, 238].

Использование такого рода моделей для описания кинетики гомогенного и катодного диссоциативного переноса электрона на алифатические моногалогенпроизводные [148, 239] и бензилгалогениды [240] дало удовлетворительные результаты [179, 237]. Описанная модель применялась также при исследовании реакции (31) с участием пероксидов [178–180, 182].

Теоретическое исследование факторов, определяющих, какой из двух механизмов, (29) или (31), реализуется при переносе электрона на молекулу, было выполнено в работах [241, 242].

3.3.2. Разрыв связи в анион-радикалах

Перенос электрона на молекулы замещенных ненасыщенных и ароматических соединений приводит, за исключением некоторых специфических случаев, к образованию π^* -АР. Для АР данного типа процесс отщепления заместителя является запрещенным с точки зрения орбитальной симметрии, так как образующийся при этом радикал R^\bullet относится к σ -типу. Поэтому для реализации данного пути реакции необходим переход АР из π^* - в σ^* -состояние, в котором неспаренный электрон локализован на связи С–Х. Такой переход возможен в точке пересечения потенциальных кривых указанных состояний, которой в приближении граничных орбиталей соответствует вырождение по энергии π^* - и σ^* -МО. Согласно квантовохимическим расчетам [243–246] увеличение длины связи Ar–X сопровождается стабилизацией σ^* - и дестабилизацией π^* -МО. Поэтому большинство моделей в качестве ИРС для описания этой реакции предполагает использование значения координаты реакции, при котором $\epsilon_\pi^* = \epsilon_\sigma^*$.

Для описания реакции π^* -АР (29) используется также теоретическая модель, в которой эта реакция рассматривается как внутримолекулярный перенос электрона с π -системы на σ -связь R–X [18, 221, 244, 247, 248], что позволяет применить для расчета энергии активации, как и в случае реакции (31), формализм теории переноса электрона. Сравнительный анализ теоретических моделей, используемых для описания этой реакции, был выполнен в монографии [4].

Заслуживает упоминания тот факт, что модели, аппроксимирующие энергетический профиль реакции (29) потенциальными кривыми π^* - и σ^* -состояний, должны быть пригодны и для описания обратной реакции — образования АР в результате взаимодействия свободного радикала и аниона:



Реакция (32) представляет не только теоретический, но и большой практический интерес, так как является одной из ключевых стадий $S_{RN}1$ -процессов [243, 245], в том числе и электрохимически инициируемых [249]. К сожалению, насколько нам известно, примеры успешного использования ИРС, вычисляемых в рамках описанных выше моделей, для предсказания констант скорости реакции (32) отсутствуют [4].

Возможной причиной, по которой аппроксимация потенциальными кривыми π^* - и σ^* -состояний не позволяет дать вполне корректное описание энергетического профиля реакций (29) и (32), является наличие на последнем промежуточного минимума. Такой вид энергетического профиля в целом характерен для реакций, протекающих по механизму, запрещенному по орбитальной симметрии [250, 251]. В пользу его наличия в случае реакции (32) свидетельствуют как теоретические соображения [246, 252], так и экспериментальные данные [253].

Поэтому было предложено [254] использовать в качестве ИРС для реакций (29) и (32) величины, характеризующие относительную стабильность этого промежуточного продукта, аналогичного [246] по своей природе упоминавшимся выше слабо связанным комплексам, образующимся при диссоциации алифатических галогенпроизводных. Использование для оценки глубины промежуточного минимума энергии стабилизирующего взаимодействия граничных орбиталей образующих его радикала и аниона позволило предложить для вычисления данного ИРС сравнительно простое выражение:

$$\Delta E'_{RX} = \frac{(\varepsilon_x + \varepsilon_R)^2}{\varepsilon_x - \varepsilon_R}, \quad (33)$$

где ε_R и ε_x — энергии граничных орбиталей R^\bullet и X^- .

Выбор в качестве ИРС величины $\Delta E'_{RX}$ позволяет описать реакции (29) и (32) на основании легкодоступных данных об электронной структуре радикала.

Как было показано в [254], значения констант скорости разрыва связи для АР бром-, хлор- и иодпроизводных хорошо коррелируют с величинами $\Delta E'_{RX}$ в достаточно широком (от 10^{-6} до 10^{10} с^{-1}) диапазоне значений.

4. Влияние среды на реакционную способность анион-радикалов

Химическое поведение АР в значительной степени определяется их способностью образовывать комплексы с компонентами среды. Даже неспецифическая сольватация может заметно влиять на структуру АР. В частности, она способствует поляризации и разделению зарядов, что, в свою очередь, сопровождается увеличением длины связи [255]. Кроме того, электрическое

поле находящегося в растворителе АР поляризует окружающие его молекулы растворителя и приводит к образованию плотной оболочки, в результате чего коэффициент диффузии АР существенно ниже, чем у нейтральной молекулы [256].

С точки зрения влияния неспецифической сольватации на реакционную способность имеет значение тот факт, что хотя она и не оказывается практически на распределении электронной плотности в молекуле [257], но в то же время может заметно менять орбитальные энергии [255].

В отличие от неспецифической сольватации, обусловленной электростатическим и дисперсионным взаимодействием, при специфической сольватации имеет место образование координационных и водородных связей между АР и молекулами растворителя. Наиболее характерным типом специфического взаимодействия АР с растворителем является именно образование водородных связей.

При специфической сольватации равновесные расстояния между молекулами растворенного вещества и растворителя значительно меньше, чем их ван-дер-ваальсовы радиусы и, следовательно, интегралы перекрывания волновых функций могут быть достаточно велики. Как следствие специфическая сольватация должна в большей степени, чем неспецифическая, сказываться на энергии МО. При этом соответствующие изменения могут происходить не только с граничной, однократно занятой [258], но и с высшей, двукратно занятой МО [255, 259]. В первом из указанных случаев влияние специфической сольватации может оказаться столь велико, что будет иметь место даже изменение порядка следования МО [260].

В отличие от неспецифической сольватации, образование водородных связей в результате переноса заряда, обменного и поляризационного взаимодействия будет сопровождаться существенным перераспределением электронной плотности в АР. Характер этого перераспределения качественно подобен происходящему при образовании ионных пар. Так, сравнение спектров ЭПР АР ароматических производных в аprotонных и протонных средах показывает [261–265], что образование водородных связей вызывает повышение спиновой плотности на атомах полярных функциональных групп и понижение ее на ароматическом фрагменте.

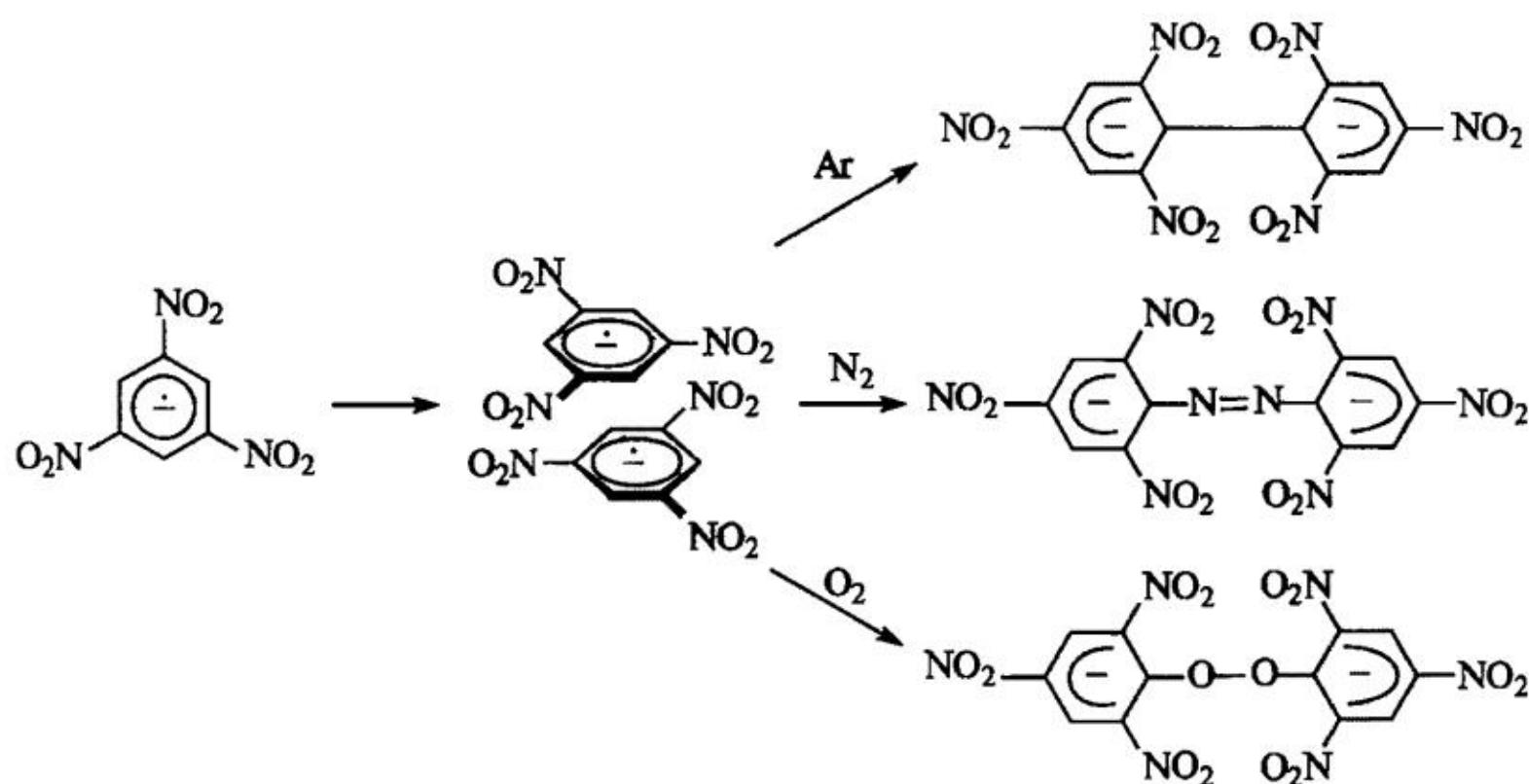
Ассоциации АР с донорами водородной связи уделяется значительное внимание. Интенсивно изучаются, в частности, такого рода процессы для АР хинонов и других кетонов [266–279], нитросоединений [280–282], азоарomaticих соединений [283] и др. Характерно, что в зависимости от силы донора протонов экспериментально может наблюдаться как протонирование АР, так и образование между АР и донором протонов комплексов с водородной связью [284, 285].

Как и другие анионы, в растворах АР существуют, как правило, в виде ионных пар с катионами, поэтому при рассмотрении сольватации АР следует принимать во внимание не только его взаимодействие с растворителем, но

и с катионом. Возмущающее действие катиона на распределение спиновой плотности в АР определяется природой обеих частиц. В частности, образование ионных пар АР ароматических углеводородов, как правило, не сопровождается существенным перераспределением в них спиновой плотности [286], что, по-видимому, обусловлено симметричным расположением противиона.

В ионных парах, образованных АР соединений, содержащих полярные функциональные группы, катион будет находиться в плоскости ароматической системы, вблизи атома, несущего максимальный отрицательный заряд [287–291]. Поскольку распределение заряда и спиновой плотности в АР обычно не совпадают, то такое расположение катиона должно вызывать значительное перераспределение плотности неспаренного электрона.

В отличие от упомянутых выше комплексов, роль, которую играют в реакциях АР процессы их ассоциации с исходной нейтральной молекулой и друг с другом, сравнительно мало изучена. Тем не менее, известно, что АР ароматических соединений наряду с димерными дианионами σ -типа, образующимися по реакции (18), способны образовывать так называемые π -димеры. В ряде случаев π -димеры АР различных соединений были выделены [292–297]. Существуют также данные, указывающие на возможность существования π -димеров и в растворах [292, 293, 298]. Равновесие между π - и σ -димерными формами дианионов в зависимости от состава среды и природы катиона фонового электролита также обсуждалось в обзоре [299]. Однако вопрос о том, протекает ли димеризация органических АР через образование π -димерного дианиона с последующей его трансформацией в σ -димер, в общем случае остается дискуссионным [292]. Исключение представляет АР 1,3,5-тринитробензола, димеризация которого (образование σ -димерного дианиона) протекает через образование π -димера [292]. Характерной особенностью данного π -димера является его способность фиксировать азот и кислород [292, 293]:



5. Заключение

Представленный выше материал показывает, что повышенная, по сравнению с исходными нейтральными молекулами, реакционная способность АР и особенности их химического поведения обусловлены не только наличием у них отрицательного заряда и неспаренного электрона, но и тем, что указанный электрон находится на орбитали разрыхляющего типа. Значительное отличие в энергии этой орбитали и двукратно занятых связывающих орбиталей, а также ее диффузный характер делает возможным применение при рассмотрении реакционной способности АР приближения граничных орбиталей. Последнее в сочетании с аппаратом теории возмущения молекулярных орбиталей позволяет использовать для описания реакций АР сравнительно простые индексы реакционной способности, рассчитываемые на основании данных о величинах плотности неспаренного электрона на реакционном центре и различия в энергии граничных орбиталей реагентов. Данный подход позволяет не только интерпретировать экспериментальные данные, но и предсказывать скорость и селективность реакций с участием АР на основании данных об их электронной структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта 02.740.11.0636 ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Radical and Radical Ion Reactivity in Nucleic Acid Chemistry / Ed. M.M. Greenberg. Hoboken: Wiley, 2009. 466 p.
2. Squella J.A., Bollo S., Nunez-Vergara L.J. // Current Organic Chem. 2005. **9**. P. 565.
3. Мендкович А.С., Гультай В.П. Теоретические основы химии органических анион-радикалов. М.: Наука, 1990. 151 с.
4. Русаков А.И., Мендкович А.С., Гультай В.П., Орлов В. Ю. Структура и реакционная способность органических анион-радикалов. М.: Мир, 2005. 294 с.
5. Счастнев П.В., Щеголева Л.Н. Структурные искажения молекул в ионных и возбужденных состояниях. Новосибирск: Наука, 1992. 221 с.
6. Fourre I., Silvi B., Sevin A., Chevreau H. // J. Phys. Chem. A. 2002. **106**. P. 2561.
7. Dohjan J.G., Chen E.C.M., Wentworth W.E. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 9649.
8. Golebiewski A.A., Parkzewski A.A. // Acta Phys. Pol. A. 1972. **41**. P. 727.
9. Kraiya C., Singh P., Todres Z.V., Evans D.H. // J. Electroanal. Chem. 2004. **563**. P. 171.
10. Delaunay J., Orlic-Le M., Simonet J. // J. Electrochem. Soc. 1995. **142**. P. 3613.
11. Macias-Ruvalcaba N.A., Telo J.P., Evans D.H. // J. Electroanal. Chem. 2007. **600**. P. 294.
12. Puranik M., Mohapatra H., Balakrishnan G., Chandrasekhar J., Umapathy S. // Asian J. Phys. 1998. **2**. P. 189.
13. Boesch S.E., Wheeler R.A. // J. Phys. Chem. 1997. **101**. P. 8351.
14. Puranik M., Chandrasekhar J., Snijders J.G., Umapathy S. // J. Phys. Chem. A. 2001. **105**. P. 10562.
15. Li X.-Y., Tong J., He F.-C. // Chem. Phys. 2000. **260**. P. 283.
16. Furuya K., Torii H., Farukawa Y., Tasuma M. // J. Mol. Struct. (Teochem.). 1998. **424**. P. 225.
17. Gallardo I., Guirado G., Marquet J., Moreno M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. P. 754.
18. Pierini A.B., Duca J.S., Vera D.M.A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. P. 1003.
19. Beregovaya I.V., Shchegoleva L.N. // Int. J. Quant. Chem. 2002. **88**. P. 481.
20. Vysotsky V.P., Salnikov G.E., Shchegoleva L.N. // Int. J. Quant. Chem. 2004. **100**. P. 469.

21. Barrows S.E., Cramer C.J., Truhlar D.G., Elovitz M.S., Weber E.J. // Environ. Sci. Technol. 1996. **30**. P. 3028.
22. Grampp G., Shohoji M.C.B.L., Herold B., Steenken S. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 1507.
23. Nelsen S.F., Weaver M.N., Konradsson A.E., Telo J.P., Clark T. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 15431.
24. Telo J.P., Shohoji M., Candida B.L. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1998. P. 711.
25. Михайлов М.Н., Мендкович А.С., Кузьминский М.Б., Капранов В.А., Русаков А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 2645.
26. Mikhailov M.N., Mendkovich A.S., Kuzminsky M.B., Rusakov A.I. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2007. **847**. P. 103.
27. Grunwald E., Winstein S. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. **70**. P. 846.
28. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
29. Гамметт Л. Основы физической химии, М.: Мир, 1972. 534 с.
30. Kosower E.M. An Introduction to Physical Organic Chemistry. New York: Wiley, 1968. 293 p.
31. Dimroth K., Reichardt C. // Ann. Chem. 1969. **727**. P. 93.
32. Reichardt C. // Ann. Chem. 1971. **752**. P. 64.
33. Berson J.A., Hamlet Z., Mueller W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. **84**. P. 297.
34. Swain C.G., Swain M.S., Powell A.L., Alunnild S. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 502.
35. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. // Chem. Rev. 2003. **103**. P. 1793.
36. Chermette H. // J. Comput. Chem. 1999. **20**. P. 129.
37. Ayers P.W., Anderson J.S.M., Bartolotti L.J. // Int. J. Quantum Chem. 2005. **101**. P. 520.
38. Зевацкий Ю.З., Самойлов Д.В. // Журн. орган. химии. 2007. **43**. С. 487.
39. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford Univ. Press, 1998. 342 p.
40. Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E. // J. Chem. Phys. 1978. **68**. P. 3801.
41. Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. **27**. P. 734.
42. York D.M., Yang W. // J. Chem. Phys. 1996. **104**. P. 159.
43. Berkowitz M. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. **109**. P. 4823.
44. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 7512.
45. Liu S., De Proft F., Parr R.G. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 6991.
46. Parr R.G., Von Szentpaly L., Liu S.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 1922.
47. Domingo L.R., Aurell M.J., Perez P., Contreras R. // Tetrahedron. 2002. **58**. P. 4417.
48. Perez P., Toro-Labbe A., Aizman A., Contreras R. // J. Org. Chem. 2002. **67**. P. 4747.
49. Perez P., Domingo L.R., Aurell M.J., Contreras R. // Tetrahedron. 2003. **59**. P. 3117.
50. Pilepic V., Ursic S. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2001. **538**. P. 41.
51. Chatterjee A. // J. Chem. Sci. 2005. **117**. P. 533.
52. Jaramillo P., Perez P., Contreras R., Tiznado W., Fuentealba P. // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**. P. 8181.
53. Jaramillo P., Fuentealba P., Perez P. // Chem. Phys. Lett. 2006. **427**. P. 421.
54. Gazquez J.L., Cedillo A., Vela A. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**. P. 1966.
55. Yang W., Parr R.G. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1984. **82**. P. 6723.
56. Roy R.K., Krishnamurti S., Geerlings P., Pal S. // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. P. 3746.
57. Fukui K. Theory of Orientation and Stereoselection. Berlin: Springer-Verlag, 1975. 134 p.
58. Parr R.G., Yang W. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. **106**. P. 4049.
59. Lin Y., Evans J.N.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 7756.
60. Fuentealba P., Perez P., Contreras R. // J. Chem. Phys. 2000. **113**. P. 2544.
61. Ayers P.W., De Proft F., Borgoo A., Geerlings P. // J. Chem. Phys. 2007. **126**. P. 224107.
62. De Luca G., Sicilia E., Russo N., Mineva T. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 1494.
63. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. **105**. P. 2999.
64. Tomasi J. // Theor. Chem. Acc. 2004. **112**. P. 184.
65. Orozco M., Luque F.J. // Chem. Rev. 2000. **100**. P. 4187.
66. Murrel J.W., Randic M., Williams R.D. // Proc. Roy. Soc. A. 1965. **284**. P. 566.
67. Klopman G. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. **90**. P. 223.
68. Fukui K., Fujimoto H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. **41**. P. 1989.
69. Klopman G., Hudson R.F. // Theor. Chim. Acta (Berl.). 1967. **8**. P. 165.
70. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. 383 с.

71. Fukui K., Yonezawa T., Shinghu H. // J. Chem. Phys. 1952. **20**. P. 722.
72. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. 285 с.
73. Costentin C., Saveant J.M. // J. Electroanal. Chem. 2004. **564**. P. 99.
74. Parker V.D. // Adv. Phys. Org. Chem. 1983. **19**. P. 131.
75. McNeil R.I., Shiotani M., Williams F., Yim M.B. // Chem. Phys. Lett. 1977. **51**. P. 438.
76. Mendkovich A.S., Sosonkin I.M., Gulyai V.P. // Abstr. commun. XIII Sandbjerg meeting on organic electrochemistry, Sandbjerg. Aarhus, Denmark, 1987. P. 17.
77. Mendkovich A.S., Rusakov A.I. // J. Electroanal. Chem. 1986. **209**. P. 43.
78. Puglisi V.J., Bard A.J. // J. Electrochem. Soc. 1972. **119**. P. 829.
79. Staples T.L., Jagur-Grodzinski J., Swarc M. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. **91**. P. 3721.
80. Mendkovich A.S., Mikhalkchenko L.V., Gulyai V.P. // J. Electroanal. Chem. 1987. **224**. P. 273.
81. Михальченко Л.В., Мендкович А.С., Гультай В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2158.
82. Гультай В.П., Мендкович А.С., Рубинская Т.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1576.
83. Childs V.W., Maloy J.T., Keszthelyi C.P., Bard A.J. // J. Electrochem. Soc. 1971. **118**. P. 874.
84. Puglisi V.J., Bard A.J. // J. Electrochem. Soc. 1973. **120**. P. 748.
85. Goldberg I.B., Boyd D., Hirasawa D.R., Bard A.J. // J. Phys. Chem. 1974. **78**. P. 295.
86. Lamy E., Nadjo L., Saveant J.-M. // J. Electroanal. Chem. 1974. **51**. P. 141.
87. Saveant J.-M. // Acta Chem. Scand. B. 1983. **37**. P. 365.
88. Bezilla B.M., Maloy J.T. // J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. P. 579.
89. Mikesell P., Schwaabe M., DiMare M., Daniell Little R. // Acta Chem. Scand. 1999. **53**. P. 792.
90. Гультай В.П., Коротаева Л.М., Мендкович А.С., Проскуровская И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 834.
91. Мендкович А.С., Чурилина А.П., Русаков А.И., Гультай В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 1777.
92. Andre F., Hapiot P., Lagrost C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. **12**. P. 7506.
93. Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Коткин А.С., Симбирцева Г.В., Гультай В.П. // Электрохимия. 2008. **44**. С. 1482.
94. Doherty A.P., Brooks C.A. // Electrochim. Acta. 2004. **49**. P. 3821.
95. Lagrost C., Hapiot P., Vaultier M. // Green Chem. 2005. **7**. P. 468.
96. Macias-Ruvalcaba N.A., Evans D.H. // J. Electroanal. Chem. 2005. **585**. P. 150.
97. Lipsztajn M., Krygowski T.M., Laren E., Galus Z. // J. Electroanal. Chem. 1974. **57**. P. 339.
98. Steudel E., Posdorfer J., Schindler R.N. // Electrochim. Acta. 1995. **40**. P. 1587.
99. Nunez-Vergara L.J., Squella J.A., Olea-Azar C., Bollo S., Navarrete-Encina P.A., Sturm J.C. // Electrochim. Acta. 2000. **45**. P. 3555.
100. Asirvatham M.R., Hawley M.D. // J. Electroanal. Chem. 1974. **57**. P. 179.
101. Wawzonek S., Wearring D. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. **81**. P. 2067.
102. Гультай В.П., Мендкович А.С., Чурилина А.П., Рубинская Т.Я., Коротаева Л.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 91.
103. Amatore C., Pinson J., Saveant J.-M. // J. Electroanal. Chem. 1982. **137**. P. 143.
104. Hammerich O., Parker V.D. // Acta Chem. Scand. B. 1983. **37**. P. 379.
105. Lasia A., Rami A. // Can. J. Chem. 1987. **65**. P. 744.
106. Mendkovich A.S., Michalchenko L.V., Gulyai V.P. // J. Electroanal. Chem. 1987. **224**. P. 273.
107. Гультай В.П., Рубинская Т.Я., Мендкович А.С., Русаков А.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2812.
108. Мендкович А.С., Чурилина А.П., Михальченко Л.В., Гультай В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1492.
109. Гультай В.П., Мендкович А.С., Рубинская Т.Я., Русаков А.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1284.
110. Crooks R.M., Bard A.J. // J. Electroanal. Chem. 1988. **240**. P. 253.
111. Gulyai V.P., Mendkovich A.S. // J. Electroanal. Chem. 1983. **145**. P. 201.
112. Mendkovich A.S., Gulyai V.P. // J. Electroanal. Chem. 1984. **169**. P. 1.
113. Мендкович А.С. // Электрохимия. 1992. **28**. С. 485.
114. Petrovich J.P., Baizer M.M., Ort M.R. // J. Electrochem. Soc. 1969. **116**. P. 749.
115. Artamkina G.A., Egorov M.P., Beletskaya I.P. // Chem. Rev. 1982. **82**. P. 427.
116. Gallardo I., Guirado G., Marquet J. // J. Electroanal. Chem. 2000. **488**. P. 64.

117. Ваганова Т.А., Пантелеева Е.В., Штейнгарц В.Д. // Усп. химии. 2008. **77**. С. 639.
118. Ваганова Т.А., Пантелеева Е.В., Штейнгарц В.Д. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. С. 754.
119. Todres Z.V. Ion-radical organic chemistry: principles and applications. 2nd ed. New York: Taylor & Francis, 2009. 475 p.
120. Hayano S., Fujihira M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. **44**. P. 2046.
121. Eberson L., Blum Z., Helgee B., Nyberg K. // Tetrahedron. 1978. **34**. P. 731.
122. Fry A.J., Shuettenberg A. // J. Org. Chem. 1974. **39**. P. 2452.
123. Levanon H., Neta P., Trozzolo A.M. // Chem. Phys. Lett. 1978. **54**. P. 181.
124. Mendkovich A.S., Syroeshkin M.A., Mikhalkchenko L.V., Mikhailov M.N., Rusakov A.I., Gul'tyai V.P. // Int. J. Electrochem. 2011. **2011**. doi:10.4061/2011/346043.
125. Мендкович А.С., Сыроешкин М.А., Михальченко Л.В., Русаков А.И., Гультай В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. С. 1463.
126. Сыроешкин М.А., Мендкович А.С., Михальченко Л.В., Русаков А.И., Гультай В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 459.
127. Mikhalkchenko L.V., Mendkovich A.S., Syroeshkin M.A., Gul'tyai V.P. // Mendeleev Commun. 2009. **19**. P. 96.
128. Мендкович А.С., Сыроешкин М.А., Михайлов М.Н., Русаков А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. С. 2015.
129. Zhao Y., Bordwell F.G. // J. Org. Chem. 1996. **61**. P. 2530.
130. Morales-Morales J.A., Frontana C., Aguilar-Martinez M., Bautista-Martinez J.A., Gonzalez F.J., Gonzalez I. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**. P. 8993.
131. Rodriguez J., Olea-Azar C., Barriga G., Folch C., Gerpe A., Cerecetto H., Gonzalez M. // Spectrochim. Acta A. 2008. **70**. P. 557.
132. Baeza A., Ortiz J.L., Gonzalez I. // J. Electroanal. Chem. 1997. **429**. P. 121.
133. Silvester D.S., Wain A.J., Aldous L., Hardacre C., Compton R.G. // J. Electroanal. Chem. 2006. **596**. P. 131.
134. Isse A.A., Abdurahman A.M., Vianello E. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. P. 597.
135. Mendkovich A.S., Hammerich O., Rubinskaya T.Ya., Gul'tyai V.P. // Acta Chem. Scand. 1991. **45**. P. 644.
136. Forryan C.L., Compton R.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. **5**. P. 4226.
137. Forryan C.L., Lawrence N.S., Rees N.V., Compton R.G. // J. Electroanal. Chem. 2004. **561**. P. 53.
138. Cavalcanti J.C.M., Oliveira N.V., Moura M.A.B.F., Fruttero R., Bertinaria M., Goulart M.O.F. // J. Electroanal. Chem. 2004. **571**. P. 177.
139. Amatore C., Capobianco G., Farnia G., Sandona G., Saveant J.-M., Severin M. G., Vianello E. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. **107**. P. 1815.
140. Рубинская Т.Я., Мендкович А.С., Лисицина Н.К., Яковлев И.П., Гультай В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. С. 1735.
141. Farnia G., Ludvik J., Sandona G., Severin M.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1991. P. 1249.
142. Maslak P., Theroff J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 7235.
143. Anne A., Fraoua S., Moiroux J., Saveant J.-M. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 3938.
144. Saveant J.-M. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. **98**. P. 3716.
145. Zheng Z.-R., Evans D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 2941.
146. Zheng Z.-R., Evans D.H., Soazara Chang-Shing E., Lessard J. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 9429.
147. Kojima T., Tanaka Y., Satouchi M. // Anal. Chem. 1976. **48**. P. 1760.
148. Wentworth W., Becker R., Tung R. // J. Phys. Chem. 1967. **71**. P. 1652.
149. Saveant J.M. // Adv. Phys. Org. Chem. 2000. **35**. P. 117.
150. Andrieux C.P. Organic Electrochemical Mechanisms // Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: Wiley, 2000. P. 9983.
151. Andrieux C.P., Saveant J.-M., Tallec A., Tardivel R., Tardy C. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 2420.
152. Enemaerke R.J., Christensen T.B., Jensen H., Daasbjerg K. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 1620.
153. Andrieux C.P., Combillas C., Kanou F., Saveant J.-M., Thiebault A. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 9527.

154. Antonello S., Maran F.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 5713.
155. Jakobsen S., Jensen H., Pendersen S.U., Daasbjerg K. // J. Phys. Chem. A. 1999. **103**. P. 4141.
156. Tanko J.M., Phillips J.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 6078.
157. Lund H. // J. Electrochem. Soc. 2002. **149**. P. 21.
158. Peters D.G. // Organic Electrochemistry. 4th ed. New York: Marcel Dekker, 2000. P. 341.
159. Duca J.S., Gallego M.H., Pierini A.B., Rossi R.A. // J. Org. Chem. 1999. **64**. P. 2626.
160. Rossi R.A., Pierini A.B., Palacios S.M. // Advances in Free Radical Chemistry. Singapore: Jai Press, 1990. P. 193.
161. Bennett J.F. // Tetrahedron. 1993. **49**. P. 4417.
162. Costentin C., Hapiot P., Medebielle M., Saveant J.-M. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 4451.
163. Antonello S., Maran F., Formaggio F., Moretto A., Toniolo C. // The Electrochemical Society Proceedings. Organic Electrochemistry. 2002. **10**. P. 85.
164. Griesbeck A.G., Heinrich T., Oelgemöller M., Lex J., Molis A. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 10972.
165. Burns C.S., Rochelle L., Forbes M.D.E. // Org. Lett. 2001. **3**. P. 2197.
166. Li W.-S., Morrison H. // Org. Lett. 2000. **2**. P. 15.
167. Thornton T.A., Ross G.A., Patil D. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. **111**. P. 2434.
168. Wagenknecht J.H., Goodin R.D., Kinlen P.J., Woodard F.E. // J. Electrochem. Soc. 1984. **131**. P. 1559.
169. Stevenson C.D., Garland P.M., Batz M.L. // J. Org. Chem. 1996. **61**. P. 5948.
170. Batz M.L., Garland P.M., Reiter R.C., Sanborn M.D., Stevenson C.D. // J. Org. Chem. 1997. **62**. P. 2045.
171. Volanschi E., Suh S.-H., Hillebrand M. // J. Electroanal. Chem. 2007. **602**. P. 181.
172. Severin M.G., Arevalo M.C., Maran F., Vianello E. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 150.
173. Meneses A.B., Antonello S., Arevalo M.C., Gonzalez C.C., Sharma J., Waller A.N., Workentin M.S., Maran F. // Chem. Eur. J. 2007. **13**. P. 7983.
174. Christensen T.B., Daasbjerg K. // Acta. Chem. Scand. 1997. **51**. P. 307.
175. Daasbjerg K., Jensen H., Benassi R., Taddei F., Antonello S., Gennaro A., Maran F. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 1750.
176. Antonello S., Benassi R., Gavioli G., Taddei F., Maran F. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 7529.
177. Maia H.L.S., Medeiros M.J., Montenegro M.I. // J. Electroanal. Chem. 1984. **164**. P. 347.
178. Donkers R.L., Maran F., Wayner D.D.M., Workentin M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 7239.
179. Antonello S., Musumeci M., Wayner D.D.M., Maran F. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 9541.
180. Workentin M.S., Donkers R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 2664.
181. Donkers R.L., Workentin M.S. // Chem. Eur. J. 2001. **7**. P. 4012.
182. Donkers R.L., Workentin M.S. // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 4061.
183. Antonello S., Formaggio F., Moretto A., Toniolo C., Maran F. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. **123**. P. 9577.
184. Magri D.C., Workentin M.S. // Org. Biomol. Chem. 2008. **6**. P. 3354.
185. Magri D.C., Workentin M.S. // Chem. Eur. J. 2008. **14**. P. 1698.
186. Stringle D.L.B., Magri D.C., Workentin M.S. // Chem. Eur. J. 2010. **16**. P. 178.
187. Najjar F., Andre-Barres C., Baltas M., Lacaze-Dufaure C., Magri D.C., Workentin M.S., Tzedakis T. // Chem. Eur. J. 2007. **13**. P. 1174.
188. Donkers R.L., Workentin M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 1688.
189. Magri D.C., Donkers R.L., Workentin M.S. // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. **138**. P. 29.
190. Magri D.C., Workentin M.S. // Org. Biomol. Chem. 2003. **1**. P. 3418.
191. Donkers R.L., Tse J., Workentin M.S. // Chem. Commun. 1999. P. 135.
192. Stringle D.L.B., Campbell R.N., Workentin M.S. // Chem. Commun. 2003. P. 1246
193. Zhu Y., Schuster G.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 2190.
194. Maslak P., Vallombroso T.M., Chapman W.H., Narvaez J.N. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994. **33**. P. 73.
195. Goldberg I.B., Borcli R.F., Bolton J.R. // Chem. Commun. 1969. P. 223.
196. Stevenson J.P., Jackson W.F., Tanko J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 4271.
197. Жуков В.В. // Успехи химии. 1997. **66**. С. 564.
198. Soucane-Guilhou B., Lund H. // Acta Chem. Scand. 1998. **52**. P. 417.
199. Syroeshkin M.A., Mikhachenko L.V., Mendkovich A.S., Gul'tyai V.P., Rusakov A.I. // Chem. Listy. 2009. **103**. P. 243.

200. Syroeshkin M.A., Mikhachenko L.V., Leonova M.Y., Mendkovich A.S., Rusakov A.I., Gul'tyai V.P. // Mendeleev Commun. 2011. **21**. P. 26.
201. Houmam A., Hamed E.M., Hapiot P., Motto J.M., Schwan A.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. **125**. P. 12676.
202. Stringle D.L.B., Workentin M.S. // Can. J. Chem. 2005. **83**. P. 1473.
203. Poizot P., Simonet J. // Electrochim. Acta. 2010. **56**. P. 15.
204. Gennaro A., Isse A.A., Bianchi C.L., Mussini P.R., Rossi M. // Electrochim. Commun. 2009. **11**. P. 1932.
205. Bhat M.A., Ingole P.P., Chaudhari V.R., Haram S.K. // J. Phys. Chem. B. 2009. **113**. P. 2848.
206. Huang Y.-F., Wu D.-Y., Wang A., Ren B., Rondinini S., Tian Z.-Q., Amatore C. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. **132**. P. 17199.
207. Du P., Peters D.G. // J. Electrochem. Soc. 2010. **157**. P. F167.
208. Sauro V.A., Magri D.C., Pitters J.L., Workentin M.S. // Electrochim. Acta. 2010. **55**. P. 5584.
209. Alvarez-Griera I., Gallardo I., Guirado G. // Electrochim. Acta. 2009. **54**. P. 5098.
210. Prasad M.A., Sangaranarayanan M.V. // Electrochim. Acta. 2005. **51**. P. 242.
211. Scialdone O., Galia A., La Rocca C., Filardo G. // Electrochim. Acta. 2005. **50**. P. 3231.
212. Isse A.A., Mussini P.R., Gennaro A. // J. Phys. Chem. C. 2009. **113**. P. 14983.
213. Lagrost C., Gmouh S., Vaultier M., Hapiot P. // J. Phys. Chem. A. 2004. **108**. P. 6175.
214. Jaworski J.S., Leszczynski P. // J. Electroanal. Chem. 1999. **464**. P. 259.
215. Isse A.A., Galia A., Belfiore C., Silvestri G., Gennaro A. // J. Electroanal. Chem. 2002. **526**. P. 41.
216. Walborsky H.M., Hamdouchi C. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 6406.
217. Peralez E., Negrel J.C., Chanon M. // Tetrahedron. 1995. **51**. P. 12601.
218. Chanon M. // Molecules. 2000. **5**. P. 289.
219. Bodineau N., Mattalia J.-M., Thimokhin V., Handoo K., Negrel J.-C., Chanon M. // Org. Lett. 2000. **2**. P. 2303.
220. Непросян В.А., Ниязымбетов М.Е. // Успехи химии. 1989. **58**. С. 1105.
221. Saveant J.-M. // Adv. Phys. Org. Chem. 1990. **26**. P. 1.
222. Symons M.C.R. // Pure Appl. Chem. 1981. **53**. P. 223.
223. Williams F., Sprague E.D. // Acc. Chem. Res. 1982. **15**. P. 408.
224. Horowitz A. // The Chemistry of Functional Groups, Supplement D. London: John Wiley, 1983. P. 369.
225. Sprague E.D. // J. Phys. Chem. 1979. **83**. P. 849.
226. Clark T. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984. **78**. P. 203.
227. Bertran J., Gallardo I., Moreno M., Saveant J.-M. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. **114**. P. 9576.
228. Canadell E., Karafiloglou P., Salem L. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. **102**. P. 855.
229. Clark T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. P. 515.
230. Benassi R., Bertarini C., Taddei F. // Chem. Phys. Lett. 1996. **257**. P. 633.
231. Mariano D., Vera A., Pierini A.B. // J. Phys. Org. Chem. 2002. **15**. P. 894.
232. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1965. **43**. P. 679.
233. Waisman E., Worry G., Marcus R.A. // J. Electroanal. Chem. 1977. **82**. P. 9.
234. Hush N.S. // J. Chem. Phys. 1958. **28**. P. 962.
235. Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A., Petrii O.A., Kharkats Y.I., Kuznetsov A.M. // Electrochim. Acta. 2000. **45**. P. 3521.
236. Maiorovский В.Г. // ДАН СССР. 1987. **296**. С. 923.
237. Wentworth W.E., George R., Keith H. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 1791.
238. Steelhammer J.C., Wentworth W.E. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 1802.
239. Saveant J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. **114**. P. 10595.
240. Andrieux C.P., Legorande A., Saveant J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. **114**. P. 6892.
241. Costentin C., Donati L., Robert M. // Chem. Eur. J. 2009. **15**. P. 785.
242. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 16834.
243. Рощу Р.А., Рощу Р.Х. Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$. М.: Мир, 1986. 198 с.
244. Villar H., Castro E.A., Rossi R.A. // Can. J. Chem. 1982. **60**. P. 2525.
245. Rossi R.A. // J. Chem. Educ. 1982. **59**. P. 310.
246. Villar H., Castro E.A., Rossi R.A. // Z. Naturforsch. A. 1984. **39**. S. 49.
247. Borosky G.I., Nishimoto S.-I., Pierini A.B. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2000. **499**. P. 151.
248. Bennett J.F., Creary X. // J. Org. Chem. 1975. **40**. P. 3740.

249. Andrieux C.P., Saveant J.M., Su K.B. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 3816.
250. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 268 с.
251. Эпштейн Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981. 330 с.
252. Pross A. // Adv. Phys. Org. Chem. 1985. **21**. P. 99.
253. Galli C., Bunnet J.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. **103**. P. 7140.
254. Русаков А.И., Мендкович А.С., Лейбзон В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2127.
255. Ciofini I., Reviakine R., Arbuznikov A., Kaupp M. // Theor. Chem. Acc. 2004. **111**. P. 132.
256. Okamoto K., Hirota N., Terazima M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. **94**. P. 185.
257. Marcos E.S., Maraver J., Ruiz-Lopez F., Bertran J. // Can. J. Chem. 1986. **64**. P. 2353.
258. Tachikawa H. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 17090.
259. Tachikawa H. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1998. **427**. P. 191.
260. Marcos E.S., Maraver J., Bertran J. // Nouv. J. Chem. 1986. **10**. P. 357.
261. Bowers K.W. Radical Ions. New York: Interscience, 1968. 261 p.
262. Stevenson G.R., Hidalgo H. // J. Phys. Chem. 1973. **77**. P. 1027.
263. Echegoyen L., Hidalgo H., Stevenson G.R. // J. Phys. Chem. 1973. **77**. P. 2649.
264. Gendell J., Freed J.H., Fraenkel J.K. // J. Chem. Phys. 1962. **37**. P. 2832.
265. Miller C., Gulick W.M. // Molec. Phys. 1974. **27**. P. 1185.
266. Gomez M., Gonzalez F.J., Gonzalez I. // Electroanalysis. 2003. **15**. P. 635.
267. Asher J.R., Doltsinis N.L., Kaupp M. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 9854.
268. Alligrant T.M., Hackett J.C., Alvarez J.C. // Electrochim. Acta. 2010. **55**. P. 6507.
269. Wang S., Singh P.S., Evans D.H. // J. Phys. Chem. C. 2009. **113**. P. 16686.
270. Gomez M., Gonzalez F.J., Gonzalez I. // J. Electrochem. Soc. 2003. **150**. P. E527.
271. Zhan C.-G., Chipman D.M. // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. P. 1230.
272. Salas M., Gomez M., Gonzalez F.J., Gordillo B. // J. Electroanal. Chem. 2003. **543**. P. 73.
273. Ge Y., Miller L., Ouimet T., Smith D.K. // J. Org. Chem. 2000. **65**. P. 8831.
274. Sinnecker S., Reijerse E., Neese F., Lubitz W. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 3280.
275. Gomez M., Gomez-Castro C.Z., Padilla-Martinez I.I., Martinez-Martinez F.J., Gonzalez F.J. // J. Electroanal. Chem. 2004. **567**. P. 269.
276. Gomez M., Gonzalez F.J., Gonzalez I. // J. Electroanal. Chem. 2005. **578**. P. 193.
277. Okamoto K., Ohkubo K., Kadish K.M., Fukuzumi S. // J. Phys. Chem. A. 2004. **108**. P. 10405.
278. Zhang L., Zhou H., Li X., Lin Y., Yu P., Su L., Mao L. // Electrochim. Comm. 2009. **11**. P. 808.
279. Ахмед С., Хан А.И., Куреши Р., Субхани М.С. // Электрохимия. 2007. **43**. С. 851.
280. Chan-Leonor C., Martin S.L., Smith D.K. // J. Org. Chem. 2005. **70**. P. 10817.
281. Bu J., Lilenthal N.D., Woods J.E., Nohrden C.E., Hoang K.T., Truong D., Smith D.K. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 6423.
282. Сыроежкин М.А., Мендкович А.С., Михальченко Л.В., Гультай В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 1637.
283. Sanchez P.D.A., Evans D.H. // J. Electroanal. Chem. 2010. **638**. P. 84.
284. Macias-Ruvalcaba N.A., Gonzalez I., Aguilar-Martinez M. // J. Electrochem. Soc. 2004. **151**. P. E110.
285. Gupta N., Linschitz H. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 6384.
286. Ионы и ионные пары в органических реакциях / Ред. М. Шварц. М.: Мир, 1975. 424 с.
287. Miertus S., Kysel O., March P. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. **45**. P. 339.
288. Miertus S., Kysel O., March P. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. **45**. P. 351.
289. Miertus S., Kysel O., March P., Danciger J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. **45**. P. 360.
290. Miertus S., Kysel O., March P., Danciger J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. **45**. P. 369.
291. Gremaschi P., Gamba A., Simonetta M. // Theor. Chim. Acta (Berl.). 1975. **40**. P. 303.
292. Gallardo I., Guirado G., Marquet J., Vila N. // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. **46**. P. 1321.
293. Gallardo I., Guirado G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. **10**. P. 4456
294. Gritsan N.P., Lonchakov A.V., Lork E., Mews R., Pritchina E.A., Zibarev A.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 1994.
295. Grossel M.C., Weston S.C. // Chem. Mater. 1996. **8**. P. 977.
296. Hou Z., Fujita A., Yamazaki H., Wakatsuki Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 2503.
297. Hou Z., Jia X., Fujita A., Tezuka H., Yamazaki H., Wakatsuki Y. // Chem. Eur. J. 2000. **6**. P. 2994.
298. Macias-Ruvalcaba N.A., Felton G.A.N., Evans D.H. // J. Phys. Chem. C. 2009. **113**. P. 338.
299. Худяков И.В., Левин П.П., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 1980. **49**. С. 1990.

ГЛАВА 3

МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

М.Г. Кузьмин, И.В. Соболева

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
НОЦ «Химия высоких энергий»
e-mail: kuzmin@photo.chem.msu.ru

1. Введение

Фотоперенос электрона является начальной стадией многих фотохимических реакций. Кинетику фотопереноса электрона обычно принято рассматривать, используя теорию Маркуса [1–4] или теорию безызлучательных процессов [5–7]. Теория Маркуса предполагает наличие энергии активации (ΔG^\ddagger), связанной с необходимостью предварительной реорганизации среды и реагентов в процессе реакции [1–3]. Теория безызлучательных процессов предполагает безактивационный характер перехода, а его вероятность определяется величиной энергетической щели (ΔE_{ET}) между исходным ($A^* D$) и конечным ($A^- D^{++}$) состояниями и параметрами вибронных состояний, образующихся в процессе перехода. Однако оба эти подхода не позволяют понять многие экспериментально наблюдаемые закономерности таких реакций [8]. В связи с этим в середине 90-х годов несколько групп авторов обратили внимание на важную роль промежуточного образования эксиплексов в процессе реакций фотопереноса электрона [9–16]. Образование эксиплексов в процессе реакций фотопереноса электрона было обнаружено еще в 60-х годах [16–22], но не обращалось должного внимания на то, как их образование влияет на кинетику реакций фотопереноса электрона [9, 10, 14, 15]. Детальные исследования кинетики и квантовых выходов разнообразных фотопереакций позволили в последнее время более четко сформулировать основные особенности реакций фотопереноса электрона, протекающих путем промежуточного образования эксиплексов (по конкатаинативному механизму), и понять многие их особенности, противоречащие теории Маркуса и теории безызлучательных процессов. Здесь рассмотрим эти особенности на достаточно широком экспериментальном материале.

2. Природа энергетического барьера реакций переноса электрона

Согласно теории Маркуса, потенциальный барьер реакций переноса электрона возникает вследствие необходимости реорганизации среды и молекул

реагентов при переходе, например, от пары незаряженных молекул к ионной паре (в любом случае перенос электрона приводит к существенному перераспределению зарядов). Энергия Гиббса активации ΔG^\ddagger , соответствующая точке пересечения термов исходного ($\Delta G = \lambda_s x^2$, где x — координата реакции) и ион-радикального ($\Delta G = \Delta G_{ET} + \lambda_s (1 - x)^2$) состояний, может быть выражена в виде функции энергии реорганизации (λ_s) и энергетики реакции (ΔG_{ET}) [1]

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda_s + \Delta G_{ET})^2 / 4\lambda_s. \quad (1)$$

При этом константа скорости бимолекулярной реакции (измеряемая обычно экспериментально из соотношения квантовых выходов флуоресценции ϕ_0/ϕ или времен жизни возбужденных молекул τ_0/τ в отсутствие и в присутствии донора или акцептора электрона с концентрацией $[Q]$)

$$k_Q = (\phi_0/\phi - 1)/(\tau_0/[Q]) = (\tau_0/\tau - 1)/(\tau_0/[Q]) = 1/(1/k_{Diff} + k_{Sep}/k_{Diff} k_{ET}), \quad (2)$$

где $k_{ET} = k^0 \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, k_{Diff} , k_{Sep} — константы скорости переноса электрона в контактной паре реагентов, соответственно диффузии и диссоциации этой пары, k^0 — предэкспоненциальный множитель реакции переноса электрона в

такой паре (обычно принимают $k^0 = k_B T/h$ или $k^0 = 1/\tau_L$, где τ_L — время продольной диэлектрической релаксации среды, k_B и h — постоянные Больцмана и Планка) [3, 4]. Потенциальная кривая, соответствующая изменению свободной энергии Гиббса ΔG вдоль координаты реакции x для механизма Маркуса (для изоэнергетической реакции с $\Delta G_{ET}^* = 0$ и $\lambda_s = 1$ эВ), представлена на рис. 1. Исследование зависимости k_Q от ΔG_{ET}^* для большого ряда систем привело Веллера [23] к несколько иной эмпирической (гиперболической) зависимости ΔG^\ddagger от ΔG_{ET}^* :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{ET}^*/2 + [(\Delta G_{ET}^*/2)^2 + (\Delta G_0^\ddagger)^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где ΔG_0^\ddagger — энергия активации для изоэнергетической реакции.

Безызлучательный механизм рассматривает перенос электрона как квантовый переход из исходного электронно возбужденного состояния пары M^*Q на изоэнергетический (обладающий той же энергией, что и пара M^*Q) высокий колебательный уровень нижележащего (обычно основного) электронного состояния ионной пары, происходящий без изменения ядерных координат реагирующих молекул и среды (Франк–Кондоносский переход) [6–8]. Такой

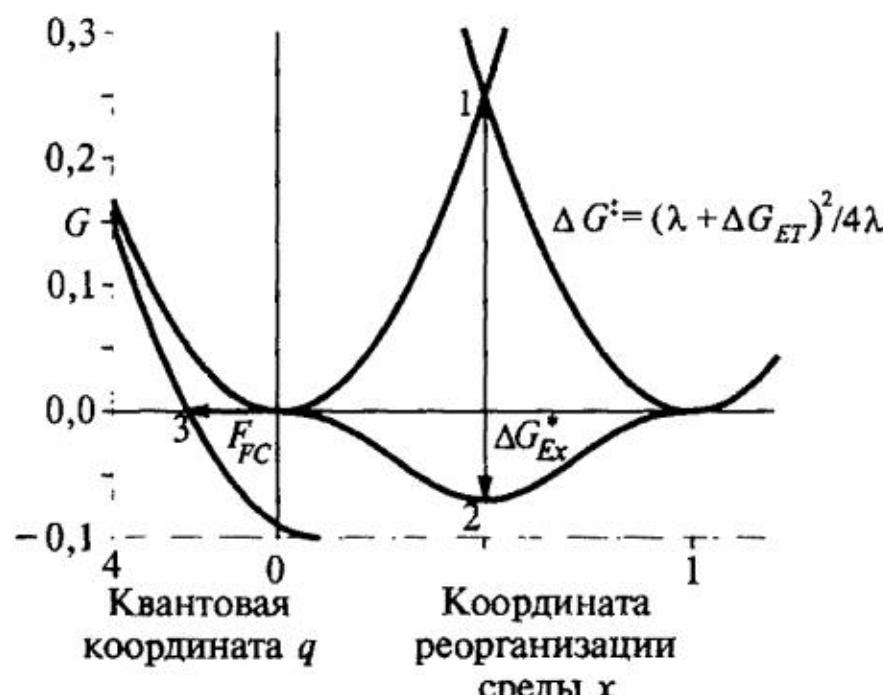


Рис. 1. Схема потенциальных кривых для механизма Маркуса (1), промежуточного образования эксиплекса (2) и безызлучательного механизма (3) переноса электрона

переход может происходить, когда энергетическая щель между исходным и основным состоянием продуктов $\Delta E_{ET} = -(\Delta G_{ET}^* + \lambda_s) > 0$ и в общем случае не требует энергии активации, но его вероятность зависит от перекрывания электронных и колебательных волновых функций этих состояний, которые, в свою очередь, зависят от параметров колебательного подуровня, на который происходит переход (частота v_v , энергия реорганизации λ_v и спектральная ширина σ) и от величины ΔE_{ET} (фактора Франка–Кондона F_{FC}). Скорость такого перехода для двух гармонических осцилляторов с равными частотами колебаний v_v может быть выражена как

$$k_{ET} = (4\pi^2/h) V^2 F_{FC}, \quad (4)$$

где V — электронный матричный элемент перехода,

$$F_{FC} = [1/\sigma(2\pi)^{1/2}] \times \sum_m \{ [\exp(-S) \times S^m/m!] \times \exp[-(\Delta E_{ET} - m\hbar v_v)^2/2\sigma^2]\}, \quad (5)$$

$S = \lambda_v/\hbar v_v$ [6–8]. В левой части рис. 1 приведена схема термов для такого безызлучательного перехода с $\Delta E_{ET} = 0,2$ эВ ($\Delta G_{ET}^* = -(0,2 + \lambda_s)$ эВ). Здесь $U_1 = 1/2 \hbar v_v q^2$, $U_2 = \Delta E_{12} + 1/2 \hbar v_v (q - \Delta q)^2$, $\lambda_v = 1/2 \hbar v_v \Delta q^2$, q и Δq — безразмерная квантовая координата осцилляторов и разность положений минимумов для состояний U_1 и U_2 .

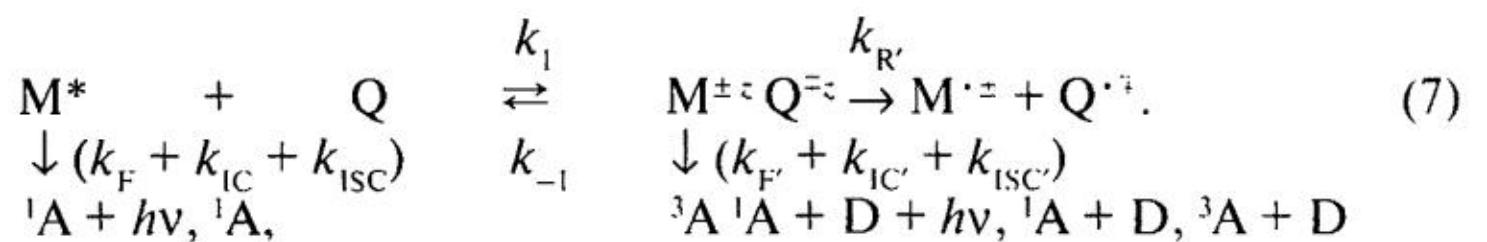
Часто, благодаря некоторому сходству математических выражений, объединяют оба эти подхода, полагая $\sigma^2 = 2\lambda_s k_B T$, и получают [3, 4, 7, 8, 24, 25]

$$k_{ET} = (4\pi^2/h) \times V^2 \times (\pi/\lambda_s k_B T)^{1/2} \times \sum_{m=0}^{\infty} \{ [\exp(-S) \times S^m/m!] \times \exp[-(\Delta G_{ET} + \lambda_s + m\hbar v_v)^2/4\lambda_s k_B T]\}. \quad (6)$$

Однако необходимо отметить, что эти два подхода физически различны и сходные математические выражения возникают только для параболических термов в схеме Маркуса и для гармонического осциллятора в схеме безызлучательных переходов.

3. Кинетика образования и гибели эксиплексов

В случае промежуточного образования эксиплексов [10, 15] кинетическая схема реакции усложняется:



При этом эффективные константы скорости переноса электрона (тушения флуоресценции или триплетных состояний), получаемые экспериментально из соотношения квантовых выходов флуоресценции в отсутствии и присутствии донора или акцептора электрона, могут быть выражены через константы

скорости образования эксиплекса и его диссоциации на исходные молекулы (соответственно k_1 и k_{-1}), энергию Гиббса образования эксиплекса (ΔG_{Ex}^*) и время жизни эксиплекса $\tau'_0 = 1/(k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_R)$ (k_F , k_{IC} , k_{ISC} и k_R — константы скорости гибели эксиплекса путем испускания, внутренней и интеркомбинационной конверсии и диссоциации на ион-радикалы соответственно) [9, 10]:

$$k_Q = (\phi_0/\phi - 1)/(\tau'_0[Q]) = k_1/(1 + k_{-1}\tau'_0) = 1/(1/k_1 + \tau'_0 \exp(\Delta G_{\text{Ex}}^*/RT)). \quad (8)$$

Более сложный механизм реакции приводит к более сложной кинетике фотопереноса электрона. Константа скорости тушения возбужденных молекул, часто используемая в качестве эффективной константы скорости переноса электрона, зависит от константы скорости образования эксиплекса (которая, как показывают экспериментальные данные, обсуждаемые в следующем разделе, близка к константе скорости диффузии), свободной энергии образования эксиплекса и его времени жизни.

Потенциальная кривая, соответствующая изменению свободной энергии Гиббса ΔG вдоль координаты реакции x для промежуточного образования эксиплекса для изоэнергетической реакции с $\Delta G_{\text{ET}}^* = 0$ представлена на рис. 1. Вследствие стабилизации эксиплекса за счет электронного взаимодействия термов M^*Q и $M^{\cdot\pm}Q^{\cdot+}$ здесь вместо потенциального барьера возникает минимум.

Кинетика образования и гибели эксиплексов тщательно исследовалась, прежде всего, путем изучения кинетики флуоресценции исходных возбужденных молекул $I(t)$ и эксиплексов $I'(t)$ [26, 27]. В соответствии со схемой (7) эта кинетика флуоресценции описывается двухэкспоненциальными функциями:

$$I(t)/I(0) = a \exp(-t/\tau_1) + (1 - a) \exp(-t/\tau_2), \quad (9)$$

$$I'(t) = [\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)], \quad (10)$$

где $1/\tau_1$ и $1/\tau_2$ нелинейно зависят от $[Q]$:

$$1/\tau_{1,2} = (1/\tau_0 + k_1[Q] + 1/\tau'_0 + k_{-1})/2 \pm \{(1/\tau_0 + k_1[Q] - 1/\tau'_0 - k_{-1})^2/4 + k_{-1}k_1[Q]\}^{1/2} \quad (11)$$

и $a = (1/\tau_0 - 1/\tau_2 + k_1[Q])/(1/\tau_1 - 1/\tau_2)$. Изучая кинетику флуоресценции $I(t)$ и $I'(t)$ при различных $[Q]$, можно определить константы скорости k_1 , k_{-1} и τ'_0 .

Зависимость квантовых выходов флуоресценции исходных возбужденных молекул ϕ и эксиплексов ϕ' от $[Q]$ позволяет определить лишь $k_1\tau_0/(1 + k_{-1}\tau'_0)$ и (k_F'/k_F) :

$$\phi_0/\phi = 1 + k_1\tau_0[Q]/(1 + k_{-1}\tau'_0), \quad (12)$$

$$\phi'/\phi = (k_F'/k_F)k_1[Q]/(k_{-1} + 1/\tau'_0), \quad (13)$$

где ϕ_0 — квантовый выход флуоресценции исходных возбужденных молекул в отсутствие реагента Q .

4. Энергетика образования и гибели эксиплексов

Совместное исследование зависимости ϕ_0/ϕ , ϕ'/ϕ и кинетики флуоресценции от температуры дает возможность определить термодинамические параметры образования и гибели эксиплексов: энталпию (ΔH^\ddagger_1) и энтропию (ΔS^\ddagger_1) активации образования, энталпию (ΔH^*_Ex) и энтропию (ΔS^*_Ex) образования, и энталпию ($\Delta H^\ddagger_\text{Ex}$) и энтропию ($\Delta S^\ddagger_\text{Ex}$) активации гибели [27–34].

Представив константы скорости в виде $k_i = k_i^0 \exp(\Delta S^\ddagger_i/R - \Delta H^\ddagger_i/RT)$, имеем

$$\begin{aligned} \ln\{(\phi_0/\phi - 1)/\tau_0[\text{Q}]\} &= \ln k_1 - \ln(1 + k_{-1}\tau'_0) = \\ &= \ln k_1^0 + \Delta S^\ddagger_1/R - \Delta H^\ddagger_1/RT - \ln\{1 + \exp[(\Delta S^\ddagger_{-1} - \Delta S^\ddagger_\text{Ex})/R - (\Delta H^\ddagger_{-1} - \Delta H^\ddagger_\text{Ex})/RT]\} = \\ &= A + C/T - \ln[1 + B \exp(D/T)] \end{aligned} \quad (14)$$

и

$$\begin{aligned} \ln\{(\phi'/\phi)/[\text{Q}]\} &= \ln(k_F'/k_F) + \ln(k_1/k_{-1}) - \ln(1 + 1/k_{-1}\tau'_0) = \\ &= \ln(k_F'/k_F) + \Delta S^*_\text{Ex}/R - \Delta H^*_\text{Ex}/RT - \ln\{1 + \exp[(\Delta S^\ddagger_\text{Ex} - \Delta S^\ddagger_{-1})/R + (\Delta H^\ddagger_{-1} - \Delta H^\ddagger_\text{Ex})/RT]\} = \\ &= A' + C'/T - \ln[1 + B' \exp(D'/T)], \end{aligned} \quad (15)$$

где $A = \ln k_1^0 + \Delta S^\ddagger_1/R$, $B = \exp[(\Delta S^\ddagger_{-1} - \Delta S^\ddagger_\text{Ex})/R]$, $C = -\Delta H^\ddagger_1/R$, $D = (\Delta H^\ddagger_\text{Ex} - \Delta H^\ddagger_{-1})/R$ и $A' = \ln(k_F'/k_F) + \Delta S^*_\text{Ex}/R$, $B' = \exp[(\Delta S^\ddagger_\text{Ex} - \Delta S^\ddagger_{-1})/R] = 1/B$, $C' = -\Delta H^*_\text{Ex}/R$, $D' = (\Delta H^\ddagger_{-1} - \Delta H^\ddagger_\text{Ex})/R = -D$, k_F'/k_F — отношение констант скорости испускания эксиплекса и исходных возбужденных молекул.

Примеры температурной зависимости $\ln\{(\phi_0/\phi - 1)/\tau_0[\text{Q}]\}$ и $\ln\{(\phi'/\phi)/[\text{Q}]\}$ приведены на рис. 2 [33]. В общем случае они имеют колоколообразный вид, имеющий две ветви с положительным ($\Delta H^*_\text{Ex} < 0$, соответствующим равновесию $M^* + Q \rightleftharpoons M^{\pm z}Q^{\mp z}$) и отрицательным ($\Delta H^\ddagger_1 < 0$, когда реакция лимитируется диффузией реагентов) наклонами. При этом $k_1 \approx k_{\text{Diff}}$. Из этих зависимостей можно определить основные термодинамические характеристики образования и гибели эксиплексов

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger_1 &= -RC, \quad \Delta H^*_\text{Ex} = -RC', \quad \Delta H^\ddagger_\text{Ex} = R(C' - C + D) = R(C' - C - D'), \\ \Delta S^\ddagger_1 &= R(\ln k_{\text{Diff}}^0 - A), \quad \Delta S^*_\text{Ex} = R[A' - \ln(k_F'/k_F)], \\ \Delta S^\ddagger_\text{Ex} &= R[A' + A + \ln B' - \ln k_{\text{Diff}}^0 - \ln(k_F'/k_F)], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\Delta G^\ddagger_1 = \Delta H^\ddagger_1 - T\Delta S^\ddagger_1, \quad \Delta G^*_\text{Ex} = \Delta H^*_\text{Ex} - T\Delta S^*_\text{Ex}, \quad \Delta G^\ddagger_\text{Ex} = \Delta H^\ddagger_\text{Ex} - T\Delta S^\ddagger_\text{Ex}.$$

Эти характеристики последовательных стадий образования и гибели эксиплексов, полученные при экспериментальном изучении температурной зависимости квантовых выходов ϕ и ϕ' для ряда эксиплексов в растворителях различной полярности [27–34], приведены в табл. 1. Видно, что энталпия активации всего процесса переноса электрона оказывается близкой к энергии активации диффузии. В процессе образования эксиплекса энтропия падает и

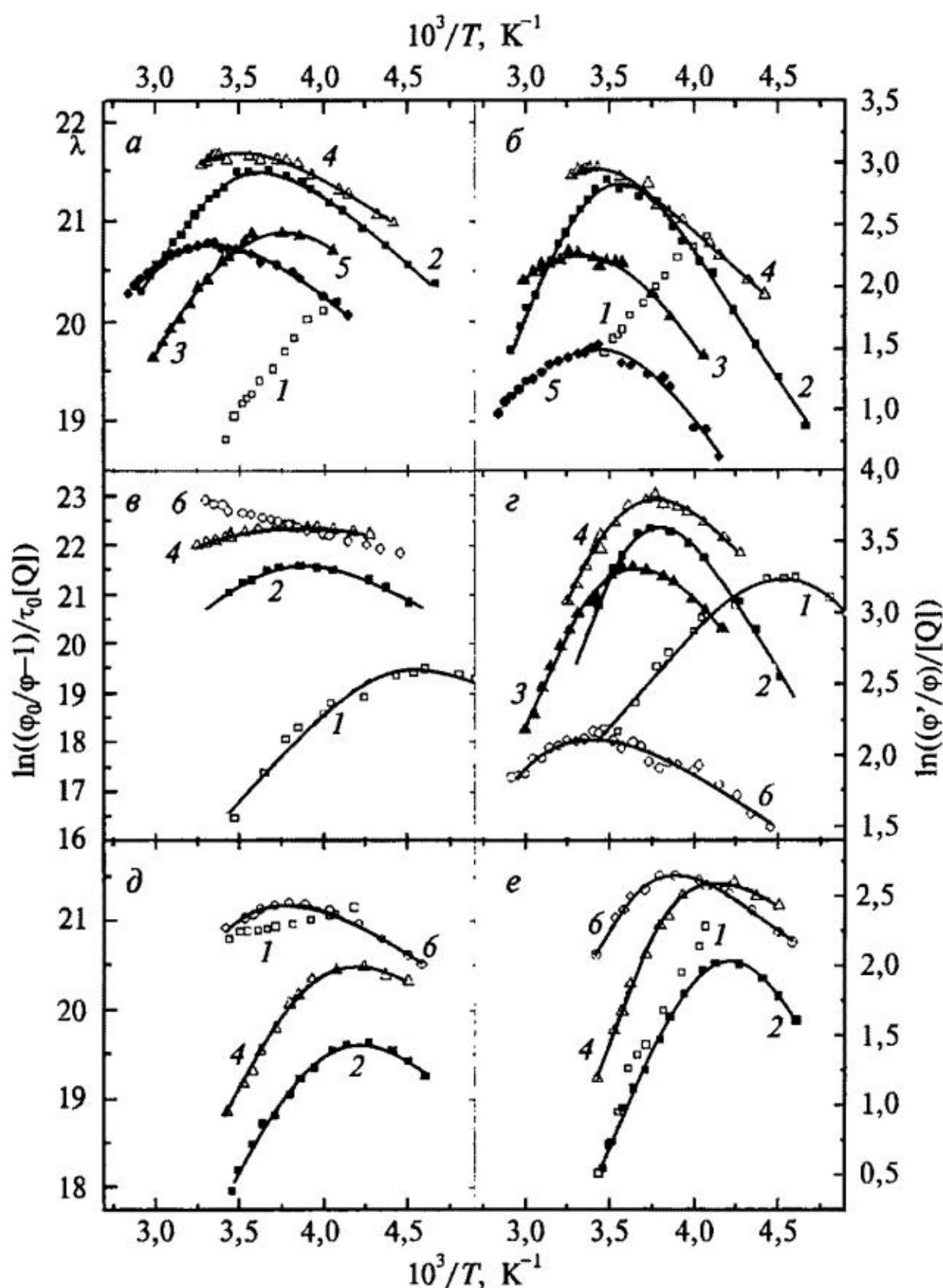


Рис. 2. Температурные зависимости $\ln\{(\phi_0/\phi-1)/\tau_0[Q]\}$ и $\ln\{(\phi'/\phi)/[Q]\}$ для эксиплексов 9-CP с 1,2,3-TMoB (*а, б*), 1,2-DMoB (*в, г*), и 1,3,5-TMoB (*д, е*) в различных растворителях: 1 — PhCH_3 , 2 — AcOBu , 3 — AcOEt , 4 — CH_2Cl_2 , 5 — PrCN [33]

продолжает падать в процессе его гибели и образования ион-радикалов. При этом энталпия образования эксиплексов отрицательна, а энталпия активации его гибели близка к нулевой. Полученные значения энталпии образования эксиплексов составляют $-(0,16-0,36)$ эВ, что характерно для обычных комплексов с переносом заряда [35]. Полученные значения энтропии варьируют в широких пределах $-(0,7-0,9)$ мэВ K^{-1} , что может быть вызвано недостаточной точностью как определения k'_F/k_F , так и проведенных измерений квантовых выходов.

Такие особенности вполне соответствуют обычным представлениям о механизме образования эксиплексов. Стабилизация состояния с переносом

Таблица 1

Экспериментальные величины ΔG , ΔH и $-T\Delta S$ для разных стадий реакции фотопереноса A*+D

A	D	Растворитель	X_{I}^{\ddagger} , эВ	X_{Ex}^{\ddagger} , эВ	X_{Ex}^{\ddagger} , эВ	ΔG_{RP}^* , эВ	X_{ET}^* , эВ
9CA [14, 34]	18DMN	PhCH ₃	$\Delta G = 0,13$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,01$	-0,07 -0,32 0,24	0,30 -0,03 0,33	1,18 * 1,15 * 0,64 **	1,8 * 1,15 * 0,64 **
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,12$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,03$	-0,10 -0,33 0,22	0,30 0,00 0,30	0,14 *	0,30 * -0,34 * 0,64 **
		PrCN	$\Delta G = 0,12$ $\Delta H = 0,11$ $-T\Delta S = 0,01$	-0,12 -0,31 0,19	0,30 0,02 0,28	-0,06 *	0,01 * -0,22 * 0,23 **
		MeCN	$\Delta G = 0,11$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,02$	-0,16 -0,40 0,25	0,29 0,01 0,28	-0,14 *	-0,1 -0,22 0,12 **
9CA [14, 34]	16DMN	PhCH ₃	$\Delta G = 0,13$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,01$	-0,08 -0,21 0,13	0,31 -0,05 0,36		
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,13$ $\Delta H = 0,10$ $-T\Delta S = 0,03$	-0,09 -0,25 0,16	0,30 -0,01 0,31		
		PrCN	$\Delta G = 0,12$ $\Delta H = 0,11$ $-T\Delta S = 0,01$	-0,12 -0,28 0,16	0,29 0,00 0,29		
		MeCN	$\Delta G = 0,11$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,02$	-0,16 -0,31 0,15	0,29 0,02 0,27		-0,06
9CA [14, 34]	135TMoB	PhCH ₃	$\Delta G = 0,14$ $\Delta H = 0,11$ $-T\Delta S = 0,03$	-0,03 -0,06 0,03			
		AcOBu	$\Delta G = 0,13$ $\Delta H = 0,14$ $T\Delta S = -0,01$	-0,05 -0,04 -0,01			
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,14$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,05$	-0,04 -0,10 0,06			
	⋮	PrCN	$\Delta G = 0,15$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,03$	-0,05 -0,07 0,02			
		MeCN	$\Delta G = 0,10$ $\Delta H = 0,08$ $-T\Delta S = 0,02$	-0,07 -0,17 0,10			
9CP [14, 29, 33]	135TMoB	PhCH ₃	$\Delta G =$ $\Delta H =$ $-T\Delta S =$	-0,07 -0,22 0,08			
		AcOBu	$\Delta G = 0,17$ $\Delta H = 0,13$ $-T\Delta S = 0,04$	-0,07 -0,26 0,19	0,38 -0,06 0,44		
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,17$ $\Delta H = 0,10$ $-T\Delta S = 0,07$	-0,08 -0,39 0,31	0,35 0,01 0,34		

		PrCN	$\Delta G = 0,15$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,03$	-0,12 -0,31 0,19	0,34 0,02 0,32	0,02	0,09 * -0,14 * 0,23 **
9CP [14, 29, 33]	123TMoB	PhCH ₃	$\Delta G =$ $\Delta H =$ $-T\Delta S =$	-0,10 -0,14 0,04	-0,04		
		AcOBu	$\Delta G = 0,15$ $\Delta H = 0,13$ $-T\Delta S = 0,02$	-0,15 -0,27 0,12	0,34 -0,05 0,39		
		AcOEt	$\Delta G = 0,15$ $\Delta H = 0,11$ $-T\Delta S = 0,04$	-0,15 -0,18 0,03	0,35 -0,08 0,43		
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,15$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,06$	-0,10 -0,26 0,16	0,35 -0,02 0,37		
		C ₂ H ₄ Cl ₂	$\Delta G = 0,17$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,05$	-0,12 -0,16 0,04	0,35 -0,06 0,41		
9CP [14, 29, 33]	12DMoB	PhCH ₃	$\Delta G = 0,16$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,04$	-0,12 -0,14 0,02	0,43 -0,08 0,51	1,27 *	1,9 * 1,26 * 0,64 **
		AcOBu	$\Delta G = 0,13$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,01$	-0,12 -0,28 0,16	0,36 -0,04 0,40		
		AcOEt	$\Delta G =$ $\Delta H =$ $-T\Delta S =$	-0,16 -0,30 0,14	0,38 -0,02 0,40	0,44 *	0,68
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,13$ $\Delta H = 0,10$ $-T\Delta S = 0,03$	-0,17 -0,24 0,07	0,35 -0,02 0,37	0,23 *	0,4 * -0,24 * 0,64 **
		PrCN	$\Delta G = 0,12$ $\Delta H = 0,11$ $-T\Delta S = 0,01$	-0,20 -0,29 0,09	0,31 0,04 0,27	0,03 *	0,10 * -0,13 * 0,23 **
BP [14, 28, 34]	124TMoB	PhCH ₃	$\Delta G = 0,21$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,09$	-0,07 -0,31 0,24	0,35 -0,02 0,37		
		AcOBu	$\Delta G = 0,22$ $\Delta H = 0,13$ $-T\Delta S = 0,09$	-0,09 -0,31 0,22	0,34 0,00 0,34		
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,20$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,11$	-0,10 -0,37 0,27	0,33 0,05 0,28		
		PrCN	$\Delta G = 0,19$ $\Delta H = 0,11$ $-T\Delta S = 0,08$	-0,13 -0,14 0,01	0,34 -0,04 0,38		
		MeCN	$\Delta G = 0,16$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,07$	-0,21 -0,23 0,02	0,36 0,02 0,34		
PyH [14, 28, 34]	14DMoB	PhCH ₃	$\Delta G = 0,17$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,05$	0,03 -0,16 0,19	0,34 0,03 0,31		
		AcOAm		0,03 -0,16 0,19	0,35 -0,04 0,39		

		AcOBu	$\Delta G = 0,12$ $\Delta H = 0,13$ $T\Delta S = 0,01$				
		CH ₂ Cl ₂	$\Delta G = 0,14$ $\Delta H = 0,09$ $-T\Delta S = 0,05$				
		PrCN	$\Delta G = 0,15$ $\Delta H = 0,12$ $-T\Delta S = 0,03$				
		MeCN	$\Delta G = 0,10$ $\Delta H = 0,08$ $-T\Delta S = 0,02$	-0,05 -0,18 0,13	0,31 0,07 0,24		
TCB [36, 37]	<i>n</i> -Ксиол	CH ₂ CICH ₂ Cl	$\Delta G_{CP}^{\ddagger} = 0,215$	$\Delta G_2^{\ddagger} = 0,228$	$\Delta G_{-2}^{\ddagger} =$ = 0,220	$\Delta G_{ss}^{\ddagger} =$ = 0,224	$\Delta G_R^{\ddagger} =$ = 0,243
		CH ₃ CCl ₃		0,258	0,202		
		CH ₃ CHCICH ₂ Cl		0,248	0,203		
		CH ₂ Cl ₂		0,244	0,205		
		CH ₃ CHCl ₂		0,228	0,220		
		Cl(CH ₂) ₃ Cl		0,228	0,218		
		BuCN		0,193	0,226		
		PrCN		0,187	0,220		
TCB	124TMB	CH ₂ CICH ₂ Cl	0,200	0,228	0,217	0,227	0,240
TCB	1234TMB	CH ₂ CICH ₂ Cl	0,194	0,216	0,223	0,205	0,242
TCB	1235TMB	CH ₂ CICH ₂ Cl	0,191	0,211	0,218	0,204	0,243
TCB	1245TMB	CH ₂ CICH ₂ Cl	0,188	0,215	0,217	0,204	0,234
TCB	PMB	CH ₂ CICH ₂ Cl	0,183	0,226	0,222	0,202	0,238

* Рассчитаны из ΔG_{ET} в ацетонитриле ($\epsilon_0 = 37$) по уравнению $\Delta G_{ET}(S) = \Delta G_{ET}^*(MeCN) + + 1,44(1/2\rho_A + 1/2\rho_D)(1/\epsilon_S - 1/\epsilon_0) - 1,44/\epsilon_S r_{AD}$ для $\rho_A = \rho_D = 0,3$ нм и $r_{AD} = 1,0$ нм и для RP и свободных RI соответственно, где $\Delta G_{ET}^*(MeCN) = -E^* + E_{Ox}(D) - E_{Red}(A)$.

** Рассчитаны из температурной зависимости ϵ_S для данного растворителя по уравнению Борна $T\Delta S_{ET} = 1,44(1/2\rho_A + 1/2\rho_D)(1/\epsilon - 1) - \Delta H_{ET}$.

В таблице и далее в тексте: 9CA — 9-цианантрацен, 9CP — 9-цианфенантрен, BP — 1,12-бензперилен, PyH — пирен, TCB — 1,2,4,5-тетрацианбензол, 18DMN — 1,8-диметинафталин, 16DMN — 1,6-диметилнафталин, 135TMoB — 1,3,5-триметоксибензол, 123TMoB — 1,2,3-триметоксибензол, 124TMoB — 1,2,4-триметоксибензол, 12DMoB — 1,2-диметоксибензол, 14DMoB — 1,4-диметоксибензол, 124TMB — 1,2,4-триметилбензол, 1234TMB — 1,2,3,4-тетраметилбензол, 1235TMB — 1,2,3,5-тетраметилбензол, 1245TMB — 1,2,4,5-тетраметилбензол, PMB — пентаметилбензол, PhCH₃ — толуол, AcOAm — амилацетат, AcOBu — бутилацетат, AcOEt — этилацетат, PrCN — бутиронитрил, MeCN — ацетонитрил, BuCN — валеронитрил.

заряда происходит за счет обменного взаимодействия между молекулами реагентов и за счет его сольватации полярными растворителями, связанной с ориентацией молекул растворителя. Поэтому $\Delta H_{Ex}^* < 0$ и $\Delta S_{Ex}^* < 0$. Обменное взаимодействие начинает действовать уже на расстояниях около 1 нм, поэтому отсутствует дополнительная (по сравнению с диффузионной) энталпия активации. Важно отметить, что энталпии активации гибели эксиплексов оказались крайне низкими (< 0,05 эВ) и времена их жизни контролируются главным образом эффективной энтропией активации. При этом сильно отри-

цательные эффективные энтропии активации гибели эксиплексов фактически отражают величины $V_{AD}^{-2} F_{FC}$ для безызлучательных процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсии). Гибель эксиплекса происходит путем испускания, внутренней конверсии в основное состояние, интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и диссоциации сначала путем образования сольватно-разделенной ион-радикальной пары, а затем — свободных ион-радикалов. Соотношение этих процессов меняется с изменением ΔG_{ET}^* и полярности среды. С уменьшением полярности среды сильно падает энергетическая возможность диссоциации эксиплексов на ион-радикалы и их гибель происходит в основном путем безызлучательной рекомбинации зарядов ($k_{IC}' + k_{ISC}'$), что относительно слабо сказывается на величине времени жизни эксиплекса τ_0' . Тем не менее, зависимость констант скорости тушения возбужденных молекул $k_Q = (\phi_0/\phi - 1)/\tau_0 [Q] = 1/(1/k_1 + \tau_0' \exp(-\Delta G_{Ex}^*/RT))$ от ΔG_{Ex}^* сохраняется вследствие зависимости ΔG_{Ex}^* от ΔG_{ET}^* . При этом ΔG_{Ex}^* меняется гораздо слабее, чем ΔG_{ET}^* , вследствие чего наблюдается более слабое влияние полярности среды на k_Q по сравнению с ожидаемыми по теории Маркуса.

Таким образом, исследование температурной зависимости кинетических параметров фотопереноса электрона позволяет более четко понять сложные взаимосвязи различных элементарных процессов, обусловливающие закономерности реакций фотопереноса электрона. Полученные данные свидетельствуют о том, что основной энергетический барьер реакций фотопереноса электрона возникает на стадии гибели эксиплекса, а не на стадии переноса электрона (образования эксиплекса), в отличие от положений популярной модели Маркуса, которая предполагает активационный барьер, связанный с реорганизацией среды, предшествующий переносу электрона.

5. Экспериментальная модель потенциальной поверхности реакций фотопереноса электрона

На основании полученных экспериментальных данных можно построить графики изменения ΔH , $-T\Delta S$ и ΔG по мере смещения заряда от донора к акцептору (рис. 3). Графики наглядно показывают, как меняются эти величины по мере изменения ΔG_{ET}^* и полярности среды. Здесь сплошными линиями показаны данные, полученные из эксперимента, а пунктирными — оценки на основании электрохимических данных о редокс-потенциалах с использованием уравнения Борна для оценки энергии ионной пары в растворителях с данным значением диэлектрической проницаемости. В литературе также есть экспериментальные данные, позволяющие рассмотреть и кинетику последовательного превращения эксиплексов ($M^{\pm\pm} Q^{\mp\mp}$, контактных ион-радикальных пар) в сольватно-разделенные пары ($M^{\cdot\pm} Q^{\cdot\mp}$, k_2 , k_{-2}) и далее их диссоциацию на сольватированные ион-радикалы (k_R'') для фотопереноса

электрона от ароматических углеводородов к 1,2,4,5-TCB в растворителях различной полярности [36, 37] (схема 17):

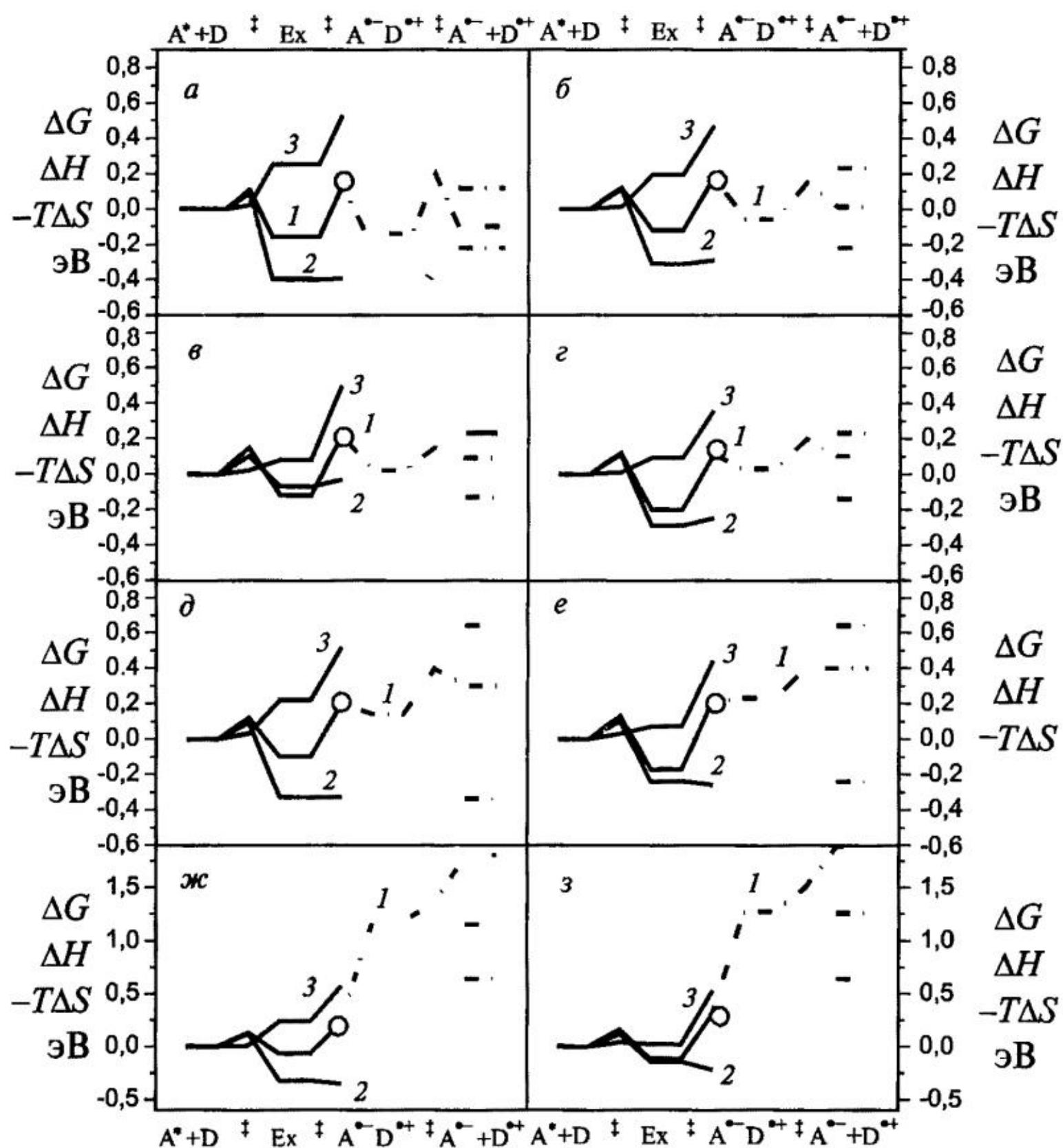
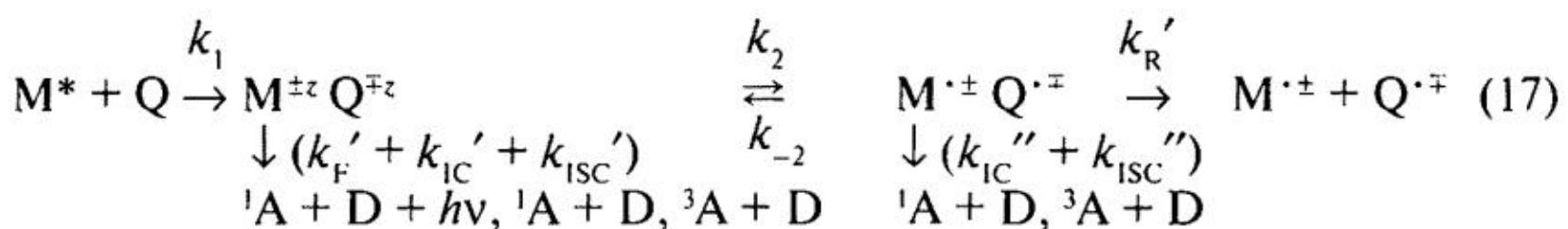


Рис. 3. Экспериментальные профили ΔG (1), ΔH (2), $-T\Delta S$ (3) для реакций переноса электрона между возбужденными молекулами 9-цианоантрацена, 1,8-диметилнафталина (*а, б, д, ж*) и 1,3,5-триметоксибензола (*в*), возбужденными молекулами 9-цианофенантрена и 1,2-диметоксибензола (*г, е, з*) в ацетонитриле (*а*), бутиронитриле (*б, в, г*), 1,2-дихлорэтане (*д, е*) и толуоле (*ж, з*) (по экспериментальным данным [27, 28, 32–34]). Пунктиром показаны оценки этих величин на основании электрохимических данных о редокс-потенциалах с использованием уравнения Борна для оценки энергии ионной пары в растворителях с данным значением диэлектрической проницаемости и температурной зависимости диэлектрической проницаемости и плотности растворителей. Кружок показывает оценку свободной энергии активации для переноса электрона по механизму Маркуса

Можно также построить диаграмму последовательного изменения ΔG (рис. 4) (поскольку эти измерения проводились только при комнатной температуре, то разделить ΔH и ΔS не представляется возможным). Важно подчеркнуть, что времена жизни этих эксиплексов и сольватно-разделенных ион-радикальных пар достаточно велики (0,1–100 нс) и наблюдаются эффективные процессы их гибели [$(k_F' + k_{IC}' + k_{ISC}') > 1 \text{ нс}^{-1}$ и $(k_{IC}'' + k_{ISC}'') > 0,7 \text{ нс}^{-1}$], конкурирующие с их диссоциацией на ион-радикалы. Скорость их гибели на один-два порядка превышает скорость диссоциации на ион-радикалы даже в полярных растворителях. В некоторых системах скорости рекомбинации зарядов могут достигать 10^{12} с^{-1} и тогда квантовый выход образования свободных ион-радикалов становится чрезвычайно

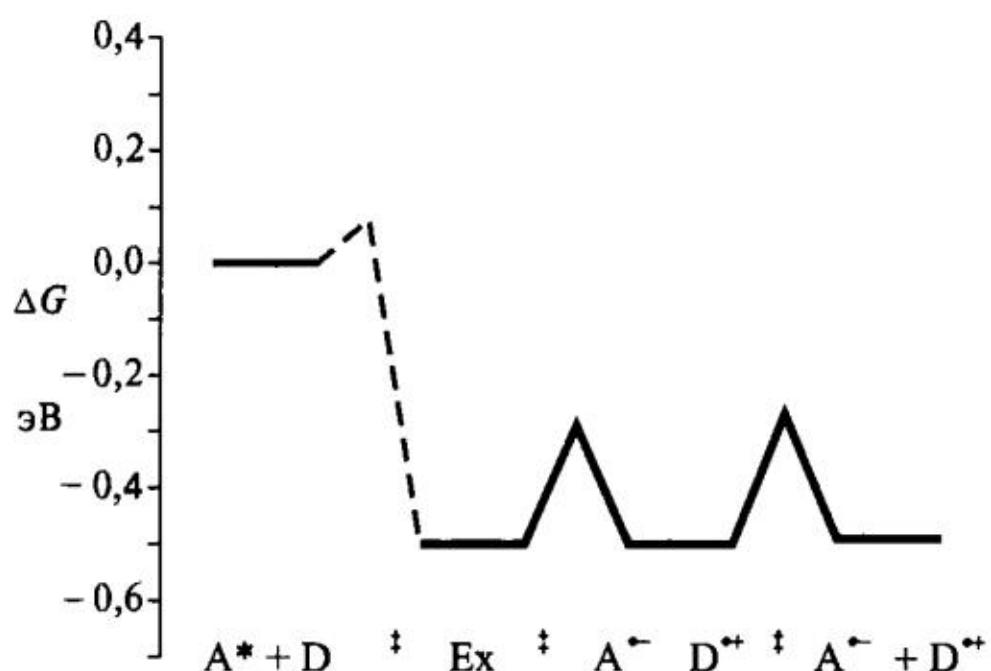


Рис. 4. Экспериментальный профиль ΔG для реакций фотопереноса электрона от ароматических углеводородов к 1,2,4,5-тетрацианобензолу в 1,2-дихлорэтане (по экспериментальным данным [43])

малым, хотя тушение возбужденных молекул происходит путем переноса электрона. Примеры таких систем будут рассмотрены в разделе 7.

Приведенные диаграммы показывают, что экспериментальная свободная энергия активации при конкатенативном механизме оказывается существенно ниже ожидаемой для механизма Маркуса в соответствии с (1) (где энергия реорганизации в растворителях с данными значениями диэлектрической проницаемости ϵ_s и показателя преломления n оценивается обычно как $\lambda_s = 1,44(1/2\rho_A + 1/2\rho_D - 1/r_{AD})(1/n^2 - 1/\epsilon_s)$ при $\rho_A = \rho_D = 0,3 \text{ нм}$ и $r_{AD} \approx 1,0 \text{ нм}$).

Для иллюстрации примерного общего вида поверхности свободной энергии для реакций фотопереноса электрона можно использовать простейшее приближение для свободной энергии системы $A^* + D$ как функции расстояния между молекулами r_{AD} и степени реорганизации среды x :

$$G(r_{MQ}, x) = (G_{LE}(r_{AD}, x) + G_{CT}(r_{AD}, x))/2 - [(G_{LE}(r_{AD}, x) - G_{CT}(r_{AD}, x))^2/4 + V_{AD}(r_{AD})^2]^{1/2} + G_{Diff}(r_{AD}) + G_{LJ}(r_{AD}).$$

Здесь электронное взаимодействие LE- и CT-состояний учитывается в виде $V_{AD}(r_{AD}) = V_{AD}^0 \exp(r_{AD}/a)$ (где $V_{AD}^0 = 1,0 \text{ эВ}$, $a = 0,3 \text{ нм}$), энергия сольватации LE- и CT-состояний — в виде $G_{LE}(r_{AD}, x) = \lambda(r_{AD})x^2$, $G_{CT}(r_{AD}, x) = \lambda(r_{AD})(1-x)^2$, энергия реорганизации среды — в виде $\lambda(r_{AD}) = 1,44(1/2\rho_A + 1/2\rho_D - 1/r_{AD}) \times (1/n^2 - 1/\epsilon_s) \text{ эВ}$ (при $\rho_A = \rho_D = 0,3 \text{ нм}$), диффузионный барьер — в виде $G_{Diff}(r_{AD}) = \Delta G_{Diff}^\ddagger (1 + \cos(r_{AD}/0,11))/2$ (где $\Delta G_{Diff}^\ddagger = 2,3RT (\log(k_B T/h) - \log k_{Diff})$

и $k_{\text{Diff}} = (8RT/3000\eta)(z_1z_2e^2/\rho\varepsilon k_B T)/[\exp(z_1z_2e^2/\rho\varepsilon k_B T)-1] \approx 3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Diff}}^\ddagger \approx 0,16 \text{ эВ}$ и минимумы соответствуют $r_{\text{AD}} = 0,3$ и $1,0 \text{ нм}$) и межмолекулярное отталкивание молекул реагентов — в виде потенциала Ленарда–Джонса $G_{\text{IJ}}(r_{\text{AD}}) = 0,01[(0,4/r_{\text{AD}})^{12} - 2(0,4/r_{\text{AD}})^6] \text{ эВ}$.

Рис. 5 и 6 показывают общий вид поверхности свободной энергии для изоэнергетической реакции фотопереноса электрона ($\Delta G_{\text{ET}}^* = 0$) в полярной среде ($\varepsilon = 40$). Можно видеть две возможных траектории реакции: в сольватно разделенной паре реагентов ($r_{\text{AD}} \approx 1 \text{ нм}$) и в контактной паре ($r_{\text{AD}} \approx 0,3–0,4 \text{ нм}$). Первый путь соответствует ме-

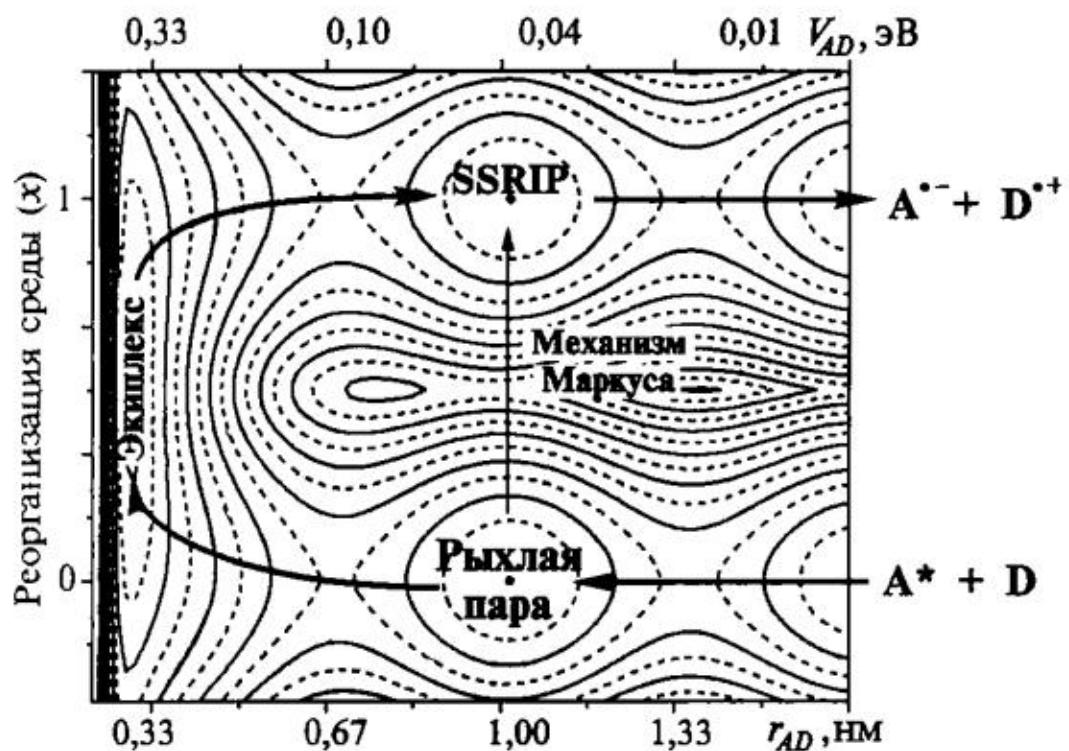


Рис. 5. Модельная карта зависимости свободной энергии от расстояния между молекулами донора и акцептора и степени реорганизации среды для изоэнергетической реакции фотопереноса электрона ($\Delta G_{\text{ET}}^* = 0$) в полярной среде ($\varepsilon = 40$) (подробности моделирования в тексте)

ханизму Маркуса и требует значительно более высокой энергии активации, а второй — промежуточному образованию эксиплекса с гораздо меньшими активационными барьерами. Важно подчеркнуть, что в процессе реакции эксиплекс также гибнет в процессах внутренней и интеркомбинационной конверсии, которые изображены на рис. 6 в виде вертикальной, направленной вниз стрелки. По этой причине рассмотрения потенциальной поверхности возбужденного состояния оказывается совершенно недостаточно для правильного описания реакции фотопереноса электрона. Такое описание может быть получено на основании уравнения (8) и анализа зависимости ΔG_{Ex}^* и τ'_0 от условий реакции и свойств реагентов и среды.

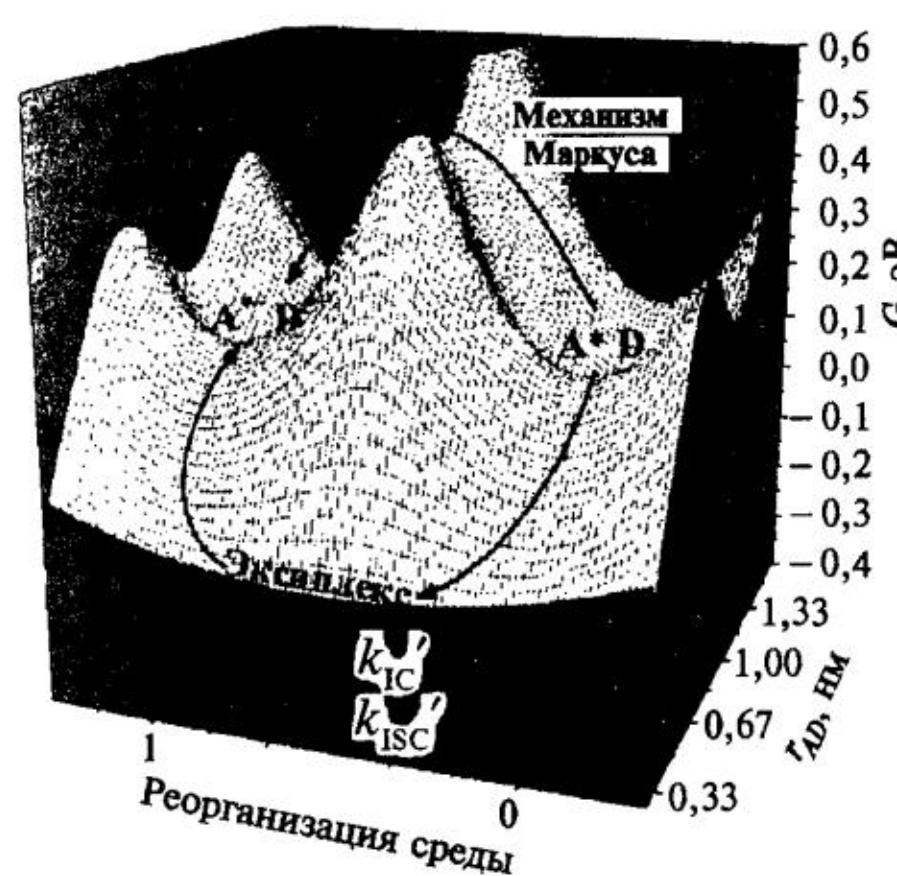


Рис. 6. Модель трехмерной потенциальной поверхности свободной энергии для изоэнергетической реакции фотопереноса электрона ($\Delta G_{\text{ET}}^* = 0$) в полярной среде ($\varepsilon = 40$) (подробности моделирования в тексте)

6. Зависимость энергии образования эксиплексов от энергии переноса электрона

При образовании эксиплексов свободная энергия и энталпия понижаются за счет как сольватации диполя (в полярных растворителях), так и значительной энергии электронного взаимодействия V_{AD} локально возбужденного (LE, $M^* Q$) и состояния с переносом заряда (CT, $M^{\pm} Q^{\mp}$), которая в контактных комплексах с $r_{AD} \approx 0,35 - 0,5$ нм может достигать 0,2–0,4 эВ. При этом энтропия сильно повышается как за счет уменьшения поступательных степеней свободы реагентов, так и за счет ориентации молекул растворителя в сольватной оболочке эксиплекса. Соответствующим образом уменьшается и частота испускания эксиплексов по сравнению с исходными молекулами M^* на величину $\hbar\Delta\nu = \hbar\nu_{M^*} - \hbar\nu_{Ex}$.

Изменения ΔG , ΔH и $\hbar\Delta\nu$ при образовании эксиплексов могут быть описаны моделью взаимосогласованной поляризации эксиплекса и среды [38–40], которая рассматривает взаимосвязь степени переноса заряда в эксиплексе z со степенью поляризации среды диполем эксиплекса $\mu_{Ex} = z\mu_0$ в рамках континуальной диэлектрической модели, как $U_{Ex} = U_0 - z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon)$, где U_0 — энергия контактной пары реагентов, μ_0 — дипольный момент состояния с полным переносом заряда ($\mu_0 \approx 13–15$ Дебай = $(5–6) \times 10^{-29}$ К · м), ρ — радиус сольватной оболочки эксиплекса (0,35–0,5 нм), $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2(\epsilon + 1))$ (было показано, что такая функция Лоренца гораздо лучше описывает спектральные свойства эксиплексов и других полярных молекул, чем обычная функция Кирквуда $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$, особенно в сильно полярных растворителях [38]). В таком случае, поскольку электронное взаимодействие LE- и CT-состояний осуществляется при одинаковой конфигурации сольватных оболочек этих состояний, имеем

$$G_{Ex} = (G_{LE}^0 + G_{CT}^0)/2 - [(G_{LE}^0 - G_{CT}^0)^2/4 + V_{AD}^2]^{1/2} \quad \text{и} \quad z = 1/[1 + V_{AD}^2/(U_{LE}^0 - U_{Ex})^2],$$

где G_{LE}^0 и G_{CT}^0 — энергии локально возбужденного состояния и состояния с полным переносом заряда в вакууме. Получаем следующее уравнение в неявном виде, $G_{CT}^0 - G_{LE}^0 = V_{AD}[(1/z - 1)^{1/2} - 1/(1/z - 1)^{1/2}] + 2z(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon)$, связывающее степень переноса заряда в эксиплексе z с разностью энергий локально возбужденного состояния и состояния с полным переносом заряда и с полярностью среды [38–40] и следующие выражения для ΔG_{Ex}^* и $\hbar\Delta\nu$:

$$\Delta G_{Ex}^* = G_{Ex} - (G_{LE}^0 + a^*) = z^2(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon) - V_{AD}/(1/z - 1)^{1/2} + a^*, \quad (18)$$

$$\hbar\Delta\nu = V_{AD}/(1/z_{Ex} - 1)^{1/2} - z^2 m f(n^2), \quad (19)$$

где a^* ($\approx 0,2$ эВ) включает энергию отталкивания в контактной паре реагентов и энтропию ассоциации ($T\Delta S_{Ass} \approx -0,05$ эВ).

Рис. 7 показывает, что в полярных средах зависимость z и $\hbar\Delta\nu$ от $(G_{CT}^0 - G_{LE}^0)$ значительно более резкая, чем в вакууме. Полученные выраже-

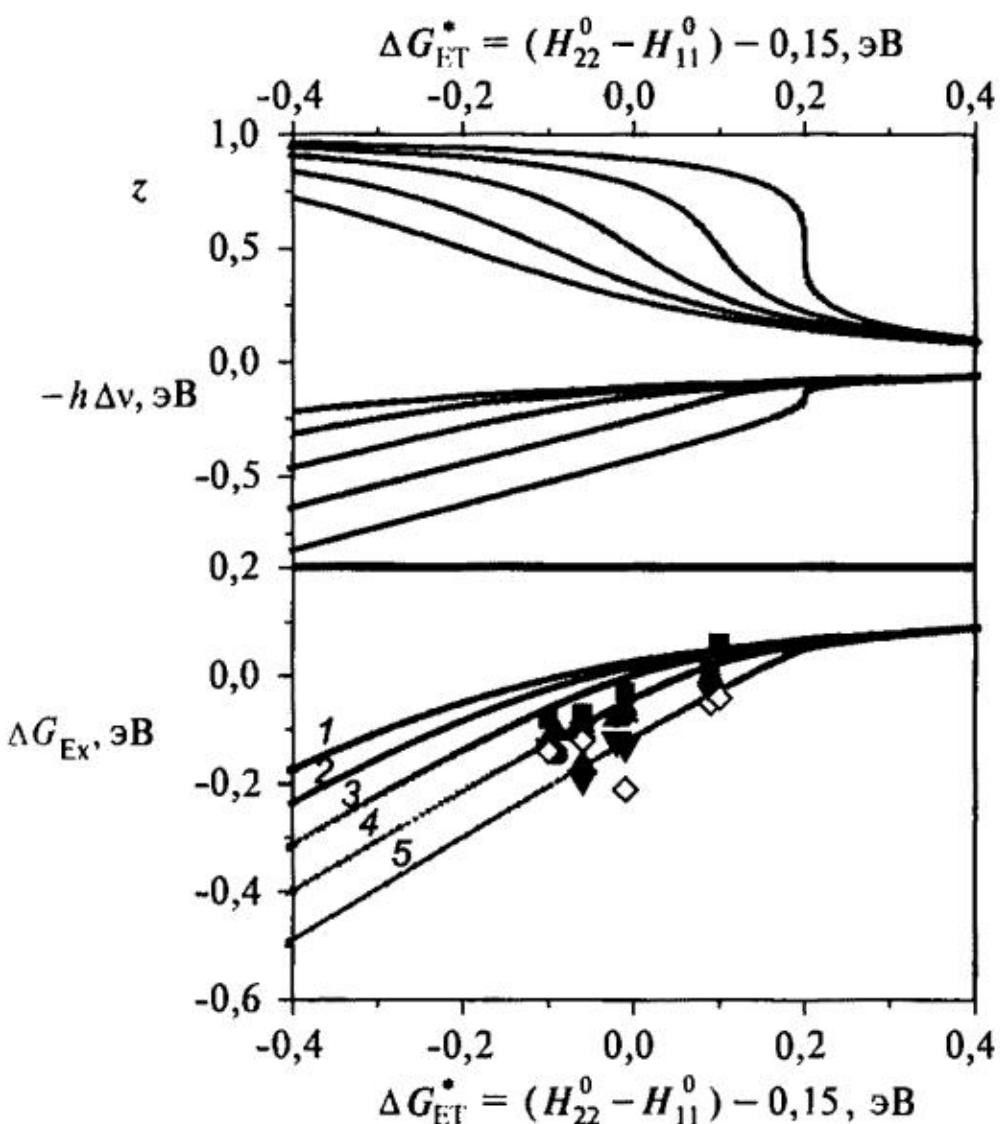


Рис. 7. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии, в соответствии с ур. (24)) зависимости ΔG_{Ex}^* от ΔG_{ET}^* для эксиплексов в растворителях различной полярности ($(\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon) = 0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); $V_{\text{AD}} = 0,2$ эВ, $\Delta G_{\text{ET}}^* = (U_{\text{C1}}^0 - U_{\text{LE}}^0) - 0,2$ эВ, $a^* = 0,15$ эВ) [31]

ния достаточно хорошо описывают экспериментальные данные по зависимости $h\Delta v$ и ΔG_{Ex}^* от ΔG_{ET}^* и полярности среды [38–40]. Зависимость ΔG_{Ex}^* от ΔG_{ET}^* не такая резкая и может быть аппроксимирована выражением

$$\Delta G_{\text{Ex}}^* \approx a^* + (\Delta G_{\text{ET}}^* + b)/2 - [(\Delta G_{\text{ET}}^* + b)^2/4 + c^2]^{1/2}, \quad (20)$$

(где $b \approx (\mu_0^2/\rho^3)f(\epsilon)$, но $c < V_{\text{AD}}$), позволяющим анализировать экспериментальные данные в более удобной явной форме.

7. Пути превращения эксиплексов и их времена жизни

В том случае, когда начальной стадией взаимодействия возбужденной молекулы с донором или акцептором электрона является образование эксиплекса, константа скорости тушения возбужденных молекул зависит от времени жизни эксиплекса (8), а квантовый выход образования ион-радикалов — от произведения константы скорости диссоциации эксиплекса на ион-радикалы на его время жизни $\Phi_R = \tau'_0 k_R'$. Переход из исходного LE-состояния M^* в состояние CT часто сопровождается оченьенным возрастанием k_{1C} , что приводит к росту k_Q и падению Φ_R .

Времена жизни эксиплексов, как известно, варьируют в очень широком диапазоне — от 10^{-14} до 10^{-6} с [41–46]. В соответствии с (8) такие вариации приводят к сильному смещению зависимости $\log k_Q$ от ΔG_{ET}^* вдоль оси ΔG_{ET}^* . Время жизни эксиплекса τ'_0 зависит не только от скорости его диссоциации на ион-радикалы (определенной главным образом полярностью среды), но и от скорости безызлучательных процессов — k_{1C}' и k_{ISC}' . Константы скорости диссоциации эксиплексов на ион-радикалы в полярных растворителях ($\epsilon > 10$) составляют обычно $0,3$ – 1 нс⁻¹, чему соответствует свободная энергия активации $0,21$ – $0,25$ эВ, связанная как с реорганизацией сольватной оболочки, так и с уменьшением V_{AD} .

Константы скорости рекомбинации зарядов в эксиплексах (k_{IC}' и k_{ISC}') меняются в очень широких пределах (10^6 – 10^{14} с⁻¹) по нескольким причинам и в некоторых таких системах наблюдается чрезвычайно быстрая регенерация основного состояния [44–46]. Одна из причин высоких значений k_{IC}' заключается в уменьшении энергетической щели $\Delta E_{IC}' = \Delta E_{CR}$ между состоянием с переносом заряда и основным электронным состоянием контактной пары

MQ вследствие отрицательной свободной энергии образования эксиплексов ($\Delta G_{Ex}^* < 0$). На рис. 8 по-

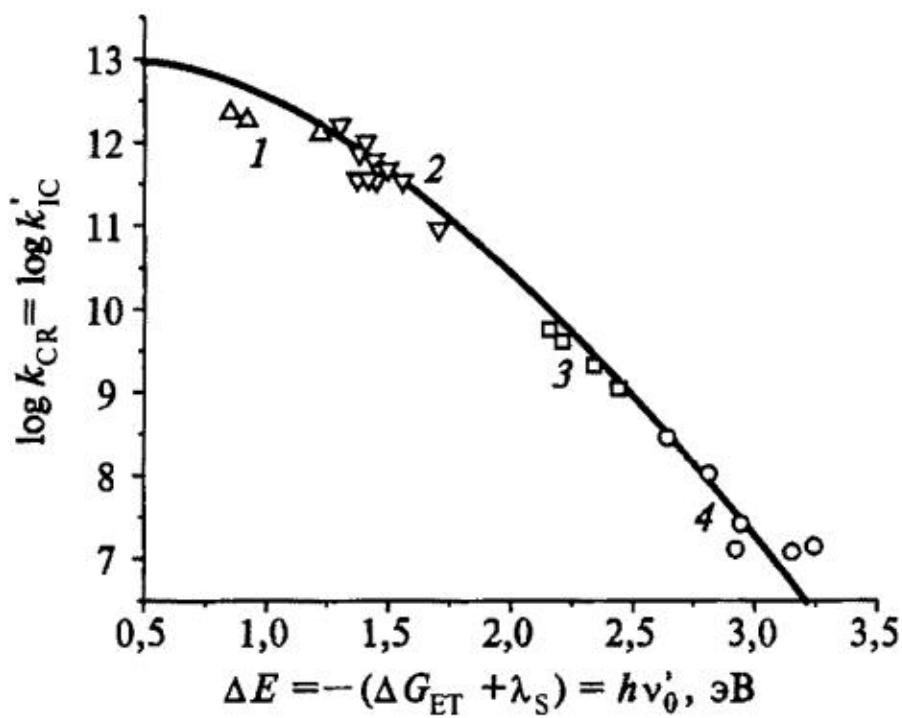


Рис. 8. Зависимость константы скорости рекомбинации зарядов в контактных ион-радикальных парах тетрацианоэтилена с метилбензолами в ацетонитриле (1), тетрацианоэтилена с гексаметиленолом в различных растворителях (2), 1,2,4,5-тетрацианобензола с метоксибензолами в $C_2H_4Cl_2$ (3), 9-цианофенантрена с 1,2-диметоксибензолом (4) [41, 43–45]. Кривая соответствует уравнениям (4) и (5) с $h\nu_v = 0,21$ эВ, $S = 2,5$, $V_{AD} = 0,03$ эВ

казана зависимость константы скорости рекомбинации зарядов (внутренней конверсии) в контактных ион-радикальных парах (эксиплексах) от $\Delta E_{IC}' = \Delta G_{ET} - \lambda_s = h\nu_0'$. Видно, что общий характер зависимости $\log k_{IC}'$ от $\Delta E_{IC}'$ удовлетворительно описывается уравнениями (4) и (5) с параметрами $h\nu_v = 0,21$ эВ, $S = 2,5$ и $V = 0,03$ эВ в широком диапазоне $\Delta E_{IC}'$ даже для разнородных систем.

Другая причина связана с рядом особенностей химического строения молекул донора и акцептора электрона. Даже родственные соединения могут образовывать эксипlexсы с временами жизни, различающимися на много порядков. Например, эксиплексы акцепторов электрона с третичными аминами, метоксипроизводными, обладают временами жизни 10–100 нс, а такие же эксиплексы с первичными и вторичными аминами, гидроксипроизводными, имеют времена жизни менее 10 пс и не флуоресцируют [47]. Наличие хотя бы одной ионогенной N–H или O–H связи в молекуле донора электрона приводит к сокращению времени жизни эксиплекса на три порядка и более. Эксиплексы цианоароматических соединений с 2,6-диметилпиридином имеют время жизни около 10 нс, а с незамещенным пиридином — менее 10 пс [48]. Здесь также наличие C–H связей в α -положении к атому азота катион-радикала пиридина приводит к резкому сокращению времени жизни соответствующего эксиплекса. При этом очень быстрая (< 10 пс) регенерация основного состояния [48] указывает на то, что эти изменения τ'_0 связаны с ростом именно константы скорости внутренней конверсии (рекомбинации зарядов), а не другими причинами.

Резкие изменения k_{IC}' при образовании эксиплексов связаны со значительным отличием потенциальной поверхности СТ-состояния от потенциальных поверхностей основного и локально возбужденного состояний, приводящим к их сближению или даже к пересечению [49–52] (рис. 9). Такие конические квазипересечения и приводят к сильному возрастанию скорости диабатических переходов из СТ-состояния в основное состояние. Когда потенциальная поверхность СТ-состояния вдоль некоторой координаты q_i значительно более пологая, чем поверхность основного состояния, они могут сближаться или даже пересекаться. В этом случае вероятность безызлучательного перехода возрастает вследствие либо роста перекрывания колебательных волновых функций СТ- и основного электронного состояний, либо диабатического перехода в области конического пересечения поверхностей. Во втором случае необходимо рассматривать топологию этих поверхностей, которая может быть весьма чувствительна к таким деталям химического строения молекул реагентов, которые часто игнорируют в теоретических расчетах вероятностей переходов. В любом случае — как при формальном рассмотрении безызлучательного перехода, так и при рассмотрении топологии потенциальных поверхностей — главным оказывается вопрос о физической природе тех мод, которые приводят к столь радикальным изменениям потенциальной поверхности в СТ-состоянии по сравнению с основным электронным состоянием и промотируют сверхбыстрый переход в основное состояние. Хотя в этом случае приближение Борна–Оппенгеймера неприменимо, можно формально рассматривать оба случая в рамках уравнений (4 и 5) как уменьшение $\Delta E_{\text{IC}}'$ по сравнению с ΔE_{IC} или как рост S , λ_v , $h\nu_v$ для перехода СТ \rightarrow G по сравнению с переходами LE \rightarrow G (рис. 10). Формально, исходя из (4,5), это можно представить как значительное смещение минимума потенциальной поверхности СТ-состояния относительно минимума основного электронного состояния вдоль некоторой промотирующей координаты q_i , приводящее к большим величинам λ_v и S . Однако получаемые при этом параметры при диабатическом механизме являются лишь чисто формальным описанием, не обязательно отражающим действительный физический механизм процесса.

Константа скорости диссоциации эксиплекса на ион-радикалы k_{R}' зависит от разности ($\Delta G_{\text{ET}}^* - \Delta G_{\text{Ex}}^*$) и может быть оценена как $k_{\text{R}}' = (k_{\text{B}} T / h) \exp(\Delta G_{\text{R}}^{\ddagger} / RT)$, где $\Delta G_{\text{R}}^{\ddagger} = ((\Delta G_{\text{ET}}^* - \Delta G_{\text{Ex}}^*) + \lambda_s)^2 / 4\lambda_s$ и $\lambda_s \approx 0,5$ эВ. При этом $\Delta G_{\text{CRIP} \rightarrow \text{SSRIP}}^{\ddagger}$ зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ как $0,488 - 0,68(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ эВ, что соответствует увеличению (μ^2/a^3) с 2,0 до 2,7 эВ

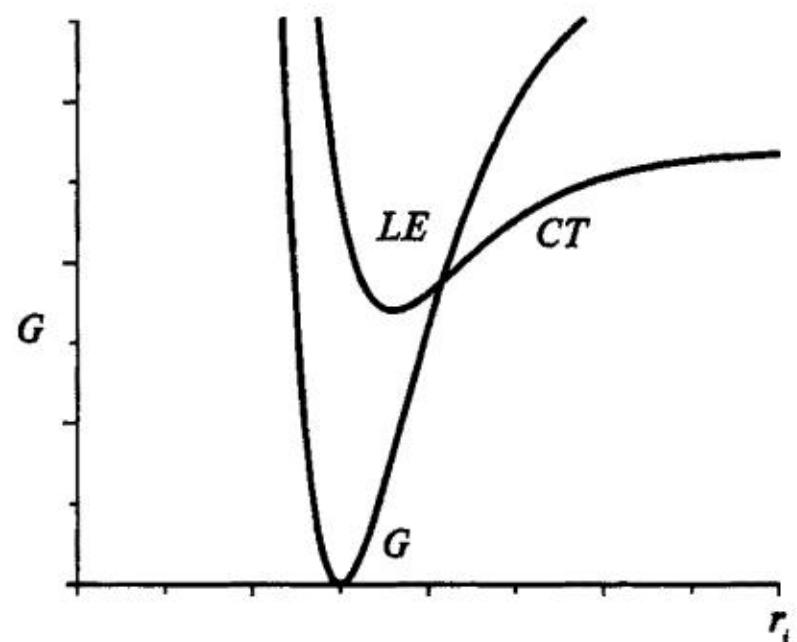


Рис. 9. Схема потенциальных кривых для конических квазипересечений термов [47]

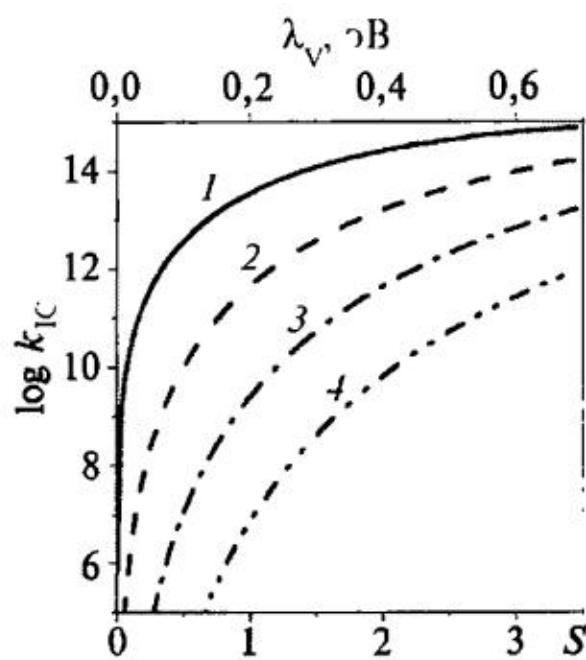
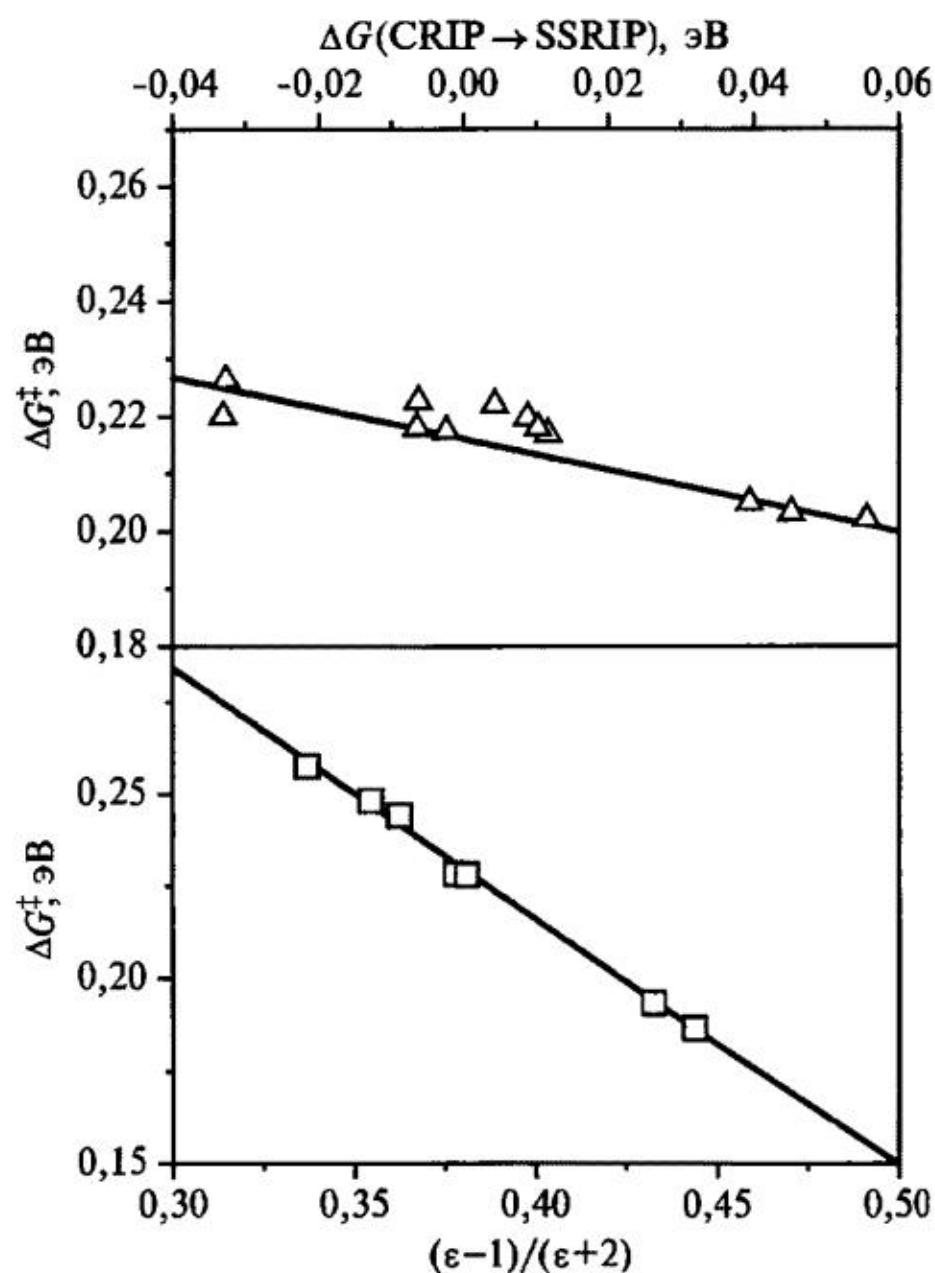


Рис. 10. Моделированные зависимости $\log k_{IC}$ от величины λ_V и S для $h\nu_V = 0,2$ эВ и различных значений $\Delta E_{IC} = 1,0$ (1); 1,5 (2); 2,0 (3); 2,5 (4) эВ в соответствии с уравнениями (4 и 5) ($V = 0,1$ эВ)

Рис. 11. Зависимость свободной энергии активации превращения эксиплексов (CRIP) тетрацианобензола с метилбензолами в сольватно-разделенные ионные пары (SSRIP) от свободной энергии этой реакции ($\Delta G(CRIP \rightarrow SSRIP)$) (треугольники) и диэлектрической проницаемости растворителя (квадраты) (по экспериментальным данным [36–38])



и возрастанию расстояния между ионами примерно на 0,3 нм в переходном состоянии при диссоциации контактной ионной пары (рис. 11).

8. Конкуренция различных механизмов фотопереноса электрона

Имеется два принципиально важных отличия механизма реакций переноса электрона, протекающих путем промежуточного образования эксиплексов, от механизма Маркуса и безызлучательного механизма.

1. Первичное смещение заряда при сближении молекул донора и акцептора происходит синхронно с реорганизацией среды и реагентов, не требуя какой-либо энергии активации сверх энергии активации диффузии (по этой причине было предложено называть такой механизм конкатенативным). Экспериментальные данные показывают, что действительно $\Delta G_{\text{1}}^{\ddagger} \approx \Delta G_{\text{Diff}}^{\ddagger}$ [14, 21, 22, 31, 34].

2. Время жизни эксиплексов может на много порядков превышать время жизни переходного состояния (~1 фс) и контактной пары реагентов (~1 пс), что способствует протеканию различных фотофизических процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсии) в промежуточном эксиплексе, уменьшающих его время жизни и тем самым приводящих

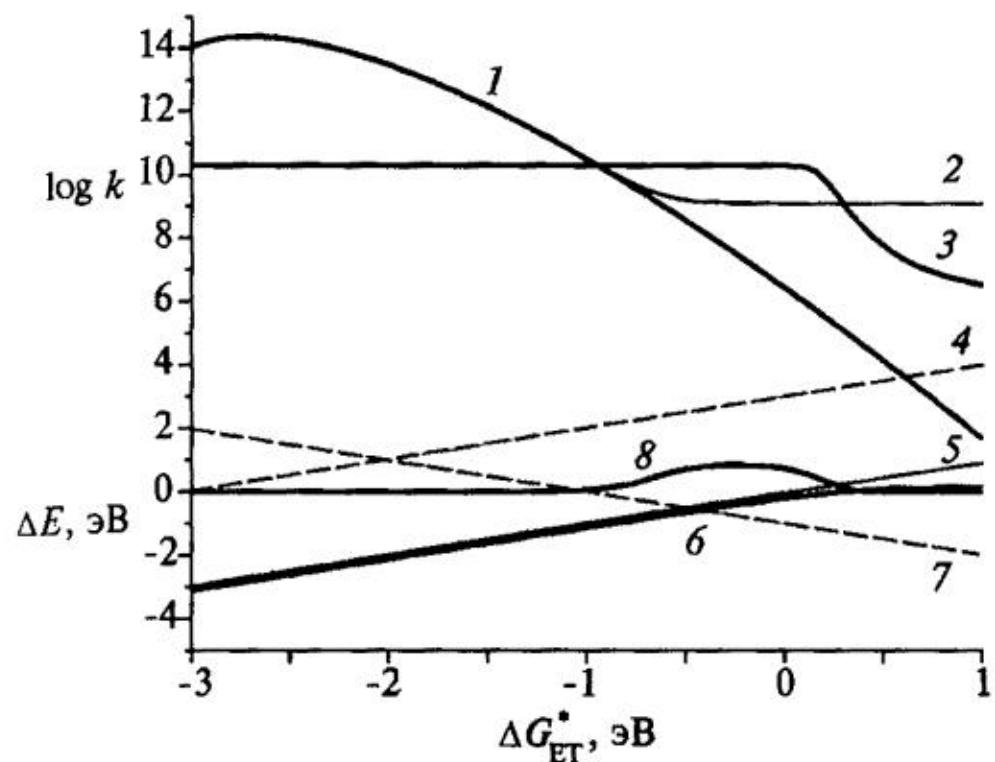


Рис. 12. Зависимости энергетики и констант скорости отдельных стадий образования и гибели эксиплексов от ΔG_{ET}^* , моделированные для системы с энергией возбуждения $M^* = 4 \text{ эВ}$, заданными типичными значениями параметров энергии образования эксиплекса (см. ур. (22), $a = 0,2 \text{ эВ}$, $b = -0,3$ и $c = 0,2 \text{ эВ}$) и внутренней конверсии в эксиплексе (см. ур. (4–5), $V_{\text{AD}} = 0,2 \text{ эВ}$, $S = 2$, $h\nu_y = 0,2$, $\sigma = 0,15 \text{ эВ}$), $(k'_F + k'_{\text{ISC}}) = 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $k'_R = (k_B T / h) \exp[-(\Delta G_{\text{ET}}^* - \Delta G_{\text{Ex}}^* + \lambda_s)^2 / 4\lambda_s / RT]$ и $\lambda_s = 0,5 \text{ эВ}$. Кривые соответствуют $\log k_{\text{CR}}$ (1), $\log \tau'_0$ (2), $\log k_Q$ (3), ΔE_{CR} (4), ΔG_{CS}^* (5), ΔG_{Ex}^* (6), ΔE_{CS} (7) и квантовому выходу свободных ион-радикалов (8)

к росту величины k_Q и в то же время — к уменьшению квантового выхода ион-радикалов.

Эти отличия приводят к существенно иным закономерностям в реакциях переноса электрона, протекающих путем промежуточного образования эксиплексов, по сравнению с механизмом Маркуса и безызлучательным механизмом, и могут служить экспериментальными критериями для выяснения действительного механизма конкретных реакций.

На рис. 12 представлено моделирование зависимости энергетики и констант скорости отдельных стадий образования и гибели эксиплексов от ΔG_{ET}^* для системы с энергией возбуждения $M^* = 4 \text{ эВ}$, заданными типичными значениями параметров энергии образования эксиплекса. При этом по мере возрастания ΔG_{ET}^* константа скорости k_Q падает гораздо медленнее, чем при механизме Маркуса, и стремится к пределу, равному $1/[1/k_1 + \tau'_0 \exp(a^*/RT)]$. Квантовый выход ион-радикалов сначала возрастает по мере уменьшения k'_C и возрастания τ'_0 , а затем снижается в результате уменьшения k'_R по мере возрастания разности $(\Delta G_{\text{ET}}^* - \Delta G_{\text{Ex}}^*)$.

Сравним, как зависят константы скорости от энергетики переноса электрона для различных механизмов. В случае конкатенативного механизма зависимость $\log k_Q$ от ΔG_{ET}^* для серии родственных соединений с примерно одинаковыми значениями τ'_0 в соответствии с уравнениями (8, 22) при $\Delta G_{\text{ET}}^* > 0$ имеет гиперболический характер (вершиной вниз). На рис. 13 показаны зависимости, моделированные для бимолекулярных констант скорости фотопереноса электрона по конкатенативному механизму, механизму Маркуса и безызлучательному механизму, а также мономолекулярных констант скорости переноса электрона в контактных и сольватно-разделенных парах M^*Q , протекающих по механизму Маркуса и безызлучательному механизму. Для обоих последних механизмов (при $\Delta G_{\text{ET}}^* > -\lambda_s$) характерна параболическая зависимость $\log k_Q$ от ΔG_{ET}^* вершиной вверх (Веллер [23] предполагает гиперболическую зависимость с аналогичной ориентацией).

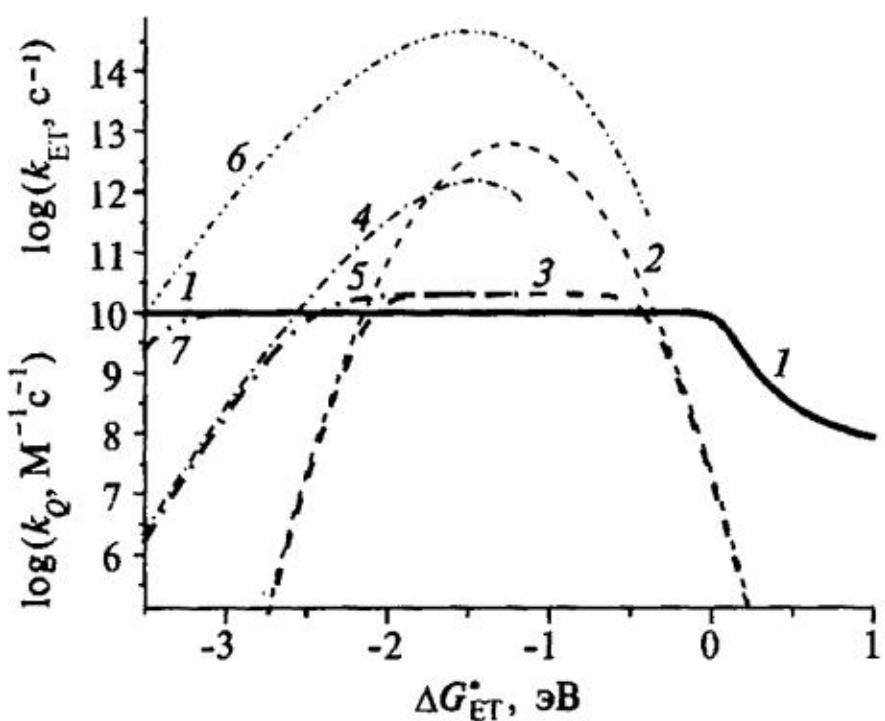


Рис. 13. Моделированные зависимости мономолекулярных констант скорости переноса электрона k_{Cs} (2, 4, 6) и бимолекулярных констант скорости тушения k_Q (1, 3, 5, 7) от ΔG_{ET}^* для различных механизмов фотопереноса электрона: Маркуса (2 и 3), безызлучательного в сольватно разделенных (4 и 5) и контактных (6 и 7) парах реагентов и конкatenативного (1) (для следующих значений параметров уравнений (1, 3, 4, 6, 7): $\lambda_s = 1,25 \text{ эВ}$, $V = 0,024 \text{ эВ}$, $h\nu_v = 0,2 \text{ эВ}$, $S = 1,8$, $\log(k_{\text{Cs}}/\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}) = \log(k_{\text{Diff}}/\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}) = 10,3$, $\tau'_0 = 10^{-9} \text{ с}$; $a = 0,3 \text{ эВ}$, $b = -0,3 \text{ эВ}$, $c = 0,2 \text{ эВ}$)

Видно, что конкatenативный механизм доминирует при $\Delta G_{\text{ET}}^* > -(0,3-0,5) \text{ эВ}$ и $\Delta G_{\text{ET}}^* < -(3,0-3,2) \text{ эВ}$, а безызлучательный механизм — в диапазоне $-3 < \Delta G_{\text{ET}}^* < -0,5 \text{ эВ}$. Механизм предварительной реорганизации среды для бимолекулярных реакций оказывается скрытым под диффузионным пределом.

Можно оценить соотношение скоростей реакций, протекающих по конкatenативному механизму (k_{ET}^{C}) и механизму Маркуса (k_{ET}^{M}), исходя из некоторых оценок параметров. Выразив это соотношение как $k_{\text{ET}}^{\text{C}}/k_{\text{ET}}^{\text{M}} = [1/k_{\text{Diff}} + (1/K_{\text{Ass}} k^0) \exp(\Delta G^*/RT)]/[1/k_1 + \tau'_0 \exp(\Delta G_{\text{Ex}}^*/RT)]$, получим следующее условие преобладания конкatenативного механизма (полагая $k_{\text{Diff}} = k_1$) $(\Delta G^* - \Delta G_{\text{Ex}}^*)/RT > \ln(\tau'_0 K_{\text{Ass}} k^0)$ и конкуренцию этих механизмов между собой можно охарактеризовать безразмерным параметром $(\Delta G^* - \Delta G_{\text{Ex}}^*)/2,3RT \log(\tau'_0 K_{\text{Ass}} k^0) > 1$. Используя $\log K_{\text{Ass}} = 0$, $\log k^0 = -\log \tau_L = 12$, $\log \tau'_0 = -9 \pm 1$, $\Delta G_{\text{Ex}}^* = -0,1 \pm 0,05 \text{ эВ}$ [14, 29, 33, 34], $\Delta G^* = (\lambda + \Delta G_{\text{ET}}^*)^2/4\lambda$ и $\lambda = 1-1,5 \text{ эВ}$, получим, что конкatenативный механизм окажется преобладающим соответственно при $\Delta G_{\text{ET}}^* > -(0,2-1) \text{ эВ}$. При $\Delta G_{\text{ET}}^* < -(2,0-2,5) \text{ эВ}$ такой механизм также оказывается преобладающим, так как при этом $\Delta G_{\text{CR}} < 1,5 \text{ эВ}$ и время жизни эксиплексов $\tau'_0 < 10 \text{ пс}$. Таким образом, в сильно экзоэргических реакциях фоторазделения зарядов конкatenативный механизм снова преобладает и является еще одной из причин отсутствия «обращенной области Маркуса».

Напротив, такая область, где k_{CR} падает с ростом энергетической щели ΔE_{CR} и величины $-\Delta G_{\text{CR}}$, часто наблюдается при рекомбинации зарядов. Причина этого различия состоит в том, что обычно изучают рекомбинацию зарядов в контактных ион-радикальных парах, образующихся при возбуждении комплексов (контактных или с переносом заряда), существующих уже в основном состоянии, когда процессы диффузии никак не влияют на кинетику их рекомбинации, которая обычно описывается уравнениями (1-3) или (4 и 5). Поэтому проблема объяснения отсутствия «обращенной области Маркуса» в реакциях разделения зарядов возникает лишь при формальном

поверхностном подходе к рассмотрению реакций фотопереноса электрона с точки зрения первоначальной теории Маркуса.

В связи с этим интересно рассмотреть мономолекулярные реакции разделения зарядов при возбуждении высших LE-состояний в диадах, где донор и акцептор связаны между собой мостиком. Так, экспериментальные данные [53] показывают, что при этом зависимость скорости разделения зарядов при переходе из высшего LE-состояния в CT-состояние от ΔE_{CS} имеет обе ветви — восходящую ($\Delta E_{CS} < 0,3$ эВ) и нисходящую ($\Delta E_{CS} > 0,3$ эВ) (рис. 14), причем полярность растворителя не влияет на величину k_{CS} .

Это показывает, что в случае жесткой системы D—A с достаточно малой величиной $V < 0,1$ эВ разделение зарядов происходит по безызлучательному механизму, не доходя до образования эксиплекса, требующего большого сближения молекул реагентов. Таким образом, дело не в разделении или рекомбинации зарядов, а просто в том, по какому механизму протекает реакция. Когда непосредственно генерируются пары реагентов ($A^* D$ или $A^- D^+$), то наблюдается характерное для безызлучательных процессов падение k_{CS} и k_{CR} с ростом ΔE . Когда же образование пары контролируется диффузией, то k_{CS} с ростом ΔE и $-\Delta G$ достигает диффузионного предела и затем остается постоянной. Фактически почти все экспериментальные наблюдения: инвертированной области относятся к реакциям с константами скорости более 10^9 с⁻¹ (что превышает скорости контролируемых диффузией реакций при обычно используемых концентрациях реагентов), которые требуют применения и соответствующих методов исследования.

Имеющиеся многочисленные экспериментальные данные по зависимости констант скорости тушения возбужденных молекул донорами и акцепторами электрона k_Q от ΔG_{ET}^* позволяют оценить роль конкатенативного механизма в различных типах систем. На рис. 15–23 приведены такие экспериментальные зависимости для ряда систем и их аппроксимация в соответствии с конкатенативным механизмом (8, 20) и уравнениями Маркуса (1, 2) и Веллера (2, 3). В нижней части рисунков приведены зависимости

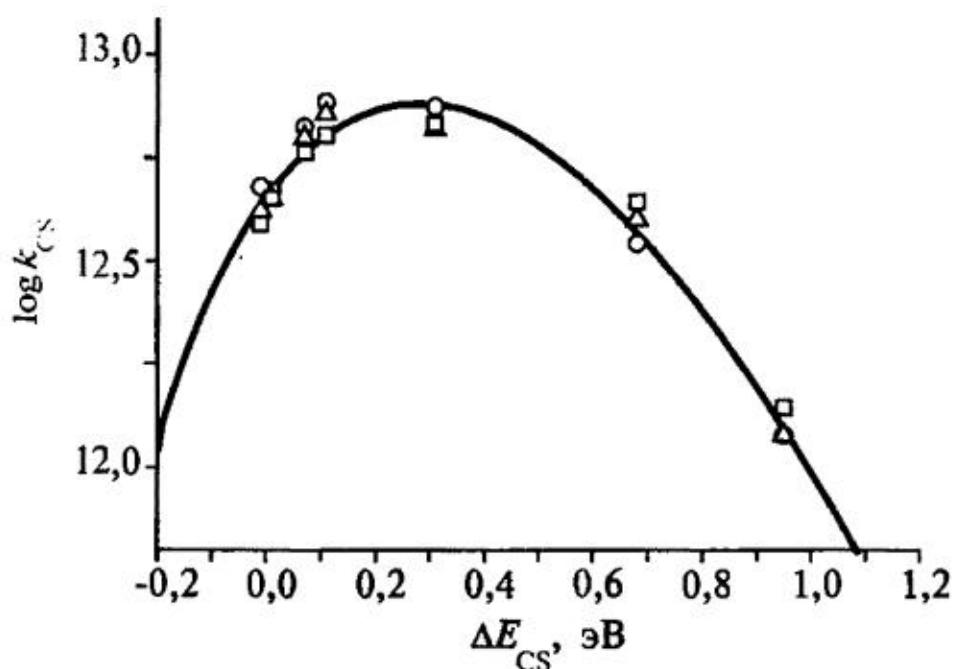


Рис. 14. Экспериментальная зависимость от $\Delta E_{CS} = -\Delta G_{ET}^* - \lambda_s$ константы скорости разделения зарядов k_{CS} при переходе из высшего локально возбужденного состояния диад порфирины—фталимид в состояние с переносом заряда в метилциклогексане (кружки), толуоле (треугольник) и тетрагидрофуране (квадраты) (по экспериментальным данным [53]) и фитинг по уравнению (4, 5) ($V = 0,024$ эВ, $h\nu_v = 0,2$ эВ, $S = 1,8$, $\sigma = 0,15$ эВ)

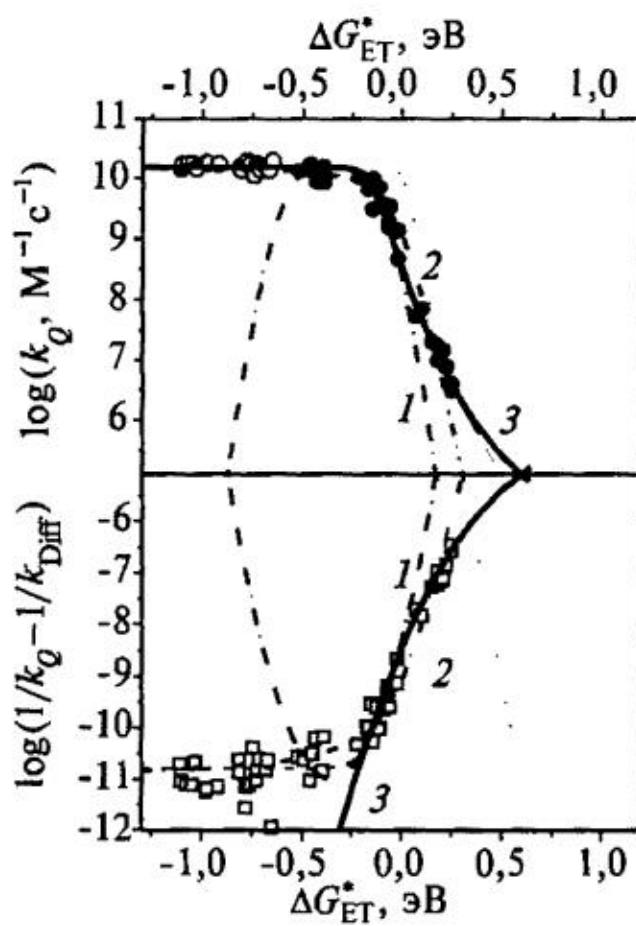


Рис. 15. Тушение флуоресценции различных ароматических соединений в ацетонитриле (по экспериментальным данным Веллера [23]). Приведены результаты фитинга по уравнению Маркуса (1, 2) (1), Веллера (1, 4) (2) и конката-нативному механизму (ур. 11) (3). Пунктирная линия здесь и на рис. 16–22 соответствует тер-модинамическому пределу для полного перено-са электрона ($k_Q = k_{\text{Diff}}/[1+k^0 \exp(-\Delta G_{\text{ET}}^*/2,3RT)]$), где $\log k_{\text{Diff}} = 10,3$; $\log k^0 = 13$)

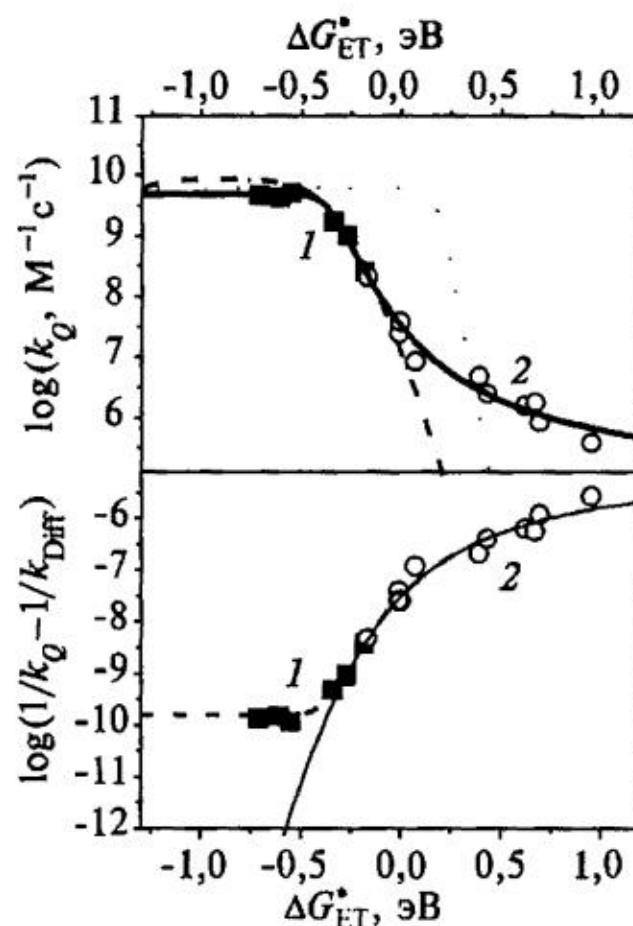


Рис. 16. Тушение возбужденных синглетных (черные квадраты) и триплетных (кружки) со-стояний биацетила алкенами в ацетонитриле (по экспериментальным данным Гёрнера и др. [54]). Здесь и на рис. 17–20 приведены результаты фитинга по уравнению Маркуса (1, 2) (1) и кон-катенативному механизму (ур. 11) (2)

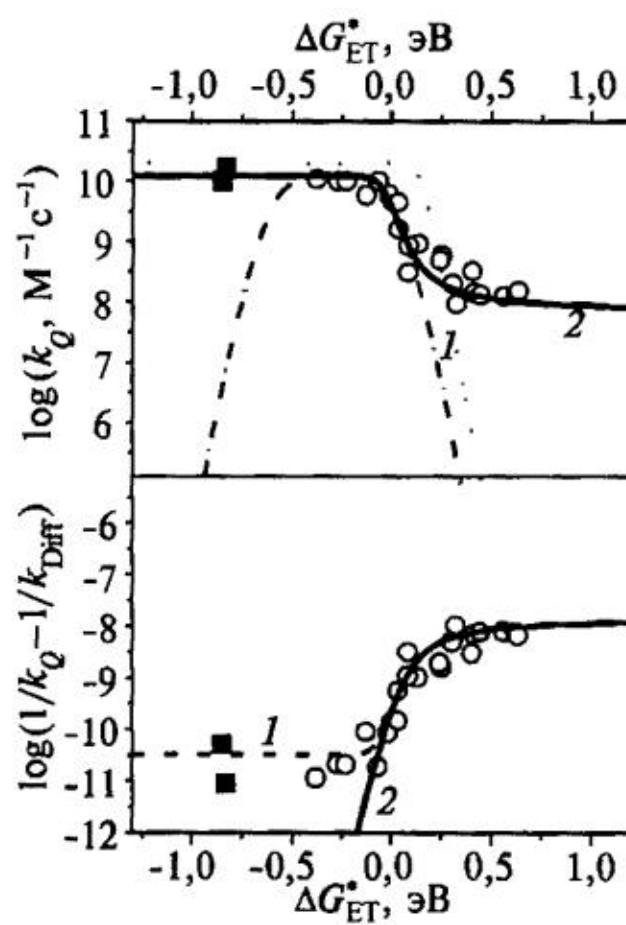


Рис. 17. Тушение флуоресценции катиона ок-сонина различными ароматическими соеди-нениями в метаноле (по экспериментальным данным [55])

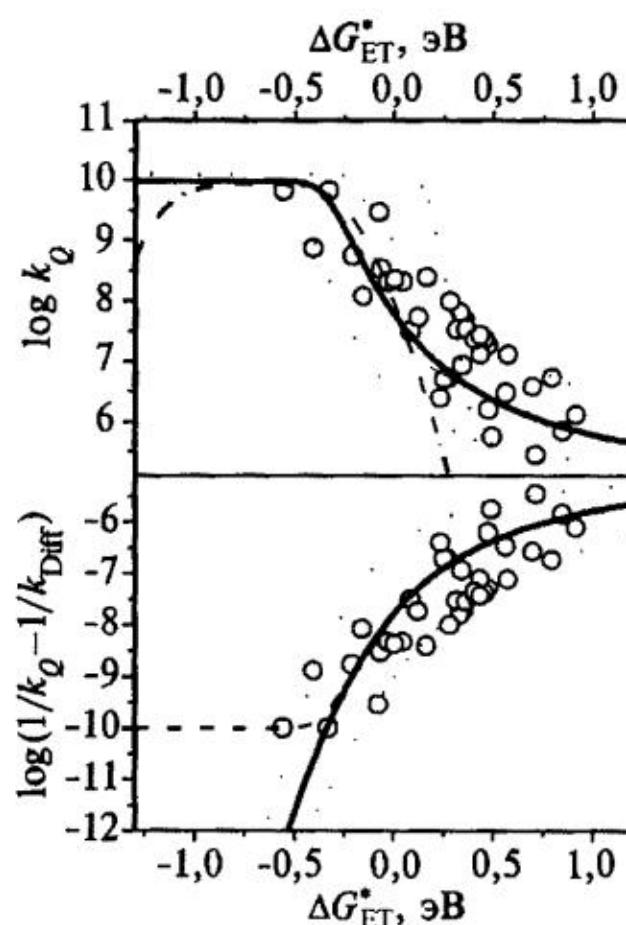


Рис. 18. Тушение флуоресценции различных ароматических соединений хлорбензолами в ацетонитриле (по экспериментальным дан-ным Превитали и др. [11])

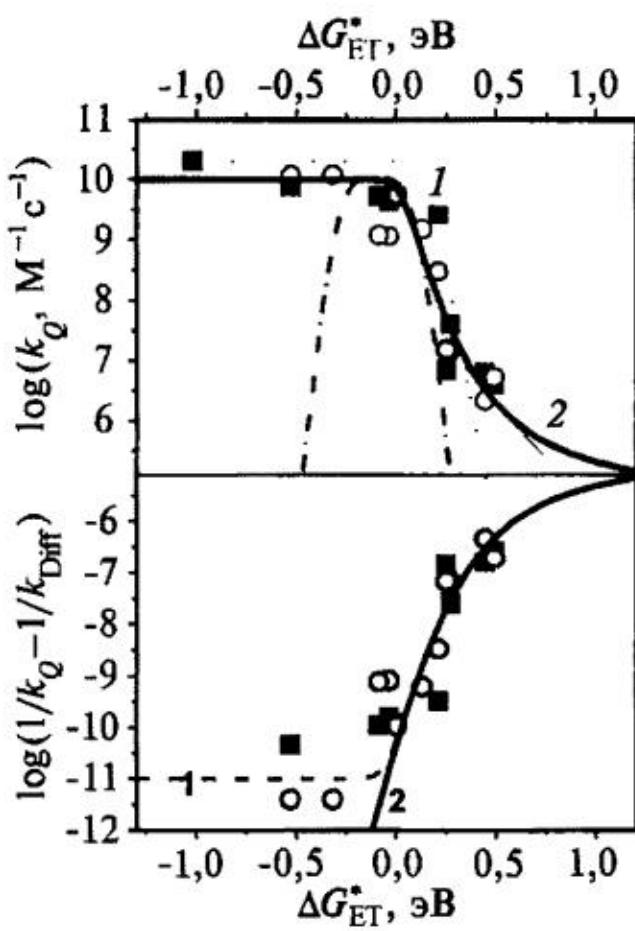


Рис. 19. Тушение триплетных состояний различных хинонов метилбензолами в ацетонитриле (по экспериментальным данным Хьюбига и Коши (квадраты) и дихлорметане (кружки) [13])

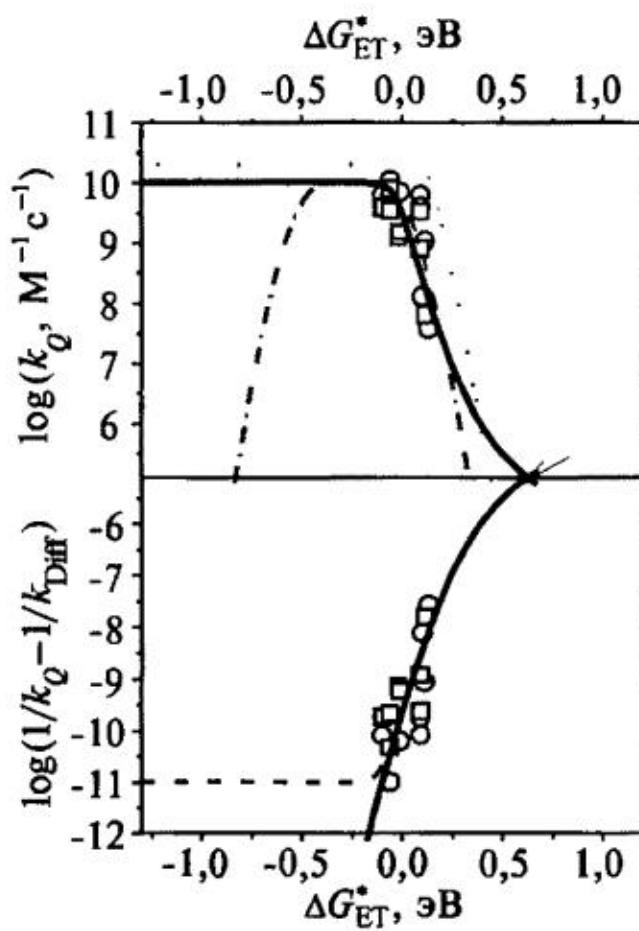


Рис. 20. Тушение флуоресценции различных ароматических соединений в ацетонитриле (по экспериментальным данным [14])

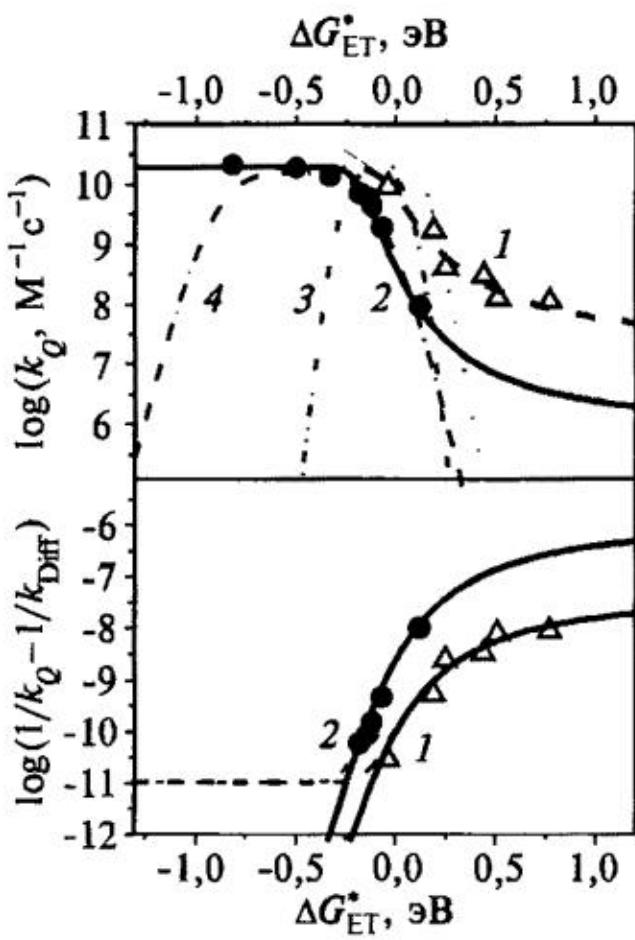


Рис. 21. Тушение возбужденного состояния тиоканттона метилбензолами (треугольники) и метоксибензолами (кружки) в ацетонитриле (по экспериментальным данным [12]). Приведены результаты фитинга по уравнению Маркуса (1, 2) (3, 4) и конкatenативному механизму (ур. 11) (1, 2)

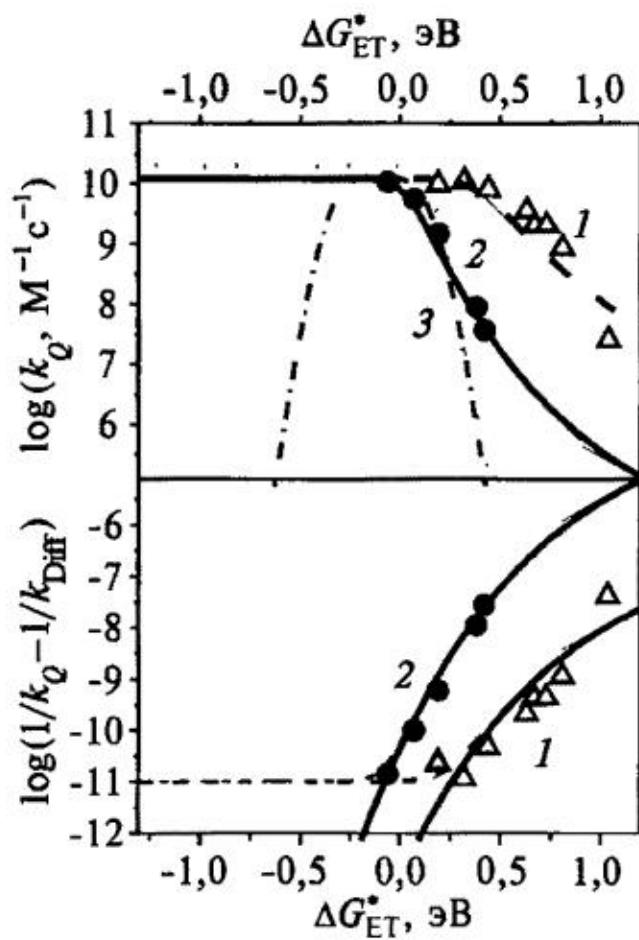


Рис. 22. Тушение синглетного возбужденного состояния цианоароматических соединений пиридином (треугольники) и лутидином (кружки) в ацетонитриле (по экспериментальным данным [48]). Приведены результаты фитинга по конкatenативному механизму (ур. 11) (1, 2) и механизму Маркуса для лутидина (3)

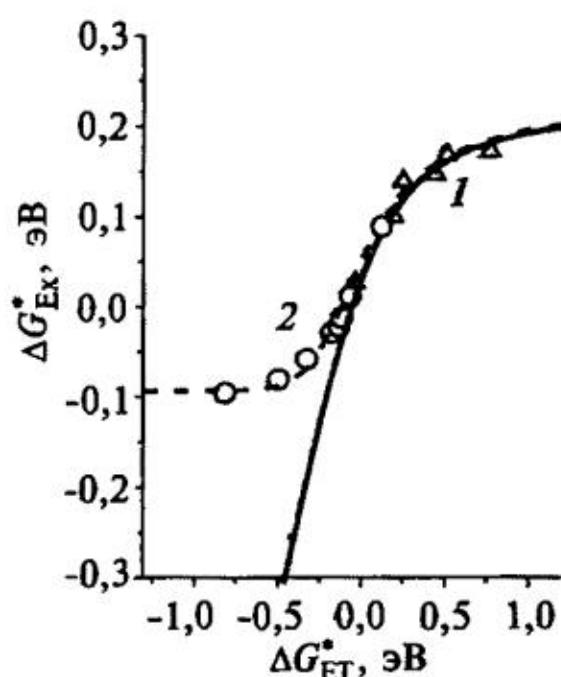


Рис. 23. Общая зависимость ΔG_{Ex}^* от ΔG_{ET}^* , полученная в соответствии с ур. (11), для тушения возбужденного состояния тиоксантона метилбензолами (треугольники) и метоксибензолами (кружки) в ацетонитриле (по экспериментальным данным [12]). Времена жизни эксиплексов тиоксантона с метилбензолами и метоксибензолами предположены равными соответственно 10 и 300 пс

$\log(1/k_Q - 1/k_1)$ от ΔG_{ET} , которые более наглядно демонстрируют зависимость ΔG_{Ex}^* (или ΔG^\ddagger) от ΔG_{ET} $\log(1/k_Q - 1/k_1) = \log \tau'_0 + \Delta G_{\text{Ex}}^*/2,3RT = \log \tau'_0 + \{a + (\Delta G_{\text{ET}}^* + b)/2 - [(\Delta G_{\text{ET}}^* + b)^2/4 + c^2]^{1/2}\}/2,3RT$.

Параметры $\log \tau'_0$, a , b , c , полученные аппроксимацией, приведены в табл. 2. Из рисунков видно, что фотоперенос электрона в большинстве из этих систем происходит по конкatenативному механизму, а не по механизму Маркуса. Поскольку величины k_{Diff} и k_1 различаются для разных систем, то при приближении k_Q к k_{Diff} (при $\Delta G_{\text{ET}}^* < -0,5$ эВ) наблюдается значительный разброс данных в координатах $\log(1/k_Q - 1/k_1)$ и запределивание вблизи $\log(1/k_Q - 1/k_1) = -(10-11)$.

Таблица 2

Параметры образования и гибели эксиплексов для ряда реакций фотопереноса электрона, полученные из зависимости k_Q от ΔG_{ET}^* по уравнениям (8, 24, 27)

Рисунок	Система	$(2,3RT \log \tau'_0 + a)$, эВ	$\log \tau'_0 / a$, эВ ¹	b , эВ	c , эВ	λ , эВ ²	Литература
14	Различные ароматические соединения (S_1) (в MeCN) (Разделение зарядов)	-0,16	-8 / 0,3	0,06	0,3	0,35 0,11 ^c	23
15	$(\text{MeC=O})_2$ (S_1 и T_1) + алкены (в MeCN) (Разделение зарядов)	-0,27	-9 / 0,24	0,35	0,28	0,9	53
16	Оксонин ⁺ (S_1) + замещенные бензолы (в MeOH) (Смещение заряда)	-0,45	-12 / 0,24	-0,05	0,28	0,3	54
17	Ароматические соединения (S_1) + хлорбензолы (в MeCN) (Разделение зарядов)	-0,28	-9 / 0,25	0,32	0,3 (0,2–0,37)	0,7	11
18	Хиноны (T_1) + метилбензолы (в MeCN и CH_2Cl_2) (Разделение зарядов)	-0,26	-9 / 0,25	-0,22	0,2	0,1	13
19	Цианоароматические соединения (S_1) + метоксибензолы и метилнафталины (в MeCN) (Разделение зарядов)	-0,27	-8 / 0,25	-0,23	0,2	0,25	14

20	3-карбоксиэтил-7 метил-тиоксантен-9-он (S_1) + метилбензолы и метоксибензолы (в MeCN) (Разделение зарядов)	-0,42 -0,34	-11 / 0,18 -11 / 0,35	0,13 0,13	0,1 0,1	0,1 0,5	12
21	Цианоароматические соединения (S_1) + пиридин и лутидин (в MeCN) (Разделение зарядов)	-0,20 -0,07	-10,5 / 0,34 -8 / 0,34	-0,05 -0,05	0,5 0,5	< 0 0,1	47

Раздельные оценки $\log \tau'_0$ и a .

Энергии реорганизации при использовании уравнения Маркуса (1, 2) для области $\Delta G_{ET}^* > -0,3$ эВ (не годятся при $\Delta G_{ET}^* < -0,3$ эВ).

Оценки ΔG_0^\ddagger при использовании уравнения Велтера (1, 4).

Все доступные экспериментальные данные по константам тушения указывают, что при $\Delta G_{ET}^* > -0,5$ эВ доминирует конкатенативный механизм, а не механизм Маркуса или безызлучательный.

9. Экспериментальные признаки различных механизмов фотопереноса электрона

Рассмотрим, какие экспериментальные закономерности реакций переноса электрона могут служить признаками, позволяющими различить промежуточное образование эксиплексов, механизм Маркуса и безызлучательный механизм между собой.

1. Появление полосы испускания эксиплекса при тушении флуоресценции донором или акцептором электрона является явным признаком конкатенативного механизма, поскольку образование эксиплексов, как правило, протекает с диффузионной константой скорости, в то время как механизм Маркуса (где энергия активации $\Delta G^\ddagger > 0,25$ эВ при $\Delta G_{ET} > 0$) может обеспечить лишь существенно меньшую скорость, а безызлучательный механизм вообще не работает при $\Delta G_{ET}^* > -\lambda$. В то же время отсутствие изменений формы спектра флуоресценции при тушении флуоресценции не является доводом против промежуточного образования эксиплекса, поскольку эксиплексы имеют, как правило, значительно меньшие константы скорости испускания k_F' [43–46], а время их жизни τ'_0 короче, чем у исходных возбужденных молекул. Кроме того, спектры испускания эксиплексов могут значительно перекрываться с исходными спектрами, особенно при $\Delta G_{ET}^* > 0$, и тогда необходимы специальные ухищрения, чтобы их обнаружить. При отсутствии спектральных проявлений образования эксиплексов имеются и другие признаки их промежуточного образования в реакциях фотопереноса электрона.

2. Кинетика гибели (затухания флуоресценции) возбужденных молекул M^* при механизме Маркуса и безызлучательном механизме, как известно, подчиняется экспоненциальному закону $I(t) = a \exp(-t/\tau)$ и константа скорости затухания $1/\tau$ линейно зависит от концентрации тушителя $[Q]$ (2). Промежуточное образование эксиплекса приводит к биэкспоненциальному

затуханию флуоресценции (9–11) [27]. Однако экспериментально не всегда удается наблюдать обе экспоненты из-за большого различия их амплитуд или времени затухания. Так, при взаимодействии возбужденных молекул антрацена с N,N-диметиланилином в гептане наклон зависимости τ_0/τ_1 от $[Q]$ значительно больше, чем зависимости ϕ_0/ϕ от $[Q]$, а величина τ_1 почти не зависит от $[Q]$ (рис. 24) [27]. Напротив, в случае пирена τ_1 в несколько сотен раз меньше, чем τ_2 , и может быть незамеченным при экспериментальном исследовании [27]. Во всех случаях $\tau_0/\tau_1 > \phi_0/\phi > \tau_0/\tau_2$.

3. Время жизни возбужденных молекул M^* (затухания флуоресценции τ_0/τ) и квантовый выход их флуоресценции (ϕ_0/ϕ) при механизме Маркуса и безызлучательном механизме линейно зависят от $[Q]$ (2), а при образовании эксиплекса τ_0/τ и ϕ_0/ϕ по-разному зависят от $[Q]$ (9–13). Примеры такого различия приведены на рис. 24 [27]. Эти различия τ_0/τ и ϕ_0/ϕ могут быть использованы в качестве критерия конкatenативного механизма переноса электрона.

4. Зависимость константы скорости от температуры. Для механизма Маркуса характерно наличие энталпии активации ΔH_Q^\ddagger и аррениусовская зависимость константы скорости тушения $k_Q = (\phi_0/\phi - 1)/(\tau_0 [Q])$ от обратной температуры, $1/T$, в области $k_{ET}/k_{Sep} \gg 1$, $\ln(\phi_0/\phi - 1)/(\tau_0 [Q]) \approx \ln(k_{ET} k_{Diff}/k_{Sep}) = = \ln k^0 + \Delta S_{ET}^\ddagger/R - \Delta H_{ET}^\ddagger/RT + \ln(k_{Diff}/k_{Sep})$, где ΔS_{ET}^\ddagger и ΔH_{ET}^\ddagger – энтропия и энталпия активации переноса электрона в контактном комплексе ($\Delta S_{ET}^\ddagger < 0$ и $\Delta H_{ET}^\ddagger > 0$ при $\Delta G_{ET}^* > \lambda$), $\ln(k_{Diff}/k_{Sep}) \approx -1,5$ (не зависит от температуры). Безызлучательный механизм не требует активации и $\Delta H_{ET}^\ddagger \approx 0$. Когда реакция лимитируется диффузией ($k_{ET}/k_{Sep} < 1$), в обоих случаях $\Delta H_Q^\ddagger \approx \Delta H_{Diff}^\ddagger$.

Промежуточное образование эксиплекса приводит к более сложной зависимости с максимумом при некоторой температуре $T_{Max} = = (\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_{Ex}^\ddagger)/(\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_{Ex}^\ddagger)$ (14, 15) [28–34]. При этом наклон графика $\ln(\phi_0/\phi - 1)/\tau_0 [Q]$ от $1/T$ при низких температурах ($k_{-1}\tau_0' \ll 1$) отрицателен и равен $-\Delta H_1^\ddagger/RT \approx -\Delta H_{Diff}^\ddagger/RT$, а при высоких температурах ($k_{-1}\tau_0' \gg 1$) положителен и равен $-(\Delta H_{Ex}^\ddagger - \Delta H_{Ex}^*)/R$.

5. Отрицательные эффективные энталпии активации ΔH_Q^\ddagger , получаемые из зависимости $\ln\{(\phi_0/\phi - 1)/\tau_0 [Q]\} \approx \ln k_Q^0 + \Delta S_Q^\ddagger/R - \Delta H_Q^\ddagger/RT$ от $1/T$, могут возникать только при промежуточном образовании эксиплексов, когда $T(\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_{Ex}^\ddagger) > (\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_{Ex}^\ddagger)$ и эксиплексы гибнут преимущественно безактивационно. Напротив, при механизме Маркуса и безызлучательном механизме наблюдаются положительные значения ΔH_Q^\ddagger , связанные с энталпией активации диффузии и реорганизации среды. На рис. 25 приведены экспериментальные зависимости эффективной энталпии активации ΔH_Q^\ddagger от ΔG_{ET}^* [57–60]. Видно, что с ростом ΔG_{ET}^* величина ΔH_Q^\ddagger уменьшается, а не растет пропорционально $\Delta G_Q^\ddagger = RT \ln\{(\phi_0/\phi - 1)/\tau_0 [Q] k_Q^0\}$, как это следовало бы ожидать для активационного механизма Маркуса. Такое уменьшение ΔH_Q^\ddagger связано с тем, что при отрицательных ΔG_{ET}^* , когда реакция лимитируется диффузией, $\Delta H_Q^\ddagger \approx \Delta H_{Diff}^\ddagger > 0$, а с ростом ΔG_{ET}^* величина ΔH_Q^\ddagger стремится к $\Delta H_{Ex}^\ddagger < 0$.

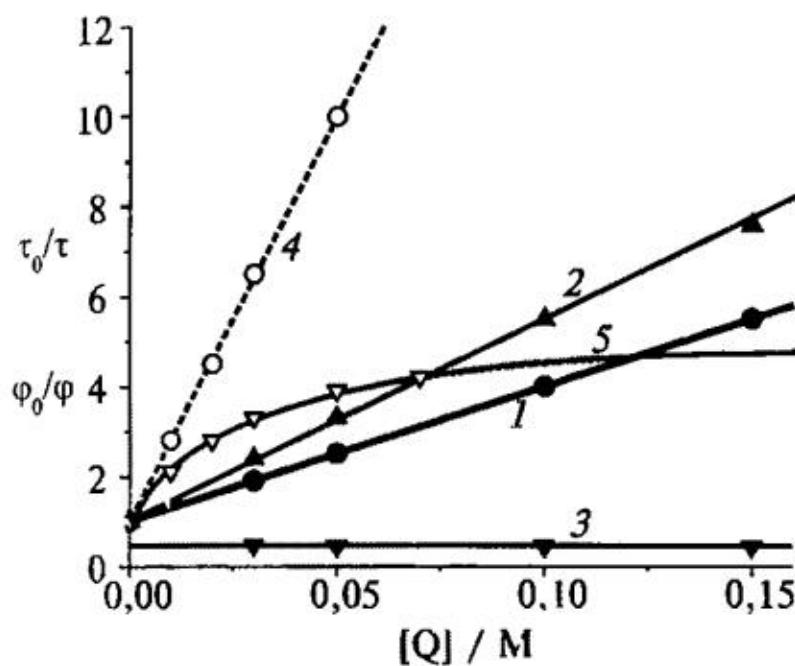


Рис. 24. Зависимость φ_0/φ (1, 4) и $\tau_0/\tau_{1,2}$ (2, 3, 5) от концентрации N,N-диэтиланилина в гептане для антрацена (1, 2, 3) и РуН (4, 5) в гептане [26]

строенные для конкatenативного механизма (ур. 11 и 14 при $\Delta H^\ddagger = 0,07 - (\Delta G_{ET}^* - 0,02)/2 - [(\Delta G_{ET}^* - 0,02)^2/4 + 0,1^2]^{1/2}$ эВ и $\Delta G^\ddagger = 0,06 - \Delta H^\ddagger$) и 3 — механизма Маркуса (ур. 1 и 2); 4 — пунктирная линия показывает энталпию активации диффузии

Рис. 25. Эффективные свободные энергии активации (треугольники, 1) и энталпии активации (кружки, 2) для тушения различных ароматических соединений различными тушителями (по экспериментальным данным [57–60]). 1, 2 — кривые, построенные для конкatenативного механизма (ур. 11 и 14 при $\Delta H^\ddagger = 0,07 - (\Delta G_{ET}^* - 0,02)/2 - [(\Delta G_{ET}^* - 0,02)^2/4 + 0,1^2]^{1/2}$ эВ и $\Delta G^\ddagger = 0,06 - \Delta H^\ddagger$) и 3 — механизма Маркуса (ур. 1 и 2); 4 — пунктирная линия показывает энталпию активации диффузии

6. Зависимости k_Q от ΔG_{ET}^* не всегда соответствуют уравнению Маркуса (1, 2) или Веллера (2, 3) в области $\Delta G_{ET}^* > -0,3$ эВ и часто имеют гораздо меньший наклон, чем это следует из термодинамики переноса электрона. Так, при тушении синглетных возбужденных состояний тиоксантона метилбензолами и метоксибензолами, цианоароматических соединений пиридином и лутилином в ацетонитриле, катиона оксонина различными ароматическими соединениями в метаноле k_Q при $\Delta G_{ET}^* > 0,2$ эВ превышает термодинамический предел для переноса электрона (рис. 8–11) [12, 48, 55]. Причина этого заключается в том, что скорость образования эксиплекса фактически контролируется диффузией, а скорость его гибели безызлучательным путем в данных случаях значительно превышает скорость его диссоциации на ион-радикалы, в то время как оценки термодинамического предела константы скорости переноса электрона предполагают, что продуктом реакции являются ион-радикалы, образующиеся в результате полного переноса электрона.

Как уже отмечалось, различный механизм реакции приводит к разной зависимости $\log k_Q$ от ΔG_{ET}^* . Причиной этого является разная зависимость ΔG_{ex}^* или ΔG^\ddagger от ΔG_{ET}^* : в случае конкatenативного механизма она имеет гиперболический характер (вершиной вверх), а для механизмов Маркуса и Веллера — соответственно параболический и гиперболический, но с противоположной ориентацией (вершиной вниз).

7. Влияние полярности растворителя на величину k_Q обычно гораздо слабее ожидаемого для модели Маркуса, где энергия реорганизации среды $\lambda_s = 1,44(1/2\rho_A + 1/2\rho_D - 1/r_{AD})(1/n^2 - 1/\epsilon)$ (ρ_A, ρ_D — радиусы сольватных оболочек реагирующих молекул, r_{AD} — расстояние между ними в переходном состоя-

нии, n и ϵ — показатель преломления и диэлектрическая проницаемость среды). Такое слабое влияние связано с тем, что дипольный момент эксиплексов составляет лишь 14–15 Дебай ($(3\text{--}5)\times 10^{-29}$ Кл · м) и гораздо меньше, чем у ионных пар, образование которых предполагается в моделях Маркуса и Веллера, и влияние полярности среды на ΔG_{Ex}^* гораздо слабее, чем на ΔG_{ET}^* [41]. Такое влияние может быть описано стандартным выражением для энергии сольватации диполя с учетом зависимости степени переноса заряда в эксиплексах

от полярности среды [41]. Это особенно важно тогда, когда безызлучательные процессы гибели эксиплекса (которые слабо зависят от полярности среды) доминируют над диссоциацией эксиплекса на ион-радикалы.

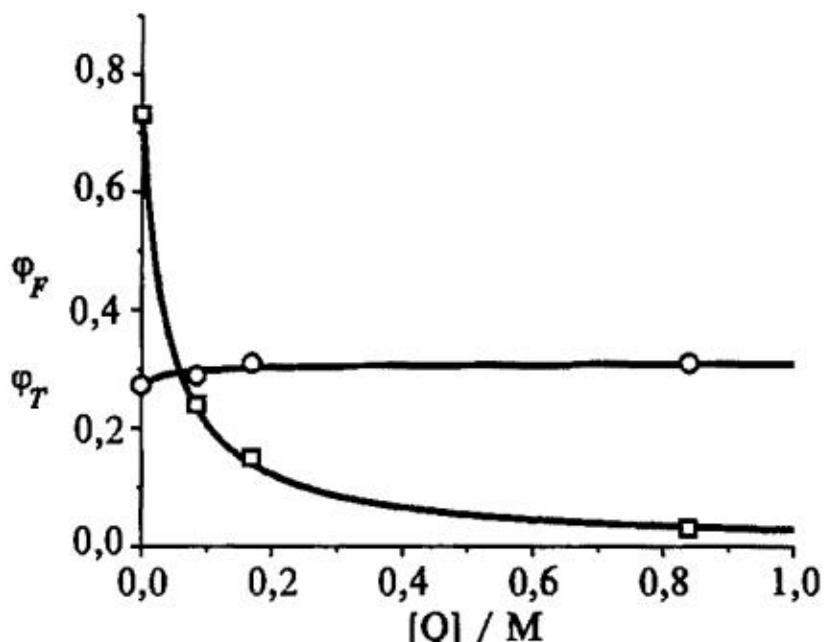
8. Тушение возбужденных синглетных состояний в результате переноса электрона далеко не всегда сопровождается пропорциональным уменьшением квантового выхода триплетных состояний, которого следовало бы ожидать для механизмов прямого переноса электрона. Иногда даже наблюдается возрастание квантового выхода триплетов [60] (рис. 26). Такое поведение очевидно связано с тем, что скорость интеркомбинационной конверсии в эксиплексах может быть выше, чем у исходных возбужденных молекул. Тогда квантовый выход триплетов $\Phi_T = k'_{\text{ISC}} \tau'_0 (1 - \Phi_F / \Phi_F^0) + k_{\text{ISC}} \tau_0 (\Phi_F / \Phi_F^0)$ может даже возрастать при тушении возбужденных синглетных состояний.

Рис. 26. Зависимость квантовых выходов флуоресценции (квадраты) и триплетных состояний (кружки) пирена от концентрации дигидрофталата в ацетонитриле при комнатной температуре [60]

Все эти особенности реакций, протекающих через образование эксиплексов, можно успешно использовать для выяснения механизма переноса электрона в конкретных системах.

10. Заключение

Необходимо отметить, что термин «перенос электрона» используют в широком диапазоне: от полного переноса электрона, приводящего к образованию ион-радикалов, до частичного переноса заряда, приводящего к первоначальному образованию комплексов с переносом заряда (в основном электронном состоянии) или эксиплексов (в возбужденном электронном состоянии). Первоначально образующиеся ион-радикалы обладают, как правило, очень высокой реакционной способностью и быстро подвергают-



ся различным превращениям (диссоциация связей, изомеризация, перенос протона и т. п.). Эксиплексы также характеризуются высокой реакционной способностью и могут быстро подвергаться аналогичным превращениям, несмотря на малое время их жизни. Кроме того, для некоторых типов эксиплексов характерна очень быстрая внутренняя или интеркомбинационная конверсия, приводящие соответственно к основному или триплетному состояниям. Поэтому первоначальный даже частичный перенос заряда часто промотирует различные химические превращения и безызлучательную дезактивацию возбужденного состояния. Поскольку начальной стадией, определяющей скорость этих превращений, является перенос заряда, суммарная скорость реакции или дезактивации оказывается зависящей от энергетики фотопереноса электрона (ΔG_{ET}^*), но зависимость эта не универсальная, а варьирует в зависимости от других факторов (прежде всего от скорости превращения или гибели эксиплекса).

Важно подчеркнуть, что благодаря достаточно продолжительному времени жизни промежуточного эксиплекса успевает хотя бы частично установиться равновесие между молекулами реагентов и эксиплексом, в результате чего эффекты нестационарной диффузии имеют второстепенное влияние на общую кинетику реакции [61]. Это значительно упрощает кинетику реакции и позволяет рассматривать образование эксиплекса как равновесную стадию. Действительно, при $\Delta G_{ET}^* > 0$ и $\Delta G_{Ex}^* > -0,1$ эВ время установления диффузионного равновесия между исходными реагентами и эксиплексом не превышает 10 пс.

Таким образом, подавляющее большинство существующих экспериментальных данных по константам скорости фотопереноса электрона в кинетической области ($\Delta G_{ET}^* > -0,3$ эВ, $k_Q < k_{Diff}$) гораздо лучше описываются конкatenативной моделью, чем моделями Маркуса или безызлучательных переходов. Достаточно сильное электронное взаимодействие ($V > 0,1$ эВ) в контактной паре реагентов приводит к возрастанию k_Q не только из-за понижения барьера реакции (энергия реорганизации становится несущественной), но и вследствие появления других путей деградации энергии электронного возбуждения, конкурирующих с диссоциацией эксиплексов на ион-радикалы. При этом частичный или полный перенос электрона оказывается начальной, контролирующей скорость, стадией многих, достаточно сложных фотохимических процессов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-03-00486).

ЛИТЕРАТУРА

1. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1956. **24**. P. 966.
2. Marcus R.A. // Pure Appl. Chem. 1997. **69**. P. 13.
3. Marcus R.A., Sutin N. // Biochem. Biophys. Acta. 1985. **811**. P. 265.
4. Bolton R., Archer M.D. // Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems. Advances in Chemistry Series / Eds J.R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon. 1991. Vol. **228**. P. 7.
5. Левич В.Г., Догонадзе Р.Р. // Докл. АН СССР. 1959. **124**. С. 123.

6. Hopfield J.J. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1974. **71**. P. 3640.
7. Kestner N.R., Logan J., Jortner J. // J. Phys. Chem. **78**. P. 2148.
8. Miller J.R. // Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems. Advances in Chemistry Series. / Eds J.R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon. 1991. Vol. **228**. P. 265.
9. Kuzmin M.G. // Pure Appl. Chem. 1993. **65**. P. 1653.
10. Kuzmin M.G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1996. **102**. P. 51.
11. Gross V.N., Chesta C.A., Previtali C.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1998. **118**. P. 157.
12. Jacques P., Allonas X., Von Raumer M., Suppan P., Haselbach E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1996. **121**. P. 41.
13. Hubig S.M., Kochi J.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 1688.
14. Kuzmin M., Soboleva I., Dolotova E., Dogadkin D. // Photochem. Photobiol. Sci. 2003. **2**. P. 967.
15. Кузьмин М.Г., Соболева И.И., Долотова Е.В. // Химия высоких энергий. 2006. **40**. С. 276.
16. Murata S., Tachiya M. // J. Phys. Chem. 2007. **A 111**. P. 9240.
17. Knibbe H., Rehm D., Weller A. // Z. Phys. Chem., N.F. 1967. **56**. P. 95.
18. Beens H., Knibbe H., Weller A. // J. Chem. Phys. 1967. **47**. P. 1183.
19. Knibbe H., Rehm D., Weller A. // Ber. Bunsengens. Phys. Chem. 1968. **72**. P. 257.
20. Mataga N., Okada T., Yamamoto N. // Chem. Phys. Lett. 1967. **1**. P. 119.
21. Kuzmin M.G., Guseva L.N. // Chem. Phys. Lett. 1969. **3**. P. 71.
22. The Exciplex / Eds M. Gordon & W.R. Ware. New York: Acad. Press Inc., 1975.
23. Rehm D., Weller A. // Isr. J. Chem. 1970. **8**. P. 259.
24. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K., Tachiya M. // Adv. Chem. Phys. 2002. **123**. P. 511.
25. Burshtein A.I. // Adv. Chem. Phys. 2004. **129**. P. 105.
26. Кузьмин М.Г., Садовский Н.А. // Химия высоких энергий. 1975. **9**. С. 291.
27. Соболева И.В., Долотова Е.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2001. **36**. С. 133.
28. Логадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 283.
29. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 456.
30. Соболева И.В., Долотова Е.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 125.
31. Кузьмин М.Г., Долотова Е.В., Соболева И.В. // Журнал физической химии. 2002. **76**. С. 1235.
32. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 422.
33. Долотова Е.В., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2003. **37**. С. 272.
34. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2004. **38**. С. 135.
35. Briegleb G., Czekalla J., Reuss G. // Z. Physic. Chemie (Frankfurt). 1961. **30**. S. 333.
36. Arnold B.R., Noukakis D., Farid S., Goodman J.L., Gould I.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 4399.
37. Arnold B.R., Farid S., Goodman J.L., Gould I.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 5482.
38. Кузьмин М.Г. // Жур. физ. химии. 1999. **73**. С. 1809.
39. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 130.
40. Соболева И.В., Долотова Е.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 34.
41. Kuzmin M.G., Soboleva I.V., Dolotova E.V. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**. P. 206.
42. Gould I.R., Noukakis D., Gomez-Jahn L., Young R.H., Goodman J.L., Farid S. // Chem. Phys. 1993. **176**. P. 439.
43. Gould I.R., Young R.H., Mueller L.J., Farid S. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 8176.
44. Wynne K., Galli C., Hochstrasser R.M. // J. Chem. Phys. 1994. **100**. P. 4797.
45. Nicolet O., Banerji N., Pagès S., Vauthey E. // J. Phys. Chem. A. 2005. **109**. P. 8236.
46. Mataga N., Miyasaka H. // Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules. II. Advances in Chemical Physics Series / Ed. J. Jortner, M. Bixon. 1999. Vol. **107**. P. 431.
47. Кузьмин М.Г., Гусева Л.Н. // Докл. АН СССР. 1971. **200**. С. 375.
48. Wang Y., Haze O., Dinnocenzo J.P., Farid S., Farid R.S., Gould I.R. // J. Org. Chem. 2007. **72**. P. 6970.
49. Nikitin E.E. // Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics. Proceedings of Fifth Nobel Symposium / Ed. S. Claesson. New York: Inersci., 1967. P. 165.
50. Кузьмин М.Г., Гусева Л.Н. // Докл. АН СССР. 1971. **200**. С. 375.
51. Robb M.A., Bernardi F., Olivucci M. // Pure Appl. Chem. 1995. **67**. P. 783.
52. Zgierski M.Z., Fujiwara T., Lim E.C. // Chem. Phys. Lett. 2008. **463**. P. 289.
53. Mataga N., Taniguchi S., Chosrowjan H., Osuka A., Yoshida N. // Chem. Phys. 2003. **295**. P. 215.
54. Gersdorf J., Mattey J., Goerner H. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. **109**. P. 1203.
55. Foell R.E., Kramer H.E.A., Steiner U.E. // J. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 2476.

56. Dolotova E., Dogadkin D., Soboleva I., Kuzmin M., Nicolet O., Vauthey E. // Chem. Phys. Lett. 2003. **380**. P. 729.
57. Weller A. // Z. Phys. Chem., N.F. 1982. **130**. P. 129.
58. Kitamura N., Costa R., Kim H.-B., Tazuke S. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 2033.
59. Кузьмин М.Г., Садовский Н.А., Вайнштейн Ю.А., Соловейчик О.М. // Химия высоких энергий. 1992. **26**. С. 540.
60. Вайнштейн Ю.А., Садовский Н.А., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 1994. **28**. С. 244.
61. Khokhlova S.S., Burshtein A.I. // J. Phys. Chem. A. 2010. **114**. P. 11506.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛОЦЕНОВ IV ГРУППЫ

Г. В. Лукова

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
e-mail: gloukova@mail.ru

1. Введение

Поиск и исследование связи структуры, свойств, реакционной способности и катализических функций — одни из фундаментальных вопросов и ключевых задач химии. Исследование кинетики различных реакций и стереохимии образующихся соединений — эффективные методы изучения механизмов химических реакций, тем не менее они не позволяют получать однозначную информацию о механизме процесса [1]. При выяснении связи между реакционной способностью, строением и селективностью в катализе следует иметь в виду, что активные частицы часто слишком неустойчивы, чтобы их можно было регистрировать и исследовать непосредственно.

Общие эмпирические и теоретические модели в неорганической, металлоорганической координационной химии и металлокомплексном катализе, объясняющие те или иные механизмы сложных процессов и прогнозирующие реакционную способность и физические свойства новых соединений, не известны (в отличие от корреляционных уравнений и схем Гамметта, Тафта и других, разработанных в органической химии [2–6]). Отсутствие общего корреляционного подхода является возможной причиной сравнительно медленного развития металлоорганической химии и катализа, как считает один из ведущих специалистов в области физической неорганической химии Т. Мейер [7]. Если ранее основное внимание было направлено на определение термодинамических характеристик соединений, например металлоорганических комплексов, то впоследствии возросло число работ по кинетике и далее — динамике химических процессов с их участием. Вероятно, в ближайшие годы в физической и координационной химии и металлокомплексном катализе произойдет интенсивное развитие таких исследований, которые приведут к систематизации понятий связи «структура—свойства—функции».

Понятие «металлоцены» появилось в научно-технической литературе в начале 50-х годов XX в. для группы соединений переходных металлов, содержащих дициклопентадиенильный фрагмент, который по структуре напоминает аналогичный фрагмент в ферроцене ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\right)_2\text{Fe}$ [8, 9]. Это название сейчас распространилось на все металлоорганические соединения Ti, Zr, Hf,

V и других металлов, которые имеют один, два или три незамещенных или замещенных, несвязанных или связанных между собой циклопентадиенильных, инденильных или флуоренильных π -лиганды.

Клиновидные d^0 металлоцены ($\pi\text{-L})_2\text{MX}_n$, ($n = 1\text{--}3$) — это металлоорганические комплексы с завершенной (14–18)-электронной оболочкой с лигандами двух типов: полигаптосвязанными (производные циклопентадиенила) и монодентатными. Вследствие стерических факторов и высокой степени окисления центрального иона металлоценовые комплексы ранних переходных металлов [10, 11] имеют искаженное тетраэдрическое строение и описываются точечными группами симметрии C_{2v} , C_2 и C_s . Циклопентадиенильные кольца π -лигандов могут быть модифицированы сколь угодными вариациями с целью воздействия на электронные свойства, а также стерическое и координационное окружение металла. При этом лиганды циклопентадиенильного типа обладают многими уникальными и потенциально полезными свойствами, такими как способность варьировать тип координации (полигаптовость: $\eta^1\text{--}\eta^5$), образовывать устойчивые связи с переходными металлами в низких и высоких степенях окисления. Этот тип d^0 π -комплексов долгое время был объектом пристального изучения отчасти потому, что они обеспечили получение гомогенных и гетерогенных катализитических систем, усилили их стереорегулярное и стереоселективное действие. Подчеркнем, что к настоящему времени синтезировано множество координационных металлоорганических соединений ранних переходных металлов, пригодных для использования в различных катализитических процессах, однако до сих пор не достигнуто понимание связи их строения с реакционной способностью и физико-химическими (в том числе катализическими) свойствами, особенно в многокомпонентных системах. Изучение гомогенных катализитических процессов привычными физико-химическими методами (ЯМР, ЭПР, методами колебательной спектроскопии и т. д.) затруднено или практически невозможно из-за низких концентраций основных компонентов катализитических систем — металлокомплексов и соответственно еще более низких концентраций металлокомплексных активных центров, образующихся *in situ*.

Исследование архитектуры, супрамолекулярной организации и свойств систем на основе металлоценов переходных металлов в d^0 -электронной конфигурации позволяет изучить элементарные процессы в металлоорганических системах и открывает перспективы к направленному созданию катализаторов высокоизбирательного действия. Решение этой задачи дает возможность проводить целенаправленный и контролируемый синтез полимерных материалов с заданными свойствами. Использование высокочувствительных спектрально-люминесцентных методов и обменно-резонансного переноса энергии открывает дополнительные перспективы в исследовании координационных взаимодействий в гомогенных металлокомплексных системах с субстратами (непредельными углеводородами), а также другими компонентами систем.

2. Возбужденные состояния металлоорганических комплексов

Металлоорганические молекулы обладают многообразием электронно-возбужденных состояний, характерных для неорганических соединений. Между тем металл в низкой степени окисления и высокая степень ковалентности связи металл–лиганд (во многих металлоорганических молекулах) приводят к существованию значительных отличий. Тем не менее, как и в случае классических координационных неорганических соединений, для металлоорганических комплексов ряд фотофизических и фотохимических явлений может быть объяснен с использованием представлений о локализованных молекулярных орбиталах и простых одноэлектронных возбуждениях. Различают следующие основные типы электронно-возбужденных состояний.

1. Возбужденные состояния, образующиеся в результате переноса заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ) — электронного перехода с металлоцентрированной орбитали на орбиталь, локализованную на лиганде.

2. Возбужденные состояния, образующиеся в результате переноса заряда с лиганда на металл — электронного перехода с орбитали, локализованной на лиганде, на металлоцентрированную орбиталь (ПЗЛМ).

Возбужденные состояния ПЗЛМ играют важную роль в фотофизике и фотехии координационных соединений. Однако свойства металлокомплексов, обладающих состояниями ПЗЛМ, в отличие от состояний ПЗМЛ, металлоцентрированных, лигандоцентрированных и других электронных переходов, изучены мало и несистематически. Электронодонорные σ -лиганды или ароматические π -лиганды способны образовывать высоколежащие донорные орбитали и также высоколежащие разрыхляющие орбитали, которые не могут быть акцепторными орбиталами для низкоэнергетических электронных переходов, что исключает наложение на ПЗЛМ других переходов с переносом заряда: ПЗЛЛ (перенос заряда с лиганда на лигандр) и ПЗМЛ. Для большинства же металлоорганических молекул переходы ПЗЛМ обычно находятся в области высоких энергий и перекрываются с другими переходами с переносом заряда: ПЗМЛ и др. В состояниях ПЗЛМ металлический центр формально восстановлен, так что молекулы в возбужденных состояниях ПЗЛМ могут быть эффективными восстанавливающими агентами. Долгоживущие возбужденные состояния ПЗЛМ перспективны в преобразовании солнечной энергии, а также в фотокатализе [12]. Известно очень мало люминесцирующих металлоорганических комплексов, содержащих металлы в высоких степенях окисления. Хотя именно такие металлы могут обеспечивать низкоэнергетические вакантные орбитали для переходов ПЗЛМ: как, например, это реализуется в d^0 -металлоценах IV группы Cr_2MX_2 .

3. Возбужденные состояния, образующиеся в результате *металлоцентрированных* переходов, таких, как: а) переходы в поле лигандов, б) переходы

Ридберга, в) интервалентный перенос заряда (например, в биядерных комплексах).

4. Возбужденные состояния, образующиеся в результате переноса заряда с лиганда на лиганд (ПЗЛЛ) — электронного перехода между орбиталами, локализованными на разных лигандах.

5. Внутрилигандные состояния, образующиеся в результате электронного перехода между орбиталами, которые преимущественно локализованы на одном и том же лиганде.

6. Возбужденные состояния, образующиеся в результате *переноса заряда* с металлокомплекса на растворитель — электронного перехода на вакантную орбиталь, локализованную на растворителе. Возможны также состояния, образующиеся в результате *внешнесферного переноса заряда с образованием ионных пар*.

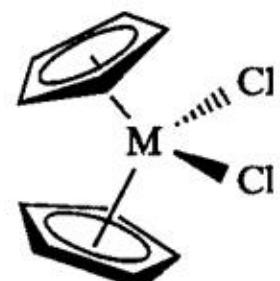
Переходы с переносом заряда чаще всего расположены в голубой и УФ-областях спектров поглощения металлокомплексов [13]. Однако если металл легко окисляется, а лиганд легко восстанавливается (или наоборот), то переходы с переносом заряда могут наблюдаться при весьма низких энергиях, даже в ближней ИК-области спектра.

3. Фотофизические свойства металлоценов IV группы (подгруппа Ti)

3.1. Границные орбитали d^0 -металлоценов

Клиновидные металлоцены $(\pi-L)_2MX_2$ представляют собой показательную металлоорганическую серию с родственной молекулярной структурой. Первыми комплексами металлов IVБ группы, использованными в катализе полимеризации олефинов и исследованными фотохимическими методами, были соединения титана. Тем не менее, сообщения о спектрально-люминесцентных свойствах последних достаточно редки и не систематизированы. В этой связи отметим, что наиболее интересными и разнообразными свойствами как в катализе, так и в фотофизике и фотохимии зачастую обладают металлоценовые комплексы на основе циркония.

По данным квантово-химических расчетов, высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) — связывающая орбиталь металла с ароматическим лигандом π -типа, преимущественно лигандоцентрированная, как, например, в металлоценовых комплексах $Cp_2M^{IV}Hal_2$ (где $M = Ti, Zr, Hf$ и $Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Hal = F, Cl, Br$) и $Cp_2M^{III}X$ ($M = Sc$). Молекулярные орбитали, металлоцентрированные, становятся вакантными как результат формального переноса двух электронов на Ср-кольца [14]. В 14-электронных ($14e^-$) комплексах металлов IIIБ группы имеются две вакантные несвязывающие MO, в $16e^-$ комплексах IVБ группы — несвязывающая НСМО, в $18e^-$ комплексах VБ группы вакантные несвязывающие орбитали отсутствуют.



Данные рис. 1 демонстрируют то, что граничные орбитали клиновидных металлоценов IVБ группы локализованы на разных фрагментах молекулы, НСМО преимущественно локализована на металле и носит несвязывающий характер.

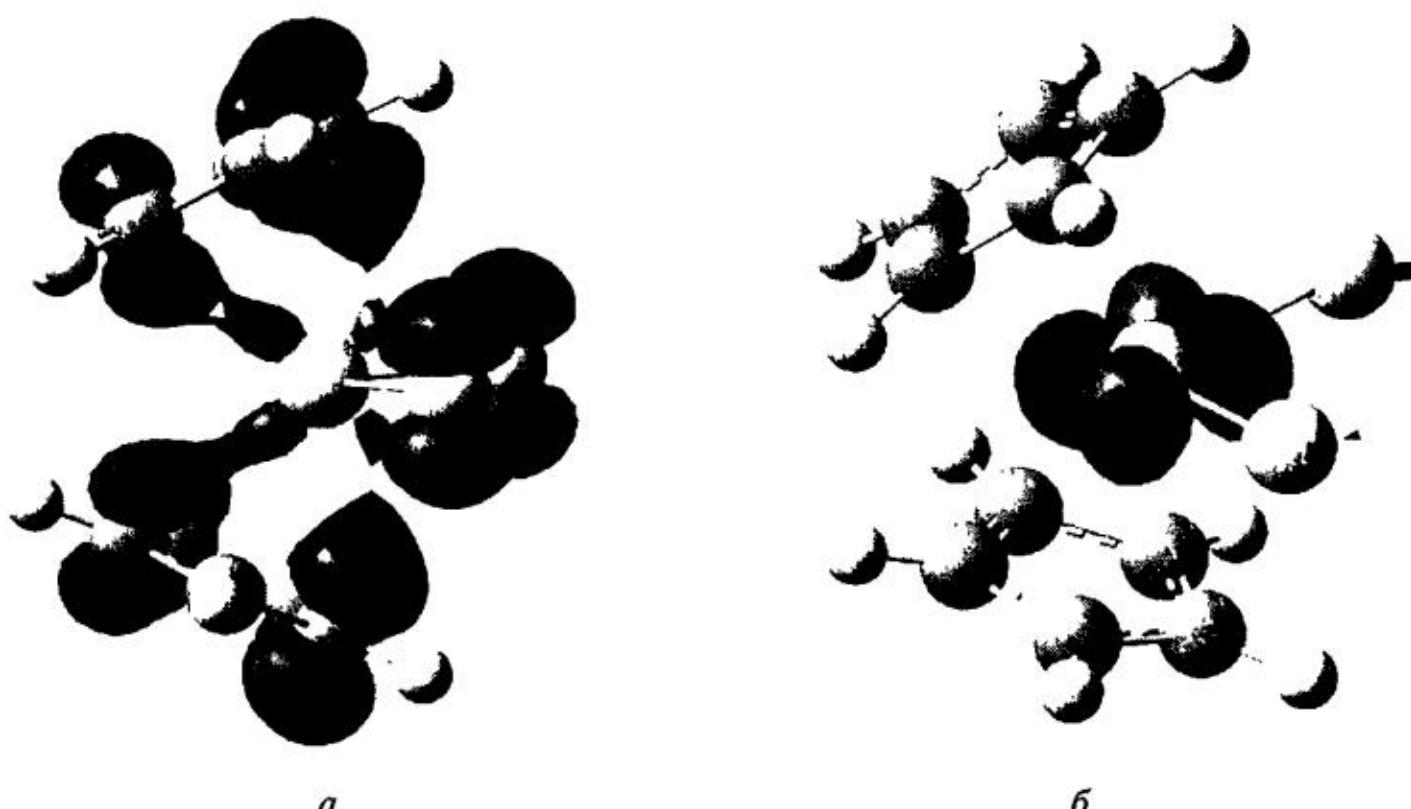


Рис. 1. Внешний вид граничных орбиталей $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{IV})\text{Cl}_2$: а — ВЗМО, б — НСМО [15]

Отметим, что квантово-химические расчеты позволяют определять природу МО и электронных переходов между ними на качественном уровне, но обладают плохой предсказательной способностью в отношении свойств возбужденных состояний (особенно в случае высших синглетных состояний) соединений переходных металлов, в особенности металлоорганических комплексов. Одной из проблем исследования клиновидных металлоценов Cp_2MX_2 (где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; Cp — цикlopентадиенил ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); X — галогенид, метид и т. д.) является орбитальное отнесение их низкоэнергетических возбужденных состояний. Неясность возникает из-за того, что высшие занятые орбитали в этом классе соединений локализованы либо на лигандах Ср-типа, либо на галогенидах (или на других лигандах σ -типа), так как они близки по энергии и могут приводить к образованию набора близко расположенных возбужденных состояний. В настоящее время отнесение низшего по энергии перехода в таких комплексах (по крайней мере, в дихлоридах и дифторидах) к переносу заряда $\text{Cp} \rightarrow \text{M}$ общепризнано. Рассмотрим этот вопрос на примере изоструктурных титаноцен дигалогенидов. Для такого рассмотрения значимы три набора граничных орбиталей: НСМО (орбиталь, по природе преимущественно металлоцентрированная), ВЗМО и ВЗМО-1 (цикlopентадиенильные или центрированные на σ -лиганде X — в зависимости от природы лигандов). Дж. Грин и его сотрудники предложили [16], такие комплексы, в зависимости от локализации ВЗМО, разделить на три класса. В комплексах класса “А” ВЗМО образована преимущественно орбиталями Ср-лигандов (более высоко-

кими по энергии, чем орбитали лиганда X), в комплексах класса “С” — орбиталями σ -лиганда X, а ВЗМО комплексов класса “В” содержит значительный вклад орбиталей как лигандов Cp, так и X (как в случае дибромидов, например Cp_2TiBr_2). Поэтому, хотя для Cp_2TiCl_2 низший по энергии электронный переход отнесен к переходу $Cp \rightarrow Ti$ (класс “А”), однако в Cp_2TiI_2 это переход $I \rightarrow Ti$ (класс “С”). Эти отнесения подтверждены данными фотоэлектронной спектроскопии [16], фотохимическими экспериментами, в которых, например, облучение Cp_2TiI_2 приводило к гомолитическому расщеплению связи $I-I$ [17]. Соответственно переходы с переносом заряда $X \rightarrow Ti$ и $Cp \rightarrow Ti$ близки по энергии [16, 18–21]. Понятно, что относительные энергии этих переходов могут быть изменены заменой лиганда X или введением в Cp-лиганды электронодонорных групп [14, 16, 18, 22–27], например замещением Cp_2 на Cp_2^* [$Cp^* = \eta^5-C_5(CH_3)_5$], т.е. введением десяти метильных групп в Cp-лиганды.

3.2. Спектрально-люминесцентные свойства d^0 -металлоценов на примере Cp_2MCl_2

В спектрах поглощения d^0 -металлоценов полосы переноса заряда с лиганда на металл наблюдаются преимущественно в высокоэнергетической части видимого спектра и УФ-области. Рассмотрим свойства металлоценов IVБ группы на примере их представительных комплексов $Cp_2M(IV)Cl_2$ (где M = Ti, Zr, Hf) [28–32].

Высшая занятая молекулярная орбиталь — M—Cp π -связывающая орбиталь: ВЗМО локализована на π -системе Cp-лигандов с вкладом АО металла и орбиталей хлоридных лигандов — имеет π -цикlopентадиенильный характер. Вклад nd -АО металла в ВЗМО увеличивается сверху вниз по подгруппе ($Ti \rightarrow Zr \rightarrow Hf$), а вклад орбиталей хлоридных лигандов, наоборот, несколько уменьшается, согласно выводу, сделанному в исследовании УФ-фотоэлектронной спектроскопии [16], а также согласно тенденции изменения первого потенциала ионизации: 8,5 эВ для Cp_2TiCl_2 ; 8,6 эВ для Cp_2ZrCl_2 и 8,9 эВ в случае Cp_2HfCl_2 . Связывающие взаимодействия металл—цикlopентадиенил, по-видимому, увеличиваются в этой же последовательности, далее стабилизируя орбиталь ВЗМО [28]. Молекулярные орбитали, преимущественно металлонентрированные по характеру, вакантны в результате формального переноса электронов на лиганды. Низкоэнергетические переходы, наблюдавшиеся при поглощении, связаны с переносом заряда с b_2 ВЗМО на a_1 НСМО.

Первый низкоэнергетический переход ПЗЛМ отнесен к переходу электрона с ВЗМО на НСМО в клиносэндвичевых металлоценах на основе ионов металлов в электронной конфигурации d^0 (рис. 2) и чувствителен к изменениям в координационной сфере, изменению электронного состояния переходного металла (Ti, Zr, Hf). Электронные спектры поглощения ПЗЛМ комплексов Cp_2MCl_2 проявляют первую слабую широкую полосу

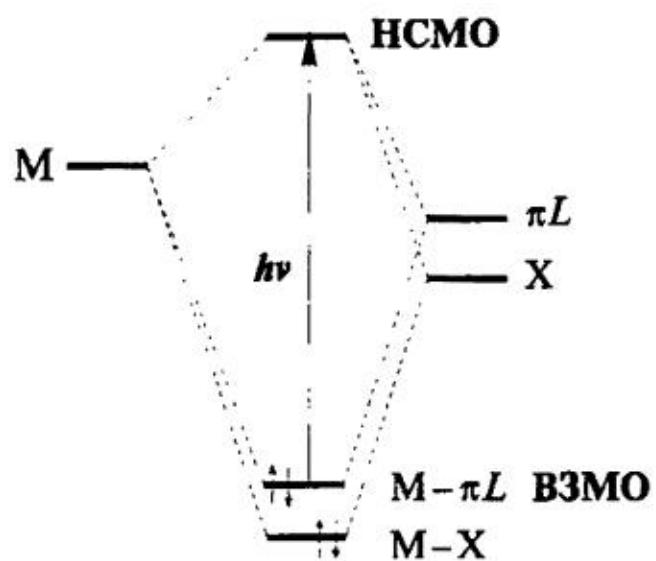


Рис. 2. Схематическое представление первого низкоэнергетического электронного перехода ($\text{V3MO} \rightarrow \text{HCMO}$) в d^0 -металлоценовых комплексах [29]

спектры гафноцена широкие и слабоструктурированные в противоположность относительно узким спектрам титаноцена. Спектры люминесценции цирконоцена в стеклообразных растворах при температуре 77 К и в кристаллах слабо отличаются от излучательных спектров изоструктурного гафноцена с тем лишь исключением, что максимум поглощения и 0–0' полоса несколько смещены в низкоэнергетическую область. Спектры возбуждения люминесценции практически совпадают со спектрами поглощения (некоторое расхождение наблюдается в низкоэнергетической области спектра). Низшие электронно-возбужденные состояния металлоценов IVБ группы являются долгоживущими с высокими (до 1) квантовыми выходами люминесценции в твердых растворах при 77 К (табл. 1, рис. 3) и в кристаллическом состоянии. Металл обладает выраженным влиянием на окислительно-восстановительные и фотофизические свойства, приводящим к понижению потенциала восстановления E_{red}^0 , систематическому высокоэнергетическому сдвигу спектров поглощения и росту интенсивности первой полосы ПЗЛМ в ряду металлов: $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$. Это, в частности, подтверждает, что фотовозбуждение приводит к переносу электрона с лигандов на металл.

При низкой температуре наблюдаются очень большие времена жизни состояний ПЗЛМ ($\tau = 800, 2000$ и 300 мкс при 77 К) и высокие квантовые выходы люминесценции (при 77 К: $\Phi_{\text{LUM}} = 0,09; 1,0$ и $1,0$ соответственно) в случае растворов изоструктурных бисцикlopентадиенильных дихлоридных комплексов Ti, Zr и Hf [28].

Восстановительная способность систем с конфигурацией d^0 увеличивается сверху вниз по периодической системе; металлы 3 периода и, в гораздо меньшей степени, 4 и 5 периодов в электронных состояниях d^0 являются слабыми окислителями. Редокс-потенциалы и спектрально-люминесцентные характеристики металлоценов IVБ группы могут быть изменены в широком диапазоне варьированием природы металла и лигандов [30]. Эксперимен-

($\epsilon \leq 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и вторую более сильную полосу ПЗЛМ ($\epsilon \approx 3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в области более высоких энергий (две низкоэнергетические полосы в ближней УФ и видимой области, рис. 3 [28] и табл. 1). Возбуждение в первую либо во вторую полосу поглощения ПЗЛМ приводит к одним и тем же долгоживущим излучательным состояниям; при этом затухание люминесценции описывается monoэкспоненциальной зависимостью.

Комплексы Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}/\text{Hf}$) обладают интенсивной голубой/зеленой люминесценцией, в то время как изоструктурный титаноцен Cp_2TiCl_2 — гораздо менее интенсивной красной люминесценцией. Излучательные

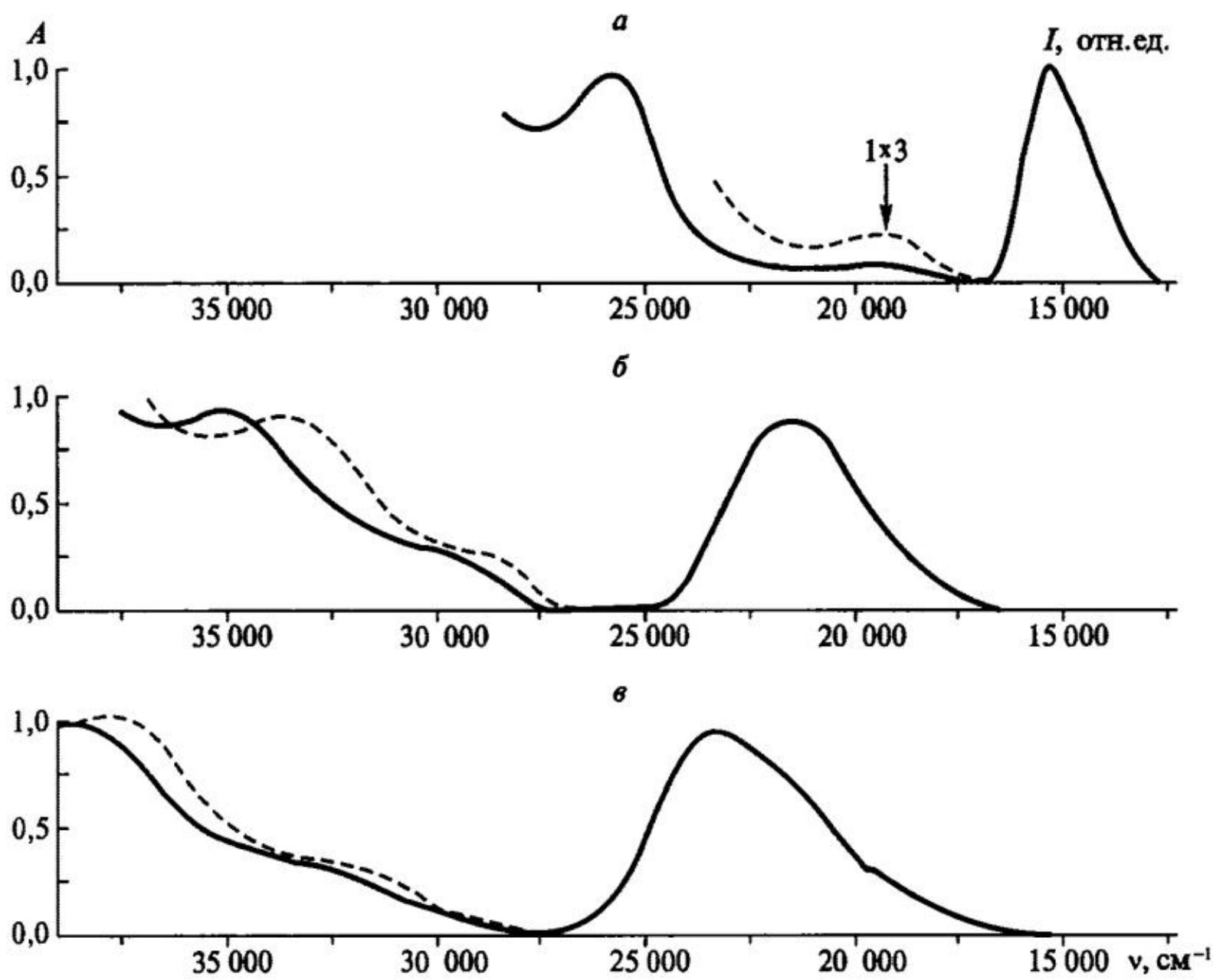


Рис. 3. Электронные спектры: *а* — Cp_2TiCl_2 в толуоле, поглощение при 20°C (—) и 77 K (···) и фосфоресценция при 77 K (—), $\lambda_{\text{возб}} = 436\text{ nm}$; *б* — Cp_2ZrCl_2 в 3-метилгептане, поглощение при 20°C (—) и 77 K (···) и фосфоресценция при 77 K (—), $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{--}340\text{ nm}$; *в* — Cp_2HfCl_2 в 3-метилгептане, поглощение при 20°C (—) и 77 K (···) и фосфоресценция при 77 K (—), $\lambda_{\text{возб}} = 310\text{ nm}$

тальное время жизни состояний ПЗЛМ в изоструктурной триаде металлоценов сильно зависит от природы металла. Например, в случае структурно простых комплексов Cp_2MCl_2 наибольшее время жизни $\tau \sim 2000\text{ мкс}$ у Zr и наименьшее $\tau \sim 300\text{ мкс}$ у Hf. Излучательные (собственные) времена жизни возбужденных состояний τ_p^0 многократно падают в ряду триады π -комплексов

Таблица 1

Фотофизические свойства металлоценов Cp_2MCl_2 и 4-й газофазный потенциал ионизации [$\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+} + \text{e}^-$] в триаде металлов IV группы

Cp_2MCl_2	$\text{IP}_4, \text{ эВ}$	$\nu_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	$\epsilon_{\text{max}}, \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	$f^{\text{б.}}$	$\tau^*, \text{ мкс}$	$\tau^{\text{б.д}}, \text{ мкс}$	$E_{\text{em}}(0-0), \text{ эВ}$
Ti	43,30	19450	~200	2500	0,0023	1,85	800	2,08
Zr	33,97	30100	950	3300	0,0144	0,12	1700	3,01
Hf	31,00	32500	1200	3600	0,0198	0,08	300	3,26

Примечания. ^a Четвертый потенциал ионизации индивидуального металла в газовой фазе. ^b Растворитель — толуол. ^c Сила осциллятора: $f = (4,6 \cdot 10^{-9}) \times \epsilon_{\text{max}} \times \Delta\nu_{1/2}$, где ϵ_{max} — коэффициент экстинкции в максимуме поглощения и $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина полосы поглощения на половине высоты максимума. ^d Время жизни синглетного возбужденного состояния, оцененное из интегральной интенсивности поглощения: $\tau^* = 3,5 \cdot 10^8 / (\nu_{\text{max}}^2 \times \epsilon_{\text{max}} \times \Delta\nu_{1/2})$, где ν_{max} — волновое число максимума поглощения. ^e Экспериментальное время жизни, измеренное при 77 K .

Cr_2MCl_2 : ~9000 мкс (Ti) > 2000 мкс (Zr) \gg 300 мкс (Hf); константа скорости излучательной дезактивации k , при 77 К в этом ряду соответственно 100, 500 и 3300 с⁻¹ [33, 34]. Важно отметить, что это является следствием значительного роста спин-орбитального взаимодействия, характерного для переходных металлов. Различие между Zr(IV) и Hf(IV) аналогами особенно значимо и показательно ввиду чрезвычайного сходства химии этих двух элементов [35] (например, кристаллографические радиусы ионов Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ и Hf⁴⁺ соответственно равны 0,64; 0,82 и 0,82 Å [36]). Из-за особой природы многоцентровой металлоорганической связи переходного металла с ароматическим лигандом и тенденции изменения фотофизических свойств полагаем, что порядок связи Hf–π-лиганд выше, чем у связи Zr–π-лиганд, и значительно выше, чем у связи Ti–π-лиганд в сходных соединениях.

3.3. Фотосенсорные свойства d⁰-металлоцена

В большинстве экспериментальных работ как фотофизические, так и химические свойства веществ изучаются в конденсированной фазе, где исследуемое соединение, возбуждаемое светом, находится в поле действия кооперативных эффектов среды, обусловленных как макроскопическими физическими, так и микроскопическими свойствами образующих ее молекул. Число публикаций, посвященных исследованию межмолекулярных взаимодействий растворенного вещества со средой (растворителем, активными добавками), постоянно увеличивается. Однако данная проблема, в сущности, решена для ограниченного числа случаев, преимущественно простых органических молекул.

При помощи комплекса, интенсивно люминесцирующего в жидких растворах, можно изучить многие межмолекулярные взаимодействия, характерные для данной группы соединений. Изучение фосфоресценции, кроме всего прочего, имеет большое значение для развития теории триплетных состояний. Однако в случае *жидких растворов* исследование фосфоресценции затруднено, так как в этих условиях фосфоресценция растворенного вещества при комнатной температуре наблюдается крайне редко. Отсутствие фосфоресценции может быть результатом высокой скорости бимолекулярного диффузионного тушения триплетных состояний примесями или другими активными молекулами, в том числе *растворителем*, в комплексе столкновения с обменным взаимодействием. Растворитель способен проявлять себя как специфический тушитель или взаимодействовать с растворенным веществом, что влияет на скорость процессов внутренней и интеркомбинационной конверсии (например, из-за влияния тяжелых атомов, изменения взаимного расположения уровней энергии и др.).

В последнее время нами получен первый π-комплекс металла IV группы, обладающий уже при комнатной температуре большими квантовым выходом люминесценции (фосфоресценции: Φ_{LUM} до 0,41) и временем жизни состоя-

ний ПЗЛМ ($\tau = 10^{-7} - 10^{-5}$ с) в жидкких растворах. Это рацемический *анса*-цирконоцен $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$. Рис. 4 демонстрирует его жесткую, стерически затрудненную структуру [37].

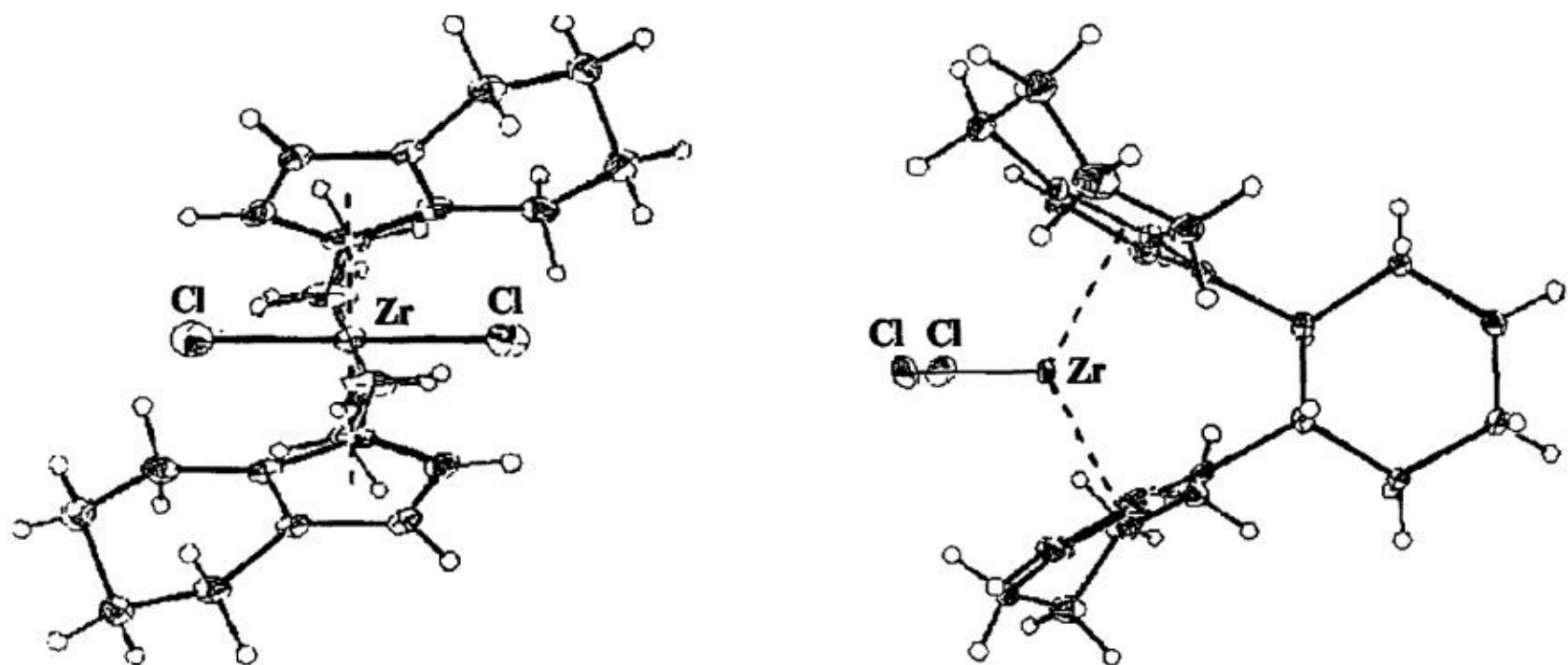


Рис. 4. Молекулярная структура *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ по данным РСА [37]

Отметим, что введение связывающей группы между двумя Cp-кольцами, называемой межкольцевым мостиком, является популярной модификацией металлоценового остова (лат. приставка «*анса*-», обозначающая наличие межкольцевой мостиковой группы, предложена Г. Бринцингером [38] в пионерских работах по синтезу титаноценов). Жесткая структура мостичных комплексов предопределяет строение интермедиатов, образующихся, например, при полимеризации олефинов, и возможный способ координации олефина по металлу, а следовательно, стереоселективность катализаторов. Установлено, например, что рацемические *анса*-цирконоциены являются высокостереоселективными катализаторами полимеризации прохиральных олефинов типа пропилена. С использованием лучших катализаторов такого типа удается получить полипропилен со степенью изотактичности более 99,8% [10, 11].

В отличие от *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ родственные цирконоциены с менее «жесткой» структурой лигандов, такие, как, например, Cp_2ZrCl_2 или *рац*- $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$, не люминесцируют в органических средах при комнатной температуре. Этот эффект, по нашему мнению, связан с пространственными затруднениями, вносимыми стерически затрудненными лигандами (в лигандах $IndH_4^-$ только 2 из 5 положений 5-членных колец оставлены незамещенными) и циклическим жестким мостиком (*транс*- C_6H_{10}), препятствующими вращению лигандов и, таким образом, снижающими вклад колебательной релаксации в безызлучательную дезактивацию фотовозбуждения.

Итак, возбуждение в первую (ВЗМО \rightarrow НСМО) или вторую низкоэнергетические полосы поглощения растворов *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ приводит

к образованию одних и тех же излучательных состояний ПЗЛМ: $[\pi(\text{IndH}_4^-) \rightarrow \rightarrow d(\text{Zr})]^*$ [37, 39]. Пример спектров поглощения и люминесценции цирконоцена в двух растворителях с разными диэлектрическими свойствами и сольватирующей способностью приведен на рис. 5. Спектры люминесценции *рац*- $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в растворах и кристаллическом состоянии как при комнатной, так и при низких температурах достаточно широкие, колебательная структура в них не разрешена, что является характерным для излучательных спектров состояний, образующихся в результате переноса заряда, и в частности ПЗЛМ структурно простого комплекса Cp_2ZrCl_2 (рис. 3, б). В общем случае низкоэнергетические полосы в ближней УФ-области спектра поглощения претерпевают длинноволновый сдвиг с ростом диэлектрической проницаемости среды ($\lambda_{\max 1} = 350-363$ нм, $\epsilon_1 = 1400 \pm 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $\lambda_{\max 2} = 315-328$ нм), что также согласуется с природой возбужденных состояний (ПЗ), так что комплекс сольватохромен [40, 41].

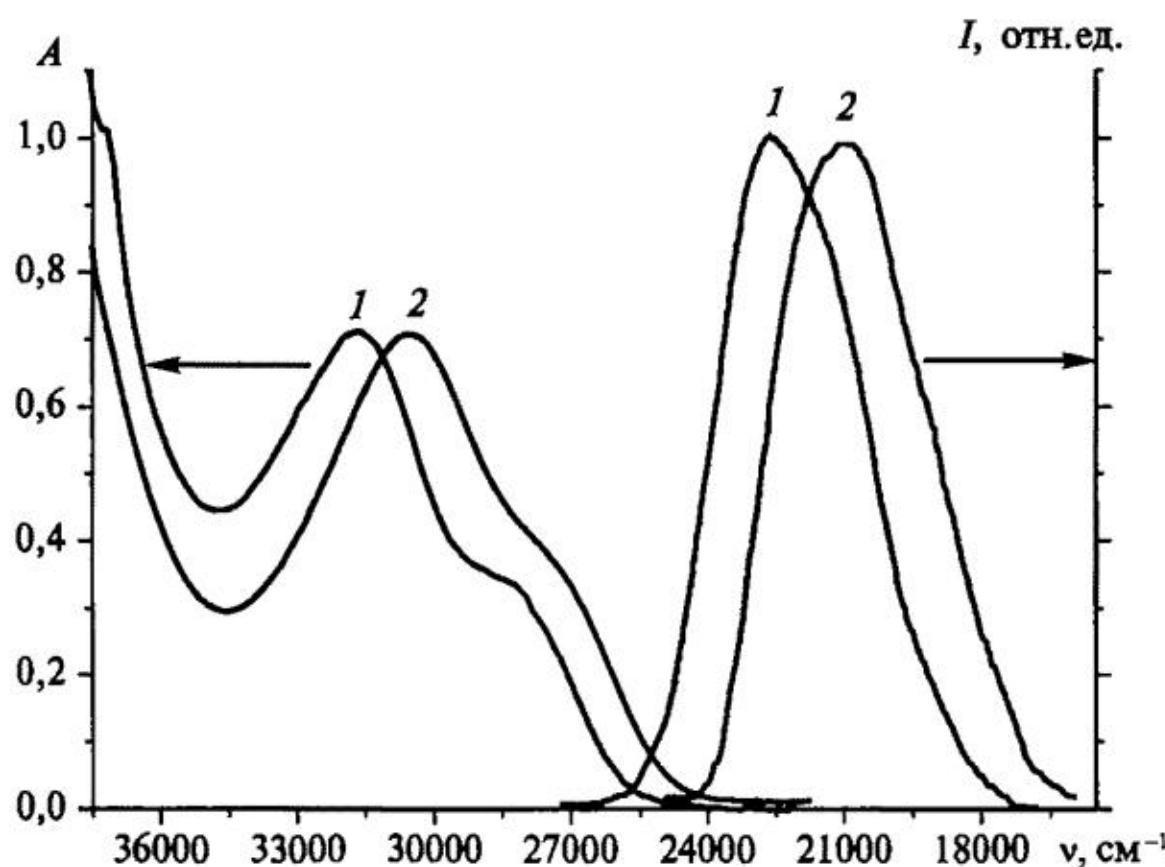


Рис. 5. Спектры поглощения и фосфоресценции *рац*- $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в метилциклогексане (1) и CH_2Cl_2 (2) при 20°C . Излучательные спектры нормированы по высоте

В табл. 2 приведены значения Φ_{LUM} , τ и энергии 0–0'-перехода E_{00} (E_{00} оценены по спектрам люминесценции).

Важно, что квантовый выход люминесценции и время жизни состояний ³ПЗЛМ *рац*- $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в жидким растворе оказываются чрезвычайно чувствительными к «внешнему окружению» люминофора при комнатной температуре. Величины Φ_{LUM} и τ изменяются при этом более чем на два порядка. Примечательно, что Φ_{LUM} и τ , определенные в разных стеклообразных средах при температуре 77 К, совпадают с излучательными характеристиками, например, цирконоцена Cp_2ZrCl_2 : $\Phi_{\text{LUM}} = 1$, $\tau \approx 2$ мс.

Таблица 2

Характеристики фосфоресценции *рац*-C₆H₁₀(IndH)₂ZrCl₂ (0,6–1,3 · 10⁻⁴ М) в 25 типичных органических растворителях при комнатной температуре

Растворитель	E ₀₀ , см ⁻¹	Φ _{LUM*}	τ, мкс*
Дихлорметан	23800	0,32	14,07 ± 0,38
1,2-дихлорэтан	23900	0,245	10,29 ± 0,29
Хлороформ	23950	~0,19	8,60 ± 0,26
Тетрахлорметан	24600	0,025	1,17 ± 0,03
Бромтрихлорметан	24550	0,0005 ^a	0,243 ± 0,004
Бензол	24400	0,158 ^b	7,33 ± 0,13 ^b
Толуол	24500	0,121	4,87 ± 0,08
Этилбензол	24600	0,103	4,04 ± 0,07
Втор-бутилбензол	24550	0,048	2,19 ± 0,03
1,2-ксиол	24600	0,135	5,11 ± 0,29
1,3-ксиол	24600	0,103	4,03 ± 0,06
1,4-ксиол	24600	0,07	3,48 ± 0,06
1,2-дихлорбензол	24200	0,41	17,60 ± 0,31
1,4-хлортолуол	24150	0,137	5,70 ± 0,12
n-пентан	25100	0,015	0,785 ± 0,012
Циклогексан	25100	0,031	1,47 ± 0,02
Метилциклогексан	25100	0,027	1,31 ± 0,02
Трет-бутилциклогексан	25100	0,025	0,935 ± 0,014
Гексен-1	25000	0,0078	0,520 ± 0,005
Ацетонитрил	23750	0,049	2,58 ± 0,05
Тетрагидрофуран	24500	0,007	0,231 ± 0,002
2-метилтетрагидрофуран	24500	0,0085	0,683 ± 0,005
2,5-диметилтетрагидрофуран	24500	0,011	н. о.
Трет-бутилметиловый эфир	24700	0,049	2,50 ± 0,04
1,3,5-триметиленбензол	24700	0,06	2,43 ± 0,037

Примечание: * Возбуждение ксеноновой лампой ДКСШ-120, λ_{возб} = 360 нм. ^b Измерено при концентрации 2 · 10⁻⁴ М. ^c Измерения проводились при возбуждении фотодиодным лазером, λ_{возб} = 375 нм. ^d Измерено при возбуждении азотным лазером, λ_{возб} = 337 нм. н. о. — не определяли.

Отметим, что характеристические параметры Φ_{LUM} и τ *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2ZrCl_2$ в растворителях разной природы при комнатной температуре сложным образом зависят от макроскопических и микроскопических свойств среды в силу специфических (координационных) взаимодействий металлоценового комплекса с органическими молекулами. Действительно, такую зависимость невозможно объяснить одной простой закономерностью изменения макроскопических свойств растворителей, например зависимостью от диэлектрических проницаемостей: ϵ (рис. 6, *a*) или n_D^2 (рис. 6, *b*) или вязкости.

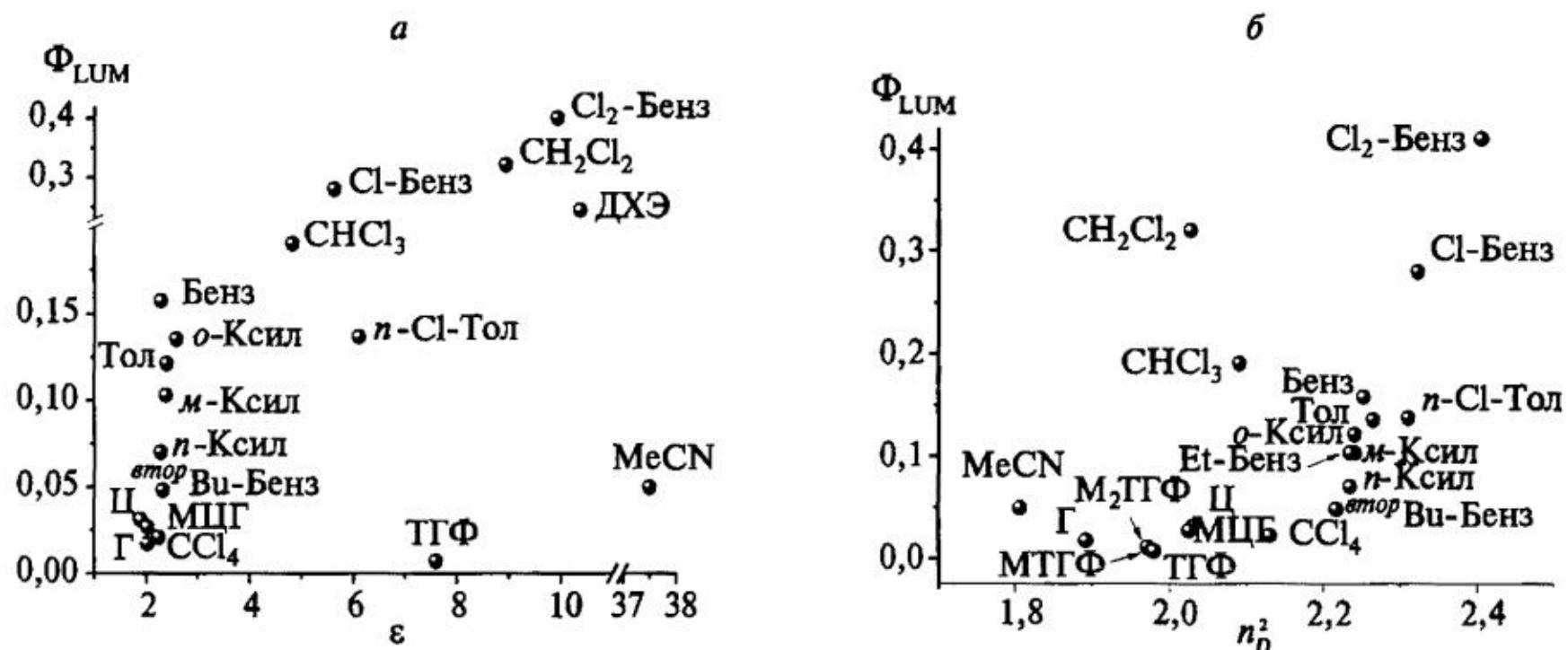


Рис. 6. Зависимость квантового выхода фосфоресценции *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2ZrCl_2$ в растворах при 20 °C: *a* — от диэлектрической проницаемости растворителей, *b* — от квадрата показателя преломления среды (оптической диэлектрической проницаемости). Растворители: Г — гексан, Ц — циклогексан, МЦГ — метилциклогексан, ТГФ — тетрагидрофуран, МТГФ — 2-метилТГФ, М₂ТГФ — 2,5-диметилТГФ, Бенз — бензол, Тол — толуол, *втор*-Ви-Бенз — *втор*-бутилбензол, (*o*-, *m*-, *n*-)Ксил — (*o*-, *m*-, *n*-)ксилол, *n*-Cl-Тол — *n*-хлортолуол, Cl-Бенз — хлорбензол, Cl₂-Бенз — 1,2-дихлорбензол, ДХЭ — 1,2-дихлорэтан

Основные излучательные параметры Φ_{LUM} и τ комплекса *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2ZrCl_2$ в растворителях разной природы коррелируют между собой: $\Phi_{\text{LUM}} = k_r \cdot \tau$, где k_r — константа излучательной дезактивации возбужденного состояния ($k_r = 2,36 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре, рис. 7). Эта корреляция впервые наблюдалась для люминофора в жидкостях [37, 42]. Максимально возможное время жизни состояния ³ПЗЛМ (при $\Phi_{\text{LUM}} = 1$) *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2ZrCl_2$ в жидкой фазе составляет 42 мкс при 20 °C. Данные рис. 8 свидетельствуют о том, что растворитель определяет скорость безызлучательной дезактивации фотовозбуждения k_{nr} состояния ³ПЗЛМ комплекса *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2ZrCl_2$ в растворе, но не оказывает существенного влияния на k_r , что выражается в существовании корреляции $\Phi_{\text{LUM}} \propto \tau$.

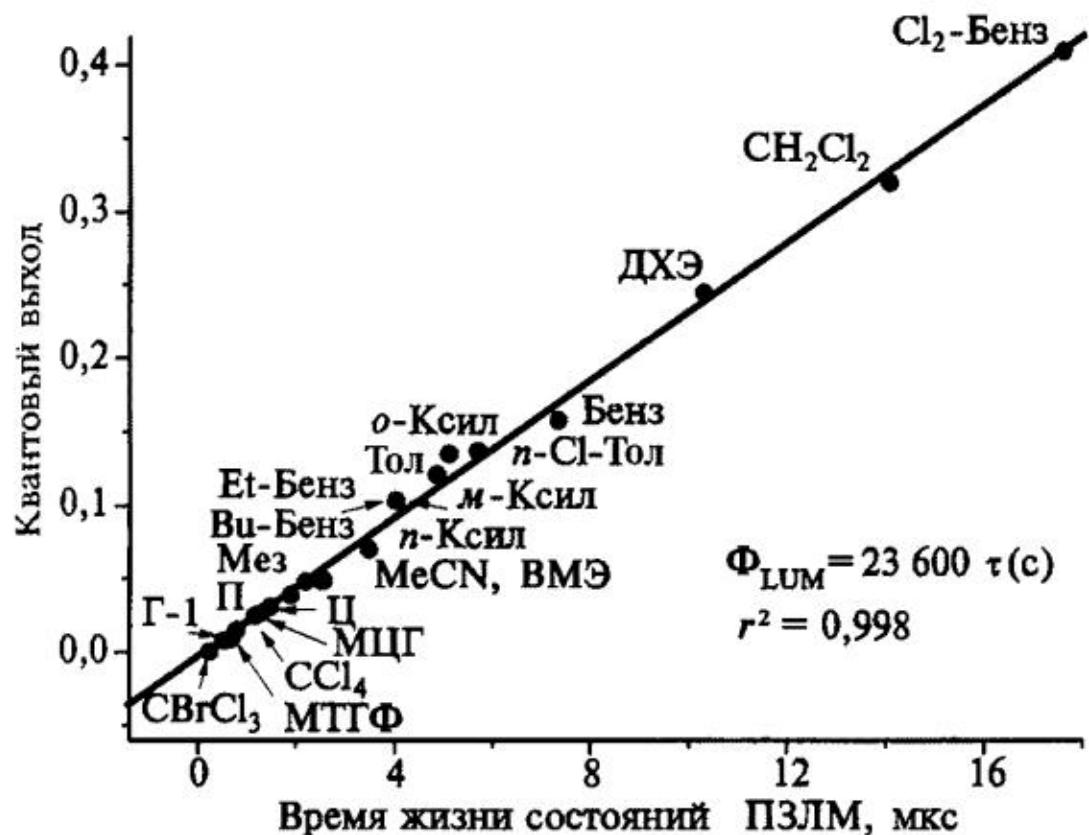


Рис. 7. Корреляция основных излучательных характеристик Φ_{LUM} и τ при 20°C $\text{рац-}C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в различных растворителях. Обозначения: Cl₂-Бенз — дихлорбензол, ДХЭ — 1,2-дихлорэтан, Бенз — бензол, (o-, m-, n-)Ксиол — (o-, m-, n-)ксиолол, n-Cl-Тол — n-хлортолуол, Тол — толуол, Et-Бенз — этилбензол, Ви-Бенз — втор-бутилбензол, MeCN — ацетонитрил, ВМЭ — трет-бутилметиловый эфир, Мез — мезитилен, Ц — циклогексан, МЦГ — метилциклогексан, П — n-пентан, Г-1 — гексен-1, МТГФ — 2-метилтетрагидрофуран

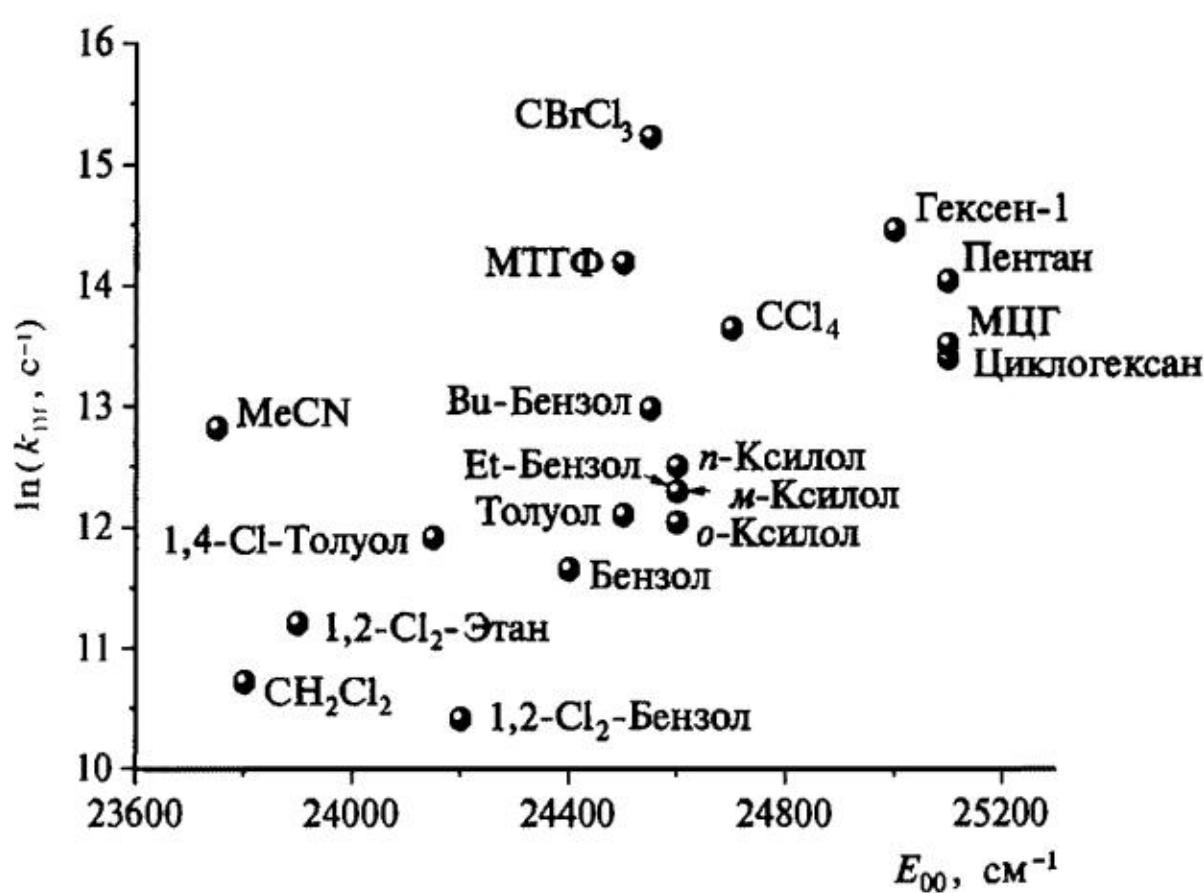


Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости безызлучательной дезактивации $\ln(k_{\text{nr}})$ состояния ${}^3\text{ПЗЛМ}$ от энергии щели ВЗМО–НСМО (E_{00}) $\text{рац-}C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в органических растворителях при 20°C

3.4. Внешнесферная координация ароматических молекул цирконоценом

Полагаем, что главными факторами, определяющими высокие величины квантового выхода и времени жизни излучательного состояния ${}^3\text{ПЗЛМ}$ металлокомплекса в растворе, являются наличие сильной сольватации (по механизму внешнесферной координации молекул среды) и отсутствие внутрисферной координации растворителя растворенным веществом (например, когда существует вероятность тушения люминесценции по эксиплексному механизму). Так, в частности, достаточно сильное внутрисферное донорно-акцепторное взаимодействие существует в случае растворителей — произ-

водных тетрагидрофурана (табл. 2), когда образуется координационная связь за счет неподеленной электронной пары О (эфир) и вакантной орбитали Zr^{+4} , и в этом случае наблюдаемые параметры Φ_{LUM} и τ малы. Отметим, что ароматические среды, такие, как бензол и толуол, обладают специфической внешнесферной сольватацией по отношению к металлоценам IV группы (за счет $\pi-\pi$ «прилипания» ароматических систем и т. д.) и величины Φ_{LUM} и τ целевого цирконоцена в среде ароматических растворителей значительные.

Энергия парных взаимодействий растворителя с растворенным веществом, таких, как внешнесферная координация растворителя, зависит от положения и пространственной ориентации его молекул. Такими систематически модифицируемыми затруднениями, например, являются длина алкильного заместителя в алкилбензолах и положение заместителей в изомерах ксилола: при практически идентичных макроскопических свойствах (ϵ , n_D^2 , влияние на E_{00} и E_{max}) наблюдается сильный эффект влияния среды на параметры Φ_{LUM} и τ растворенного люминофора (данные табл. 2). Специфичность (и направленность) парных взаимодействий в данном случае проявляется в монотонном снижении квантового выхода люминесценции (а также времени жизни состояний 3P_3LM) *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ с ростом стерических затруднений в C_6 -кольце молекул растворителя при условии близости их диэлектрических характеристик ϵ и n_D^2 . Так, в среде алкилбензолов с ростом алкильного заместителя в C_6 -кольце Φ_{LUM} и τ уменьшаются, что противоположно наблюдаемым эффектам в аналогичных средах при образовании эксиплексов (см., например, [43]). Рост цепи алканового заместителя в алкилбензолах приводит к существенному (примерно в 3 раза) линейному снижению Φ_{LUM} от 0,158 в бензole до 0,048 во *втор*-бутилбензole с ростом алкильного заместителя в растворителе: $\Phi_{LUM} = 0,154 - 0,27n$ ($r^2 = 0,995$), как показано на рис. 9.

Более того, следует отметить другую важную закономерность: Φ_{LUM} и τ меняются линейно в большом интервале в ряду растворителей-изомеров: *o*-, *m*-, *n*-ксилолов — в зависимости от положения *Me*-групп в C_6 -кольце рас-

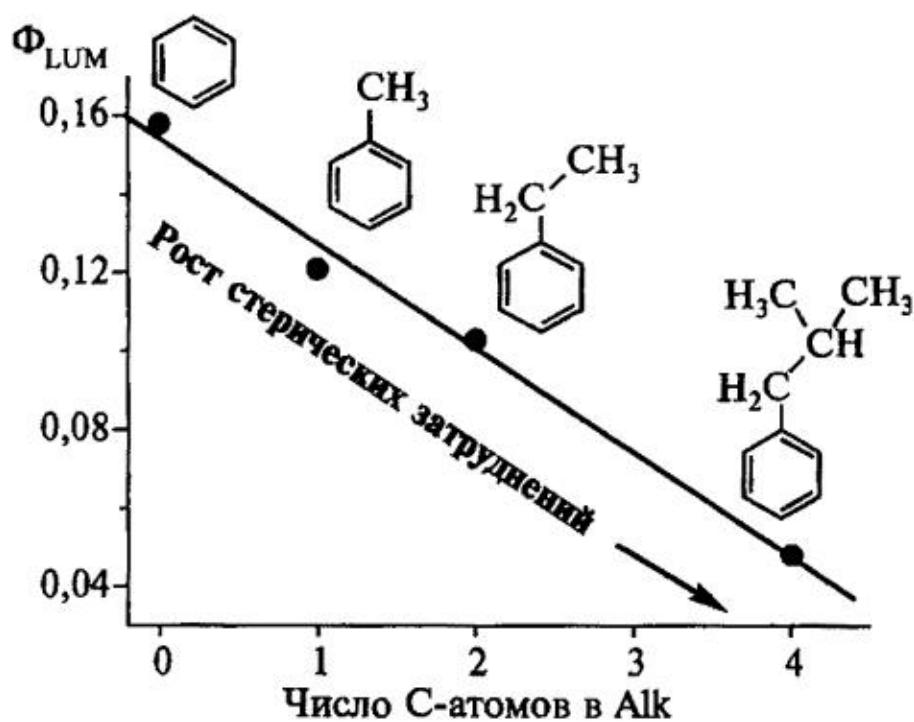


Рис. 9. Линейная зависимость квантового выхода фосфоресценции $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ в растворе бензола и его алкилзамещенных при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ от числа углеродных атомов в алкильном заместителе в C_6 -кольце молекул растворителя

творителя при условии близости макроскопических параметров сред ϵ и n_D^2 (рис. 10).

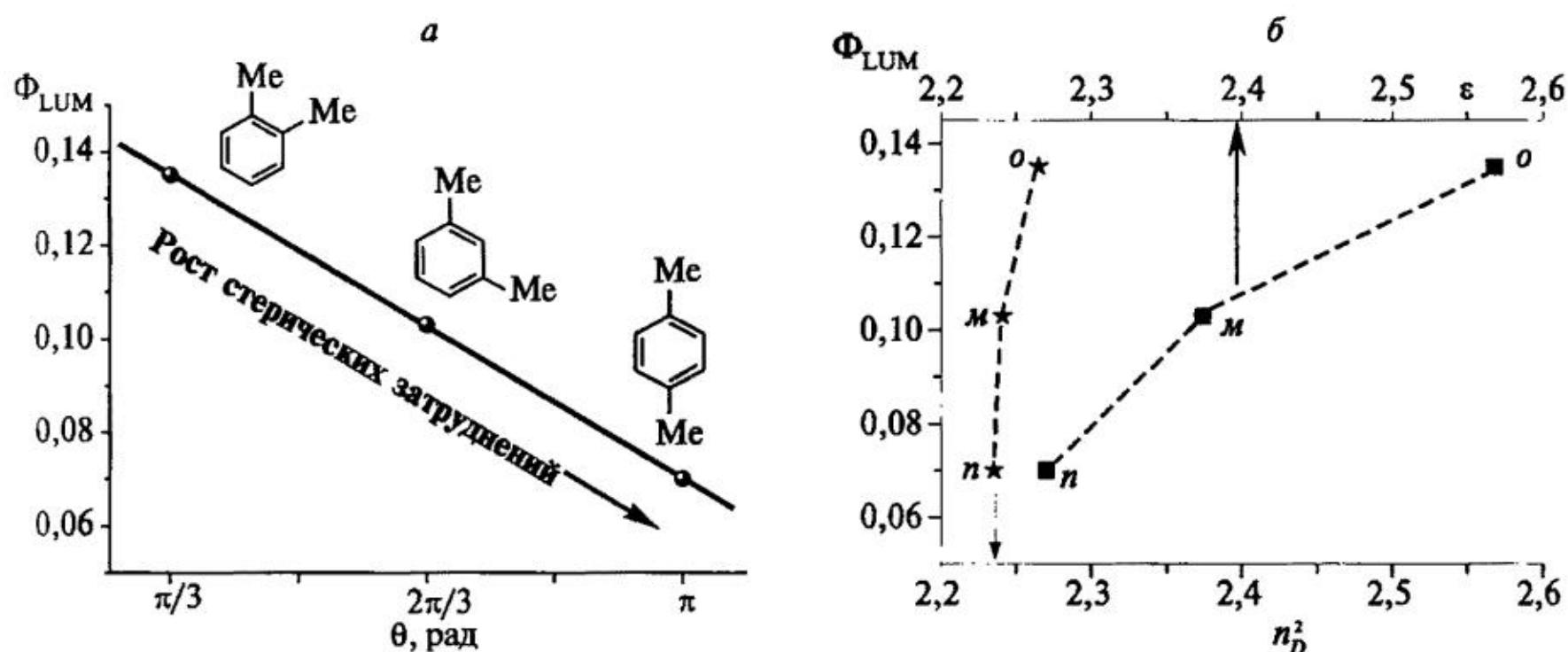


Рис. 10. Зависимость квантового выхода фосфоресценции *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ от микро- и макроскопических параметров *o*-, *m*-, *n*-ксилолов: *a* — угла между продолжением связей $C_{Ar}-C_{Me}$; *b* — диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления

Авторы использовали параметр (угол между продолжениями связей $C_{\text{кольцо}}-C_{Me}$), призванный характеризовать стерический фактор, а именно доступность ароматической π -системы C_6 -кольца растворителя, способной к координационному взаимодействию с Ср-лигандами металлоценового комплекса.

Обращает на себя внимание тот факт, что для *o*-ксилола и толуола значения параметров Φ_{LUM} и τ близки, что, по нашему мнению, отражает близость их координационного взаимодействия с целевым люминофором *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$. В случае *n*-ксилола π -система растворителя оказывается наиболее экранированной от координационного взаимодействия с металлокомплексом. Более того, в этом случае наиболее вероятна координация одной $C=C$ связи C_6 -кольца, в отличие от *o*- и *m*-ксилолов, где координация возможна по нескольким $C=C$ связям.

По-видимому, большая чувствительность основных излучательных характеристик (Φ_{LUM} , τ) к малым изменениям молекулярной структуры растворителя связана также с тем, что лигандная сфера интенсивно люминесцирующего цирконоцена *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ изначально является пространственно затрудненной. Так что близкий орбитальный контакт ароматической π -системы молекул растворителя и стерически затрудненных Ср-лигандов комплекса (например, по типу « $\pi-\pi$ прилипания»), необходимый для образования сильной сольватной оболочки, реализуется в наименее стерически затрудненных растворителях (например, для алкилбензолов — в бензоле, рис. 9). Соответственно подобные закономерности изменения Φ_{LUM} (рис. 9 и 10) и τ не могут быть объяснены простыми электростатическими или универсаль-

ными (ван-дер-ваальсовыми) взаимодействиями. Полученные данные свидетельствуют о значительных специфических (координационных, парных) взаимодействиях между молекулами растворителя и d^0 -металлоорганическим комплексом.

Φ_{LUM} и τ заметно меняются в рядах родственных неспецифических растворителей — парафинов: *n*-пентан—*n*-гексан—циклогексан—метилциклогексан—*трет*-бутилциклогексан и т. д.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в группах родственных растворителей (например, в ксиолах) при прочих близких свойствах (ϵ , n_D^2 , влияние на E_{00} и E_{max}) скорость безызлучательной дезактивации фотовозбуждения существенно зависит от молекулярного строения органического растворителя, главным образом от молекулярной геометрии. Наша выборка растворителей включала наиболее часто используемые в синтезе и катализе органические среды, обладающие различными по природе взаимодействиями с растворенным люминофором. Таким образом, не величина энергетической щели, а растворитель (т. е. жесткость «сольватной шубы» и специфические взаимодействия с растворенным веществом) определяет скорость безызлучательной дезактивации возбужденного состояния ${}^3\Pi LM$ целевого комплекса *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$, что выражается в изменении параметров Φ_{LUM} и τ для разных сред на два порядка и существовании прямой пропорциональной зависимости между этими характеристиками.

По нашему мнению, сильная внешнесферная сольватация делает более жесткой структуру металлокомплекса («эффект жесткой матрицы»), что уменьшает вероятность безызлучательной дезактивации за счет колебательной релаксации, а также бимолекулярного тушения в жидкой фазе. Эффективность сольватации металлокомплексов (и соответственно излучательные характеристики Φ_{LUM} и τ растворенного комплекса) в общем случае зависит от макроскопических свойств среды (ϵ , n_D^2) и специфического (координационного, химического) взаимодействия среды с растворенным люминофором.

С целью исследования характера межмолекулярных взаимодействий «растворитель — растворенное вещество» квантово-химическими методами исследовалось координационное взаимодействие *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ с молекулами некоторых типичных растворителей, отличающихся по сольватирующей способности и диэлектрическим характеристикам: дихлорметаном, бензолом и простыми эфирами.

Как указывалось выше, мы предположили, что весьма сильное внешнесферное взаимодействие с растворителем является необходимым условием люминесценции комплекса *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ с высокими квантовым выходом и временем жизни при комнатной температуре. Данные расчетов подтверждают эту гипотезу. Так, расчеты (рис. 11), выполненные для координационной системы *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2 + CH_2Cl_2$ (в этом случае $\Phi_{LUM} = 0,32$ и $\tau = 14$ мкс) показывают, что молекула дихлорметана не образует внутрисферных связей с металлоценом, хотя, в принципе, можно было бы пред-

положить координацию $Zr \leftarrow Cl$. Напротив, весьма сильны внешнесферные водородные связи $Cl-H$ между двумя H-атомами дихлорметана и двумя Cl^- -лигандами цирконоцена, а также Cl -атомом CH_2Cl_2 и двумя H-атомами $IndH_4^-$ -лигандов.

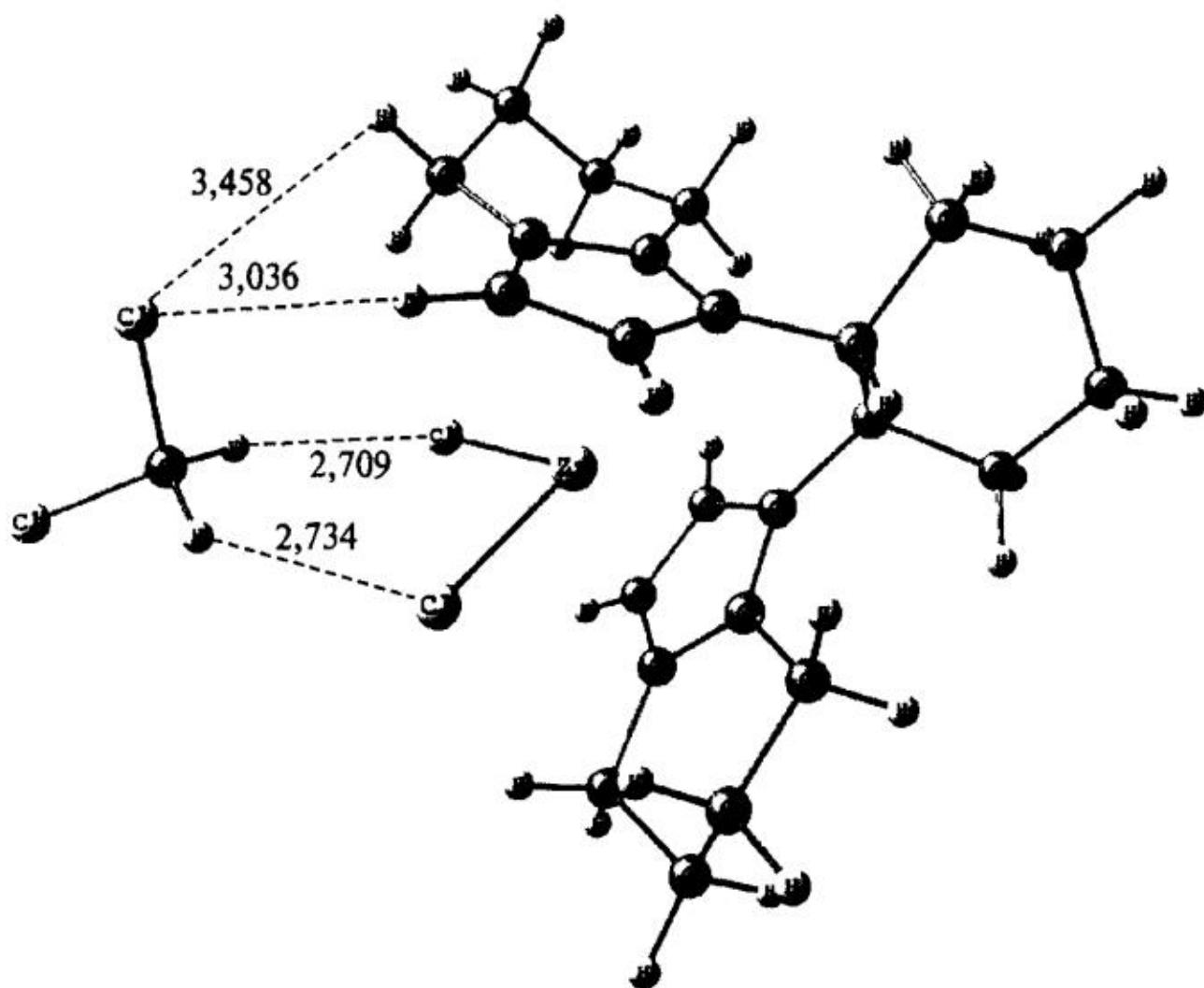


Рис. 11. Внешнесферная координация молекулы дихлорметана цирконоценом *рац*- $H(IndH_4)_2ZrCl_2$ (по данным расчетов методом B3LYP/3-21G**, $\lambda = 0$). Показаны длины водородных связей в Å [15]

На рис. 12 показана переходная картина (нет минимума на ППЭ): бензол выходит из сферы координационного действия фрагмента $> ZrCl_2$ и переходит на органическую часть металлоцена — ароматические лиганды $(IndH_4)_2^{2-}$. Результаты расчетов, проведенных для системы $ra\bar{c}-C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2 +$ бензол (в этом случае $\Phi_{LUM} = 0,16$ и $\tau = 7$ мкс), свидетельствуют о том, что бензол практически не взаимодействует даже с Cl^- -лигандами металлокомплекса.

Данные расчетов для системы $ra\bar{c}-C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ и простые эфиры указывают на выраженную внутрисферную координацию эфира $Zr \leftarrow O(R_1)R_2$, а также рост квантового выхода люминесценции с ослаблением донорно-акцепторной связи $Zr \leftarrow O$ (подробно рассмотрены далее). Таким образом, квантово-химические расчеты подтверждают гипотезу [37, 44], основанную на фотофизических данных, о природе взаимодействий d^0 -металлоценового комплекса с растворителями и зависимости излучательных характеристик (Φ_{LUM} и τ) от характера и силы этих взаимодействий в растворе при комнатной температуре (в том числе в условиях существования реальных катализических систем).

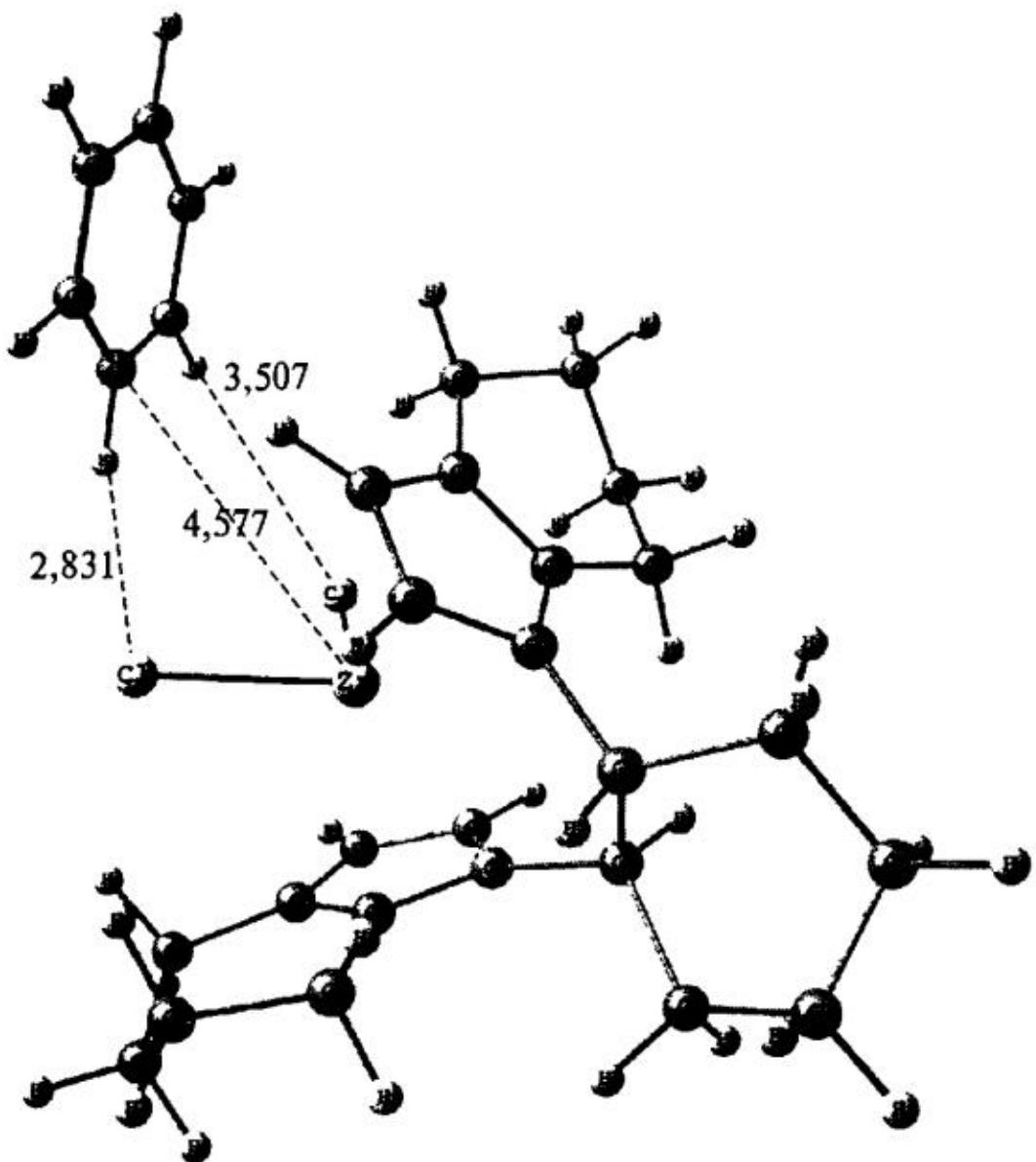


Рис. 12. Отсутствие внутрисферной координации бензола цирконоценом $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ (по данным расчетов B3LYP/3-21G**) [15]

3.5. Внутрисферная координация молекул эфиров цирконоценом

Известно, что эфиры образуют внутрисферные и внешнесферные координационные структуры с d^0 -металлоценами и их катионами, активными в (со)полимеризации олефинов [10, 11, 45]. Спектры поглощения ПЗЛМ в ближней УФ-области и люминесценции в видимой области растворов *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ в простых эфирах: *трет*-бутилметиловом эфире (*'BuOMe*), тетрагидрофуране (ТГФ), 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) и 2,5-диметилтетрагидрофуране (M_2 ТГФ) — очень близки по своей форме и энергетическому положению [46]. Так, при комнатной температуре спектры поглощения растворов цирконоцена в эфирах серии (различающихся, в том числе, по диэлектрическим свойствам) практически идентичны (рис. 13), хотя в общем случае комплекс обладает сольватохромизмом.

Коэффициенты экстинкции первой (электронный переход В3МО \rightarrow НСМО: $\epsilon_1 = 1400 \pm 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и второй низкоэнергетических полос поглощения ПЗЛМ в растворителях серии одинаковы. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что параметром, характеризующим координационное взаимодействие растворителя с металлоорганическим люминофором, является квантовый выход люминесценции, зависящий от изменений в структуре растворителя. Так, при близости энергий максимумов

поглощения и люминесценции и 0–0 уровня Φ_{LUM} существенно увеличивается в ряду растворителей: ТГФ < МТГФ < M_2 ТГФ ≪ ≪ 'BuOMe; интегральная интенсивность люминесценции $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ при комнатной температуре возрастает примерно в 6 раз: от $\Phi_{LUM} = 0,0075$ в ТГФ до $\Phi_{LUM} = 0,049$ в наиболее стерически затрудненном эфире серии 'BuOMe (рис. 13). Соответственно внутрисферная координация молекул(ы) растворителя металлокомплексом приводит к значительному снижению Φ_{LUM} за счет роста вклада колебательной релаксации, возможного образования эксиплексов и т. д.

В таком случае возможна корреляция ключевого параметра люминесценции Φ_{LUM} с длиной донорно-акцепторной связи $Zr \leftarrow O$ (определенной экспериментально или оцененной теоретически). Исходя из структуры эфиров, в указанном ряду координация эфира $Zr \leftarrow O(R_1)R_2$ должна ослабевать, а длина связи $Zr \leftarrow O$ увеличиваться с ростом стерических затруднений вблизи атома О, донирующего электронную пару. Действительно, расчеты методом DFT координационных структур *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2 \leftarrow O(R_1)R_2$ [46] подтверждают справедливость этого предположения: длина связи $Zr \leftarrow O$ возрастает в ряду доноров электронной плотности $O(R_1)R_2$: ТГФ < МТГФ < M_2 ТГФ ≪ 'BuOMe. Рассчитанные структуры для изомеров 2,5-диметилтетрагидрофурана показаны на рис. 14.

По данным расчетов [46], длина донорно-акцепторной связи $Zr \leftarrow O$ увеличивается на 13%: от 2,299 Å в наименее стерически затрудненном эфире ТГФ до 2,605 Å — в наиболее пространственно затрудненном 'BuOMe. На рис. 15 приведена связь экспериментальных данных (Φ_{LUM}) с теоретическими расчетами для производных ТГФ, которая полностью согласуется с нашей моделью внутрисферной координации. Получена линейная корреляция квантового выхода люминесценции металлокомплекса в растворе с оцененной длиной координационной связи иона металла (в металлокомплексе) с молекулой растворителя (рис. 15). Отметим, что 2,5-диметилтетрагидрофuran существует в виде двух стереоизомеров, поэтому были рассчитаны координационные структуры как с *транс*-, так и с *цикло*-изомером M_2 ТГФ (рис. 14). Φ_{LUM} определяли в смеси трудноразделяемых изомеров M_2 ТГФ, а корреляция Φ_{LUM} и рассчитанной длины связи $Zr-O$ лучше в случае *цикло*-изомера ($r^2 = 0,9996$), чем *транс*- M_2 ТГФ ($r^2 = 0,990$), что также свидетельствует о пред-

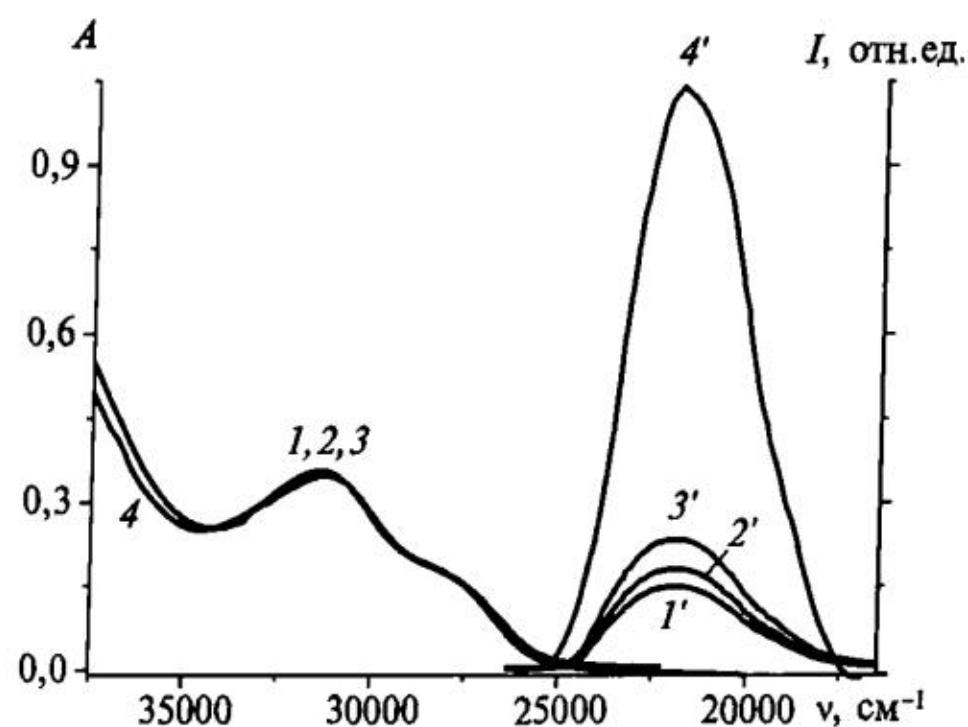


Рис. 13. Спектры поглощения (1–3) и фосфоресценции (1'–3') $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ в ТГФ (1 и 1'), МТГФ (2 и 2'), M_2 ТГФ (3 и 3') и 'BuOMe (4 и 4') при 20 °C

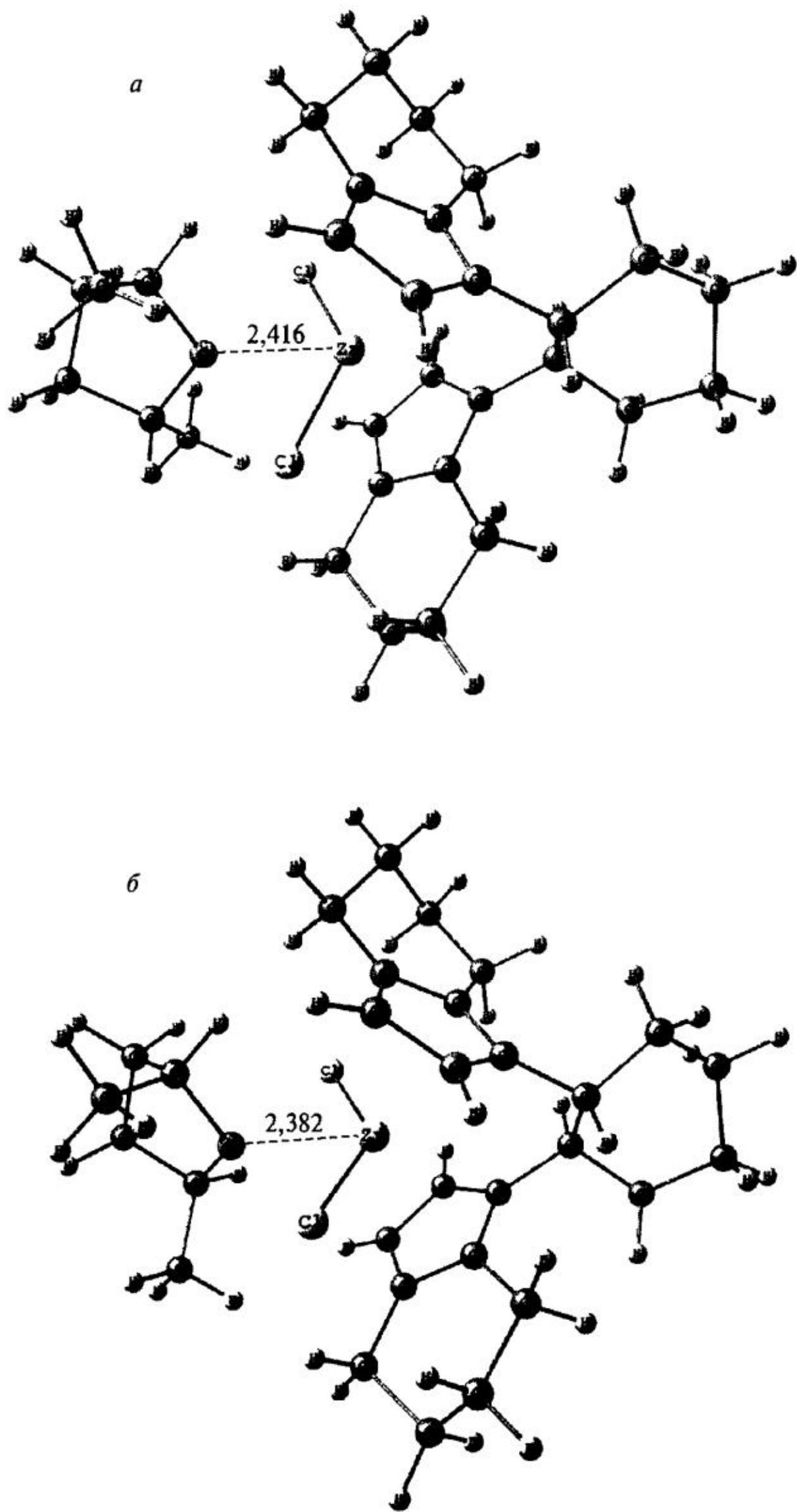


Рис. 14. Внутрисферная координация 2,5-диметилтетрагидрофурана: *транс*-изомера (а) и *цис*-изомера (б) — комплексом $\text{рац-}\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (данные расчетов B3LYP; показана длина координационной связи $\text{Zr} \leftarrow \text{O}$ в Å)

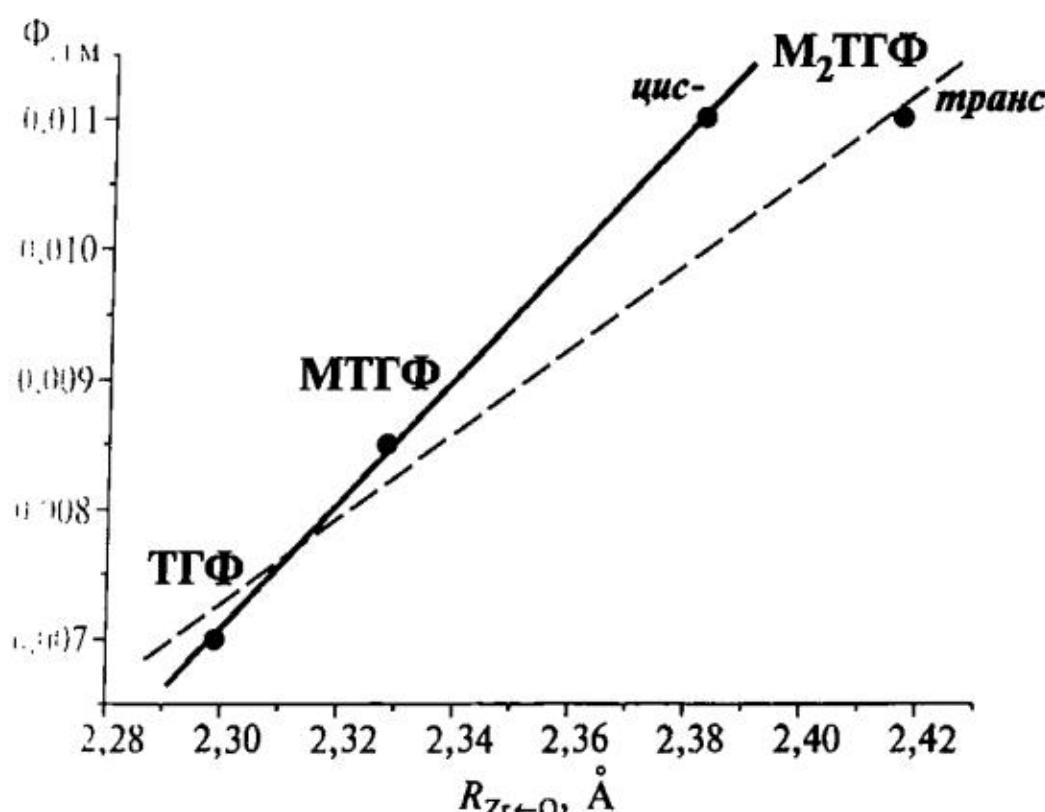


Рис. 15. Линейная корреляция квантового выхода фосфоресценции *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в эфирном растворе при 20 °C с длиной связи $Zr \leftarrow O$ во внутрисферном комплексе металлоцена с молекулой эфира: ТГФ, МТГФ и *транс*- и *цис*-изомеров $M_2\text{TGF}$

ногительности внутрисферной координации менее стерически затрудненного изомера (в случае $M_2\text{TGF}$ — *цис*-формы).

Эти результаты демонстрируют, что люминесцентная спектроскопия и квантово-химические расчеты предоставляют дополняющую друг друга информацию относительно взаимодействий растворенного вещества с растворителем на микроскопическом уровне. Предложенный подход перспективен в исследовании межмолекулярных (в том числе тонких координационных) взаимодействий d^0 -металлоорганических активных центров в многокомпонентных гомогенных катализитических системах при комнатной температуре.

Следует подчеркнуть, что диэлектрические свойства среды не являются основным фактором, обеспечивающим эффективную сольватацию комплекса *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ с электрическим дипольным моментом в основном состоянии $\mu_e = 7-10 \text{ D}$ в растворе [40, 41]. Этот факт отражается в отсутствии корреляции Φ_{LUM} и τ от диэлектрических проницаемостей растворителя ϵ , n_D^2 и т. д. Это также подтверждают следующие данные: квантовый выход люминесценции меняется антибатно с изменением диэлектрической проницаемости простых эфиров данной серии: $\epsilon(\text{TGF}) = 7,58$, $\epsilon(\text{MTGF}) = 6,3$ и $\epsilon(\text{BuOMe}) = 4,5$.

Важной характеристикой фотосенсорных свойств цирконоцена в жидкой фазе является его «способность различать» характер координации органических молекул. Так, внутри- и внешнесферное взаимодействие комплекса *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ со средой оказывают противоположное действие на его фосфоресцентные характеристики (Φ_{LUM} , τ). С усилением внутрисферной координации молекул среды цирконоценом его параметры Φ_{LUM} и τ уменьшаются, а с усилением внешнесферного взаимодействия — Φ_{LUM} и τ увеличиваются (рис. 16).

Таким образом, излучательные характеристики Φ_{LUM} и τ *рац*- $C_6H_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ в жидкой фазе чрезвычайно чувствительны к строению

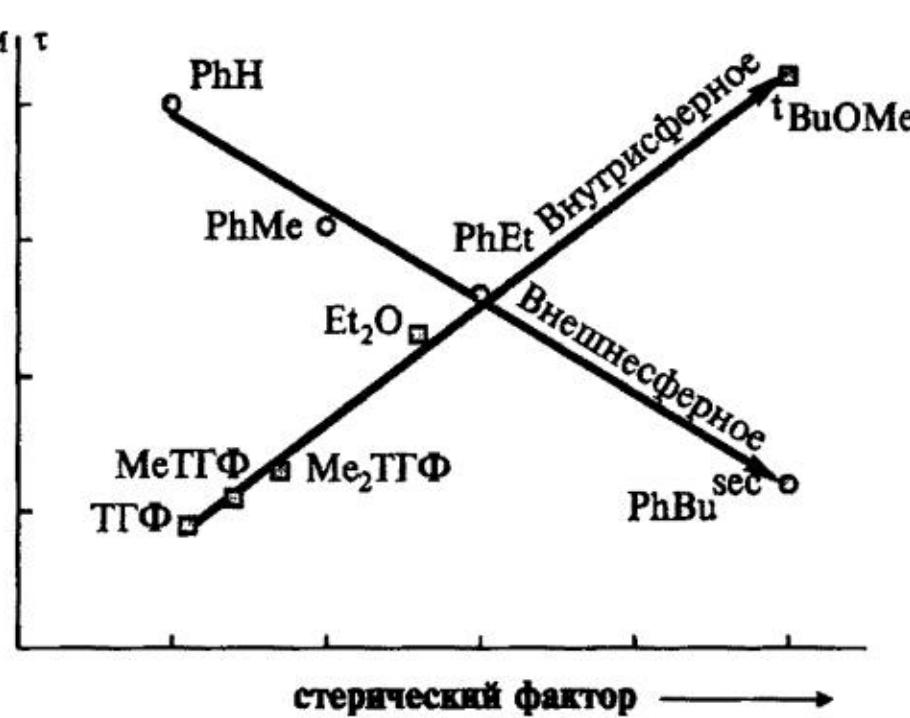


Рис. 16. Качественное представление зависимости люминесцентных характеристик (Φ_{LUM} , τ) $\text{рац}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ от типа координации органических молекул среды (противоположные эффекты среды на экспериментальные параметры Φ_{LUM} и τ)

молекул растворителя, зависят от типа координационного взаимодействия с молекулами среды и являются перспективными параметрами «фосфоресцентной метки» или «молекулярного люминесцентного металлоорганического сенсора» при исследовании межмолекулярных взаимодействий в высокоорганизованных (например, катализических) системах металлоценов IVB группы. До настоящего времени металлоорганические соединения, обладающие подобными выраженнымими фотосенсорными свойствами, были не известны, по крайней мере для соединений ранних переходных металлов.

3.6. Триплетный перенос энергии в исследовании координационных взаимодействий d^0 -металлоценов с олефинами

Понятие «межмолекулярный перенос энергии» относится к безызлучательному, происходящему в один акт переносу энергии электронного возбуждения от молекулы донора D^* к молекуле акцептора A . Обменно-резонансный механизм переноса энергии выступает на первый план в том случае, когда излучательные переходы в доноре и акцепторе энергии запрещены правилами отбора. Для его осуществления необходимо перекрывание граничных орбиталей донора и акцептора энергии. Константа скорости переноса по обменно-резонансному механизму в зависимости от расстояния (R) между D и A имеет вид [47–49]:

$$k_{\text{ex}} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \cdot e^{-\frac{2R}{L}} \int I_D^N(v) \cdot \epsilon_A^N(v) dv,$$

где L — средний эффективный боровский радиус, характеризующий скорость спадания электронной плотности в периферической части взаимодействующих молекул доноров и акцепторов энергии, $I_D^N(v)$ и $\epsilon_A^N(v)$ — нормированные на единичную площадь спектры излучения донора и поглощения акцептора.

Константа k_{ex} в этом случае не зависит от силы осциллятора обоих переходов, прямо пропорциональна интегралу перекрывания нормированных спектров и экспоненциально уменьшается с расстоянием между донором и акцептором. Из теоретических расчетов также следует, что триплет-триплетное ($T-T$) взаимодействие, связанное с обменом электронами, различающимися по спину и энергии, и приводящее к переносу энергии между двумя молекулами (молекулярными фрагментами), осуществляется по месту наибольшего контакта граничных орбиталей донора и акцептора и экспоненциальный спад $T-T$ взаимодействия зависит от особенностей этого контакта [50].

Из данных о процессе переноса энергии удается, например, получать информацию о существовании короткоживущих нестабильных комплексов, которые другими методами не обнаруживаются. Обменно-резонансный механизм переноса энергии требует перекрывания электронных оболочек взаимодействующих молекул, которое также необходимо и при образовании химических связей, так что, в общем смысле, можно ожидать корреляции параметров $T-T$ переноса энергии (если он осуществляется по обменно-резонансному механизму) с межмолекулярным взаимодействием в растворе. При этом одним из наименее изученных остается вопрос влияния строения молекул доноров и акцепторов энергии и степени их химического взаимодействия на эффективность обменно-резонансного переноса энергии.

Исследован механизм триплет-триплетного переноса энергии в системах на основе d^0 металлоценов IVБ группы и взаимодействия между комплексами Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$, $10^{-5}-10^{-4}$ моль·л⁻¹) и непредельными углеводородами (НУВ) — основными компонентами каталитических систем полимеризации и их непредельными субстратами. В работах [33, 34] показано, что в случае триплетных акцепторов энергии (цикlopентадиен, метилцикlopентадиен, линейные α -олефины $\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{C}_9\text{H}_{18}$, циклогексен, норборнен, 1,7-октадиен, $R(+)$ -лимонен) эффективность переноса энергии с возбужденных состояний Cp_2MCl_2 подчиняется уравнению Перрена: $\Phi_0/\Phi = \exp(N \cdot V \cdot [A])$ (где Φ_0 и Φ — квантовые выходы люминесценции донора энергии в отсутствие и в присутствии тушителя концентрации $[A]$, $N = 6,02 \cdot 10^{20}$, $V = 4/3 \cdot \pi \cdot R^3$ (см³) и R — эффективный радиус сферы тушения объема V), идет на расстояниях R_0 , близких по величине к диаметру взаимодействующих молекул, и хорошо описывается обменно-резонансным механизмом взаимодействия. Таким образом, на примере систем с Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) показано, что низшие излучательные состояния ПЗЛМ d^0 -металлоценов IVБ группы являются триплетными, а их интенсивная долгоживущая люминесценция — фосфоресценцией [33, 34].

Исследование зависимости критического радиуса сферы $T-T$ переноса энергии от размера молекул акцептора энергии (длины цепи) выполнено на примере линейных низкомолекулярных α -олефинов. С этой целью изучен ряд систем с Cp_2HfCl_2 в качестве донора энергии фотовозбуждения и триплетными акцепторами энергии — α -олефинами ($\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{C}_9\text{H}_{18}$), способными образовывать стеклообразные растворы, подходящие для низкотемпературных

фотофизических измерений. На рис. 17 приведены линейные зависимости $\ln(\Phi_0/\Phi)$ от концентрации α -олефинов для систем $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 + \text{НУВ} + \text{МЦГ}]$.

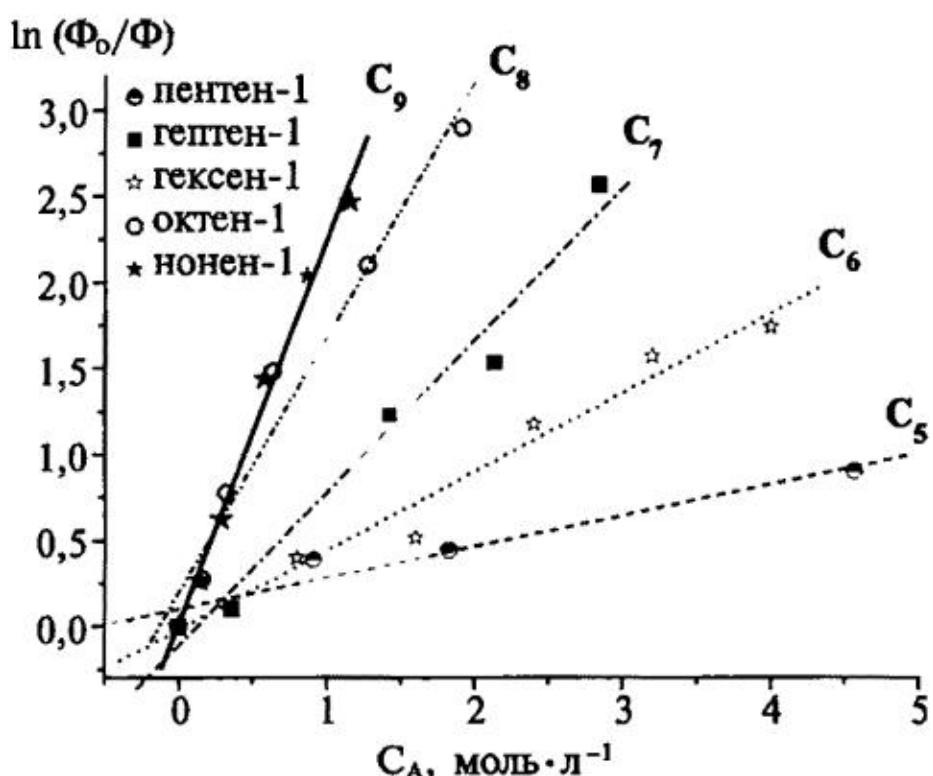


Рис. 17. Концентрационная зависимость эффективности тушения люминесценции гафноцена α -олефинами C_nH_{2n} ($n = 5–9$) в МЦГ при 77 К (в координатах уравнения Перрена)

Экспериментально полученные значения R_0 в слабосольватирующей среде метилциклогексана (из перреновских зависимостей рис. 17) оказались близкими к длинам цепи соответствующих α -олефинов в гомологическом ряду: 4,2 Å — для пентена-1; 5,7 Å — для гексена-1; 7,0 Å — для гептена-1; 8,4 Å — для октена-1; 9,6 Å — для нонена-1. Обнаружена линейная зависимость между величинами R_0 и числом С-атомов, и соответственно длинами цепи линейных α -олефинов. При удлинении углеводородной цепи гомолога — акцептора энергии на каждое $-\text{CH}_2-$ звено критический радиус сферы $T-T$ переноса энергии R_0 возрастает на $\sim 1,35$ Å (на примере систем $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}]$: R_0 (Å) = $-2,47 + 1,35 \cdot n$, рис. 18).

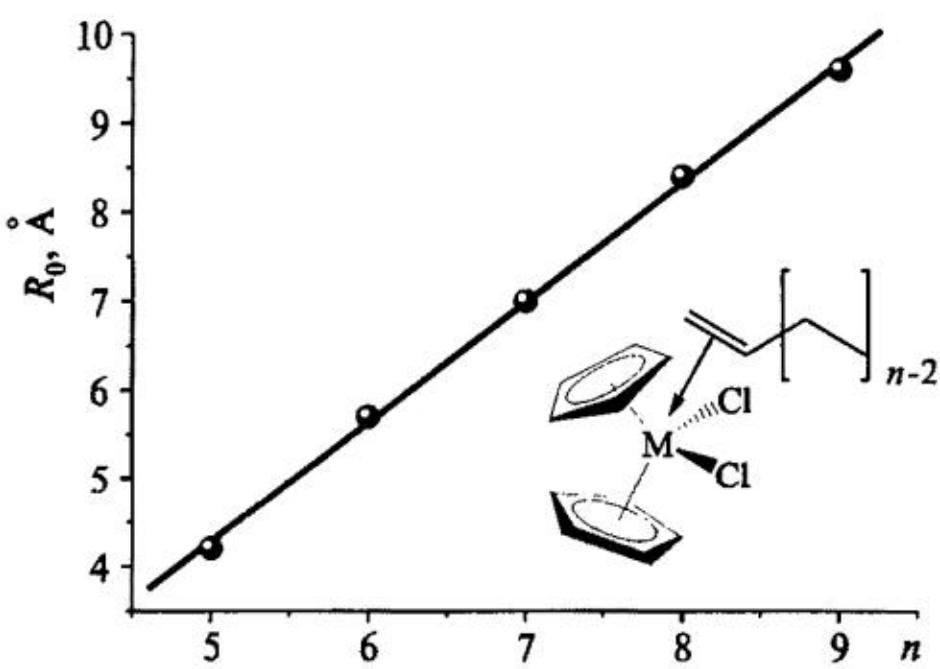


Рис. 18. Линейная зависимость критического радиуса сферы обменно-резонансного переноса энергии от Cp_2HfCl_2 на α -олефины ($E_T \sim 25000$ см $^{-1}$) в метилциклогексане (77 К) от числа углеродных атомов в линейных α -олефинах $\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{C}_9\text{H}_{18}$

Обменно-резонансные взаимодействия тесно связаны с химическими, так что линейная зависимость между R_0 и числом С-атомов в цепи линейных α -олефинов указывает на образование π -комплексов (в основном состоянии) между молекулами предшественников активных центров катализато-

ров и субстратов. Мы предполагаем реализацию внутрисферной координации НУВ посредством двойной C=C связи d^0 -металлическим центром (Zr, Hf) комплексов, приводящей к образованию внутрисферных комплексов металлоцена с непредельным(и) экстра- π -лигандом(ами). Также допускаем внешнесферную координацию между электронными системами ароматических лигандов, а также σ -донорных Cl⁻ лигандов металлоцена и ненасыщенной(ых) связи(ей) непредельного углеводорода (например, по типу «прилипания» ароматических π -систем плоскостями).

Рассмотрим экспериментальные результаты по триплетному переносу энергии от Cp₂HfCl₂ на другие НУВ. Полученные величины критических радиусов сферы переноса энергии по обменно-резонансному механизму (табл. 3) обнаруживают влияние стерических затруднений алkenов и диенов на эффективность $T-T$ переноса энергии. Так, наблюдается рост критического радиуса сферы обменно-резонансного переноса энергии в случае более стерически затрудненных (по сравнению с линейными α -олефинами) акцепторов энергии НУВ: циклогексена, R(+)-лимонена, норборнена (особенно в случае норборнена, где $R_0 \sim 11 \text{ \AA}$), который мы относим к пониженней способности к внутрисферной координации с d^0 -ионом металла в металлоцене. Отметим, что очень близкие величины R_0 получены для похожих по структуре акцепторов энергии НУВ: циклогексена и R(+)-лимонена. Вероятно, близость значений R_0 отражает схожие стерические препятствия орбитальному взаимодействию D с A : 9,0 Å (в случае циклогексена) и 8,8±0,2 Å (в случае R(+)-лимонена). Примечателен тот факт, что для 1,7-октадиена, содержащего два несопряженных концевых C=C фрагмента, соединенных гексенилевым мостиком, критический радиус сферы тушения $D-A$ равен 7,8 Å, что является, фактически, средней величиной между критическими радиусами сферы переноса энергии, полученными для α -олефинов с семью и восемью углеродными атомами в цепи: 7,0 Å — для гептена-1 и 8,4 Å — для октена-1. Эти экспериментальные данные находятся в согласии с предположением о внутрисферной координации молекул(ы) мономера: первая двойная C=C связь координируется к d^0 -иону металла (здесь к иону Hf(IV)), а вторая удаленная C=C группа 1,7-октадиена участвует в «физическом» тушении. С точки зрения предложенного «усложненного» механизма $T-T$ переноса энергии по обменно-резонансному механизму, для акцептора октена-1, имеющего то же самое число углеродных атомов в цепи, что и 1,7-октадиен, радиус $T-T$ переноса энергии увеличивается (приблизительно на половину длины связи C-C), поскольку «физическое» тушение осуществляется уже другой молекулой октена-1 из второй (внешней) координационной сферы гафноцена.

Отметим важный эффект: пространственно затрудненный 3,3-диметилбутен-1 (3,3-ДМБ, $E_T \approx 25000 \text{ см}^{-1}$) не тушит люминесценцию металлоценов Cp₂MCl₂ при прочих равных условиях. По нашему мнению, это является следствием образования комплексов общей формулы (Cp₂MCl₂·n3,3-ДМБ) и выполнением полученной зависимости R_0 от n (рис. 18). Действительно, мо-

Таблица 3

Критические радиусы триплетного переноса энергии по обменно-резонансному механизму (R_0) от Cp_2HfCl_2 на олефины и диены в среде метилциклогексана при 77 К (получены по перреновским зависимостям)

α -олефины	циклогексен	иорбориен	1,7-октадиен
$\alpha\text{-C}_n\text{H}_{2n}$			
$n = 5, R_0 = 4,2 \text{ \AA}$			
$n = 6, R_0 = 5,7 \text{ \AA}$			
$n = 7, R_0 = 7,0 \text{ \AA}$			
$n = 8, R_0 = 8,4 \text{ \AA}$	$R_0 = 9,0 \text{ \AA}$	$R_0 = 11,0 \text{ \AA}$	
$n = 9, R_0 = 9,6 \text{ \AA}$			$R_0 = 7,8 \text{ \AA}$

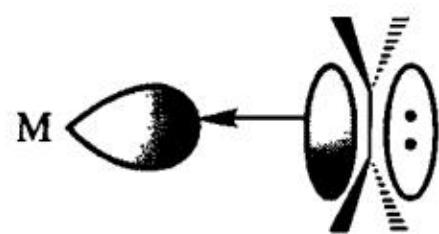
$R(+)$ -лимонен	цикlopентадиен	метилцикlopентадиен
CH_3		H_3C
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$		
$R_0 = 8,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$	$R_0 = 14,6 \text{ \AA}$	$R_0 \sim 27 \text{ \AA}$

Для систем $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2(\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}) + \text{CpH}/\text{MeCpH} + \text{МЦГ}]$
радиус одинаков

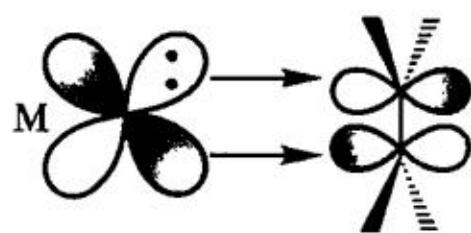
молекулярный объем V и радиус a_0 3,3-диметилбутена-1 (модель сольватации, по Онзагеру), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-31G** для среды циклогексана (учет сольватации по модели IEFPCM), равны $V = 89,79 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $a_0 = 4,12 \text{ \AA}$ [15]. Теоретическое значение для бутеновой цепи $R_0 = 2,93$ ($n = 4$), тогда разница $a_0 - R_0 \approx 1 \text{ \AA}$, таким образом, размер молекулы 3,3-ДМБ оказывается на $\sim 1 \text{ \AA}$ больше критического радиуса сферы обменно-резонансного переноса энергии и молекула 3,3-диметилбутена-1 с некоординированной $\text{C}=\text{C}$ связью не может приблизиться на расстояние, меньшее или равное R_0 .

Соответственно следует ожидать сильное влияние стерических факторов на внутрисферную координацию, аналогично «размерному» эффекту α -олефинов, приводящему к корреляции $R_0 \propto n$ (рис. 18). Отметим, что в металлокомплексном катализе известны примеры внутрисферной координации непредельных углеводородов соединениями переходных металлов с образованием π -комплексов, отличающихся высокой лабильностью [51]. Устойчивые π -комpleксы олефинов известны для поздних переходных металлов, в частности VIII группы.

Остановимся кратко на современных представлениях о природе металлоорганической связи металл–олефин, включающей σ -донорный и π -акцепторный компоненты. Описание взаимодействия орбиталей металла в d^n -электронной конфигурации и алкена предложено в модели Дьюара–Чата–Дункансона для координационной связи металл–олефин (рис. 19).



σ -донирование электронной плотности алкена на ион металла



$d - \pi^*$ -обратное донирование электронной плотности с металла на алкен

Рис. 19. Представление Дьюара–Чата–Дункансона донорно-акцепторного связывания алкена d^n -металлом в металлокомплексах, так называемое « σ -донорное, π -акцепторное взаимодействие»

Согласно этой модели, связь между акцепторной (апикальной) и донорной (базальной) группами осуществляется за счет π -электронов последней. Помимо обычной подачи π -электронной плотности от донора (например, олефина) на акцептор (d^n -ион металла), представляющей σ -компоненту связи, имеет место обратная дативная связь, в которой электроны подаются с заполненных p - и d -атомных орбиталей (АО) акцепторной группы на вакантную разрыхляющую π^* -МО базальной группировки (π -компонента). Таким образом, олефин и d^n -ион металла оказываются связанными дважды, причем перенос заряда происходит в противоположных направлениях, что приводит к повышению порядка металлоорганической связи и уменьшению общего переноса заряда в образующемся комплексе. Для соединений d^0 -металлов обратное донирование электронной плотности $d \rightarrow \pi^*$ невозможно (обратное донирование электронной плотности от металла на вакантную орбиталь лиганда, предположительно, возможно в металл-карбонильных комплексах, согласно работам [52, 53]), поэтому общее связывание d^0 -металл–алкен будет слабым, а комплексы — очень неустойчивыми. Таким образом, низкая прочность связи металл–алкен в d^0 -металлокомплексах делает эти частицы чрезвычайно сложными для экспериментального исследования объектами.

Тем не менее, исходя из приведенных результатов спектрально-люминесцентных исследований, в частности обнаружения линейной корреляции между величиной критического радиуса сферы обменно-резонансного переноса энергии и длиной цепи олефина — триплетного акцептора энергии (рис. 18), мы предположили существование внутрисферной координации олефина d^0 -ионом металла (Zr , Hf) в формально «координационно-насыщенных» металлоценовых комплексах Cp_2MCl_2 по типу $Cp_2MCl_2 \leftarrow$ алкан. Для определения геометрических характеристик координационных структур ($Cp_2MCl_2 +$ олефин) проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности B3LYP/3-21G** [54]. Отметим, что этот метод расчета неоднократно использовался и показал хорошее соответствие с фотофизическими и рентгеноструктурными данными [40, 41, 46]. Полученные этим методом результаты для структур ($Cp_2MCl_2 +$ олефин) подтверждены *ab initio* методами MP2(full)/3-21G*, MP2(full)/SDD, MP2(full)/6-31G** (для Zr — базис 3-21G*) и MP2(full)/6-311G** (для Zr и Cl — базис 3-21G*) [54].

На рис. 20 показаны внутрисферный и внешнесферный типы координации пентена-1 d^0 -цирконоценом Cp_2ZrCl_2 (данные DFT расчетов методом B3LYP/3-21G**). Аналогичные координационные структуры получены для других низкомолекулярных α -олефинов (C_2H_4 – C_4H_8).

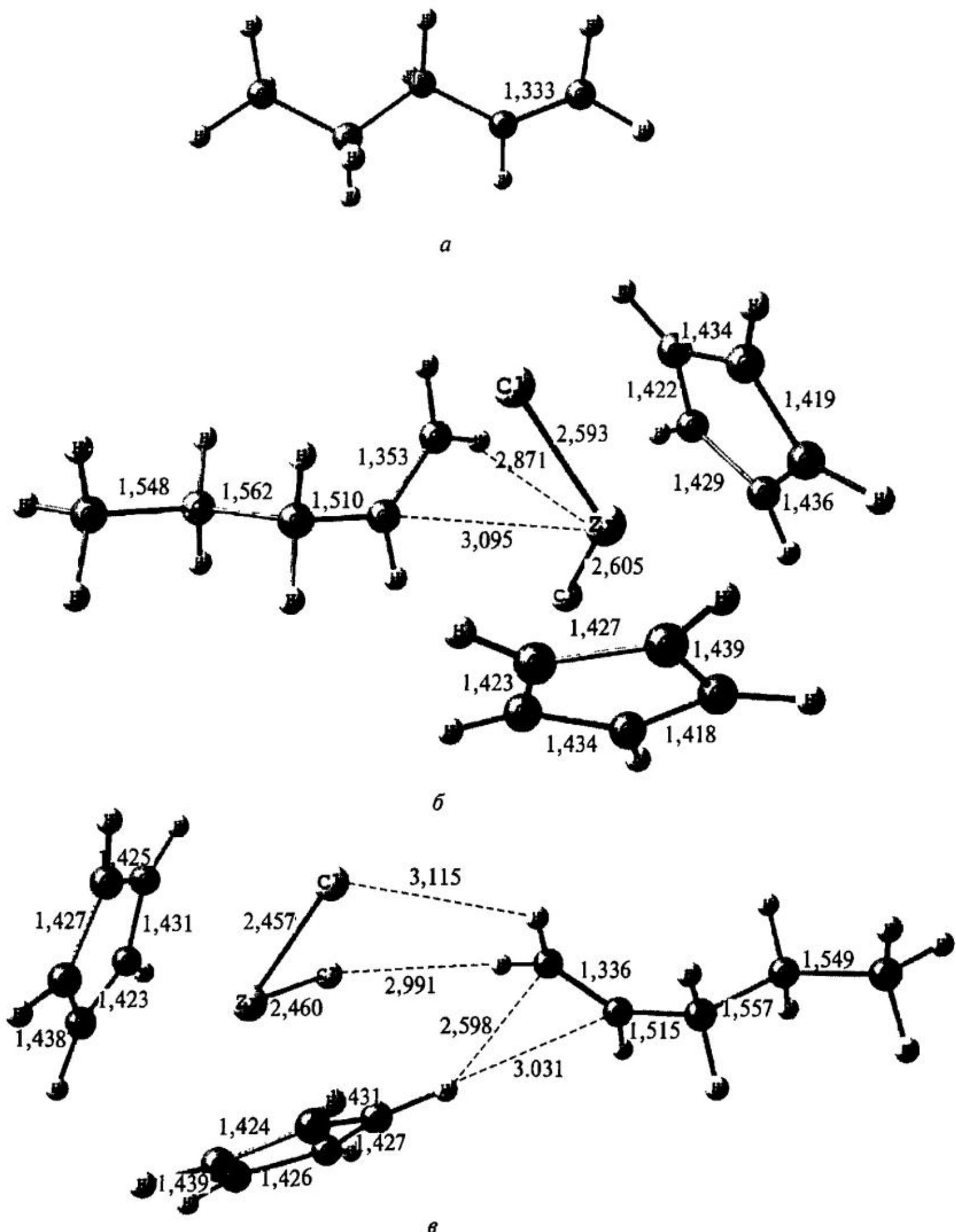


Рис. 20. Внутрисферный (б) и внешнесферный (в) комплексы Cp_2ZrCl_2 с пентеном-1, а также некоординированный пентен-1 (а) (по данным DFT-расчетов методом B3LYP/3-21G**; показаны длины связей в Å)

Анализ распределения зарядов и исследование орбитальных взаимодействий по схеме NBO свидетельствуют о наличии внутрисферного взаимодействия между α -олефином и циркониевым центром, выражющегося, в частности, в переносе электронной плотности на цирконий (не менее 0,1e для всех методов расчета). По нашим данным, внутрисферный тип координации олефина в d^0 -металлическом центре действительно реализуется, несмотря на предполагаемое «отсутствие координационного места» и нейтральный заряд металлоценового комплекса. Отметим, что образующиеся комплексы не просто стабильны (минимумы на ППЭ, согласно всем методам расчета), а энергия комплексообразования увеличивается с ростом цепи олефина и, по данным MP2 расчетов, составляет ~ 10 ккал/моль и выше, что находится в полном соответствии с экспериментальной корреляцией рис. 18. Важным результатом является также то, что удлинение C=C связи, а следовательно, и активация двойной связи C=C в олефине (по сравнению с некоординированной молекулой, рис. 20,а) осуществляется только в результате внутрисферной координации (рис. 20,б).

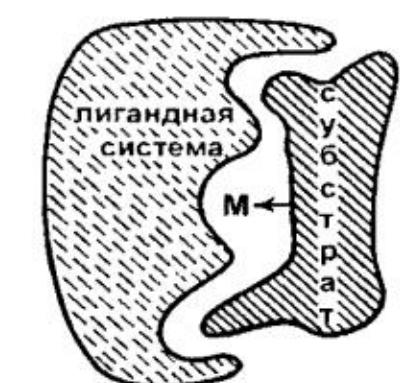
Отметим, что длины связей Zr—C_{1(олефин)} и Zr—C_{2(олефин)} во внутрисферных π -комплексах неактивированного d^0 -металлоцена с алканами: Cp₂ZrCl₂ ← ← алкан-1 (рис. 20,б) — практически такие же, как в катализических интермедиатах (π -комплексах металлоценовых катионов, имеющих свободное координационное место, с алканами-1), геометрии этих комплексов близки, удлинение C=C связи в α -олефине в результате внутрисферной координации как в π -комплексах типа Cp₂ZrCl₂ ← алкан-1, так и катализических интермедиатах (например, [55]) практически одинаковы $\sim 0,02$ Å.

Отметим, что в теории металлокомплексного катализа предложено существование слабой внутрисферной координации олефинов с координационно-ненасыщенными электронодефицитными металлоорганическими частицами IVB группы [10, 11] (посредством взаимодействия граничных орбиталей молекул ВЗМО мономера и НСМО металлоорганической катализической частицы). Предположение о такого рода координационном взаимодействии было также высказано в недавнем ЯМР-исследовании реакций внедрения олефинов по связи M—H в ряду замещенных дигидридных металлоценов Zr(IV) и Hf(IV) (но в области высоких концентраций металлоценов $\sim 10^{-2}$ моль·л⁻¹, т. е. на 3–4 порядка выше типичных катализических концентраций) [56]. Так что изучение явления координации мономеров фотофизическими методами обещает быть ключевым в понимании процесса координационной полимеризации непредельных соединений металлоорганическими комплексами, в частности d^0 -ионов металлов.

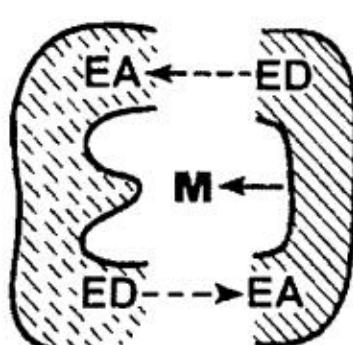
Образование координационных структур [Cp₂MCl₂ + α -олефин] — это чрезвычайно важный эффект как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте, поскольку, в частности, одной из технологий формирования катализических систем полимеризации является предварительная обработка предшественника катализатора (например, дихлоридного комплекса) жид-

ким олефином типа пентена-1, после чего последовательно вводятся алюминийорганический (или другой) сокатализатор и субстрат (тот же или другой непредельный углеводород). В результате таких манипуляций могут быть достигнуты лучшие свойства каталитической системы и продукта полимеризации. Тем не менее, до настоящего момента научного обоснования такой технологии приготовления катализаторов не существовало.

Результаты настоящей работы демонстрируют выполнение принципа комплементарности (рис. 21), известного в теории катализа как «замок–ключ» [57], для неактивированного (сокатализатором) металлокомплекса: предшественник каталитического (активного) центра находится в пространственном и электронном соответствии с субстратом и способен к специфическому взаимодействию с ним.



Структурное соответствие



Электронное соответствие

Рис. 21. Представление принципа пространственного и электронного соответствия между субстратом и предкатализатором (или катализитической частицей). ED — электронодонорный центр, EA — электроакцепторный центр [57]

Итак, металлоцены координируют непредельные углеводороды посредством сочетания двух и более типов (не)ковалентных взаимодействий: координационных связей металл–лиганд, «прилипания» ароматических π -систем и др. Образующиеся *in situ* комплексы типа $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2 \cdot n\text{НУВ}]$ могут быть эффективно защищены от близкого контакта (необходимого для тушения по обменно-резонансному механизму) с несвязанными молекулами НУВ изоляцией в клетке растворитель/НУВ специфическим способом и могут сохранять излучательные свойства в ней.

Комплексообразование обычно обнаруживается и другими физическими методами (например, методами УФ- и ЯМР-спектроскопии), но при концентрациях на несколько или, как минимум, на два–три порядка превосходящих типичные каталитические. В таком случае межмолекулярные взаимодействия и процессы с участием металлоорганических соединений в области низких (каталитических) и повышенных концентраций должны отличаться особенно в малополярных органических средах, типичных для катализа и металлоорганического синтеза.

Подчеркнем, что только использование подхода на основе люминесцентной спектроскопии (с привлечением методов теоретической химии) позволяет исследовать взаимодействия в гомогенных системах с очень низким содержанием металлоорганических комплексов Zr(IV) и Hf(IV).

3.7. Спектрально-люминесцентное исследование катализитических систем на основе d^0 -металлоценов (Zr, Hf) и алюминийорганических активаторов

В данном разделе приведены оригинальные результаты спектрально-люминесцентного исследования при комнатной температуре компонентов катализитических систем в толуоле (растворителе, широко применяемом в гомогенном катализе): цирконоценов с алюминийалкилами (алкилирующими агентами) и цирконоценов и гафноцена с полиметилалюмоксаном (МАО) — сокатализатором (со)полимеризации непредельных углеводородов — в области низких (катализитических) концентраций металлоценового комплекса: $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Введение второго компонента (МАО или алюминийалкила) в растворы металлоценов приводит к заметному изменению характера спектров поглощения исходных комплексов, в том числе к сдвигу и изменению интенсивности первой полосы переноса заряда (ВЗМО → НСМО) [58]. Так, при введении МАО в большом избытке это изменение, например, в системах на основе дихлоридных комплексов с большими ароматическими лигандаами, такими как Ind⁻ и Flu⁻: Ind₂ZrCl₂, *raç*-C₂H₄Ind₂ZrCl₂, *raç*-Me₂SiInd₂ZrCl₂ и Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ ($[Al]/[Zr] \geq 2000$) (рис. 22) и родственных диметильных комплексов: Ind₂ZrMe₂, *raç*-(CH₂)₂Ind₂ZrMe₂ и *raç*-Me₂SiInd₂ZrMe₂ ($[Al]/[Zr] > 200$, отношение зависит от природы и концентрации металлоцена) (рис. 23) заключается в батохромном сдвиге первой низкоэнергетической полосы ПЗЛМ. При этом положение полос поглощения ПЗЛМ цирконоценов чувствительно к отношению компонентов катализитических систем ($[Al]/[Zr]$).

При взаимодействии дихлоридных мостичных комплексов, содержащих конденсированные π-лиганды, с сокатализатором МАО ($[Al]/[Zr] < 100$) наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения (на ~40—50 нм) (рис. 24). Аналогичный сдвиг в ближнюю УФ-область, соответствующий продуктам метилирования дихлоридного комплекса, наблюдается и с введением алюминийалкилов, например AlMe₃ (рис. 25, 26) и AlEt₃, выступающих в качестве алкилирующих агентов в отношении дихлоридных металлоценов. Отметим,

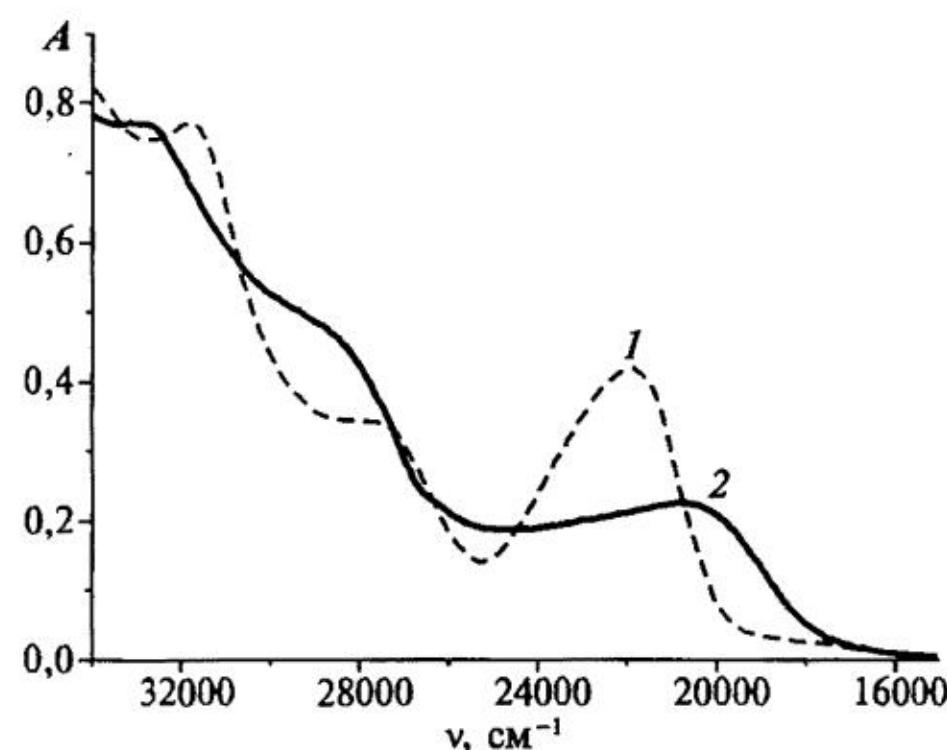


Рис. 22. Спектры поглощения в толуоле:
7 · 10⁻⁵ моль·л⁻¹ *raç*-Me₂SiInd₂ZrCl₂ (1);
Me₂SiInd₂ZrCl₂ + МАО, [Al]/[Zr] = 2000 (2) [58]

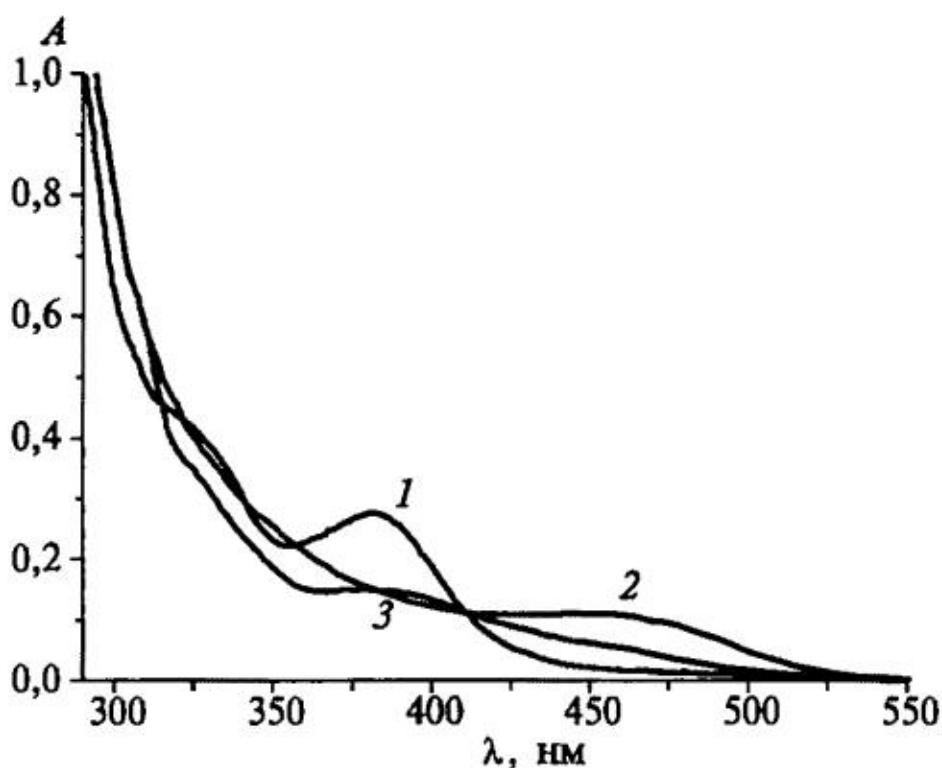


Рис. 23. Взаимодействие $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ *рац*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$ с MAO в толуоле: в отсутствие MAO (1); $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MAO}$, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 250$ (2); $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MAO}$, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 50$ (3) [58]

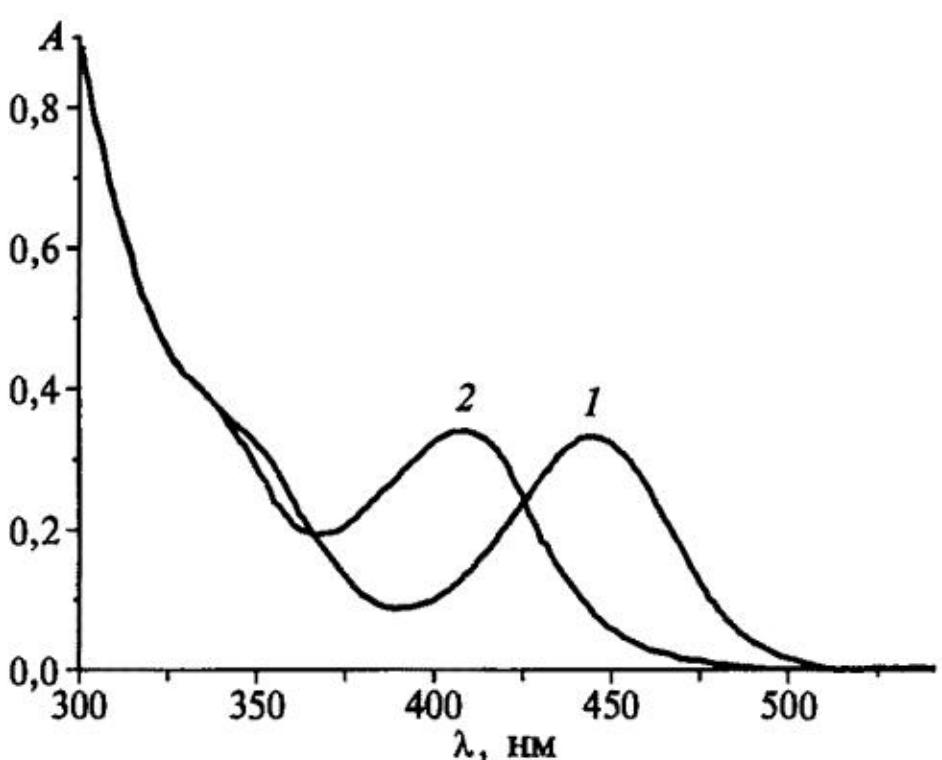


Рис. 24. Взаимодействие $8 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ *рац*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ с MAO в толуоле: в отсутствие MAO (1); после введения MAO, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 50$ (2) [58]

дихлоридных и диметильных *анса*-металлоценов $\text{raц}-(\text{CH}_2)_2\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$, $\text{raц}-\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{raц}-\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$ соответственно.

Возмущение MO металлоценового катиона под влиянием поля связанного с ним противоиона в ионной паре в первом приближении зависит от энергии их электростатического взаимодействия. Величина батохромного сдвига может быть связана с силой этого взаимодействия: чем плотнее ионная пара катализатора (т. е. чем меньше расстояние между противоионами), тем слабее батохромный сдвиг в спектрах поглощения. Батохромные сдвиги первой

что по нашим спектральным данным Cl/Ме-лигандный обмен протекает существенно быстрее в случае AlMe_3 по сравнению с AlEt_3 .

Действие сокатализатора MAO, таким образом, в области малых отношений $[\text{Al}]/[\text{Zr}] < 100$ заключается в Cl/Ме-лигандном обмене с дихлоридным металлоценом и, скорее всего, образовании более сложных координационных агрегатов (кластеров) металлоцен/ $(\text{OAIr}_3)_n$.

При действии сокатализатора MAO на целевые диметильные комплексы $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$, *рац*- $(\text{CH}_2)_2\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ и *рац*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$ ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] > 200$) наблюдаются характерные сдвиги первой полосы переноса заряда ПЗЛМ в низкоэнергетическую область, при этом спектр поглощения результирующей системы в случае комплексов *рац*- $(\text{CH}_2)_2\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ и *рац*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$ совпадает со спектром аналогичных дихлоридов в присутствии MAO в области соотношений $[\text{Al}]/[\text{Zr}] \sim 1000-4000$.

Данный факт свидетельствует в пользу близости электронного состояния переходного металла (здесь Zr) в системах на основе

полосы ПЗЛМ свидетельствуют о формировании в этих системах сильно поляризованных комплексов или ионных пар при действии катион-генерирующего агента — сокатализатора МАО. Принципиально отличная ситуация наблюдается в системах на основе бисцикlopентадиенильного *анса*-комплекса циркония (рис. 27 и 28). Так, введение полиметилалюмоксана в раствор *анса*-комплекса $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ в толуоле даже при больших отношениях $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ (до 1000–4000) приводит к преимущественному коротковолновому сдвигу первой полосы ПЗЛМ: $[\lambda_{\max}^{\text{ПЗЛМ}}(355 \text{ нм}) \rightarrow \rightarrow \lambda'_{\text{плечо}}(330\text{--}340 \text{ нм})]$ (рис. 27). Введение МАО ($[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ до 1000–4000) в раствор соответствующего диметильного комплекса $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле приводит к выраженному батохромному сдвигу плеча первой низкоэнергетической полосы ПЗЛМ: $[\lambda_{\text{плечо}}^{\text{ПЗЛМ}}(305 \text{ нм}) \rightarrow \rightarrow \lambda'_{\text{плечо}}(330\text{--}340 \text{ нм})]$ (рис. 28).

В системе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MAO}$ положение интенсивной полосы поглощения ($\lambda_{\text{плечо}} = 330\text{--}340 \text{ нм}$) оказывается таким же, как и в случае гипсохромного смещения полосы ПЗЛМ в системе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$, что позволяет ожидать одинаковые (или близкие) продукты взаимодействия комплексов, содержащих металлоценовый остов $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}^+$, с алюминийорганическим сокатализатором МАО.

Коллективом авторов [59] были получены аналогичные результаты при изучении этих же металлоценовых систем в области больших концентраций. В отличие от авторов работы [59], мы не исключаем разные типы смещения первой характеристической полосы в синюю и красную области для систем на основе бисцикlopентадиенильных *анса*-комплексов и *анса*-комплексов

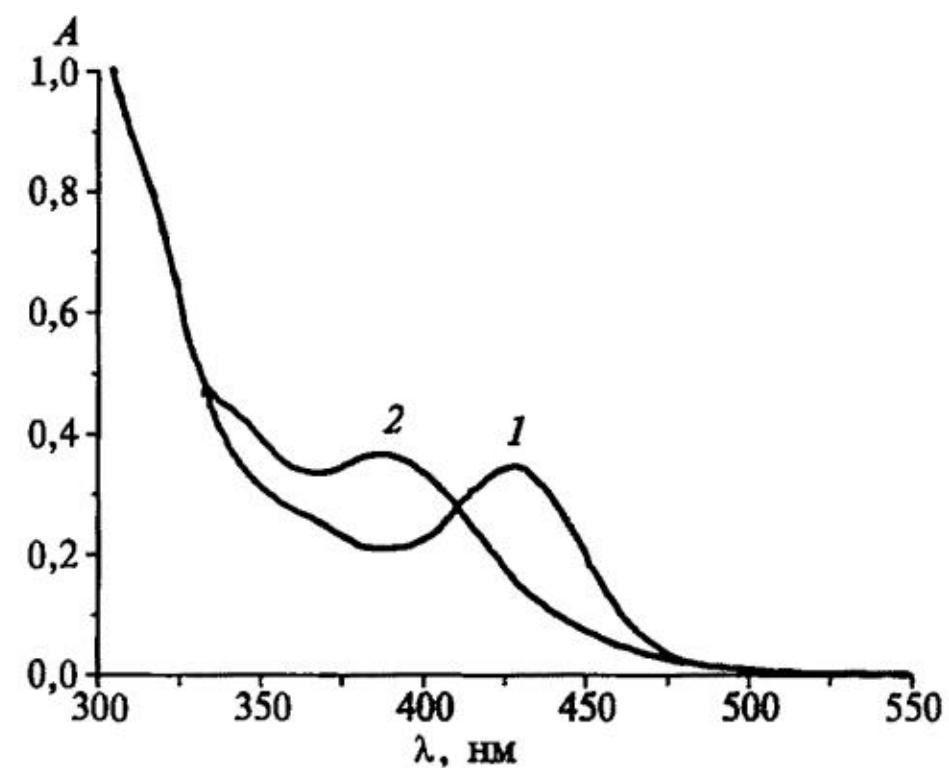


Рис. 25. Взаимодействие $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ *рац*-(CH_2)₂SiInd₂ZrCl₂ с AlMe₃ в толуоле, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 200$: в отсутствие AlMe₃ (1); после введения AlMe₃ (2) [58]

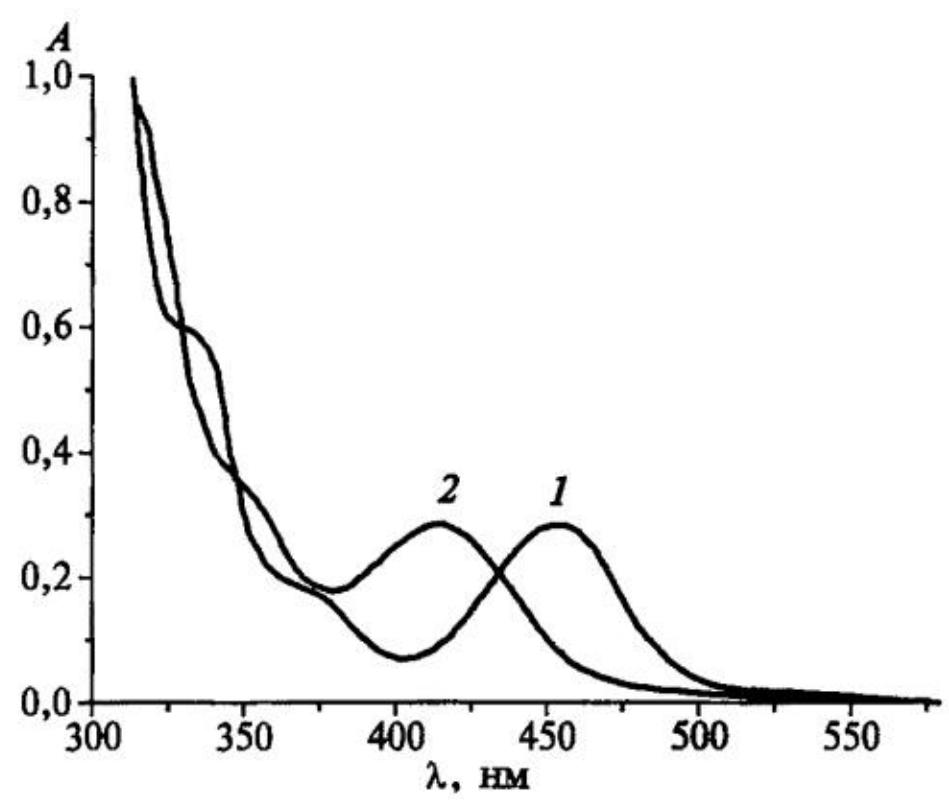


Рис. 26. Взаимодействие $6 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ *рац*-Me₂SiInd₂ZrCl₂ с AlMe₃ в толуоле, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 200$: в отсутствие AlMe₃ (1); после введения AlMe₃ (2) [58]

полосы ПЗЛМ свидетельствуют о формировании в этих системах сильно поляризованных комплексов или ионных пар при действии катион-генерирующего агента — сокатализатора МАО. Принципиально отличная ситуация наблюдается в системах на основе бисцикlopентадиенильного *анса*-комплекса циркония (рис. 27 и 28). Так, введение полиметилалюмоксана в раствор *анса*-комплекса $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ в толуоле даже при больших отношениях $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ (до 1000–4000) приводит к преимущественному коротковолновому сдвигу первой полосы ПЗЛМ: $[\lambda_{\max}^{\text{ПЗЛМ}}(355 \text{ нм}) \rightarrow \rightarrow \lambda'_{\text{плечо}}(330\text{--}340 \text{ нм})]$ (рис. 27). Введение МАО ($[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ до 1000–4000) в раствор соответствующего диметильного комплекса $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2$ в толуоле приводит к выраженному батохромному сдвигу плеча первой низкоэнергетической полосы ПЗЛМ: $[\lambda_{\text{плечо}}^{\text{ПЗЛМ}}(305 \text{ нм}) \rightarrow \rightarrow \lambda'_{\text{плечо}}(330\text{--}340 \text{ нм})]$ (рис. 28).

В системе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MAO}$ положение интенсивной полосы поглощения ($\lambda_{\text{плечо}} = 330\text{--}340 \text{ нм}$) оказывается таким же, как и в случае гипсохромного смещения полосы ПЗЛМ в системе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$, что позволяет ожидать одинаковые (или близкие) продукты взаимодействия комплексов, содержащих металлоценовый остов $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}^+$, с алюминийорганическим сокатализатором МАО.

Коллективом авторов [59] были получены аналогичные результаты при изучении этих же металлоценовых систем в области больших концентраций. В отличие от авторов работы [59], мы не исключаем разные типы смещения первой характеристической полосы в синюю и красную области для систем на основе бисцикlopентадиенильных *анса*-комплексов и *анса*-комплексов

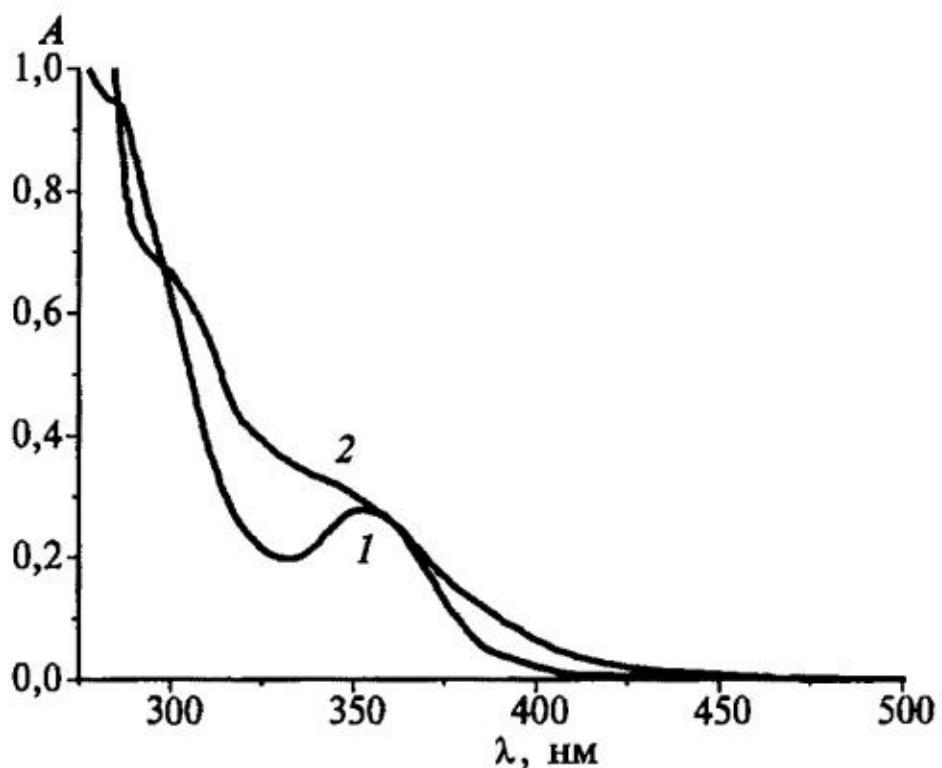


Рис.27. Взаимодействие $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, с МАО в толуоле: в отсутствие МАО (1); после введения МАО, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 2000$ (2) [58]

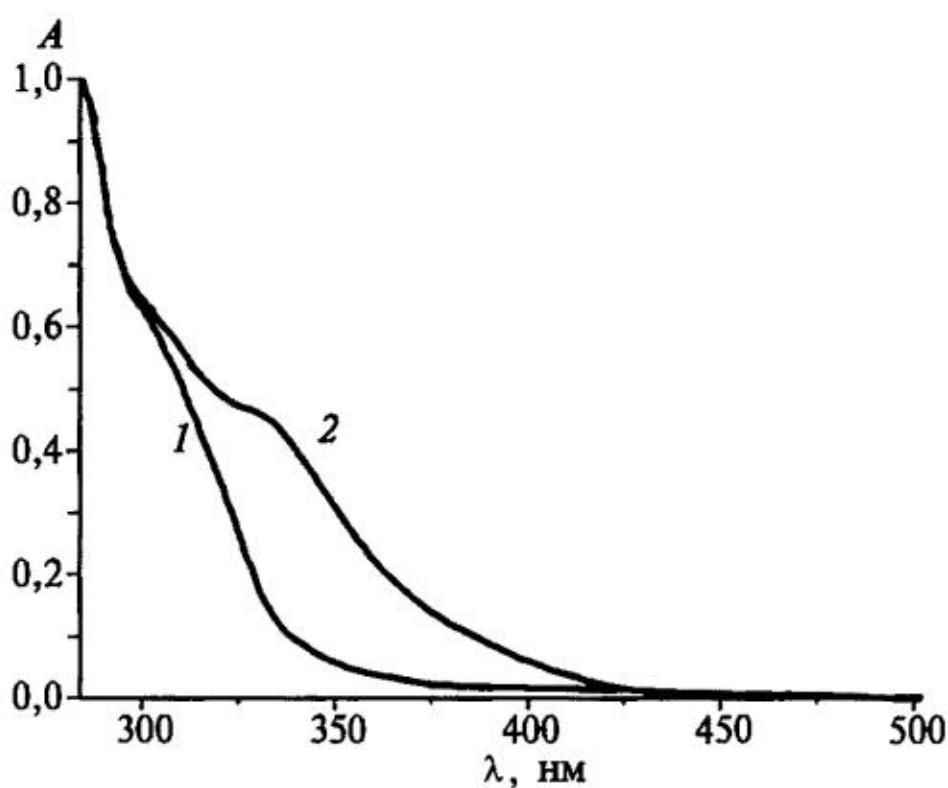


Рис.28. Взаимодействие $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, с МАО в толуоле: в отсутствие МАО (1); после введения МАО, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 2000$ (2) [58]

спектра поглощения исходного металлоцена, но также к появлению малоинтенсивного поглощения (гало) в длинноволновой области (поглощение до ~430 нм) — там, где индивидуальный цирконоцен дихлорид уже не поглощает. Малоинтенсивное плечо в этой же длинноволновой области проявляется, с другой стороны, при действии МАО на раствор диметильного аналога $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2$, что также указывает на близость продуктов взаимодействия цирконоценов с сокатализатором. Мы полагаем, что появление поглощения в коротковолновой области спектра связано с продуктами алкилирования дихлоридных комплексов и образованием различного рода внутрисферных

(конденсированными) ароматическими π -лигандами (Ind, Flu) в результате: (i) изменения электронно-оптических свойств поляризованного комплекса металлоцен + МАО или тесной ионной пары при увеличении размера лигандов металлоцена и введении функциональностей (как, например, это наблюдалось в случае «классических» металлоорганических ионных пар [60–62]); (ii) изменения характера координации сокатализатора, а также AlMe_3 , всегда присутствующего в МАО, с переходным металлом в металлоценовом центре. Подчеркнем, что в случае внутрисферной координации к d^0 иону металла металлоцена электронодонорных групп (присутствующих и в алкилирующих агентах, и в олигомерном сокатализаторе МАО), таких как Me^- , возможно (и ожидаемо) смещение полос ПЗЛМ в высокоэнергетическую область (подобный эффект рассмотрен в [30]).

Кроме того, в случае раствора дихлоридного комплекса $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ введение МАО приводит не только к коротковолновому смещению спек-

координационных структур металлоцена с AlMe_3 , всегда присутствующим в МАО, или с МАО, а поглощение в длинноволновой области — с образованием в каталитической системе поляризованных или сольватно-разделенных ионных пар «металлоцен $^+$ — МАО $^-$ ».

Отметим, что одним из основных недостатков спектрального исследования механизмов и кинетики реакций, протекающих в гомогенных металлоценовых системах, является малая интенсивность и большая «размытость» первых характеристических полос поглощения металлоценовых комплексов (что существенно при изучении, например, каталитических систем с низким содержанием металлокомплексов), что сильно ограничивает возможность интерпретации экспериментальных результатов. Поэтому мы исследовали люминесцентные свойства подобных систем в стеклообразных растворах. На рис. 29 показано изменение низкотемпературного спектра люминесценции Cp_2HfCl_2 в толуоле с введением большого избытка сокатализатора полиметилалюмоксана ($[\text{Al}_{\text{MAO}}]/[\text{Hf}] = 3000$). В этих условиях гомогенная система $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 + \text{MAO} + \text{толуол}]$ обладает каталитической активностью, например, в полимеризации этилена в области умеренных температур (10–90 °C). Так, в присутствии избытка сокатализатора МАО излучательный спектр гафноцена смещается в длинноволновую область, значительно уширяется, при этом в коротковолновой области (до 24000 см $^{-1}$) регистрируется неструктурированная люминесценция. Так, в случае раствора индивидуального комплекса Cp_2HfCl_2 в толуоле: $E_{0-0} = 26\,300 \text{ см}^{-1}$ (380 нм) и $E_{\max} = 23\,550 \text{ см}^{-1}$ (425 нм), а после введения катион-генерирующего сокатализатора МАО основной пик имеет характеристики: $E_{0-0} = 24\,000 \text{ см}^{-1}$ (416 нм) и $E_{\max} = 20\,400 \text{ см}^{-1}$ (490 нм). Максимальный квантовый выход люминесценции гафноценовой системы наблюдается в этом случае при возбуждении УФ-светом: $\lambda_{\text{возб}} \sim 320 \text{ нм}$. Необходимо подчеркнуть, что введение МАО в раствор гафноцена приводит к значительному снижению наблюдавшего времени жизни излучательного состояния при температуре 77 K: от $\tau = 300 \text{ мкс}$ (Cp_2HfCl_2 в толуоле) до $\tau < 50 \text{ мкс}$ («гафноценовый интермедиат»).

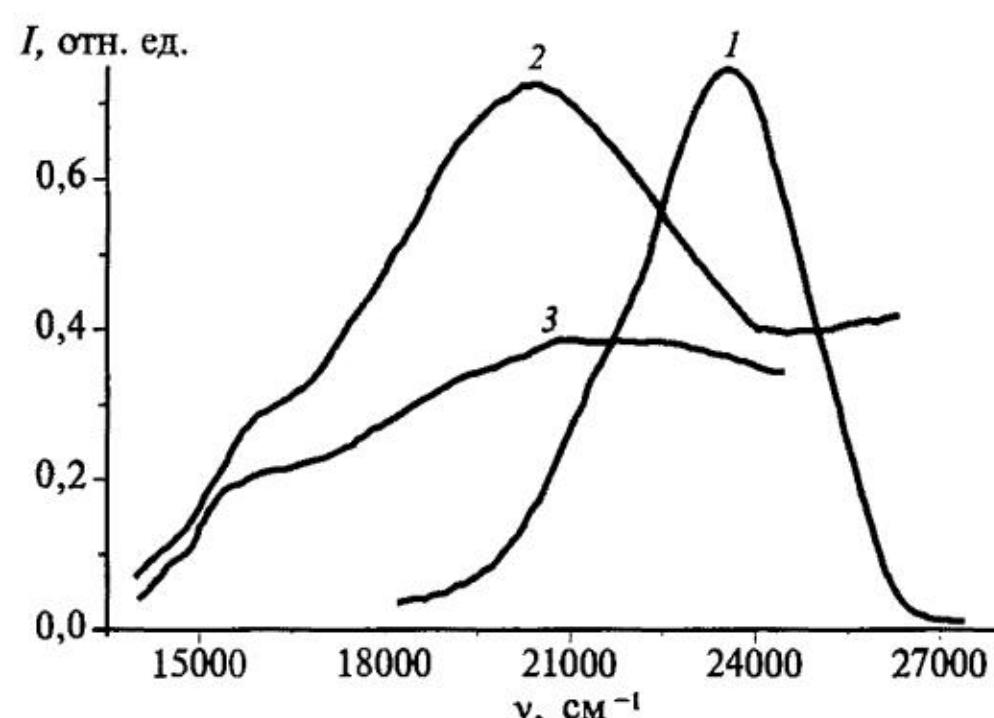


Рис. 29. Спектры люминесценции Cp_2HfCl_2 в толуоле ($1 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$) при 77 K в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) МАО, $[\text{Al}_{\text{MAO}}]/[\text{Hf}] = 3000$. Ампулы с образцами возбуждали УФ-светом: $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$ (1), 320 нм (2) и 380 нм (3). Излучательные спектры (1) и (2) для наглядности нормированы по амплитуде [44, 58]

излучательный спектр гафноцена смещается в длинноволновую область, значительно уширяется, при этом в коротковолновой области (до 24000 см $^{-1}$) регистрируется неструктурированная люминесценция. Так, в случае раствора индивидуального комплекса Cp_2HfCl_2 в толуоле: $E_{0-0} = 26\,300 \text{ см}^{-1}$ (380 нм) и $E_{\max} = 23\,550 \text{ см}^{-1}$ (425 нм), а после введения катион-генерирующего сокатализатора МАО основной пик имеет характеристики: $E_{0-0} = 24\,000 \text{ см}^{-1}$ (416 нм) и $E_{\max} = 20\,400 \text{ см}^{-1}$ (490 нм). Максимальный квантовый выход люминесценции гафноценовой системы наблюдается в этом случае при возбуждении УФ-светом: $\lambda_{\text{возб}} \sim 320 \text{ нм}$. Необходимо подчеркнуть, что введение МАО в раствор гафноцена приводит к значительному снижению наблюдавшего времени жизни излучательного состояния при температуре 77 K: от $\tau = 300 \text{ мкс}$ (Cp_2HfCl_2 в толуоле) до $\tau < 50 \text{ мкс}$ («гафноценовый интермедиат»).

В этой связи отметим, что концепция [63] катионной природы активных центров координационной полимеризации непредельных углеводородов практически является общепринятой. Возмущение НСМО металлоценового катаиона под влиянием поля связанного с ним противоиона в ионной паре в первом приближении зависит от энергии их электростатического взаимодействия. Величина низкоэнергетического сдвига спектров поглощения и люминесценции металлоцена, по нашему мнению, связана с силой этого взаимодействия: чем плотнее ионная пара катализатора, т. е. чем меньше расстояние между противоионами, тем меньше низкоэнергетические сдвиги первой полосы в спектрах поглощения и спектра люминесценции относительно спектров неактивированного металлоценового комплекса-предшественника. Соответственно подобные наблюдения свидетельствуют в пользу формирования в этих системах сильно поляризованных комплексов или ионных пар при действии катион-генерирующего агента, например сокатализатора МАО.

Соответственно данные люминесцентной спектроскопии (рис. 29) свидетельствуют об образовании интермедиатов, люминесцирующих в длинноволновой области (поляризованных или сольватно-разделенных ионных пар). Принципиальный вывод: несмотря на многие *in situ* равновесия, исходный металлоцен Cp_2HfCl_2 в системе с МАО (по крайней мере, в области достаточно больших соотношений $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$, используемых в катализе полимеризации) не сохраняется.

Таким образом, первый низкоэнергетический переход переноса заряда с лиганда на металл ($\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НСМО}$) в спектрах поглощения высокочувствителен к изменению координационной сферы иона металла в металлоценовых интермедиатах каталитических и других систем (исходный металлоцен, комплексы с алюминийорганическими активаторами и др.). Продемонстрирована возможность использования люминесцентной спектроскопии в исследовании реальных металлоценовых каталитических систем.

4. Заключение

Здесь рассмотрен новый подход к определению орбитальной природы излучательных состояний d^0 металлоценовых комплексов и координационного взаимодействия основных компонентов каталитических систем полимеризации: d^0 металлоценов с мономерами-субстратами (олефинами, диенами) и органической средой. Этот подход основан на использовании спектрально-люминесцентных методов, обменно-резонансного переноса энергии и современных квантово-химических расчетов. Высокочувствительные фотофизические методы чрезвычайно перспективны для исследования реакций, происходящих в гомогенных металлокомплексных системах, способных люминесцировать.

Представляет несомненный интерес изучение свойств долгоживущих состояний комплексов IV группы и специфических взаимодействий с непре-

дельными субстратами и средой, исследование механизма безызлучательного переноса энергии, а также влияния строения молекул доноров, акцепторов энергии и среды на эффективность обменно-резонансного переноса энергии.

Автор выражает благодарность академику А.Е. Шилову за стимулирующие дискуссии, а также бесконечно признателен коллегам-соавторам ИПХФ РАН и ЮНЦ РАН, без которых экспериментальная работа, часть которой отражена в настоящей главе, не состоялась бы.

Исследование выполнено в рамках работ Научно-образовательного центра «Химия высоких энергий» Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Президиума РАН, ОХНМ РАН и РФФИ (проект № 09-03-00379).

ЛИТЕРАТУРА

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.
2. Wells P.R. Linear Free Energy Relationships. New York: Acad. Press, 1968. 116 p.
3. Hammett L.P. Physical Organic Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1970. 420 p. [Гамметт Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972].
4. Taft R.W. // Progress in Physical Organic Chemistry / Ed. R.W. Taft. 1983. **14**. P. 247–350.
5. Lowry T.H., Richardson K.S. Mechanism and Theory in Organic Chemistry. 3 ed. New York: Harper and Row, 1987. Ch. 3, 4.
6. March J. Advanced Organic Chemistry. New York: Wiley, 1992. 1328 p.
7. Pugh J.R., Meyer T.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. **114**. P. 3784–3792.
8. Kealy T.J., Pauson P.L. // Nature. 1951. **168**. P. 1039–1040.
9. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. **74**. P. 2125–2126.
10. Chem. Rev. / Ed. J.A. Gladysz. 2000. **100** (специальный выпуск “Frontiers in metal-catalyzed polymerization”).
11. Coord. Chem. Rev. / Ed. H.G. Alt. 2006. **250**. N 1–2 (специальный выпуск “Metallocene complexes as catalysts for olefin polymerization”).
12. Balzani V. Supramolecular Photochemistry. Dordrecht: Reidel, 1987. 469 p.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Под ред. А.Ю. Цивадзе. Ч. 1. М.: Мир, 1987. 493 с.
14. Lauher J.W., Hoffmann R. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. **98**, N 7. P. 1729–1742.
15. Милов А.А. Неопубликованные результаты.
16. Cauletti C., Clark J.P., Green J.C., Jackson S.E., Fragala I.L., Ciliberto E., Coleman A.W. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1980. **18**, N 1. P. 61–73.
17. Bruce M.R.M., Tyler D.R. // Organometallics. 1985. **4**, N 3. P. 528–533.
18. Condorelli G., Fragala I., Centineo A., Tondello E. // J. Organomet. Chem. 1975. **87**, N 3. P. 311–315.
19. Petersen J.L., Dahl L.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. **96**, N 7. P. 2248–2250.
20. Petersen J.L., Lichtenberger D.L., Fenske R.F., Dahl L.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. **97**, N 22. P. 6433–6441.
21. Bruce M.R.M., Sclafani A., Tyler D.R. // Inorg. Chem. 1986. **25**, N 15. P. 2546–2549.
22. Harrigan R.W., Hammond G.S., Gray H.B. // J. Organomet. Chem. 1974. **81**, N 1. P. 79–85.
23. Bruce M.R.M., Kenter A., Tyler D.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. **106**, N 3. P. 639–644.
24. Yam V.W.-W., Qi G.-Z., Cheung K.-K. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. **11**. P. 1819–1823.
25. Vitz E., Wagner P.J., Brubaker C.H., Jr. // J. Organomet. Chem. 1976. **107**, N 3. P. 301–306.
26. Vitz E., Brubaker C.H., Jr. // J. Organomet. Chem. 1974. **82**, N 2. P. C16–C18.
27. Mach K., Varga V., Antropiusová H., Poláček J. // J. Organomet. Chem. 1987. **333**, N 2. P. 205–215.
28. Loukova G.V., Smirnov V.A. // Chem. Phys. Lett. 2000. **329**. P. 437–442.

29. Loukova G.V., Strelets V.V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 2001. **66**. P. 185–206.
30. Loukova G.V. // Chem. Phys. Lett. 2002. **353**, N 3–4. P. 244–252.
31. Лукова Г.В., Смирнов В.А. // Химия высоких энергий. 2007. **41**, № 4. С. 253–270.
32. Loukova G.V. // Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties / Ed. H.F. Chin. New York: Nova Sci. Publ., 2010. Ch. 4. P. 159–196.
33. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**, N 43. P. 10928–10937.
34. Лукова Г.В., Смирнов В.А., Стародубова С.Е. // Докл. АН. 2005. **404**, № 1. С. 65–67.
35. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York: Wiley-Intersci., 1966. 913 p.
36. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
37. Loukova G.V., Huhn W., Vasilev V.P., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. **111**, N 20. P. 4117–4121.
38. Smith J.A., Seyerl J.V., Huttner G., Brintzinger H.-H. // J. Organomet. Chem. 1979. **173**. P. 175–185.
39. Лукова Г.В., Васильев В.П., Смирнов В.А., Huhn W. // Докл. АН. 2007. **413**, № 3. С. 350–353.
40. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Смирнов В.А. // Докл. АН. 2007. **417**, № 1. С. 65–68.
41. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Смирнов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1145–1150.
42. Лукова Г.В., Васильев В.П., Смирнов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 11. С. 2272–2274.
43. Djurovich P.I., Cook W., Joshi R., Watts R.J. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 398–400.
44. Лукова Г.В. Металлоцены IVB группы: электрохимические, фотофизические и координационные свойства. Автореф. дис... докт. хим. наук. М., 2009. 44 с.
45. Comprehensive Organometallic Chemistry / Eds G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel. Oxford: Pergamon Press, 1982.
46. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Смирнов В.А. // Докл. АН. 2008. **420**, № 5. С. 643–646.
47. Turro Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир. 1967. 328 с.
48. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. // Успехи химии. 1975. **44**, № 1. С. 48–73.
49. Dexter D.L. // J. Chem. Phys. 1953. **21**, N 5. P. 836–850.
50. You Z.Q., Hsu C.P., Fleming G.R. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 044506–044516.
51. Stoebenau E.J., III, Jordan R.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. **128**, N 25. P. 8162–8175.
52. Guo Z., Swenson D.C., Guram A.S., Jordan R.F. // Organometallics. 1994. **13**, N 3. P. 766–773.
53. Marsella J.A., Curtis C.J., Bercaw J.E., Caulton K.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. **102**, N 24. P. 7244–7246.
54. Лукова Г.В., Милов А.А., Смирнов В.А. // Химия высоких энергий. 2010. **44**, № 2. С. 180–182.
55. Zurek E., Ziegler T. // Faraday Discuss. 2003. **124**. P. 93–109.
56. Chirik P.J., Bercaw J.E. // Organometallics. 2005. **24**, N 22. P. 5407–5423.
57. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 72.
58. Лукова Г.В. Металлоцены IVB группы: электрохимические, фотофизические и координационные свойства: Дис... докт. хим. наук. Черноголовка, 2009. 325 с.
59. Лалаян С.С., Фушман Э.А., Львовский В.Э., Нифантьев И.Э., Марголин А.Д. // Высокомолек. соед. 2000. **42**, № 6. С. 961–973.
60. Carter H.V., McClelland B.J., Warhurst E. // Trans. Faraday Soc. 1960. **56**. P. 455–458.
61. Bayliss N.S., McRae E.G. // J. Phys. Chem. 1954. **58**. P. 1002–1006.
62. Slates R.V., Szwarc M. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. **89**. P. 6043–6050.
63. Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. // J. Polym. Sci. C. 1967. N 16. P. 2333–2339.

**МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АТОМОВ
И КЛАСТЕРОВ РЯДА d- И f-МЕТАЛЛОВ
С МЕЗОГЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
ЦИАНОБИФЕНИЛОВ И ЦИАНОФЕНИЛПИРИДИНОВ
В КРИОФОРМИРОВАНИИ НАНОГИБРИДНЫХ СИСТЕМ**

Т.И. Шабатина

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru

1. Введение

Одним из достижений современной криохимии явилась разработка методов получения и стабилизации атомов, малых кластеров и наночастиц металлов, включающих от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов металла [1–5]. Атомы и малые кластеры, получаемые в потоке при термическом испарении металлов в вакууме и конденсируемые на охлаждаемые поверхности спектральных и препаративных криостатов, являются гораздо более реакционноспособными, чем массивные металлы. Такие высокоэнергетические и высокоактивные частицы металлов могут вступать при низких температурах в последовательные и конкурентные химические реакции с широким кругом органических и неорганических молекул, приводящие к синтезу новых химических соединений металлов в нулевых и пониженных степенях окисления, стабилизации метастабильных структур и лабильных координационно ненасыщенных комплексов, нестабильных радикалов и необычных молекул. Эти реакции представляют большой интерес для координационной химии, кластерной химии иnanoхимии, синтеза новых металлогорганических соединений, астрохимии и биологии, а также при создании новых металлоодержащих наноматериалов.

В настоящее время использование молекулярно-организованных систем для получения высокоупорядоченных наноструктур является одним из перспективных методов nanoхимии и нанотехнологии [6–8]. Мезогенные матрицы, образующие молекулярно-организованные фазы в твердом и жидкокристаллическом состоянии [9, 10], представляют несомненный интерес для синтеза анизотропных наночастиц металлов и их высокоупорядоченных ансамблей. Автором развивается подход [11–14], в основе которого лежит сочетание криохимического метода получения и последовательной супрамолекулярной самоорганизации металл-мезогенной системы в ходе термической эволюции при нагреве образцов.

2. Комплексы атомов и малых кластеров переходных металлов с алкилцианобифенилами и алкилцианофенилпиридинами при криотемпературах

Введение атомов и кластеров ряда d-металлов (Ag , Cu) в мезогенные матрицы и получение гибридных металл-мезогенных систем на их основе осуществили путем совместной низкотемпературной вакуумной конденсации атомно-молекулярных потоков компонентов и их капсулирования в полимерные пленки [15–17]. В качестве мезогенных компонентов использовали длинноцепочечные алкилцианобифенилы и их гетероароматический аналог — алкилцианофенилпиридины, образующие нематические и смектические фазы. Эти мезогенные соединения представляют особый интерес и могут быть рассмотрены как самоорганизующиеся наносистемы, образующие в твердых и жидкокристаллических фазах димерные структуры нанометрового размера. В качестве примера на рис. 1 приведена димерная структура 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB).

Пленочные образцы получали совместной конденсацией паров металла и мезогенных компонентов на охлаждаемые жидким азотом спектральные поверхности CaF_2 , кварца или полированной меди в режиме молекулярных пучков [18, 19]. Суммарная скорость конденсации реагентов составляла $5 \cdot 10^{15}$ молекул/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), соотношение скоростей конденсации меняли от 1:10 до 1:200 при остаточном давлении в системе $5 \cdot 10^{-5}$ торр. Комплексное ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопическое исследование образцов проводили *in situ* в вакуумируемых спектральных криостатах при соконденсации образцов и в ходе термического отжига в температурном интервале 80–350 К.

Образцы исследовали также методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре [20]. Наблюдаемые спектральные особенности проанализированы на основании модельных квантово-химических расчетов равновесных структур и теоретических спектров с использованием программных комплексов GAMESS и ALCHEMY [21, 22].

Общая схема взаимодействия в атомно-молекулярной системе «металл–лиганд» в низкотемпературных соконденсатах приведена на рис. 2. Конкуренция процессов агрегации атомов металла и комплексообразования с молекулами лиганда может приводить к образованию моноядерных и стехиометрических кластерных комплексов, а также наночастиц металла, стабилизованных лигандом.

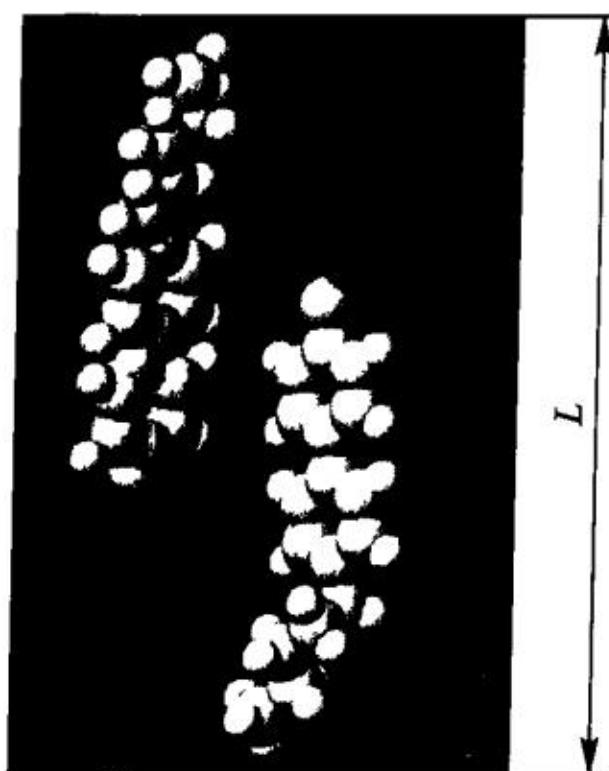


Рис.1. Молекулярная структура димера 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB): $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$, длина 25,7 Å, или 2,57 нм, $L = 1,4d$



Рис.2. Схема взаимодействия атомов металла и молекул лиганда в низкотемпературных соконденсатах

В результате детального спектроскопического исследования соконденсатов были обнаружены низкотемпературные метастабильные комплексы, образующиеся вследствие взаимодействия атомов металла и π -электронной системы молекул алкилцианобифенилов и алкилцианофенилпиридинов [23].

Так, в Фурье-ИК-спектрах соконденсатов Ag/5CB при 80–110 К в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с конденсатом лиганда 5CB (2230 cm^{-1}) зарегистрированы две новые полосы при 2080 и 2030 cm^{-1} , сдвиг полос CN-группы в комплексе, таким образом, составлял -150 и -200 cm^{-1} по отношению к спектру 5CB [24]. Наблюданное понижение частоты валентных колебаний C≡N-связи свидетельствует об образовании π -комплекса серебра с центральным цианобифенильным фрагментом лиганда [25]. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбитали лиганда должны приводить к разрыванию кратной связи в комплексе, т. е. понижению частоты колебаний соответствующей связи. Сдвиг на 100 – 200 cm^{-1} в сторону более низких частот наблюдали для образования π -комплексов ряда переходных металлов с непредельными молекулами [26]. В соконденсатах Ag/5CB и Ag/5CB/C₁₀H₂₂ обнаружена также новая полоса в области 650 – 660 cm^{-1} , которая была отнесена к колебаниям металл–лиганд в π -комплексе Ag/5CB. Ранее полосы при 500 – 600 cm^{-1} наблюдали в работе [26] для ИК-спектров π -комплексов платины и палладия с ацетонитрилом, стабильных при низких температурах. Аналогичные результаты были получены и для соконденсатов серебра с 4-октил-4-цианобифенилом (8CB) [27]. Интенсивность полос при 2080 и 2030 cm^{-1} в ИК-спектрах, относящихся к π -комплексу, менялась одинаково при изменении температуры соконденсата, что позволило отнести их к одному и тому же комплексу. Комpleксы серебро–цианобифенил (Ag/CB) стабильны при температурах 80–150 K, а комплексы с цианофенилпиридинами (Ag/CPPy)

при температурах 80–170 К и интенсивно разлагаются при нагреве до 200 К с образованием исходного лиганда и кластеров серебра. ИК-спектр соконденсатов при комнатной температуре практически совпадает со спектром пленки молекулярного конденсата СВ. В полосе валентных колебаний нагретого до 300 К соконденсата появляется малоинтенсивное длинноволновое плечо, которое может свидетельствовать о взаимодействии поверхностных атомов, формирующихся в системе наночастиц металла, с терминальными CN-группами цианобифенильных лигандов по σ -типу. Полученные результаты согласуются с малой термической стабильностью π -комплексов нульвалентных металлов с непредельными соединениями [28] и демонстрируют возможность образования наноразмерных кластеров и наночастиц d-металлов.

Образование в исследуемой системе π -комплексов было подтверждено результатами квантово-химических расчетов [21, 22]. Расчеты проводили методом многоконфигурационного самосогласованного поля и ограниченным методом Хартри–Фока для открытых оболочек. Для всех тяжелых атомов использовали приближение эффективного остовного псевдопотенциала в вариантах Стивенса–Баша–Крауса. Полученные результаты показали, что минимум энергии для систем Ag/CB соответствует комплексам σ -типа с линейным расположением фрагмента C–N...Ag, (PhCN)Ag, (PhCN)Ag⁺, (PhCN)Ag₂. Сдвиги частот валентных колебаний CN по отношению к частоте валентного колебания связи CN в молекуле лиганда для равновесных расстояний N...Ag (в Å) 2,81; 2,24; 2,46 составили соответственно +9, -7 и +20 см⁻¹. Следовательно, такие конфигурации не соответствуют структурам, существующим в пленках Ag/5CB, так как экспериментально обнаруженные сдвиги валентных колебаний CN составляют -150, -200 см⁻¹.

С другой стороны, известно, что мезогенные производные цианобифенилов (CB) образуют в твердых и жидкокристаллической фазах димерные структуры. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, молекулы CB расположены антипараллельно по принципу «голова-к-хвосту» [29]. На этом основании и с учетом анализа экспериментальных спектральных данных была предложена сэндвичевая структура комплексов атомов металла с двумя цианобифенильными лигандами. Оптимизированная билигандная структура комплекса (рис. 3) включает антипараллельное расположение двух молекул лиганда, атом серебра находится между CN фрагментом лиганда и центром бензольного кольца второй молекулы лиганда. Две цианогруппы в предложенной структуре неэквивалентны, что дает возможность им проявляться в ИК-спектре в виде двух полос, принадлежащих одному и тому же комплексу. Проведенные расчеты привели к двум возможным электронным конфигурациям Ag(CB)₂ и Ag⁺(CB)₂⁻ в основном состоянии комплекса. При больших значениях межлигандного расстояния R (R > 4,7 Å) нейтральные атомы серебра заполняют полости между лигандами. При R < 4,7 Å доминирует конфигурация с переносом заряда (CB)₂⁻Ag⁺. Для межлигандного расстояния R = 4,6 Å (конфигурация комплекса с переносом заряда) рассчитанные сдвиги колебательной частоты CN-связи в ком-

плексе $(\text{CB})_2\text{Ag}$ по сравнению с частотой колебаний связи CN в молекуле CB (2501 см^{-1}) составили: $\Delta\nu = -150$ и -175 см^{-1} , что хорошо соответствует экспериментально наблюдаемым величинам -150 и -200 см^{-1} в пленках Ag/5CB при 90 К. Распределение электронной плотности в структуре комплекса для двух граничных случаев приведено на рис. 4.

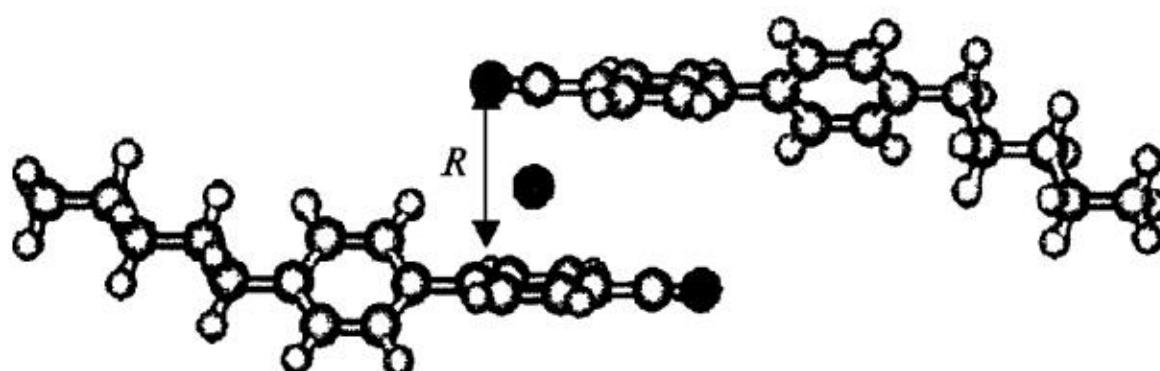


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $\text{Ag}(\text{5CB})_2$.

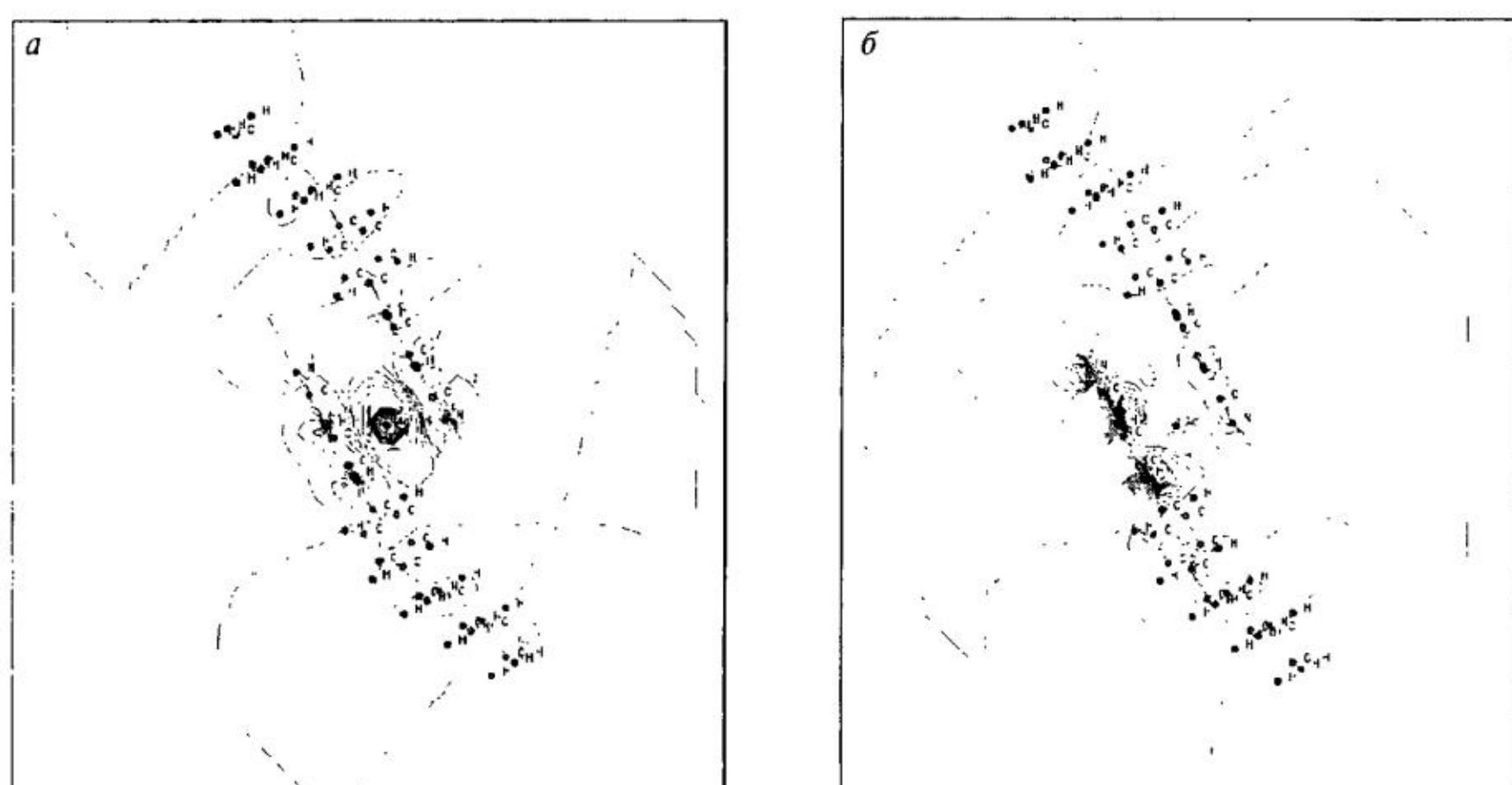


Рис. 4. Распределение спиновой электронной плотности для двух граничных структур комплекса: *a* — нейтральный билигандный комплекс (межлигандное расстояние $R = 4,8 \text{ \AA}$); *б* — комплекс переноса заряда (межлигандное расстояние $R = 4,6 \text{ \AA}$)

Для всех систем Ag/CB и Ag/CPPy в спектрах ЭПР пленочных соконденсатов при 80 К наблюдали сигналы с хорошо разрешенными СТВ расщеплениями на атомах металла (рис. 5), что также свидетельствует об образовании комплексов атомов металла с мезогенными лигандами в условиях низкотемпературной соконденсации. Параметры дублетных сигналов в соконденсатах серебра с 5CB и 5CPPy характерны для π -комплексов атомов Ag^{107} ($J = 1/2$) и Ag^{109} ($J = 1/2$). В спектрах ЭПР двойных соконденсатов Ag/5CB зарегистрировали два дублетных сигнала, соответствующих π -комплексам атомов серебра с двумя молекулами цианобифенила с хорошо разрешенным СТВ на ядрах

Ag^{107} ($J = 1/2$) и Ag^{109} ($J = 1/2$) с параметрами $g_{\text{iso}} = 1,999$ и $A_{\text{iso}}(\text{Ag}^{107}) = 558 \text{ Гс}$, $A_{\text{iso}}(\text{Ag}^{109}) = 641 \text{ Гс}$ [30].

Сравнение полученных величин СТВ для комплексов со значениями для изолированных атомов $A(\text{Ag}^{107}) = 61,1 \text{ мT}$ и $A(\text{Ag}^{109}) = 70,5 \text{ мT}$ [31] позволяет

оценить плотность неспаренного электрона на s -орбитали металла: $\rho_s = 0,89$ ($\text{Ag}/5\text{CB}$) и $0,79$ ($\text{Ag}/5\text{CPPy}$). Видно, что величины (ρ_s) в обеих системах меньше единицы, что указывает на частичный перенос электрона и с атома металла на лиганды. Степень переноса электрона с металла на лиганд в случае комплекса $\text{Ag}/5\text{CB}$ ниже, чем в комплексе $\text{Ag}/5\text{CPPy}$, что свидетельствует о более сильном связывании в комплексах

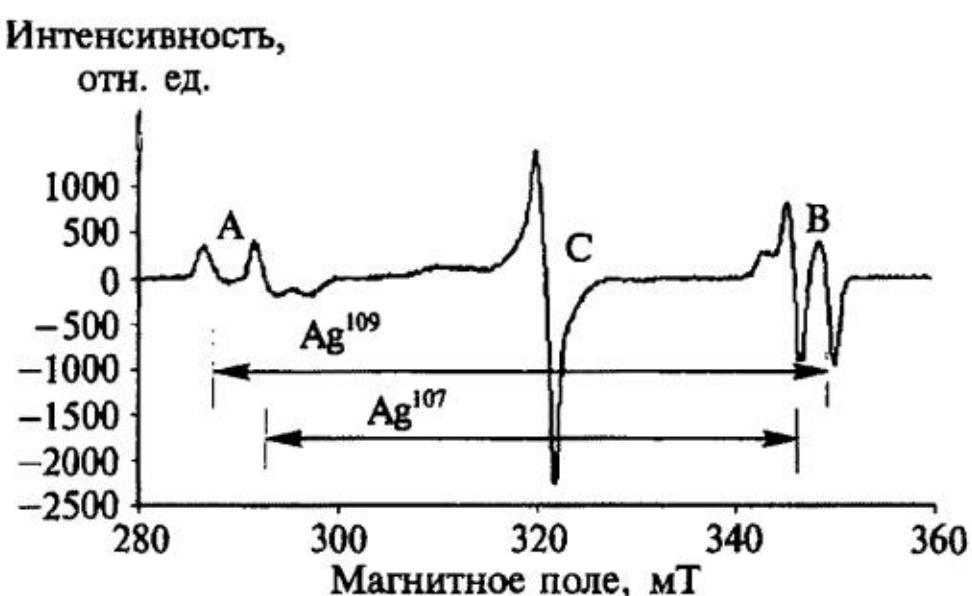


Рис. 5. Спектр ЭПР соконденсата $\text{Ag}/5\text{CB}$ (1/10 моль/моль) при 80 К

$\text{Ag}/5\text{CPPy}$. В обоих случаях не наблюдали разрешенного СТВ на атоме азота нитрильной группы лиганда.

В спектрах ЭПР соконденсатов меди с 5CB (рис. 6) наблюдали анизотропный квартетный сигнал (A). Параметры этого сигнала составили: $g_{xx} = g_{yy} = 2,006(5)$, $g_{zz} = 1,981$, $A_{xx} = A_{yy} = 2,8 \text{ мT}$, $A_{\text{iso}} = 1,9 \text{ мT}$ [32]. Относительно небольшие константы СТВ на ядре атома меди в сочетании с большой анизотропией сигнала указывают на преимущественно p -характер локализованной на меди орбитали, занятой неспаренным электроном, что характерно для образования билигандных комплексов нульвалентной меди [33]. Диполь-дипольное взаимодействие неспаренного электрона с ядерным спином атома меди ($J = 3/2$) (расщепление на двух изотопах меди Cu^{63} и Cu^{65} разрешено не было из-за близких значений ядерных g -факторов) приводит к возникновению анизотропного СТВ с тензором $A_{xx} = A_{yy} = \Delta$, $A_{zz} = -2\Delta$, где

Δ — константа анизотропного СТВ. Константа Δ для комплекса меди с 5CB составляет 51 МГц, сравнение этой величины с величиной $\Delta_0 = 386 \text{ МГц}$, рассчитанной для электрона полностью локализованного на p -орбитали атома меди [33], позволило оценить спиновую плотность на атоме металла в структуре комплекса: $\rho_M = 0,1$. Малые значения изотропных констант СТВ для меди в сочетании

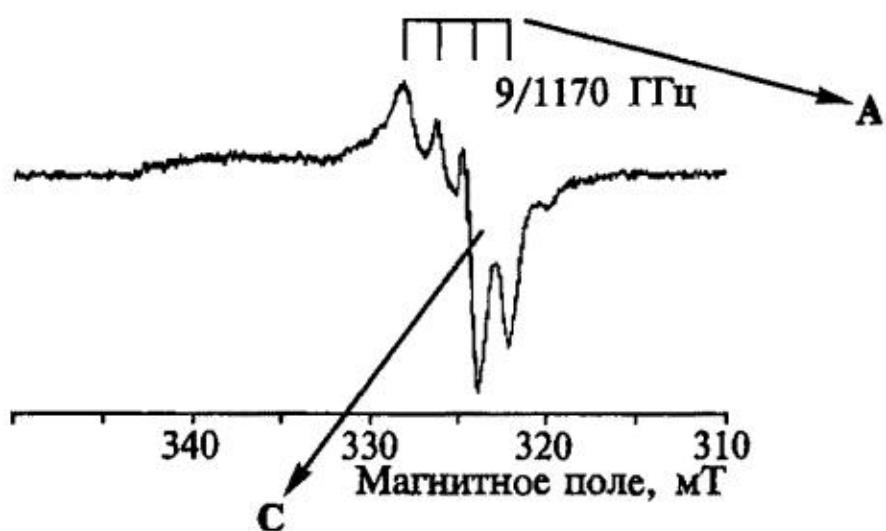


Рис. 6. Спектр ЭПР соконденсата $\text{Cu}/5\text{CB}$ (1/10 моль/моль) при 80 К

с высокой анизотропией сигнала говорят о гибридном π -характере высшей занятой молекулярной орбитали комплекса, на которой локализован неспаренный электрон, и свидетельствуют в пользу образования билигандного комплекса меди.

Таким образом, низкотемпературная соконденсация паров металла (Ag, Cu) и активных мезогенных компонентов, содержащих функциональные комплексобразующие группы, приводит к образованию билигандных π -комплексов атомов металла. Нагрев системы вызывает термоинициированный распад нестабильных комплексов и контролируемую матрицей агрегацию атомов и малых кластеров металла с формированием частиц металла разного размера и формы.

3. Термическая эволюция соконденсатов и наночастиц серебра и меди в активных матрицах

Для серебра и меди характерно образование кластеров разного размера и наночастиц, в которых металл находится в формально нуль-валентном состоянии [34]. Изучение частиц разного размера позволяет проследить процессы формирования электронной и кристаллической структуры металла [35]. Кластеры и наночастицы серебра и меди можно получить при низких температурах конденсацией паров с избытком инертного компонента [36], термо- и фотоагрегацией атомов [37], масс-спектральной селекцией кластеров с последующей конденсацией в инертные матрицы [38]. Стабилизацию наноразмерных частиц при обычных температурах можно осуществить путем соконденсации паров металла с функциональными органическими соединениями, проявляющими специфические невалентные взаимодействия [39, 40]. Молекулы активной матрицы при этом выступают в качестве стабилизирующих лигантов, образуя при низких температурах с атомами и кластерами металла донорно-акцепторные комплексы или комплексы переноса заряда, при последующем отжиге низкотемпературных соконденсатов происходит формирование сольватированных молекулами матрицы наноразмерных частиц металла.

Взаимодействие атомов металлов с активными молекулами лигандов в низкотемпературных соконденсатах может быть описано как последовательность конкурирующих процессов агрегации атомов металла (M) и реакций агрегатов металла различной нуклеарности с молекулами лиганда (L) (см. рис. 2).

Так, низкотемпературной соконденсацией паров серебра, меди, золота и других переходных металлов с ацетоном, этанолом, толуолом, trimetilaminom, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и др. получены стабилизированные частицы металла с размером до 10 нм [41, 42]. Нагревом соконденсатов до комнатной температуры можно получать органические золи

наночастиц различной стабильности, которые могут быть использованы для распыления на функциональных поверхностях для создания пленочных покрытий определенной толщины [43, 44]. Для стабилизации наноразмерных частиц серебра и меди применяли акриловую кислоту (АК), метилакрилат (МА) и диметиламинометилакрилат (ДМАМА) [45, 46]. Низкотемпературная соконденсация паров металла с МА и последующий нагрев системы до комнатных температур дают стабильные органозоли серебра со средним размером частиц 15 нм. Совместной конденсацией с парами свинца были получены стабилизированные МА биметаллические частицы Ag/Pb размером менее 5 нм. При этом свойства тройной системы Ag/Pb/МА существенно отличались как от свойств бинарной системы Ag/МА, так и Pb/МА. Полимеризация МА ингибируется в присутствии наночастиц свинца и инициируется наночастицами серебра, в тройной системе происходит формирование стабилизированных МА биметаллических частиц Ag/Pb меньшего размера, чем для наночастиц индивидуальных металлов [45]. Криохимически синтезированы частицы серебра, диспергированные в воде, ацетоне и толуоле, которые стабилизируются в присутствии полимера ДМАМА [46]. Авторами [47] разработан метод стабилизации наночастиц меди в полиэтилене. По данным EXAFS и электронной микроскопии, средний размер частиц составлял 17 нм, частицы представляли собой нанокристаллиты меди, которые формировались при разложении диацетата меди, включенного в полимерную матрицу.

Низкотемпературная соконденсация паров серебра и меди, а также Cd, Pb, Sn, Mn, Sm, Zn с мономером параксиленена, реакционноспособным при 100–120 К, использована для получения наноразмерных частиц металлов, капсулированных в полимерные пленки [48–50]. Размер частиц, определенный методом просвечивающей электронной микроскопии, составлял 3–8 нм. Полученные пленки обладают хеморезистивными свойствами по отношению к парам воды и аммиака [51, 52]. Высокая каталитическая активность в изомеризации хлорпроизводных соединений показана для наночастиц меди, включенных в поли-параксиленовые пленки путем низкотемпературной соконденсации компонентов [53, 54]. Активность полученных пленочных систем на два порядка превышала каталитические свойства частиц высокодисперсной меди, нанесенной на силикагель.

Криоформирование наноразмерных частиц серебра и меди в мезогенных матрицах алкилцианобифенилов подробно изучено в работах [55–59]. Конкуренция процессов агрегации и взаимодействия частиц металла с органическими и неорганическими реагентами определяет химическую природу и свойства получаемых продуктов взаимодействия. Термическую эволюцию соконденсатов в ходе контролируемого отжига образцов и формирование наноразмерных кластеров и наночастиц металлов можно изучать методами ЭПР- и УФ-спектроскопии.

В ходе отжига образцов в спектрах ЭПР соконденсатов серебра и меди наблюдали рост центрального сигнала “С” (рис. 5, 6) с *g*-фактором, близ-

ким к g -фактору свободного электрона 2,003. Сигнал обусловлен спиновым резонансом электронов проводимости (СРЭП) в наноразмерных кластерах металла, стабилизированных в матрице 5СВ. Аналогичные сигналы наблюдали также для концентрированных ($M/L \leq 100$) соконденсатов серебра и меди с предельными углеводородами и инертными газами [60, 61]. Величины g -фактора и ширины линии сигнала СРЭП зависят от размера частицы вследствие различий в значениях времен спин-решеточной релаксации (T_1). Сигнал “С”, таким образом, может представлять собой суперпозицию нескольких сигналов СРЭП от частиц металла, различающихся по размеру. Принимая во внимание величины экспериментальных сдвигов g -фактора, средний размер частиц металла, стабилизирующихся в матрицах СВ при 90–150 К составляет 1–2 нм. Увеличение соотношения Ag/5СВ приводит к доминированию процессов агрегации серебра в системе и соответственно снижает выход комплекса. При нагревании соконденсатов от 90 до 150 К относительная интенсивность дублетных линий комплексов атомов серебра (квартетных линий для комплексов атомов меди) падает, а относительная интенсивность центральной компоненты растет (рис. 7), что свидетельствует о термическом разложении метастабильных комплексов и росте количества наноразмерных кластеров металла вследствие самопроизвольной агрегации появляющихся в системе атомов металла.

Кинетика распада комплексов носит ступенчатый или полихронный характер (рис. 8), что скорее всего связано с наличием распределения молекул комплексов, стабилизированных в различных локальных окружениях, по реакционной способности [62–64]. Нагрев соконденсатов выше 200 К приводит к быстрой коалесценции кластеров и образованию более крупных наночастиц металлов.

Проведенные исследования электронных спектров поглощения систем Ag/5СВ, Ag/5Ру и Cu/5СВ, Cu/5Ру подтвердили данные ИК- и ЭПР-спектроскопии. В УФ-видимых спектрах соконденсатов Ag/5СВ при 90 К (рис. 9, кривая 1) выявлена структурированная полоса поглощения комплекса атома серебра с максимумом при 360 нм. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний комплекса показало наличие в области 360–400 нм нескольких интенсивных переходов переноса заряда металл–лиганд и лиганд–лиганд [65]. В ходе нагрева соконденсатов поглощение при 360 нм уменьшается и полностью исчезает при отжиге пленки соконденсата до 200–300 К. Возникающая при этих температурах широкая полоса с максимумом при 420 нм (рис. 9, кривые 2, 3) обусловлена поглощением поверхностных плазмонов наноразмерных частиц серебра [66]. Аналогичные изменения в оптических спектрах наблюдали для соконденсатов меди с 4-пентил-4-цианобифенилом при повышении температуры, полосу поглощения наноразмерных частиц меди наблюдали при 560 нм.

Таким образом, различными спектральными методами изучена термическая эволюция металл-мезогенных соконденсатов в широком температур-

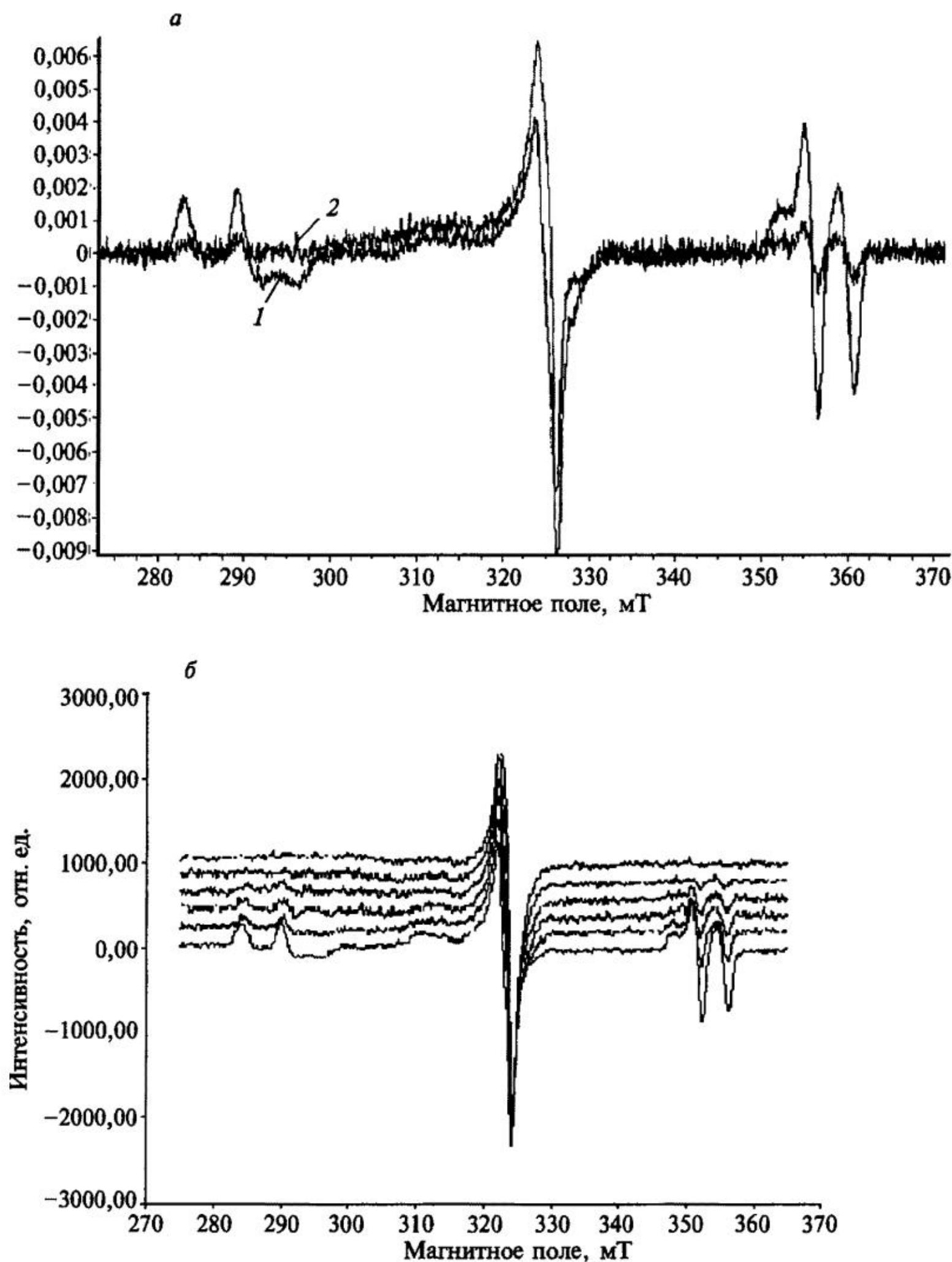
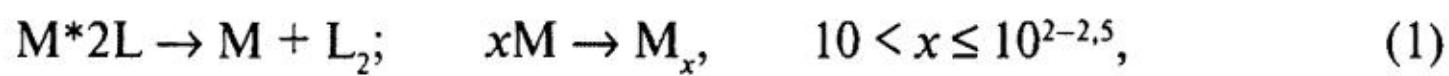


Рис. 7. Спектры ЭПР соконденсата Ag/5CB: *а* — для двух граничных температур: 80 К (1) и 150 К (2); *б* — при различных температурах, снизу вверх 80, 108, 120, 140, 150, 180 и 200 К

ном интервале 80–300 К и установлено, что термическое разложение низкотемпературных метастабильных π -комплексов серебра и меди в твердых и жидкокристаллических цианобифенильных матрицах приводит к формированию наноразмерных частиц металла. Совокупность процессов, происходящих в низкотемпературных соконденсатах металла (M) с мезогенными цианофенилами (L), можно представить следующей схемой:



Процесс (1) соответствует термическому разложению полученных соконденсацией при 80–90 К атомарных комплексов с последующей агрегацией атомов металла. Такое поведение системы является, по-видимому, следствием особой супрамолекулярной организации матрицы мезогенных цианофенилов. Наличие в молекулярной структуре лиганда «жесткого» цианофенильного остова и более подвижных углеводородных цепей алкильных заместителей приводит к формированию в соконденсатах димерных структур лиганда, стабилизирующих атомы металла за счет их включения в структуру π -комплексов. Распад метастабильных комплексов при повышении температуры приводит к выделению атомов металла в области, образованные углеводородными цепями, где и происходит их агре-

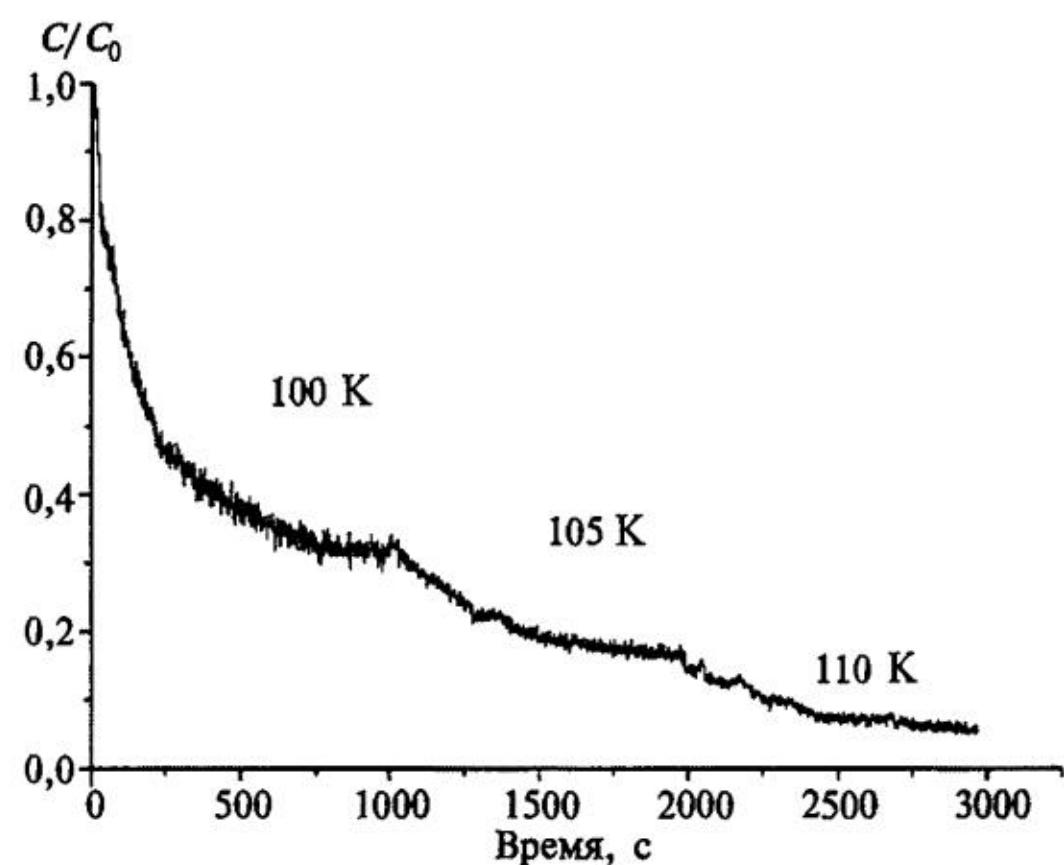


Рис. 8. Кинетика термического разложения комплекса $Ag(5CB)_2$ при нагревании до 150 К

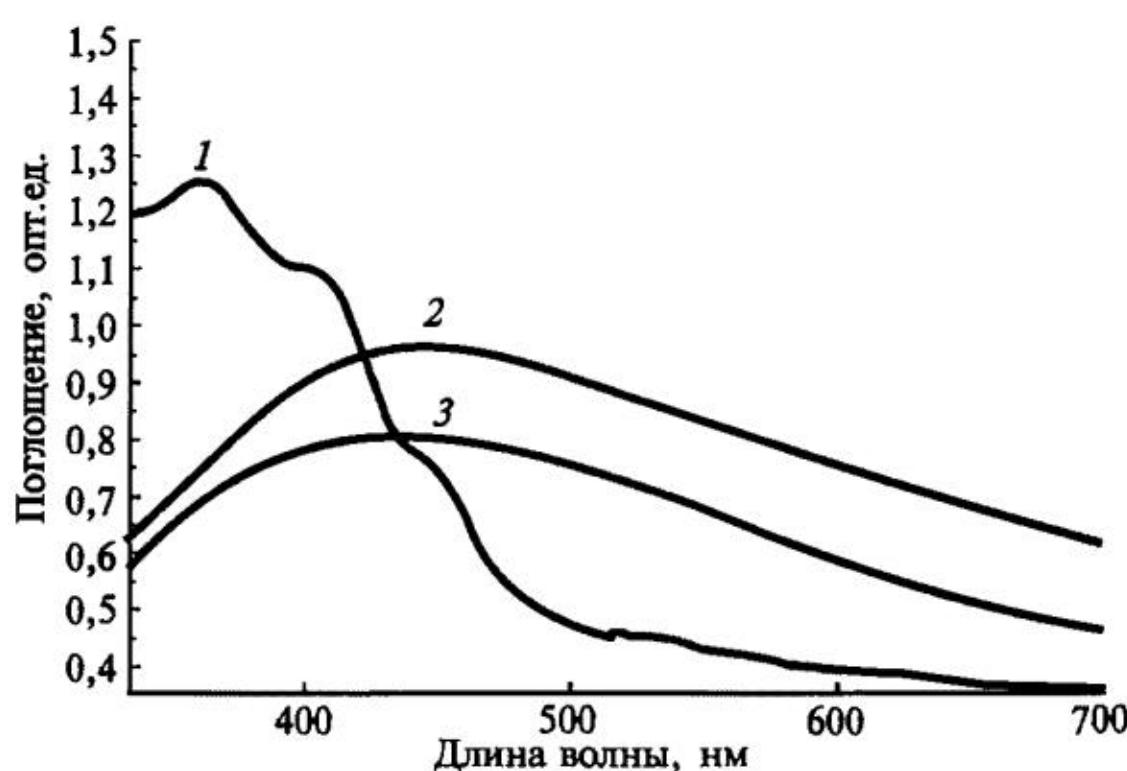


Рис. 9. УФ-видимый спектр соконденсата $Ag/5CB$ при температурах: 1 – 80 К; 2 – 200 К, 3 – 300 К

гация. Стабилизация образующихся на этой стадии нанокластеров (1–2 нм) возможна за счет их низкой диффузионной подвижности в твердой матрице. Нагревание соконденсата до температур 210–223 К, соответствующих фазовым переходам кристалл–кристалл, приводит к размораживанию трансляционной подвижности молекул лиганда и быструму срастанию нанокластеров металла с образованием более крупных наночастиц, размер и морфология которых контролируется супрамолекулярной структурой матрицы.

4. Взаимодействие частиц серебра с электроноакцепторным лигандом

Особый интерес представляет исследование конкурентных химических взаимодействий с модельным химическим реагентом в системах, включающих активные частицы металла с различной степенью агрегации. Металлические кластеры и частицы с размером менее 10 нм представляют наибольший интерес для химии, так как именно в этом диапазоне небольшие изменения в размере частиц приводят к значительным изменениям их физических и химических свойств [68, 69]. Высокая концентрация нескомпенсированных валентных связей ведет к высокой реакционной способности таких частиц. При этом возможно осуществление химических реакций, которые не протекают с компактными металлами. Известно, что четыреххлористый углерод не реагирует с компактным металлическим серебром при обычных условиях. Взаимодействие атомов и наноразмерных кластеров серебра, стабилизованных в СВ матрицах, с дополнительно вводимым в систему электроноакцепторным реагентом — четыреххлористым углеродом реализуется в температурном интервале 90–200 К.

В работах [70–72] методом ЭПР и электронной спектроскопии изучены конкурентные реакции атомов и нанокластеров серебра и меди, стабилизирующихся в наноструктурированной матрице мезогенного соединения 5СВ, с дополнительно вводимым в систему модельным электроноакцепторным реагентом, четыреххлористым углеродом. Тройные соконденсаты серебра и меди с четыреххлористым углеродом (CCl_4) в матрице 5СВ получали совместной и последовательной конденсацией паров исходных соединений на охлаждаемые поверхности спектральных криостатов. Для выполнения экспериментов методом ЭПР использовали криостат, позволяющий проводить совместную конденсацию компонентов в режиме молекулярных пучков на поверхность кварцевой ампулы, охлаждаемой изнутри жидким азотом, и регистрировать спектры образцов непосредственно в ходе криоформирования и последующего нагрева образцов [71].

Спектры ЭПР исследовали для тройных соконденсатов серебра с CCl_4 и 5СВ, содержащих CCl_4 в концентрациях от 0 до 10 % мол. по отношению к 5СВ, при 80–300 К [70]. Для систем с $[\text{CCl}_4]/[5\text{CB}] \leq 0,03$ наблюдали только

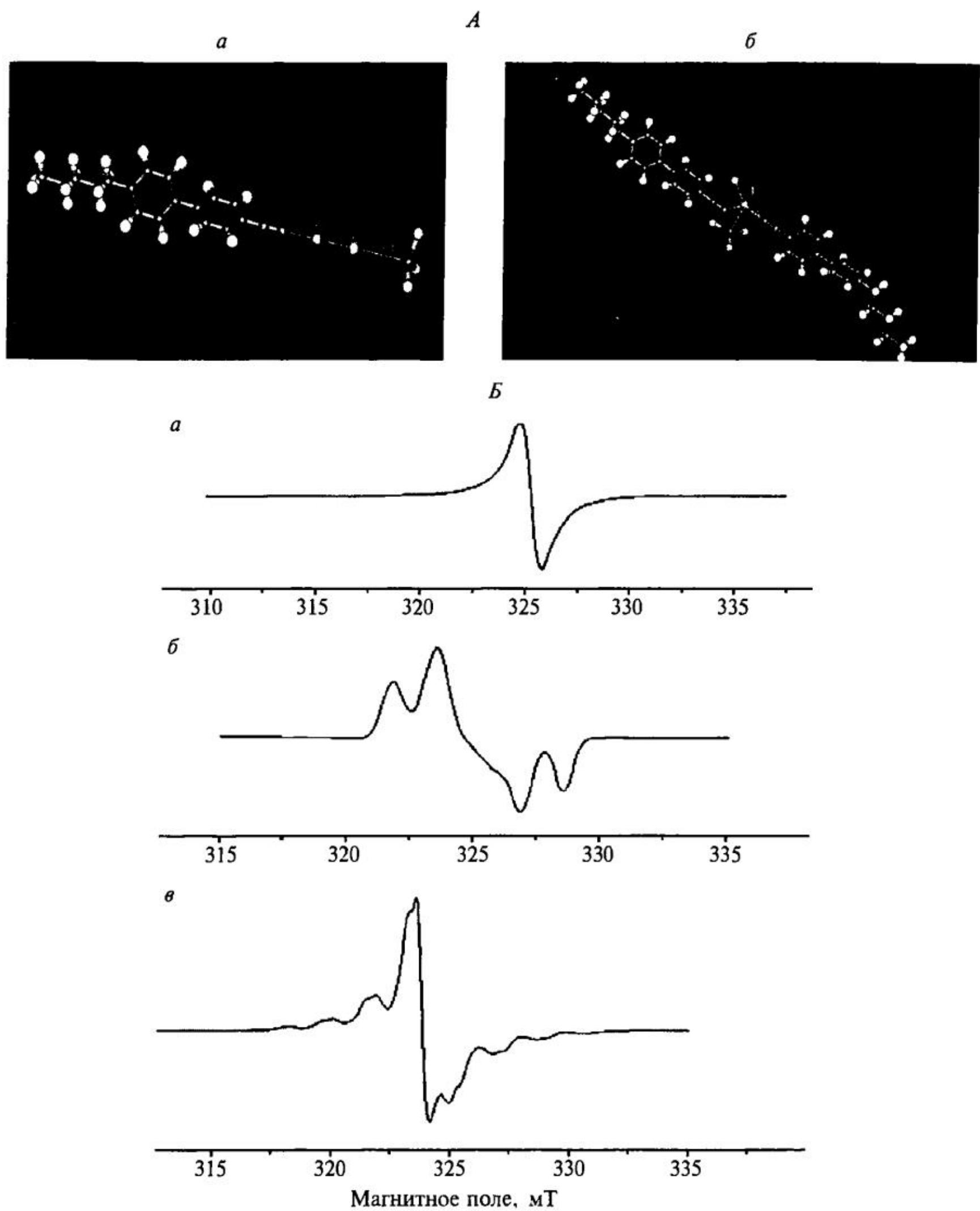


Рис. 10. Оптимизированные структуры парамагнитных продуктов взаимодействия в тройных соконденсатах $\text{Ag}-5\text{CB}-\text{CCl}_4$ (*А*) и спектры ЭПР парамагнитных центров в тройном соконденсате $\text{Ag}-5\text{CB}-\text{CCl}_4$ (*Б*): *а* — нанокластеры Ag_n ; *б* — σ -комплекс $\text{Ag}\cdot 5\text{CB}\cdot \text{CCl}_4$; *в* — радикальный аддукт $\text{AgCl}\cdot \text{CCl}_4$.

дублетные сигналы π -комплексов атомов серебра с цианобифенильным лигандом $\text{Ag}(5\text{CB})_2$. Введение в систему CCl_4 в большей концентрации приводит к образованию ряда парамагнитных продуктов конкурентного взаимодей-

твия атомов и кластеров серебра с молекулами 5CB и CCl_4 . Использование циклического нагрева-охлаждения образцов и компьютерное моделирование спектров, полученных при разных температурах и разных концентрациях компонентов, позволило выделить несколько парамагнитных частиц: наноразмерные частицы металла, σ -комплекс атомов серебра с двумя лигандами 5CB и CCl_4 и радикальный аддукт молекулярного продукта реакции хлорида серебра с трихлорметильным радикалом $\text{AgCl}\cdot\text{CCl}_3$, стабилизированный двумя молекулами цианобифенила [72]. Оптимизированные структуры парамагнитных продуктов взаимодействия приведены на рис. 10, A, а соответствующие им спектры ЭПР — на рис. 10, B.

Во всех случаях наблюдали дублетные сигналы π -комплексов атомов серебра $\text{Ag}(5\text{CB})_2$, введение в систему CCl_4 не влияет на их резонансные параметры и форму линии сигналов. В то же время при введении CCl_4 форма центрального сигнала существенно изменяется и зависит от температуры образцов, что свидетельствует об образовании в ходе конденсации нескольких типов парамагнитных частиц с участием CCl_4 . В тройной системе « $\text{Ag}-\text{CCl}_4-5\text{CB}$ » при температурах 190–210 К и соотношениях компонент 1:3:100 и 1:10:100 стабильны только парамагнитные частицы, дающие этот сигнал, который отнесли к σ -комплексу атома серебра с двумя лигандами: 5CB и CCl_4 . Сигнал (рис. 10, B, б) обладает сверхтонким расщеплением, обусловленным взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома серебра ($J = 1/2$). Симметрия g - и A -тензоров позволяет рассматривать образование σ -комплекса $\text{Ag}-5\text{CB}-\text{CCl}_4$ линейного строения, в котором атом серебра взаимодействует с неподеленной электронной парой атома азота цианогруппы в молекуле 5CB. Дополнительного СТВ расщепления на парамагнитных ядрах ^{14}N цианогруппы не наблюдали вследствие неоднородного уширения линий в спектре.

Анизотропный сигнал (рис. 10, B, в), наблюдаемый и в тройной ($\text{Ag}/5\text{CB}/\text{CCl}_4$) и в двойной (Ag/CCl_4) системе, имеет сложную форму, и его интенсивность увеличивается с возрастанием содержания CCl_4 в образце, его отнесли к радикальному аддукту хлорида серебра с трихлорметильным радикалом $\text{AgCl}\cdot\text{CCl}_3$. Моделирование экспериментальных спектров позволило описать этот сигнал в предположении сверхтонкого расщепления в результате взаимодействия неспаренного электрона с одним ядром атома серебра ($J = 1/2$) и тремя эквивалентными ядрами атомов хлора ($J = 3/2$) со следующими параметрами: $g_{\perp} = 2,009$; $g_{||} = 2,008$; $A_{\perp}(3\text{Cl}) < 0,2 \text{ мT}$, $A_{||}(3\text{Cl}) = 1,80 \text{ мT}$ и $A_{\perp}(\text{Ag}) < 0,2 \text{ мT}$, $A_{||}(\text{Ag}) = 0,50 \text{ мT}$, стабилен вплоть до 200 К.

Нагревание соконденсаторов в интервале температур 80–200 К изменяет относительные интенсивности рассматриваемых сигналов. На рис. 11 представлены температурные зависимости выходов парамагнитных продуктов взаимодействия атомов и наноразмерных кластеров серебра с CCl_4 и молекулами 5CB для соконденсаторов с разным соотношением реагентов $\text{Ag}/\text{CCl}_4/5\text{CB}$ [72]. Температурные изменения интенсивности дублетных сигналов π -комп-

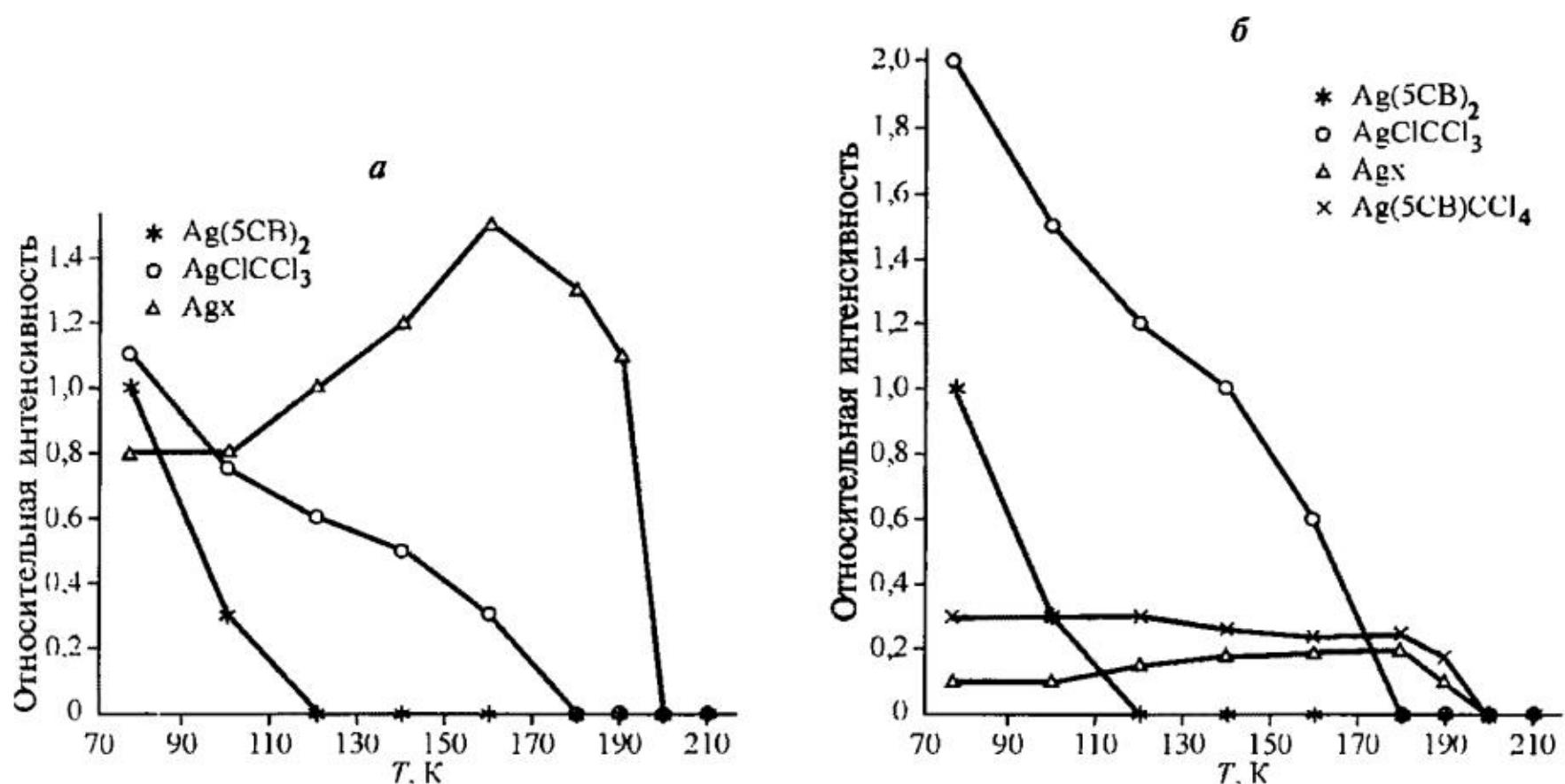


Рис. 11. Зависимость относительных интенсивностей сигналов парамагнитных продуктов взаимодействия атомов и кластеров серебра с четыреххлористым углеродом (CCl_4) и молекулами матрицы (5CB) при изменении температуры для соконденсатов с различным соотношением реагентов $\text{Ag}/\text{CCl}_4/5\text{CB}$: *а* — 1:1:100; *б* — 1:10:100

лекса атомов серебра практически не зависят от содержания в системе CCl_4 . В интервале температур 90–150 К происходит уменьшение интенсивности сигнала этого комплекса. Одновременно в образцах с низким содержанием CCl_4 наблюдали значительный рост интенсивности сигнала нанокластеров серебра, тогда как в образцах с большим содержанием CCl_4 дополнительное образование кластеров серебра не регистрировали [73]. Такое поведение системы связано с конкуренцией процессов взаимодействия выделяющихся при разложении π -комплекса атомов серебра с CCl_4 и их агрегацией с образованием и стабилизацией в системе кластеров металла. Наблюдаемый эффект в образцах с высоким содержанием CCl_4 обусловлен эффективной реакцией атомов серебра, а также формирующихся в системе кластеров металла с CCl_4 . При существенном снижении концентрации CCl_4 разложение π -комплексов приводит преимущественно к процессам агрегации атомов с формированием наноразмерных кластеров серебра, стабилизирующихся в матрице 5CB вплоть до температуры структурной перестройки матрицы при 210–220 К.

Важно отметить, что форма сигнала СРЭП наноразмерных кластеров серебра в тройных соконденсатах $\text{Ag}/5\text{CB}/\text{CCl}_4$ является более симметричной, чем для двойной системы $\text{Ag}/5\text{CB}$, что может свидетельствовать о сужении распределения по размерам кластеров металла в результате взаимодействия с CCl_4 . Этот эффект может быть обусловлен тем, что в первую очередь реагируют наименее стабильные и более реакционноспособные кластеры, тогда как более стабильные высокосимметричные кубоктаэдрические и икосаэдрические кластеры (Ag_{13} , Ag_{55}) накапливаются и стабилизируются в матрице 5CB при данной температуре. Таким образом, активными в отношении

химической реакции с CCl_4 частицами являются атомы серебра при низких температурах, а при нагреве соконденсата химически активны и наноразмерные кластеры серебра, образующиеся вследствие агрегации атомов серебра при термическом распаде комплексов. Наблюдаемый эффект «химической селекции» кластеров по реакционной способности приводит к преимущественной стабилизации в матрице высокосимметричных «магических» кластеров металла.

Таким образом, обнаружено, что атомы серебра в условиях совместной вакуумной соконденсации паров реагентов на охлаждаемую азотом поверхность взаимодействуют с CCl_4 с образованием нескольких парамагнитных продуктов и комплексов π - и σ -типа. В ходе соконденсации активными в отношении химической реакции с CCl_4 частицами являются атомы серебра, а при разогреве соконденсата химически активны высвобождающиеся из комплексов атомы серебра и формирующиеся при их агрегации наноразмерные кластеры серебра.

5. Метастабильные комплексы атомов и кластеров лантаноидов и их термические превращения

В настоящее время известно несколько реакций атомов и кластеров лантаноидов без изменения их зарядового состояния. При этом предполагается, что для эффективного комплексообразования атому лантаноида необходимо принять конфигурацию $4f^{n-1}5d^16s^2$ [74]. Определяющую роль играет энергия возбуждения f -электрона на d -подуровень ($\Delta E_{f \rightarrow d}$) (рис. 12). Взаимодействие атомов лантаноидов с молекулами СО было исследовано для ряда лантаноидов Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho и Yb в матрице аргона при 10–40 К методами

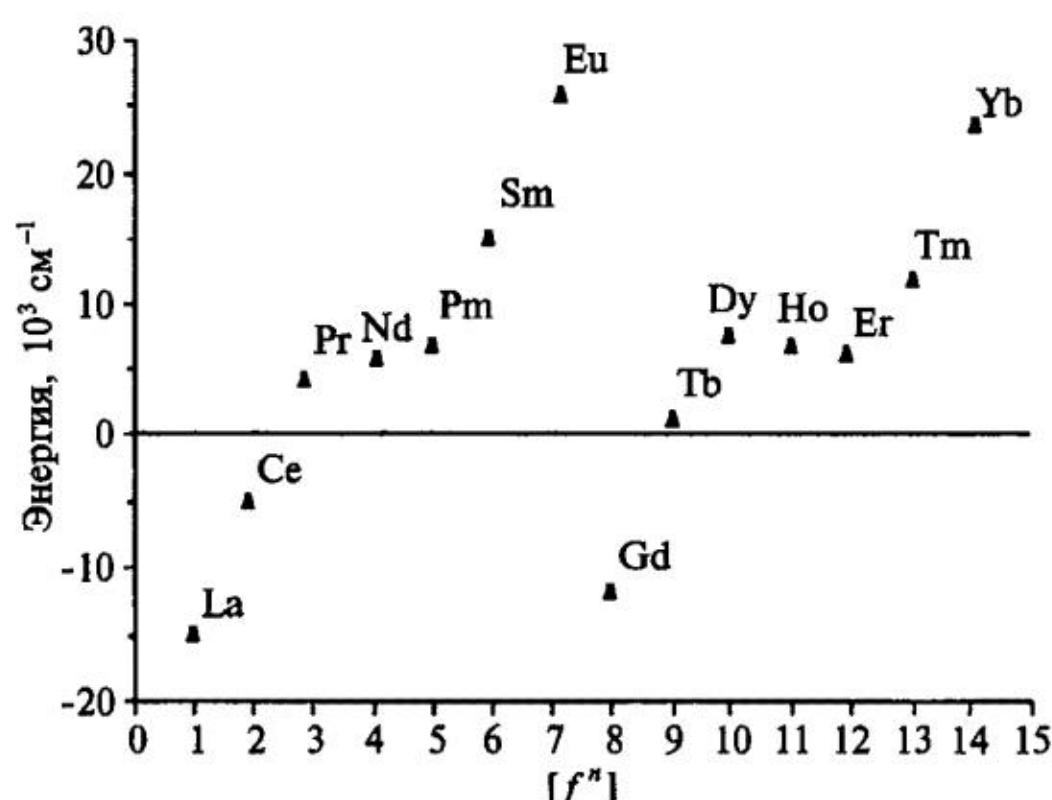


Рис. 12. Рассчитанная энергия возбуждения $[f''s^2] \rightarrow [f^{n-1}d^1s^2]$ в зависимости от степени заполнения f -орбитали невозбужденного металла

электронной и ИК-спектроскопии [75–77]. В большинстве случаев наблюдали образование карбонилов $\text{Ln}(\text{CO})_x$, где $x = 1 \div 6$. Выше 40 К карбонилы исследованных металлов разлагались. Как правило, температура разложения примерно соответствует температуре размягчения матрицы. Самарий и европий выделяются среди других лантаноидов тем, что для них не наблюдали карбонилов при $x = 1 \div 3$ для Sm и для $x = 1, 3$ для Eu.

Интересно, что температура разложения высшего карбонила самария (30 К) несколько ниже, чем для европия (40 К), что не согласуется с их величинами $\Delta E_{f \rightarrow d}$. Карбонил гадолиния, атом которого в основном состоянии обладает одним d -электроном, также оказывается нестабильным. Известно, что наиболее стабильны карбонилы тех металлов, которые имеют большое количество d -электронов — Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Все это указывает на необходимость более корректного рассмотрения и учета различных факторов.

Образование π -комплексов лантаноидов с этиленом изучено на примере атомов и кластеров европия и самария в аргоновых матрицах, а также для соконденсатов самария с этиленом [78, 79]. Обнаружено, что образуются два комплекса состава $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. При этом нагрев приводит к превращению монолигандного комплекса в билигандный. Наличие свободных атомов самария даже в неразбавленном матрицей этилене позволило предположить, что реакция образования комплекса LnL и дальнейшего его превращения в Ln_2L лимитируется вращательной диффузией. Температура разложения высшего комплекса для европия (~60 К) оказалась несколько выше, чем для самария (~40 К). Строение монолигандного комплекса европия с этиленом рассмотрено в работе [79]. Было предположено, что комплекс стабилизируется в результате прямого взаимодействия наполовину заполненных f -орбиталей металла с σ - и π -орбиталями лиганда.

Реакции лантаноидов с ароматическими лигандами — 1,3,5-три(третбутил)бензолом (ТТБ), 2,4,6-три(третбутил)пиридином (ТТП) и 2,4,6-три(третбутил)фосфорином (ТТФ) — были исследованы в совместных конденсатах при температурах 80–373 К [80, 81]. Для комплекса гадолиния с ТТБ было проведено рентгеноструктурное исследование и определена кристаллическая структура. Молекулы комплекса имеют сэндвичевое строение, при котором атом металла включен между двумя бензольными кольцами с объемными трет-бутильными заместителями, которые эффективно экранируют металл в формально нуль-валентном состоянии. Энергия НСМО гетероароматических лигандов ниже, чем у бензола, и это приводит к более сильному взаимодействию металла с d -орбиталями лиганда (рис. 13), сопровождающемуся ростом прочности связи и температурой разложения (табл. 1). Таким образом, прочность связи в комплексах лантаноидов с ароматическими лигандами возрастает с уменьшением радиуса атома металла, энергии возбуждения

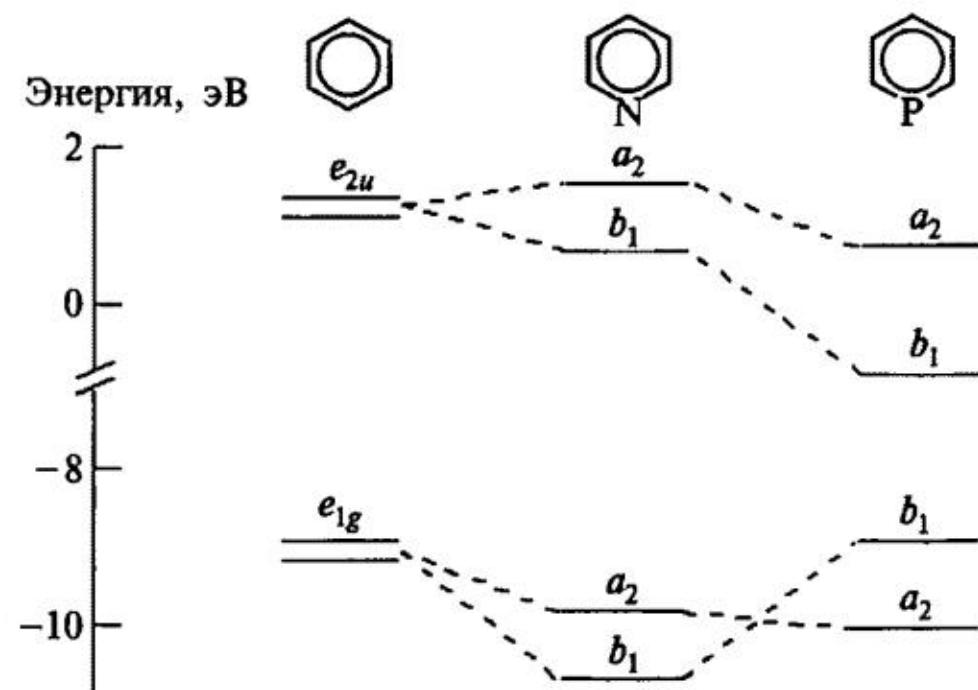


Рис. 13. Сравнение энергий ВЗМО и НСМО бензольных и гетероароматических лигандов

Таблица 1

Температуры разложения комплексов лантаноидов с ТТБ, ТТП, ТТФ

Атом Ln	Основное состояние	ТТБ	ТТП	ТТФ
La	d^1s^2	263 К	—	283 К
Ce	$f^1d^1s^2$	—	—	—
Pr	f^3s^2	318 К	—	—
Nd	f^4s^2	> 373 К	—	—
Sm	f^6s^2	213 К	223 К	223 К
Eu	f^7s^2	190 К	225 К	—
Gd	$f^7s^2d^1s^2$	> 373 К	—	—
Tb	f^9s^2	> 373 К	—	—
Dy	$f^{10}s^2$	> 373 К	—	—
Ho	$f^{11}s^2$	> 373 К	—	> 443 К
Er	$f^{12}s^2$	> 373 К	—	—
Tm	$f^{13}s^2$	—	—	—
Yb	$f^{14}s^2$	—	—	—
Lu	$f^{14}d^1s^2$	> 373 К	—	—

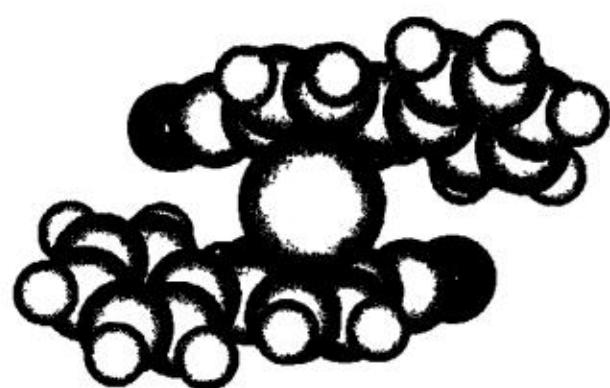
котемпературной матрице аргона различных конформаций молекул комплекса и их различной локализацией в матрице. Энергия активации образования комплексов близка к нулю, о чем свидетельствует факт их формирования при температурах 6–10 К. Комплекс I образуется при мольном соотношении Sm/5CB/Ar = 1/33/10000. Известно, что при таких разбавлениях в матрице стабилизируются преимущественно атомы металла, следовательно, можно полагать, что этот комплекс образуется из атомов самария. Стехиометрический состав комплексов определяли модифицированным методом кратных отношений, из серии экспериментов, по соконденсации самария и 5CB совместно с 100–1000-кратным избытком инертного матричного компонента аргона или декана. Комплекс I имеет стехиометрический состав Sm · 2L (1:2), а комплекс II — 2Sm · 2L (1:1).

Расчеты модельных структур комплексов с цианобифенильными лигандами проводили в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP по программе NWChem [83, 84]. При этом рассматривали только комплексообразующую часть лиганда — цианобифенил (СВ). Оптимизированные структуры имеют сэндвичевое строение (рис. 14).

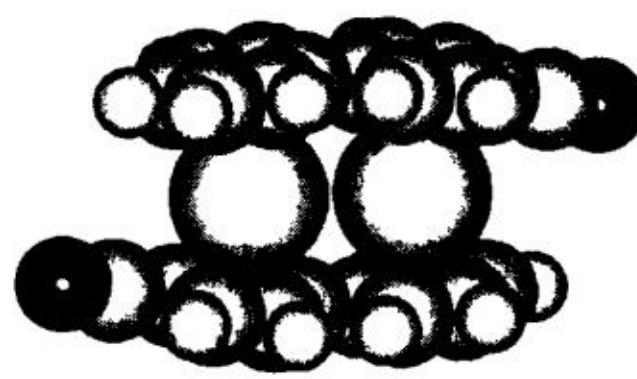
Для комплекса I наиболее устойчивое состояние достигается при мультиплетности 10, а для комплекса II — при мультиплетности 15, при этом энергия связывания составляет соответственно 10,6 и 31,3 ккал/моль. При переходе комплекса I в состояние с мультиплетностью 8 общая энергия увеличивается на 4,4 ккал/моль. При переходе комплекса II в состояния с мультиплетностью 17 и 19 энергия стабилизации возрастает на 3,3 и 24,2 ккал/моль. Мульти-

f-электрона и с понижением энергии НСМО лиганда [81].

Комpleксы самария с 5CB обнаружены в матрице аргона при температуре 6–10 К [82] в условиях 400–10000-кратного избытка аргона по отношению к металлу. Об образовании комплексов свидетельствует появление новых полос поглощения относительно спектра лиганда: тройной полосы при 2170 см⁻¹ (комплекс I) и 2060 см⁻¹ (комплекс II). Указанные полосы смешены относительно колебания CN-группы лиганда (2230 см⁻¹) в область низких частот и это позволило отнести их к CN-колебаниям в π-комплексах. Расщепление полосы 2170 см⁻¹ на три составляющие может быть связано со стабилизацией в низ-



Комплекс I



Комплекс II

Рис. 14. Структуры моноядерного $M(CB)_2$ и биядерного $M_2(CB)_2$ комплексов лантаноидов с цианобифенильным лигандом

млектиность заметно влияет только на торсионный угол между плоскостями бензольных колец одного лиганда (ϕ_1), угол между плоскостями бензольных колец лигандов (ϕ_2) и угол между осями лигандов (ϕ_3) (табл. 2). Все остальные геометрические параметры от электронного состояния практически не зависят. Показано, что при комплексообразовании частота валентного колебания CN-группы цианобифенила смещается в сторону низких частот, что соответствует экспериментальным данным.

Соконденсаты самария при температурах 80–95 К с 5CB с мольным соотношением $M/L = 1/10$ содержат только комплекс I ML_2 [83–86]. При нагревании образца до 210 К полоса поглощения комплекса ML_2 исчезает и появляется полоса поглощения комплекса M_2L_2 (рис. 15).

Комплекс I — $Sm(5CB)_2$ — имеет максимум поглощения в видимой области при 400 нм, а комплекс II — $Sm_2(5CB)_2$ — при 420 нм, при этом обе полосы перекрываются. УФ-спектр соконденсата $Sm/5CB$ содержит полосу при 400 нм при температуре 95 К, а при его нагревании появляется плечо при 420 нм, отнесенное к образованию комплекса II — $Sm_2(5CB)_2$. Таким образом, изменения в интенсивности полос поглощения, наблюдаемые в электронных спектрах комплексов I и II с увеличением температуры, коррелируют с температурными изменениями в ИК-спектрах соконденсаторов. В электронных спектрах соконденсаторов также содержится широкая длинноволновая полоса поглощения с максимумом около 600 нм, которая, по нашему мнению, может быть отнесена к образованию наночастиц металла. Полоса возникает

Таблица 2
Геометрические параметры оптимизированной структуры комплекса $Eu(CB)_2$ и $Eu_2(CB)_2$

Параметры	$Eu(CB)_2$		$Eu_2(CB)_2$		
Мультиплетность	8	10	15	17	19
r_{CN} , Å	1,179	1,179	1,177	1,178	1,178
r_{CC} , Å	1,412	1,412	1,414	1,414	1,414
r_{LuC} , Å (среднее)	2,812	2,843	2,930	2,944	3,027
r_{CC} , Å (среднее)	1,419	1,423	1,420	1,420	1,420
r_{CH} , Å (среднее)	1,084	1,084	1,082	1,082	1,082
r_{EuEu} , Å	—	—	3,785	3,816	4,106
ϕ_1 , град.	23	22	13	12	7
ϕ_2 , град.	57	41	—	—	—
ϕ_3 , град.	23	45	—	—	—

ϕ_1 — торсионный угол между плоскостями бензольных колец одного лиганда; ϕ_2 — угол между плоскостями бензольных колец лигандов; ϕ_3 — угол между осями лигандов.

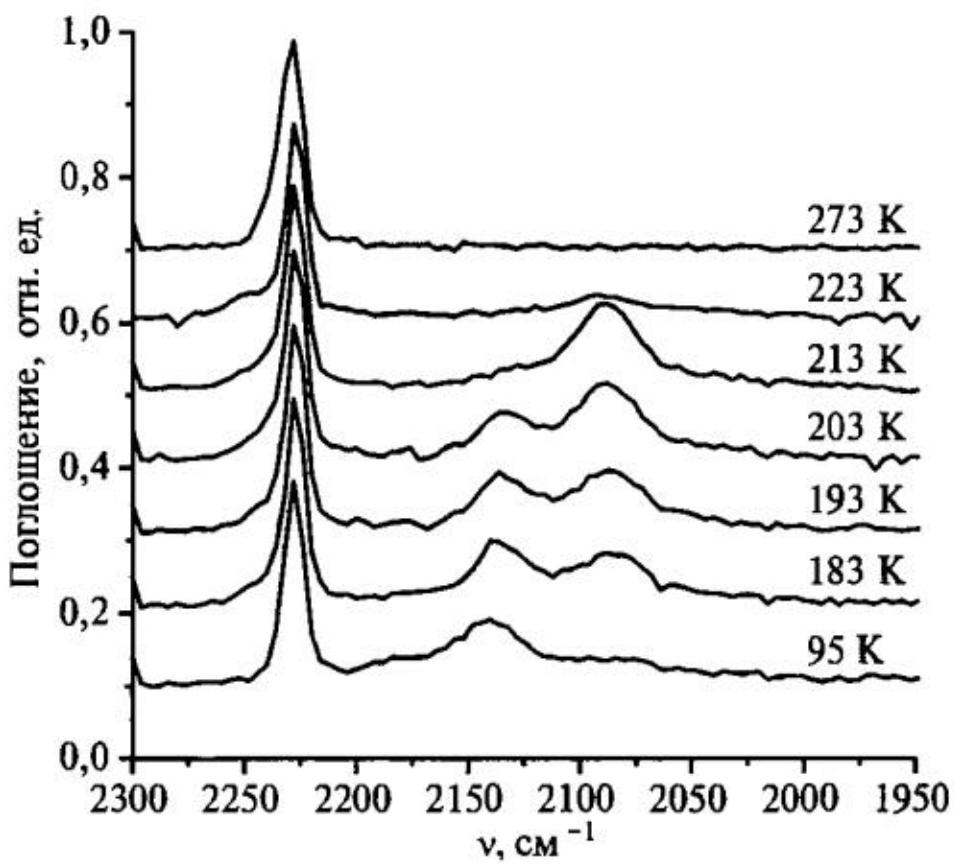


Рис. 15. ИК-спектры соконденсата Sm/5CB с мольным соотношением $\approx 1/10$ в области валентных колебаний CN-группы 5CB при разных температурах

температуре жидкого азота содержит лишь полосу при 2150 cm^{-1} , относящуюся к комплексу $\text{Sm}(5\text{CPPy})_2$. Нагрев до 230 K приводит к появлению новой полосы при 2100 cm^{-1} (комплекс $\text{Sm}_2(5\text{CPPy})_2$). Термическое разложение комплексов происходит выше 230 K , что на 20 K выше, чем для системы Sm/5CB, что указывает на большую прочностью связи металл–лиганд.

Квантово-химическое моделирование равновесных структур моно- и биядерных комплексов атомов и димеров европия с незамещенными цианофенилпиридильными лигандами и алкилцианофенилпиридинами проведено в работе [90]. Найдено, что для моноядерных комплексов наблюдается конкуренция двух механизмов координации атома металла – образование сэндвичевых π -комплексов за счет взаимодействия с π -орбиталями лиганда и σ -координации по атому азота пиридинового кольца (рис. 16).

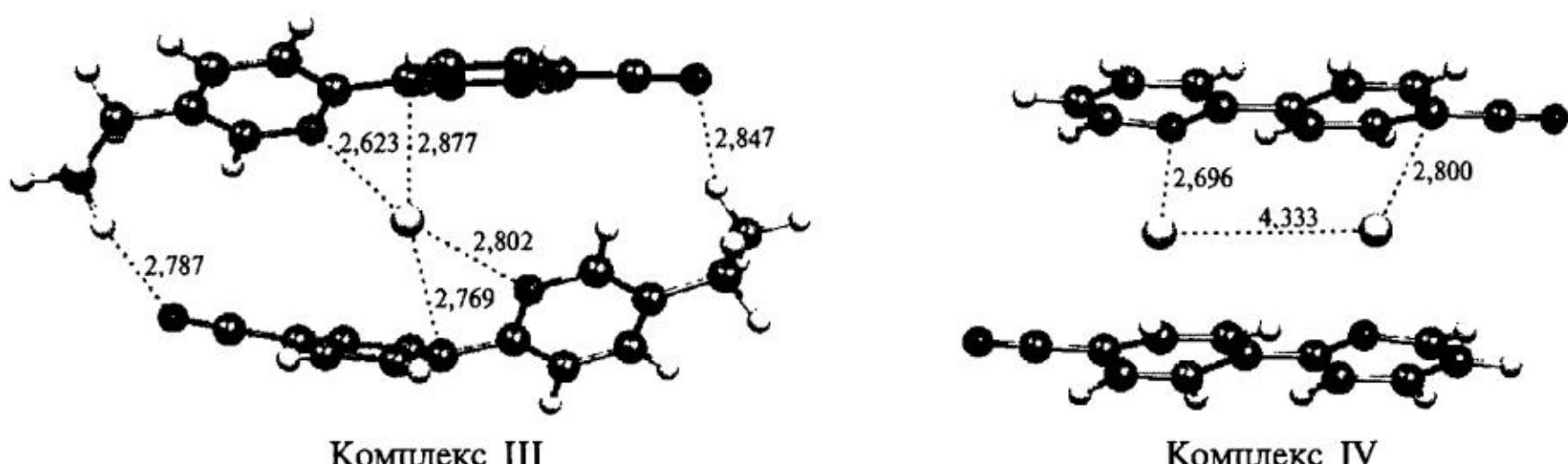


Рис. 16. Оптимизированные структуры комплекса III – $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$ и комплекса IV – $\text{Eu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$

одновременно с разложением комплексов при фазовом переходе «стекло–кристалл» и сопровождается обвальной агрегацией металла. Увеличение длины углеводородного заместителя в молекуле лиганда не влияет на устойчивость комплексов, поведение полос в ИК-спектрах соконденсата самария и 4-октил-4'-цианобифенила (Sm/8CB) идентично наблюдаемому в системе Sm/5CB.

Переход от 5CB к его гетероароматическому аналогу – 5CPPy – приводит к увеличению устойчивости комплексов [89]. ИК-спектр соконденсата при

230 K

Таблица 3

Геометрические параметры оптимизированной структуры комплексов европия с замещенным этилцианофенилпиридином (L) в основном состоянии

Параметр	Комплекс III ($\text{Eu}L_2$)	Комплекс IV (Eu_2L_2)
Мультиплетность	3	1
$r(\text{C}-\text{N})$, Å	1,171	1,171
$r(\text{C}-\text{C})$ (ароматика), Å	1,415	1,422
$r(\text{C}-\text{C})$ (заместитель), Å	1,526	1,525
$r(\text{C}-\text{H})$ (ароматика), Å	1,087	1,088
$r(\text{C}-\text{H})$ (заместитель), Å	1,096	1,098
$r(\text{C}-\text{N})$, Å	1,361	1,382
$r(\text{Eu}-\text{N})$, Å	2,712	2,658
$r(\text{Eu}-\text{C})$, Å (бензольное кольцо)	2,834	2,890
$r(\text{Eu}-\text{C})$, Å (пиридиновое кольцо)	3,081	3,011
$r(\text{Eu}-\text{Eu})$, Å	—	4,225
$r(\text{N} \dots \text{H})$, Å	2,817	3,041
Двугранный угол между ароматическими кольцами, град.	27: 480	0

Комплекс IV имеет билигандное «сэндвичевое» строение (табл. 3). Структуры комплекса III с алкилцианофенилпиридильными лигандами дополнительно стабилизированы за счет межмолекулярных контактов N...H между атомом азота цианогруппы и терминальным атомом водорода этильной группы. Расчетные величины полной энергии системы свидетельствуют о большей термической стабильности димерных комплексов IV, что подтверждается экспериментальными данными по Фурье-ИК исследованию соконденсатов Sm/5CB, Sm/CPPy и Eu/CPPy.

При увеличении температуры соконденсатов Sm-5CB и Sm-5CPPy в температурном интервале 183–223 К в ИК-спектрах систем наблюдали одновременное уменьшение интенсивности комплекса $\text{Sm}L_2$ и увеличение интенсивности Sm_2L_2 [88, 89] (рис. 17), что свидетельствует о превращении моноядерных комплексов ML_2 в биядерные M_2L_2 .

Расход комплекса ML_2 при температурах 100–210 К

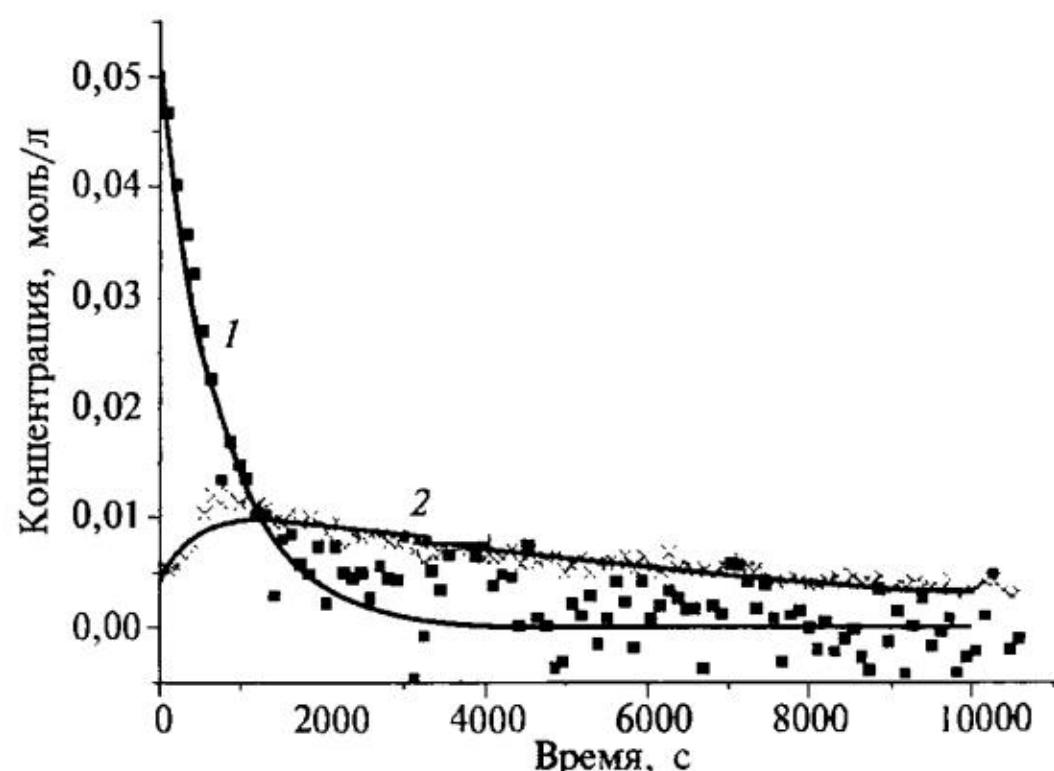
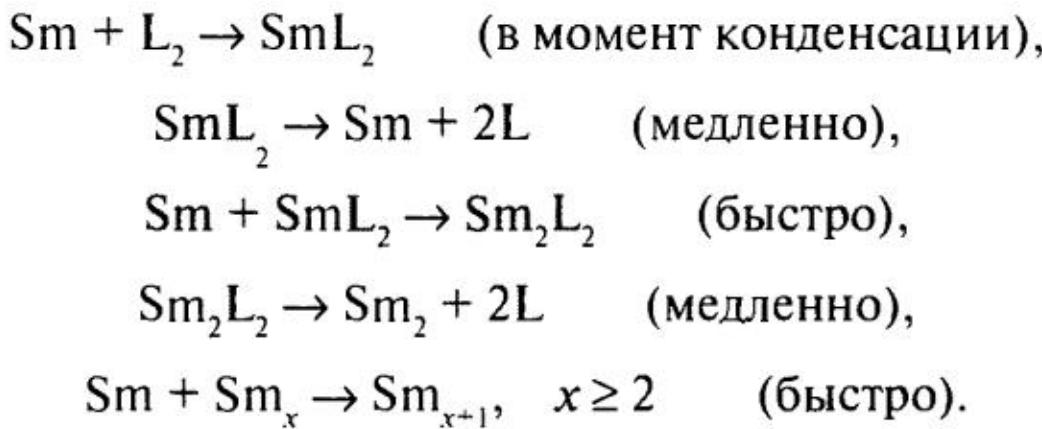


Рис. 17. Кинетические кривые расхода билигандного моноядерного комплекса с цианофенилпиридильным лигандром $\text{M}(5\text{CPPy})_2$, (1) с образованием димерного комплекса $\text{M}_2(5\text{CPPy})_2$, (2) при 203 К

не доходит до нуля, останавливаясь на определенной степени превращения, что свидетельствует о ступенчатой кинетике превращения в твердой матрице СВ или ССРРу. С повышением температуры степень превращения увеличивается. Предложенная кинетическая схема процесса, включающая конкуренцию процессов агрегации атомов металла и их взаимодействия с молекулами лиганда, описывает полученные экспериментальные кинетические кривые [88]:



Таким образом, методами ИК- и УФ-спектроскопии для низкотемпературных соконденсатов европия и самария (M) с мезогенными лигандами 5СВ и 5СРРу (L) показано образование двух комплексов разного стехиометрического состава M/L = 1:1 и 1:2. В рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP проведены модельные расчеты и предложены билигандные структуры комплексов с антипараллельным расположением двух молекул лигандов, включающие соответственно один и два атома металла. На основе полученных расчетных, спектральных и кинетических данных определена термическая стабильность комплексов.

6. Морфология формирующихся наноструктур и капсулирование металл-мезогенных наносистем в полимерные пленки

При исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) пленочных образцов Ag/5СВ, полученных в условиях вакуумной соконденсации реагентов, была показана возможность стабилизации при температурах 150–200 К практически монодисперсных частиц серебра размером 1–2 нм (рис. 18,а) и анизотропных стержнеобразных частиц длиной более 200 нм, формирующихся при температурах 273–290 К, вблизи температуры плавления, в условиях максимальной упорядоченности системы (рис. 18,б).

Образцы соконденсатов Ag–СВ, капсулированные в полипараксилиловые пленки и нагретые до комнатных температур, исследовали методами просвечивающей и зондовой электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), а также методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме «tapping mode» [57–59]. Согласно полученным данным в зависимости от фазового состояния в системах Ag/5СВ и Ag/8СВ формируются частицы разной морфоло-

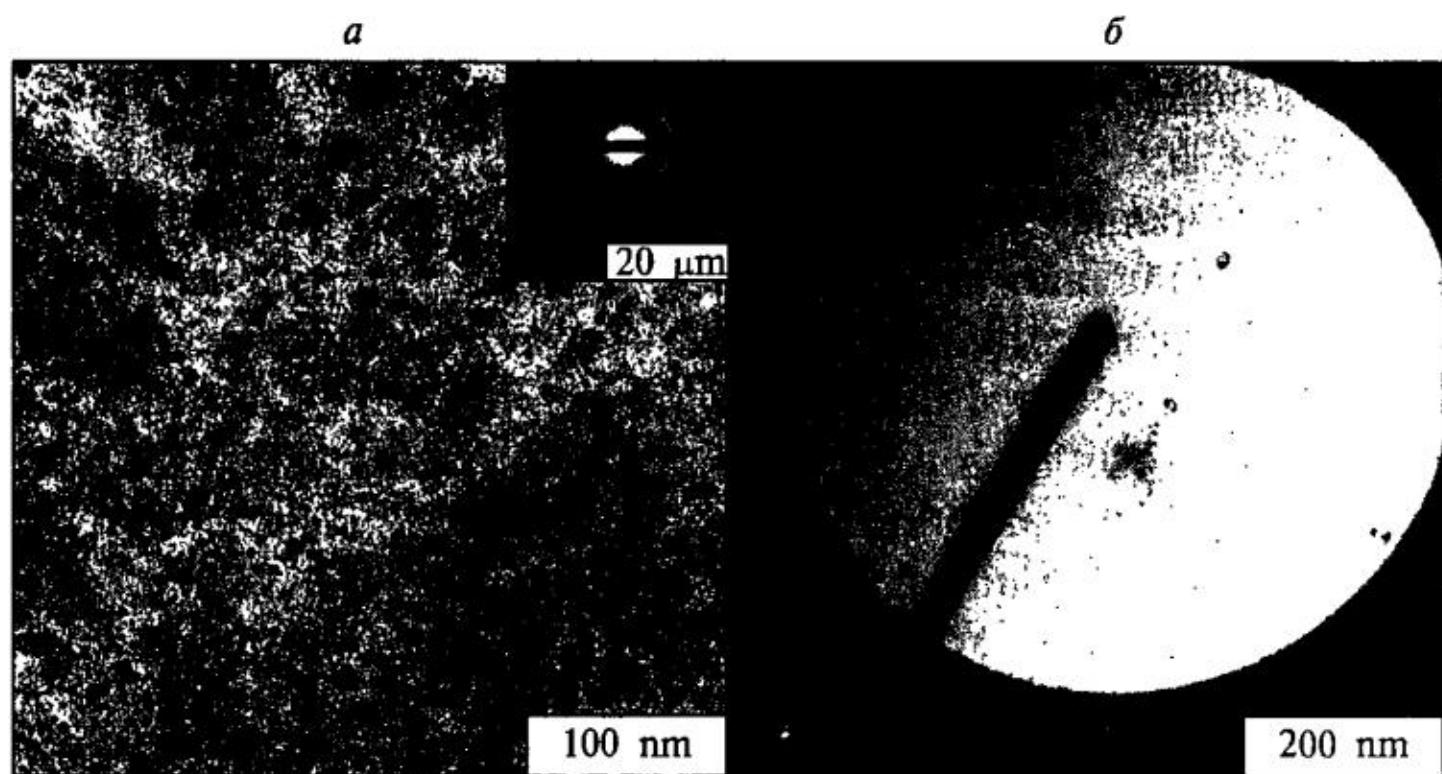


Рис. 18. ПЭМ-микрофотографии наночастиц серебра, стабилизирующихся в матрице 5СВ: *а* — при 200 К; *б* — при 273–290 К

гии — глобулярные со средним диаметром 15 нм, анизотропные стержнеобразные частицы длиной около 200 нм, плоские квазифрактальные агрегаты. Увеличение отношения металл-лиганд в образце и его быстрый разогрев сразу до 300 К, сопровождающийся переводом образца в нематическую мезофазу, приводит к преимущественному росту анизометрических частиц серебра. В УФ-видимом спектре образцов Ag/5СВ, капсулированных в поли-параксилиленовые пленки, при комнатной температуре проявляется широкая полоса поглощения при 440–600 нм. Данные АСМ [91] свидетельствуют о возможности формирования ориентационно упорядоченных структур анизометрических частиц металла в нематической мезофазе 5СВ (рис. 19,*а*), а также о формировании плоских квазифрактальных структур в смектической мезофазе 8СВ (рис. 19,*б*). Варьирование температуры и режима нагрева образцов, а также использование мезогенных матриц с различным типом

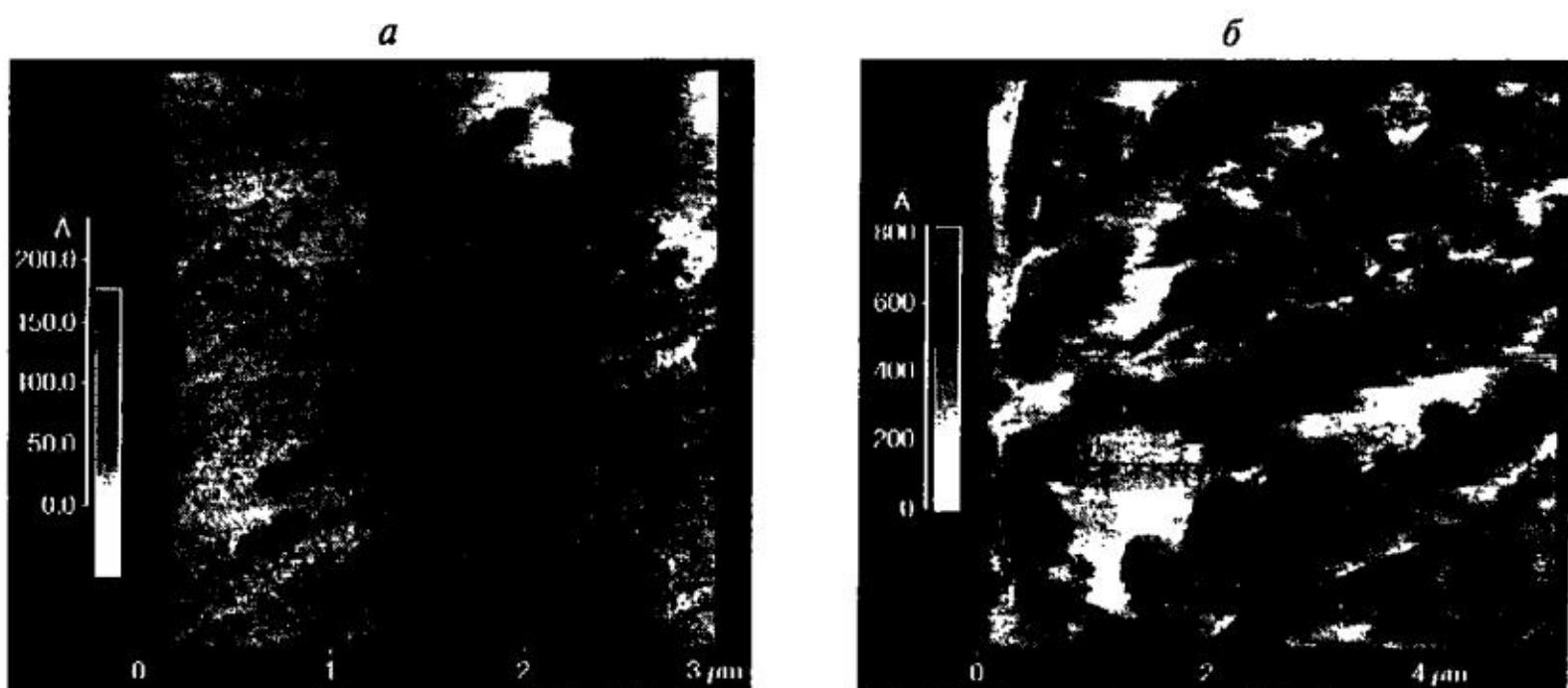


Рис. 19. АСМ-изображение («tapping mode») образца мезогенной системы: *а* — Ag/5СВ (1/10) в нематической фазе; *б* — Ag/8СВ (1/10) в смектической фазе

упорядоченности позволяет направленно контролировать морфологию формируемых в мезофазах наноагрегатов.

Таким образом, образцы, полученные низкотемпературной соконденсацией паров металла и цианобифенилов и отожженные до комнатных температур, представляют собой наногибридные материалы, включающие наночастицы металла, стабилизированные молекулами мезогенных цианобифенилов. При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов и агрегация атомов металла в анизотропной жидкокристаллической матрице с образованием нанокластеров и агрегированных наночастиц. Термическая и фотоиндуцированная деградация метастабильных π -комплексов атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила в температурном интервале 90–200 К приводит к образованию наноразмерных кластеров серебра, которые являются «зародышами» роста наночастиц, и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Проведение процесса в жидкокристаллических мезофазах разного типа приводит к формированию наночастиц разной морфологии и анизотропных металлизогенных наноструктур, включающих стержнеобразные агрегаты длиной более 200 нм, стабилизированные в нематических матрицах, и плоские квазифрактальные агрегаты металла, интеркалированные между смектическими слоями длинноцепочечных алкилцианобифенилов.

7. Заключение

В настоящее время с применением низких температур и техники матричной изоляции разрабатываются эффективные методы стабилизации наноразмерных и субнаноразмерных частиц металлов и неметаллов в инертных и активных матрицах, на поверхностях различных носителей, а также осуществляется получение наноструктурированных пленочных материалов, обладающих новыми оптическими, магнитными, электрофизическими и механическими свойствами.

Низкотемпературная соконденсация паров металлов и органических компонентов, содержащих функциональные комплексообразующие группы, приводит на первой стадии к образованию метастабильных комплексов атомов металла, стабилизированных в матрице лиганда. Нагрев системы вызывает термоинициированный распад нестабильных комплексов и контролируемую матрицей агрегацию атомов и малых кластеров с образованием частиц металла определенного размера и формы. Использование комбинации методов ИК-, УФ-видимой и ЭПР-спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химических расчетов модельных систем позволяет осуществлять «мониторинг» межмолекулярных и химических взаимодействий, реализующихся в низкотемпературных соконденсатах на отдельных стадиях их физико-химических превращений. Детальное изучение кинетики распада комп-

лексов и роста наноразмерных кластеров в условиях пониженной и растущей молекулярной подвижности и в условиях молекулярной организации системы позволяет проводить направленное формирование образцов. Конкуренция процессов самоассоциации молекул матрицы, агрегации атомов металла и комплексообразования между ними определяет гибридную структуру и физико-химические свойства получаемых наносистем. Использование в работе мезогенных (жидкокристаллических) матриц с различной молекулярной организацией позволяет в определенном интервале температур формировать частицы металла разной морфологии, от малых сферических частиц (1–2 нм) до сильноанизометричных стержнеобразных частиц длиной более 200 нм ($l/d > 10$) и плоских квазифрактальных агрегатов.

Особый интерес представляют организованные ансамбли наночастиц металлов, получаемые в упорядоченных и структурированных матрицах разных типов, в том числе в полимерах, жидких кристаллах и биологических системах. Самоорганизация системы дает простой и эффективный способ получения упорядоченныхnanoструктур на основе молекулярных систем, включающих кластеры и наночастицы металла разного размера и формы, регулярно расположенных в пространстве. Электронные свойства таких систем отличаются от свойств индивидуальных наночастиц вследствие их взаимодействия и возникновения резонансных и коллективных эффектов. Такие высокоупорядоченные наногибридные системы могут иметь потенциальные применения в катализе и фотонике, обладать необычными электрофизическими и электрооптическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klabunde K.J. Free atoms, clusters, and nanoscale particles. San Diego: Academ. Press, 1994. 312 p.
2. Nanoparticles from theory to applications / Ed. G. Schmid. Weinheim: Wiley VCH, 2005.
3. Sergeev G.B. Nanochemistry. Elsevier Publ., 2006. 250 p.
4. Sergeev B.M., Sergeev G.B., Prusov A.N. // Mendelev Commun. 2001. P. 68–70.
5. Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б. // Успехи химии. 2003. 72. С. 643–663.
6. Суздалев И.П. Нанотехнологии, физико-химия нанокластеров, nanoструктуры и наноматериалы. М., 2006.
7. Nanoscale Materials in Chemistry / Ed. K.J. Klabunde. New York: Wiley, 2001.
8. Damos F.S., Luz R.C.S., Kubota L.T. // Langmuir. 2005. 21. P. 602.
9. Barbera J. Metallomesogens: synthesis, properties, and applications / Ed. J.L. Serrano. Weinheim: Wiley VCH, 1996. P. 325.
10. Donino B., Bruce D.W. // Structure and Bonding: Liquid Crystals / Eds D. Mingos, P. Michael. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1999. 95. P. 193–247.
11. Шабатина Т.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. 57, № 5. С. 20–36.
12. Shabatina T.I., Timoshenko V.A., Morosov Yu.N., Sergeev G.B. // Material science and Engineering. 2002. C22. P. 193.
13. Шабатина Т.И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2002. Т. 1. С. 58–64.
14. Shabatina T.I., Sergeev G.B. // Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Engineering aspects. 2008. 313–314. P. 18–22.
15. Shabatina T.I., Vovk E.V., Timoshenko V.A., Morosov Yu.N., Sergeev G.B. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. 198–200. P. 255–259.
16. Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. // Supramolecular Science. 1997. 4. P. 509.

17. Шабатина Т.И., Тимошенко В.А., Беляев А.А., Морозов Ю.Н., Сергеев Г.Б. // Докл. АН. 2002. 387. С. 219–222.
18. Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б. // Физикохимия ультрадисперсных наносистем. М.: МИФИ, 2005. С. 108–109.
19. Shabatina T.I., Timoshenko V.A., Morosov Yu.N., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2003. 390. P. 43–47.
20. Ozhegova N.V., Shabatina T.I., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1998. P. 218–220.
21. Поликарпов Е.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б., Немухин А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. 41. С. 283–285.
22. Shabatina T.I. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2003. 57. P. 20–36.
23. Shabatina T.I., Vovk E.V., Morosov Yu.N., Timoshenko V.A., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. 356. P. 143–148.
24. Shabatina T.I., Vovk E.V., Ozhegova N.V., Morosov Yu.N., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Mater. Sci. and Engineering. 1999. 8–9. P. 53–56.
25. Storhoff B.N., Lewis H.C.J. // Coord. Chem. Rev. 1977. 23. P. 1–29.
26. Куртикан Т.С., Куныңц Г.М., Алексанян В.Т. // Коорд. химия. 1977. 3. С. 1482–1485.
27. Nanemann T., Haase W., Svoboda I., Fuess H. // Liq. Cryst. 1995. 19. P. 699–702.
28. Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Островский Б.Л. // Кристаллография. 1988. 33. С. 1194–1201.
29. Buck A.J., Mile B., Howard J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. 105. P. 3381–3387.
30. Howard J.A., Shutcliffe R. // J. Phys. Chem. 1984. 88. P. 5155–5157.
31. Mitrikas G., Deligiannakis Y., Trapalis C.C., Boukos N., Kordas G. // J. Sol-Gel Science and Technology. 1998. 13. P. 503–508.
32. Michalik J.H., Yamada D., Brown R., Kevan L. // J. Phys. Chem. 1996. 100. P. 4213.
33. Ozin G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. 102 (9). P. 3301–3303.
34. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.
35. Henrich V.E., Cox P.A. // The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
36. Криохимия / Под ред. М. Московича, Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
37. Harbig W., Fedrigo S., Butter S., Lindsay D. // J. Chem. Phys. 1992. 96. P. 8104.
38. Klabunde K.J. Free atoms, clusters, and nanoscale particles. San Diego: Acad. Press, 1994. 312 p.
39. Zhao W., Kim C., White J.M. // Surface Science. 2000. 451. P. 267–275.
40. Somorjai G.A. // Appl. Surface Science. 1997. 121. P. 1.
41. Frank M., Andersson S., Libuda J., Stempel S., Sandell A., Brena B., Giertz A., Bruhwiler P.A., Baumer M., Martensson N., Freund H.J. // Chem. Phys. Lett. 1997. 279. P. 92.
42. Sun L., McCash E.M. // Surface Science. 1999. 422. P. 77–86.
43. Sato S., Suzuki T. // J. Electron Spektrosc. Relat. Phenom. 1997. 83. P. 85.
44. Klabunde K.J. // Platinum Metals Rev. 1992. 36. P. 80.
45. Sergeev B.M., Sergeev G.B., Prusov A.N. // Mendeleev Commun. 2001. P. 68–70.
46. Sergeev B.M., Sergeev G.B., Kasaikin V.A., Litmanovich E.A., Prusov A.N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. 356. P. 121.
47. Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Недосейкина Т.И. и др. // Неорганические материалы. 2001. 37. С. 1175–1179.
48. Sergeev G.B., Zagorskii V.V., Petrukhina M.A. // J. Mater. Chem. 1995. 5. P. 31–34.
49. Sergeev G.B., Petrukhina M.A. // Progress in Solid State Chem. 1996. 24. P. 183–211.
50. Sergeev G.B., Nemukhin A.V., Sergeev B.M., Shabatina T.I., Zagorskii V.V. // Nanostruct. Mater. 1999. 12. P. 1113–1116.
51. Sergeev G.B., Zagorskii V.V., Petrukhina M.A., Zavyalov S., Grigoriev E., Trachtenberg L. // Anal. Commun. 1997. 34. P. 113–114.
52. Bochenkov V.E., Stephan N., Brehmer L., Zagorskii V.V., Sergeev G.B. // Colloids and Surfaces. A. 2002. 198–200. P. 911–915.
53. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Рос. нанотехнологии. 2007. 2. С. 47–60.
54. Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Завьялов С.А. и др. // Хим. физика. 2002. 21. С. 45–49.
55. Шабатина Т.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. 57, № 5. С. 20–36.

56. Shabatina T.I., Timoshenko V.A., Morosov Yu.N., Sergeev G.B. // Mater. science and Engineering. 2002. C22. P. 193.
57. Шабатина Т.И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2002. Т. 1. С. 58–64.
58. Shabatina T.I., Sergeev G.B. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering aspects. 2008. 313–314. P. 18–22.
59. Shabatina T.I., Sergeev G.B. // Polymer Thin Films / Ed. A.A. Hashim. Ch. 11. InTech Pub. 2010. P. 185–196.
60. Ozin G.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. 102 (9). P. 3301–3303.
61. Mitrikas G., Deligiannakis Y., Trapalis C.C., Boukos N., Kordas G. // J. Sol-Gel Science and Technology. 1998. 13. P. 503–508.
62. Michalik J.H., Yamada D., Brown R., Kevan L. // J. Phys. Chem. 1996. 100. P. 4213
63. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
64. Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ. 1978. 19. С. 1367.
65. Поликарпов Е.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б., Немухин А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. 41. С. 283–285.
66. Kreibig U., Volmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p.
67. Karpov S.V., Slabko V.V. Optical and physical properties of fractal structured metal sols. Novosibirsk, 2003.
68. Sun N., Klabunde K.J. // J. Catal. 1999. 185. P. 506.
69. Sergeev G.B. // J. Nanoparticle Research. 2003. 5. P. 529–537.
70. Timoshenko V.A., Shabatina T.I., Morosov Yu.N., Sergeev G.B. // Appl. Surface Science. 2005. 246. P. 420–424.
71. Shabatina T.I., Morosov Yu.N., Timoshenko V.A., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2005. 440. P. 325–333.
72. Тимошенко В.А., Шабатина Т.И., Морозова Ю.Н., Сергеев Г.Б. // Журн. Структ. химии. 2006. 47. С. 146–151.
73. Sergeev G.B., Shabatina T.I. // Colloids and Surfaces. A. Physicochem. and Engineering Aspects. 2008. 313–314. P. 18–22.
74. Cloke F.G.N. // Chem. Soc. Rev. 1993. P. 17–24.
75. Slater J.L., De Vore T.C., Calder V. // Inorg. Chem. 1974. 13. P. 1808–1812.
76. Slater J.L., De Vore T.C., Calder V. // Inorg. Chem. 1973. 12. P. 1918–1921.
77. Klotzbucher W.E., Petrukhina M.A., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1994. P. 5–7.
78. Andrews M.P., Wayda A.L. // Organomet. 1988. 7. P. 743–749.
79. Боченков В.Е., Загарский В.В., Сергеев Г.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. 41. С. 327–330.
80. King W.A., Marks T.J., Anderson D.M., Duncalf D.J., Cloke F.G.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. 114. P. 9221–9223.
81. Vlasov A.V., Shabatina T.I., Ivanov A.Yu., Sheina G.G., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Mend. Commun. 2005. P. 10–11.
82. Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. 356. P. 149–154.
83. Shabatina T.I., Vlasov A.V., Vovk E.V., Stufkens D.J., Sergeev G.B. // Spectrochim. Acta. A. 2000. 56. P. 2539–2543.
84. Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. // Materials Science and Engineering. C. 2002. 22. P. 373–375.
85. Vlasov A.V., Zelikov I.N., Shabatina T.I., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. 390. P. 35–41.
86. Власов А.В., Шабатина Т.И., Конюхов С.В., Ермилов А.Ю., Немухин А.В., Сергеев Г.Б. // Журн. структ. химии. 2004. 45. С. 406–411
87. Shabatina T.I., Vlasov A.V., Konyuhov S.V., Ermilov A.Yu., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. 440. P. 317.
88. Власов А.В. Дисс... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2006.
89. Власов А.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б. // Журн. физ. химии. 2002. 76. С. 1965–1969.
90. Шабатина Т.И., Власов А.В., Ермилов А.Ю., Конюхов С.В., Немухин А.В., Сергеев Г.Б. // Журн. структ. химии. 2007. 48. С. 789.
91. Shabatina T.I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. 545. P. 1268–1276.

ГЛАВА 6

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) С σ -СВЯЗЬЮ $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—C}$

Е.Н. Голубева¹, А.В. Лобанов¹, Г.М. Жидомиров^{1,2}

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, НОЦ «Химия высоких энергий»,
e-mail: lego1@mail.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, e-mail: zhidomirov@mail.ru

1. Введение

Известно, что в результате ряда фотохимических и радиационно-химических реакций в системах, включающих соединения меди (I) и (II), формируются лабильные комплексы, возможно органические производные Cu^{II} [1–7]. Время их жизни в обычных условиях, как правило, составляет не более $10^{-2}\text{--}10^{-6}$ с [1, 2, 7]. Эти частицы могут быть интермедиатами высокоселективных процессов, катализируемых соединениями меди, например реакций присоединения четыреххлористого углерода к олефинам [8–10], метатезиса связи C–Cl [11, 12], «живой» радикальной полимеризации [13, 14]. Устойчивые органокупраты (II) крайне редки [15, 16], однако связь $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—C}$ может быть стабилизирована в комплексах с макроциклическими лигандами, имеющими жесткий остов типа (CNNN), например с производными порфирина или триподными *N*-гетероциклическими карбенами. Такие комплексы охарактеризованы рентгеноструктурными данными и спектральными методами, подтверждающими образование комплексов Cu^{II} с σ -связью Cu–C, в которых углерод присутствует в sp^2 и sp^3 гибридизации. Другим способом стабилизации лабильных органических соединений Cu^{II} является метод низкотемпературной матричной изоляции. Импульсные методики и метод матричной изоляции при низких температурах позволили также получить спектральные характеристики более простых по строению лабильных органокупратов. Современные расчеты с использованием метода функционала плотности подтвердили возможность образования стабильных органических соединений Cu^{II} с σ -связью $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—C}$ и позволили предложить механизмы их дальнейших превращений.

В данном обзоре рассмотрены особенности геометрического и электронного строения, спектральных свойств и реакционной способности малоизученного и перспективного класса металлоорганических интермедиатов — органокупратов (II). В первых разделах внимание будет уделено стабильным аналогам органических соединений меди (II), строение которых изучено более подробно, чем соответствующих короткоживущих частиц.

2. Соединения меди с σ -связью Cu^{II}–C(sp²)

Стабильные соединения меди с σ -связью Cu^{II}–C были получены лишь недавно, в начале 2000-х годов. Первыми из них оказались комплексы с карбапорфиринами и аналогичными макроциклическими полидентантными лигандами [17–19]. Карбапорфирины являются структурными аналогами порфиринов, их также называют инвертированными порфиринами. В макроциклической полости этих соединений имеется по крайней мере одна CH-группа, причем атом углерода в ней находится в sp² гибридизации [20] (рис. 1).

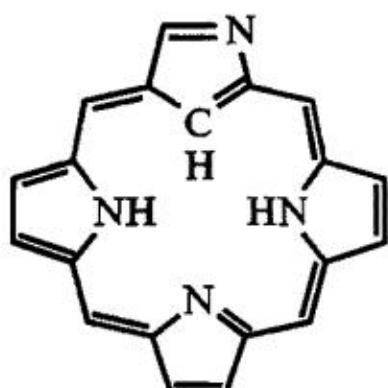


Рис. 1. Структура 2-аза-21-карбапорфирина

2.1. Примеры комплексов и методы их синтеза. Производные карбапорфиринов и их аналогов

Класс соединений меди с σ -связью Cu^{II}–C(sp²) пока ограничен. В него входят комплексы Cu^{II} с так называемыми «N-confused» порфиринами: 2-аза-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбапорфирином (CTPP)Cu (рис. 2, *a*), 2-аза-2-метил-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбапорфирином (2-NCH₃-CFTPP)Cu (рис. 2, *б*) [17], 2-аза-5,10,15,20-тетрапентафторфенил-21-карбапорфирином (CFTPP)Cu (рис. 2, *в*) [19].

Кроме того, недавно был получен комплекс Cu^{II} с «O-confused» порфирином: 5,10,15,20-тетраарил-2-окса-21-карбапорфирином [21] (OCPP)Cu^{II},

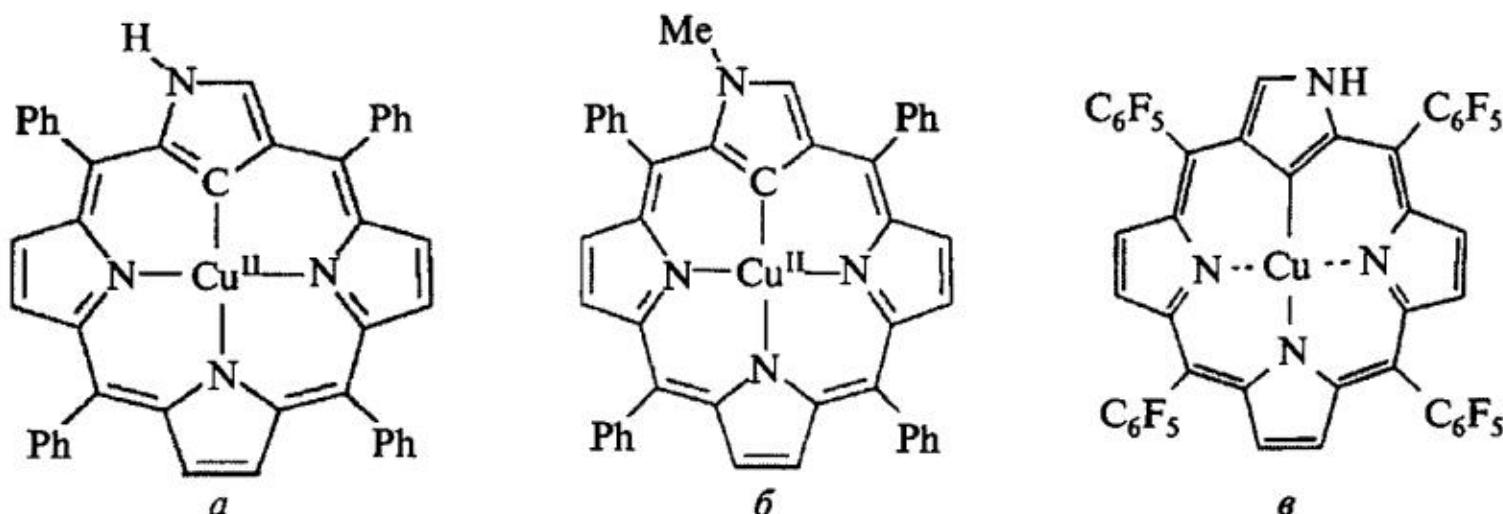


Рис. 2. Комpleксы Cu^{II} с 2-аза-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбапорфирином (CTPP)Cu^{II} (*а*), 2-аза-2-метил-5,10,15,20-тетрафенил-21-карбапорфирином (2-NCH₃-CTPP)Cu^{II} (*б*), 2-аза-5,10,15,20-тетрапентафторфенил-21-карбапорфирином (CFTPP)Cu^{II} (*в*)

строение макроциклического кольца которого аналогично строению полости описанных выше инвертированных порфиринов [22] (рис. 3).

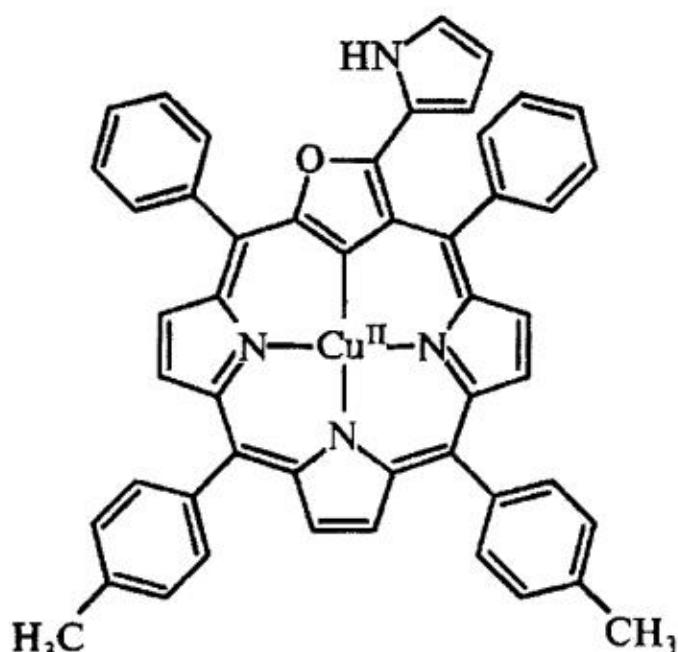


Рис. 3. Комплекс Cu^{II} с 5,10,15,20-тетраарил-2-окса-21-карбапорфирином (ОСРН)Cu^{II}

Разновидностью данного класса соединений являются также комплексы меди (II) с каликс[4]фиринами (CCP)Cu^{II}, в которых метиленовый мостик у инвертированного пиррольного кольца заменен на метановый (рис. 4) [23]. Эти соединения склонны к димеризации за счет водородной связи, образуемой периферийными амидными группами.

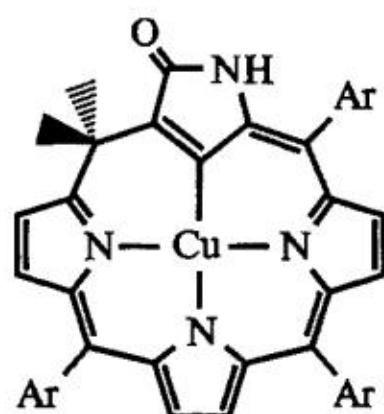
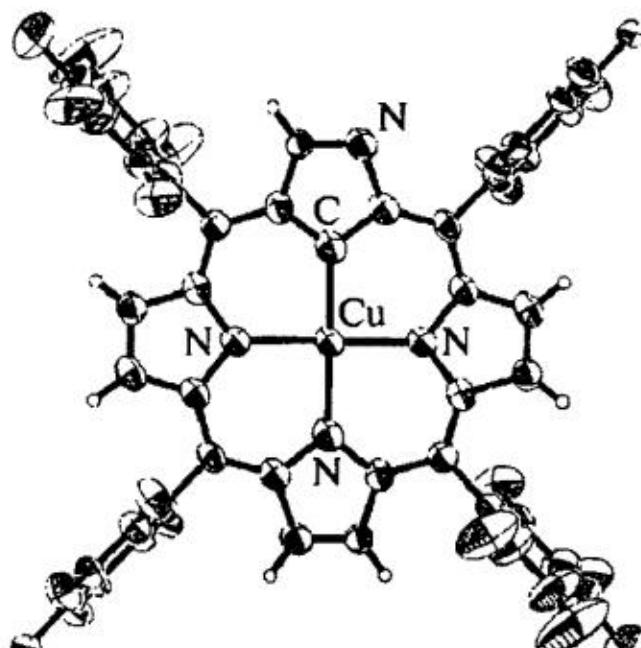


Рис. 4. Комpleксы меди (II) с карбакаликс[4]фиринами (Cu^{II}-CCP)

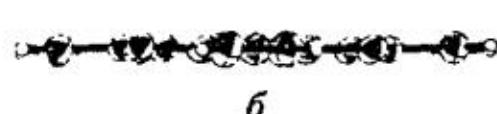
Исходные карбапорфирины получают конденсацией соответствующего бензальдегида и пиррола в условиях кислотного катализа [20]. Комплексы Cu^{II} с тетрафенилкарбапорфирином и его метилпроизводными [(CTPP)Cu^{II} и (2-NCH₃-CTPP)Cu^{II}] синтезировали с выходом до 80 % путем совместного растворения свободного карбапорфирина и избытка ацетата меди (II) в тетрагидрофуране при комнатной температуре [17]. Аналогичным способом можно получать комплексы меди (II) с пентафторфенилкарбапорфиринами (CFTPP)Cu^{II} с выходом 78 % [19] и комплексы (ОСРН)Cu^{II} с выходом, близким к 100 % [22]. Соединение (CCP)Cu^{II} образуется при взаимодействии ацетилацетоната меди (II) с каликс[4]фирином в хлороформе с выходом 93 % [23].

2.2. Геометрическое строение. Рентгеноструктурный анализ

Длины связей Cu—C и Cu—N в монокристалле комплекса Cu^{II} с 2-аза-5,10,15,20-тетра(пентафторфенил)-21-карбапорфирином (CFTPP)Cu^{II} по данным рентгеноструктурного анализа составляют соответственно 1,980(9) и 2,018(9) Å [19]. Расстояние Cu—C в соединении (CCP)Cu^{II} составило 2,007 Å [23]. Длины связей Cu—C в этих комплексах оказались несколько больше, чем расстояния Cu^I—C в органокупратах (I) (1,92–1,96 Å) [24] и расстояния Cu^{III}—C в близких по строению инвертированных порфиринах (1,934; 1,939 Å) [25]. Молекула (CFTPP)Cu^{II} практически идеально плоская (рис. 5), а в случае (CCP)Cu^{II} наблюдается лишь небольшое отклонение от плоскости (0,1028 Å) (рис. 6).

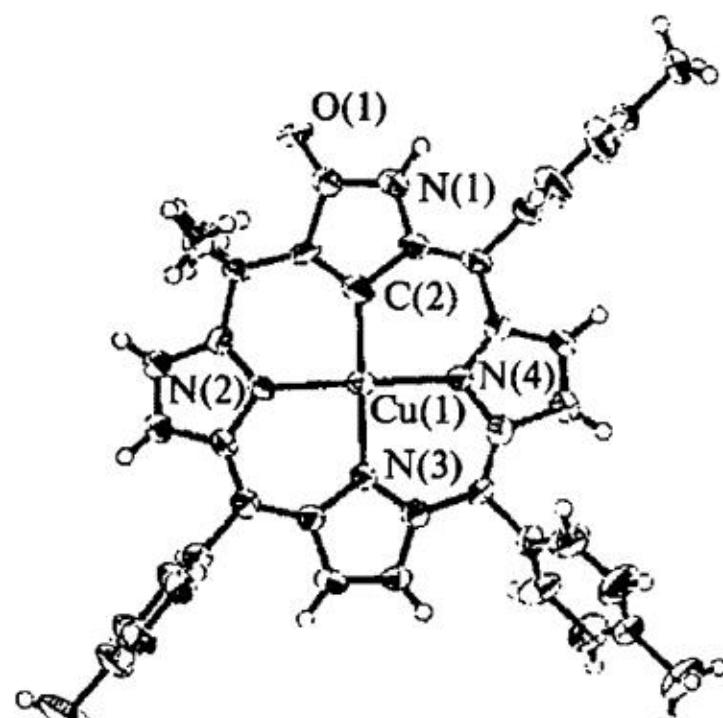


а



б

Рис. 5. Структура (CFTPP)Cu^{II} по данным рентгеноструктурного анализа: а — вид сверху, б — вид сбоку



а



б

Рис. 6. Структура (CCP)Cu^{II} по данным рентгеноструктурного анализа: а — вид сверху, б — вид сбоку

Строение (ОСРН)Cu^{II} также было определено методом рентгеноструктурного анализа. Длина связи Cu—C составляет 1,939 Å, порфириновое кольцо остается практически плоским.

2.3. Электронная спектроскопия

В электронном спектре (2-NCH₃-CTPP)Cu^{II} проявляется полоса Соре с максимумом около 450 нм [17]. В спектре (CFTPP)Cu^{II} полоса Соре имеет максимум при 428 нм и характерное плечо при 440 нм [19]. Положение Q-полосы в сравнении со свободным лигандом батохромно сдвинуто на 27 нм

и составляет 739 нм. Полоса Соре в спектре (CCP)Cu^{II} наблюдается на длине волны около 450 нм и на 20 нм сдвинута в красную область по сравнению со свободным лигандом [23]. Интересной особенностью спектра является появление интенсивного поглощения в области 750–800 нм при введении металла, что характерно, например, и для комплексов никеля. Электронный спектр (OCPH)Cu^{II} аналогичен спектру (CCP)Cu^{II}, положение полосы Соре совпадает, интенсивный пик наблюдается также при 650 нм [22].

2.4. Спектроскопия ЭПР. Статические магнитные измерения

Спектры ЭПР в X-диапазоне растворов (CTPP)Cu^{II}, (2-NCH₃-CTPP)Cu^{II}, (OCPH)Cu^{II} типичны для комплексов меди (II) [26–28]. Абсолютные значения параметров спин-гамильтониана и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядрами ^{63,65}Cu приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спин-гамильтониана комплексов меди (II) с инвертированными порфиринаами, рассчитанные путем моделирования ЭПР спектров в X-диапазоне

Комплекс	$-A_{\parallel}^{\text{Cu}} \times 10^{-4}$, см ⁻¹	$A_{\perp}^{\text{Cu}} \times 10^{-4}$, см ⁻¹	g_{\parallel}	g_{\perp}	$-A_0^{\text{Cu}} \times 10^{-4}$, см ⁻¹	g_0	$A_0^N \times 10^{-4}$, см ⁻¹	$A^N \times 10^{-4}$, см ⁻¹ ^(a)	$A_0^N \times 10^{-4}$, см ⁻¹ ^(b)	Литера-тура
(CTPP)Cu ^{II} ^(a)	143	37	2,139	2,057	23,0	2,070	18,3	18	12,2 20,8	[17]
(CTPP)Cu ^{II} ^(c)	129	30	2,133	2,057	22,7	2,070				[17]
(CTPP)Cu ^{II} ^(a)	126±13	46±13	2,137± ±0,001 ^c	2,036± ±0,001 ^c	11±13	2,070		20±1		[30]
								10±1		[31]
(2-NCH ₃ -CTPP)Cu ^{II} ^(a)	140	30,0 19,0	2,142	2,054 2,026	28,5	2,079	20,0	18	12,2 20,8	[17]
(OCPH)Cu ^{II} ^(b)	154	29	2,134	2,029	30	2,073	-21,6			[22]
(CCP)Cu ^{II} ^(c)			2,139	2,031						[23]
(CCP)Cu ^{II} ^(*)	135	14 17	2,13	2,01 2,06						[23]

Примечания: ^(a)в области параллельной компоненты спектра; ^(b)в области перпендикулярной компоненты спектра; ^(c)замороженный раствор в смеси толуол-дихлорметан (80:20), 77 К; ^(*)раствор в ТГФ, 77 К; ^(a)разбавлен в [(TPP)Zn], 150 К; ^(c)порошок, 298 К; ^(*)ДМФА, 77 К.

Таким образом, орбиталь, имеющая неспаренный электрон, содержит существенный вклад металла. Константа СТВ относительно мала по сравнению с медью(II)порфиринатами (TPP)Cu^{II} [29], в которых ион меди взаимодействует с четырьмя атомами азота макроциклического кольца. Дополнительная сверхтонкая структура спектра указывает на присутствие трех пиррольных электронодонорных атомов азота во внешней координационной

сфере иона Cu^{II}. Авторы [17] на основании моделирования изотропной сверхтонкой структуры на ядре ¹⁴N сделали вывод о том, что все три атома азота в (CTPP)Cu^{II} практически магнитно эквивалентны. Однако позже путем моделирования спектров ЭПР в X-диапазоне и ENDOR спектров в Q-диапазоне (CTPP)Cu^{II}, магнитно разбавленного в порошке терафенилпорфирина цинка [(TPP)Zn], удалось показать, что только два атома азота в (CTPP)Cu^{II} магнитно эквивалентны и характеризуются относительно большими значениями тензора СТВ, тогда как для третьего атома азота получены существенно меньшие величины (табл. 2) [30]. Далее этим же авторам на основании анализа спектров ЭПР и ENDOR, а также спектров тройного резонанса в X-диапазоне комплекса, включающего в макроцикл атом изотопа углерода ¹³C [(¹³C-CTPP)⁶³Cu^{II}], удалось определить абсолютное значение и знак константы сверхтонкого взаимодействия с атомом углерода (см. табл. 2) [31]. Большое положительное значение константы СТВ на атоме углерода свидетельствует о наличии значительной спиновой плотности на атоме углерода и, по-видимому, достаточно прочной σ-связи Cu—C.

Таблица 2

Константы сверхтонкого взаимодействия в комплексе (CTPP)Cu^{II}, магнитно разбавленного в [(TPP)Zn], 150 К

Комплекс	Ядро	$A_x \times 10^{-4}$, см ⁻¹	$A_y \times 10^{-4}$, см ⁻¹	$A_z \times 10^{-4}$, см ⁻¹	$a_{iso} \times 10^{-4}$, см ⁻¹	Литература
(CTPP)Cu ^{II}	⁶³ Cu	46±13 (40)	46±13 (54)	-127±13 (54)	-11±13 (23)	[31]
	¹⁴ N _{1,3}	23,9±0,1 (25,2)	19,5±0,1 (20,6)	19,9±0,1 (21,1)	21,1±0,1 (22,3)	[30]
	¹⁴ N ₂	8,7±0,2 (9,0)	10,9±0,2 (11,2)	8,7±0,2 (9,1)	9,4±0,2 (9,8)	[31]
	¹³ C	48,9±0,1 (52,9)	63±3 (66)	49,6±0,2 (54,6)	53,9±0,3 (57,9)	[31]

Примечание. В скобках приведены соответствующие значения, рассчитанные с использованием теории функционала плотности (DFT).

В спектре ЭПР порошка (CCP)Cu^{II} наблюдается поглощение, главные значения *g*-тензора которого свидетельствуют о плоско-квадратной геометрии центрального фрагмента ($g_x = g_y \neq g_z$) (табл. 3.), что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (см. раздел 2.2). На основании анализа ЭПР спектров авторы работы [23] высказали предположение, что для комплексов (CCP)Cu^{II} в растворе ДМФА характерна ромбическая структура ($g_x \neq g_y \neq g_z$). Рассчитанные в работе [23] параметры спин-гамильтониана приведены в табл. 2. Однако спектр ЭПР (CCP)Cu^{II} в растворе ДМФА, приведенный в работе [23], представляет собой анизотропный узкий сигнал без ярко выраженной сверхтонкой структуры, что нередко наблюдается для комплексов меди (II) [12, 32, 33]. Принято считать, что такой вид спектра может быть обусловлен несколькими факторами, затрудняющими определение молекулярного *g*-тензора. К ним можно, в частности, отнести обменное взаимодействие парамагнитных центров, приводящее к неразрешенной сверхтонкой структуре и сужению спектра [26, 34]. Окончательный вывод об однозначности сде-

Таблица 3

Окислительно-восстановительные характеристики* (мВ) инвертированных порфиринатов Cu^{II} в растворах ТГФ

Комплекс	$E_{1/2}(1)$	$\Delta E(1)$	$E_{1/2}(2)$	$\Delta E(2)$
(СТРР)Cu ^{II}	-1070	68	390	84
(2-NCH ₃ -СТРР)Cu ^{II}	-1098	96	563	96

*Все потенциалы даны относительно насыщенного каломельного электрода.

ланных в статье [23] отнесений можно сделать лишь на основании анализа спектров в *Q*- или *W*-диапазонах частот.

Измерения магнитной восприимчивости порошкообразного образца (ССР)Cu^{II} с использованием магнетометра SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) позволили оценить количество парамагнитных ионов меди в *d*⁹-конфигурации. Эффективные магнитные моменты при температуре 300 и 77 К составляют соответственно 1,75 μ_B и 1,67 μ_B , что показывает, что все ионы меди присутствуют в состоянии $S = 1/2$, а именно в *d*⁹-конфигурации [23]. В монокристаллах (ССР)Cu^{II} расстояния между ближайшими ионами Cu^{II} составляют 9,005 Å [23]. Таким образом, эти ионы незначительно магнитно спарены, как следует из изменения магнитной восприимчивости в соответствии с законом Кюри [23].

2.5. Окислительно-восстановительные свойства

Методы циклической и дифференциальной вольтамперометрии применяли для определения окислительно-восстановительных свойств комплексов (СТРР)Cu^{II} и (2-NCH₃-СТРР)Cu^{II} [17]. Комpleксы дают похожий электрохимический отклик, показывая две квазиобратимые редокс-пары с одноэлектронными переходами. Значения потенциалов полуволны $E_{1/2}$ (табл. 3) характерны для металлокентрированного окисления [35]. Окислительные потенциалы Cu^{III}/Cu^{II}, найденные для этих комплексов, составили соответственно 390 и 343 мВ, что значительно ниже, чем, например, для аналогичных никелевых комплексов [36]. Переходы в области 1000 мВ авторы [17] относят к восстановлению макроциклических лигандов по аналогии с данными работы [37].

Значение окислительного потенциала $E_{1/2} = +160$ мВ для пары Cu^{II}/Cu^{III} комплекса (ССР)Cu^{II}, растворенного в CH₂Cl₂ (относительно пары ферrocен/катион ферrocена), было определено методом циклической вольтамперометрии. Однако восстановительный потенциал не удалось точно измерить в силу необратимого восстановления самого лиганда. Наблюданное значение $E_{1/2}$ сдвинуто в анодную область по сравнению с комплексами инвертированных тетрафенилкарбапорфиринов [17], что отражает более слабую электронодонорную способность карбакаликс[4]фирина. Эта особенность может определять значительную стабильность комплекса (ССР)Cu^{II}.

2.6. Квантово-химические расчеты

К настоящему времени в литературе имеются результаты квантово-химического расчета строения и свойств только одного соединения — (СТРР)Cu^{II} [31]. Расчеты геометрии проводили с использованием программного пакета Amsterdam Density Functional (ADF 2006,01) [38] в рамках теории функционала плотности DFT [39, 40] (функционал BP86 с обменной поправкой Беккес [41] и корреляционной поправкой Пердью [42], базис TZP). Расчет констант сверхтонкого взаимодействия проводили с применением функционала B3LYP [43] и полноэлектронного трехэкспоненциального (triple- ζ) базисного набора с двойными поляризационными функциями (TZ2P) с учетом релятивистских эффектов в приближении ZORA [44]. Расчетные величины констант СТВ на ядрах ⁶³Cu, ¹⁴N и ¹³C приведены в табл. 2. Видно, что как изотропные, так и анизотропные значения констант СТВ на ядрах *p* элементов, полученные с использованием теории DFT, близки к соответствующим экспериментальным величинам. Различия расчетных и экспериментальных значений констант СТВ на ядрах меди больше, особенно изотропной константы, хотя порядок величин совпадает.

3. Медь(II)органические комплексы с трис-карбеновыми лигандами

Другим примером медьорганических соединений с σ -связью Cu^{II}—C являются комплексы меди (II) с триподными *N*-гетероциклическими карбенами, например *tris*[2-(3-алкилимидазол-2-илиден)этил]амином (TIMEN^R, где R — Me, *t*-Bu, Bz) [45] (рис. 7). Их получают либо путем окисления соответствующего комплекса одновалентной меди трифлатом серебра, либо путем смешивания растворов трифлата меди (II) и соответствующего лиганда в ацетонитриле [45].

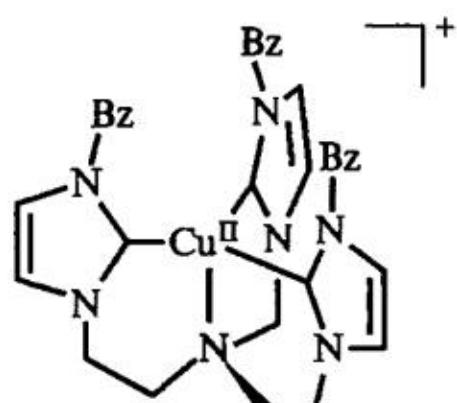


Рис. 7. Структура комплекса [(TIMEN^{Bz})Cu^{II}](OTf)₂

Спектр ЭПР комплекса [(TIMEN^{Bz})Cu^{II}](OTf)₂ в X-диапазоне был зарегистрирован в замороженном растворе ацетонитрил/толуол при 8 К и про-моделирован с высокой точностью сигналом с тремя различными главными значениями *g*-тензора: $g_1 = 2,005$, $g_2 = 2,060$, $g_3 = 2,275$ и константой СТВ на ядре меди $A_3 = 132 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ (397 МГц) [45]. Сверхтонкое взаимодействие на

компонентах, соответствующих g_1 и g_2 , не разрешено. В целом ЭПР спектр соответствует моноядерному комплексу меди (II) с одним неспаренным электроном.

Твердофазные магнитные измерения $[(\text{TIMEN}^{\text{Bz}})\text{Cu}^{\text{II}}](\text{OTf})_2$ с использованием SQUID подтвердили степень окисления меди +2 в комплексе [45]. Температурная зависимость магнитного момента была определена для интервала 5–300 К. При комнатной температуре комплекс обладает магнитным моментом, равным $1,86 \mu_{\text{B}}$, что хорошо согласуется с расчетным значением $1,83 \mu_{\text{B}}$, полученным с использованием среднего значения $g_{\text{cp}} = 2,11$, определенного из ЭПР спектра. Магнитный момент незначительно изменяется при понижении температуры до 100 К ($1,71 \mu_{\text{B}}$), при более низких температурах изменения становятся более заметными, достигая минимального значения $0,91 \mu_{\text{B}}$ при 5 К.

Данные ЭПР и магнитных измерений позволили предположить, что неспаренный электрон в $[(\text{TIMEN}^{\text{Bz}})\text{Cu}^{\text{II}}](\text{OTf})_2$ преимущественно занимает $3d_{x^2-y^2}$ орбиталь. Строение основного состояния комплекса было также исследовано с применением расчетов по теории функционала плотности [45]. Расчеты структуры модельного комплекса $[(\text{TIMEN}^{\text{Me}})\text{Cu}]^{2+}$ (BP86/TZP, ZORA, ADF 2003,01) [41–43, 46] показывают, что ион меди в нем находится в окружении с симметрией плоской тригональной пирамиды со слабым аксиальным взаимодействием Cu–N(амин) ($r_{\text{Cu-N}} = 2,54 \text{ \AA}$). Плоскость CuC_3 искажена за счет эффекта Яна–Теллера, так что один из углов C–Cu–C существенно больше ($139,7^\circ$) двух других ($112,5$ и $107,4^\circ$). Связь Cu–C, расположенная напротив наибольшего угла C–Cu–C, заметно длиннее ($r_{\text{Cu-C}} = 1,965 \text{ \AA}$) по сравнению с двумя другими связями Cu–C, составляющими $1,965$ и $1,965 \text{ \AA}$. Искажение плоскости CuC_3 приводит к снятию вырождения $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{xy}$ орбиталей.

4. Комpleксы меди с σ -связью $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{C}(sp^3)$

4.1. Стабильные соединения меди (II) с производными *трис*(2-пиридинилтио)метана

4.1.1. Примеры комплексов и способы их получения

В настоящее время известен лишь один ряд стабильных при нормальных условиях комплексов меди с σ -связью $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{C}(sp^3)$, который образуют *трис*(2-пиридинилтио)метан (ТРТМН) (рис. 8) и галогенид-анионы (F, Cl, Br или I) или ацетонитрил [47] (рис. 9).

Впервые комплекс меди (II) с *трис*(2-пиридинилтио)метаном $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ был получен путем смешения раствора $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ в ацетонитриле и ТРТМН в присутствии кислорода [48]. Выход комплекса составил 60 %. В отсутствие кислорода образуются другие соединения, что свидетельствует об окислительном механизме удаления ато-

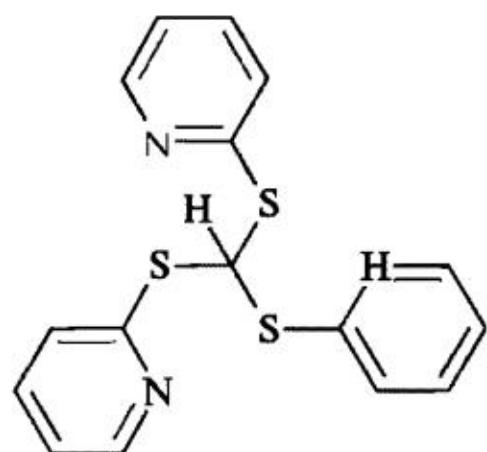


Рис. 8. Трис(2-пиридилтио)метан

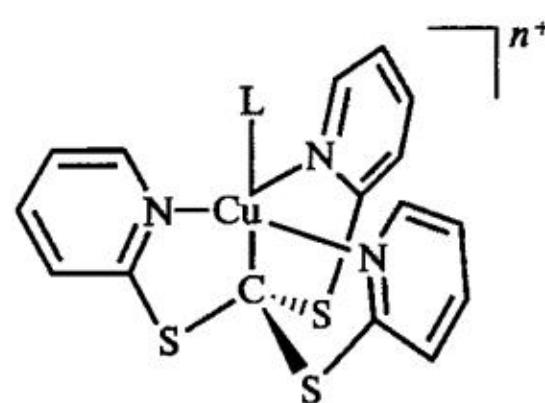


Рис. 9. Комплекс Cu^{II} с трис(2-пиридилтио)метаном [47]

ма водорода и образования связи $\text{Cu}-\text{C}$. Аналогичным способом был получен комплекс $[\text{CuBr}(\text{TPTM})]$, если в качестве исходного брали CuBr .

Другие комплексы этого ряда получали путем замещения молекулы ацетонитрила в $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6^-$ анионами галогенов или цианид-анионом в координационной сфере иона меди в $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6^-$ [47]. Так, комплекс $[\text{CuF}(\text{TPTM})]$ получали в сухой камере в атмосфере аргона. Раствор 2,2,2-криптанда в безводном ацетонитриле перемешивали с KF и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6^-$ в течение двух часов. Образующийся зеленый раствор отфильтровывали и оставляли на одну неделю при температуре -10°C для формирования кристаллов. Выход процесса составил 70 %.

$[\text{CuCl}(\text{TPTM})]$ получали добавлением к раствору $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6^-$ в ацетонитриле тетра-*n*-бутиламмонийхлорида. Образующийся красно-пурпурный раствор вакуумировали до сухого остатка и затем растворяли его в толуоле. Нерастворимый осадок гексафторфосфата тетра-*n*-бутиламмония отфильтровывали, затем раствор высушивали и очищали полученный продукт путем хроматографии на колонке с силикагелем с использованием смеси хлористый метилен:ацетон (8:1), выделяя красно-пурпурную фракцию. Удаление растворителя приводит к образованию порошка, перекристаллизация которого из хлористого метиlena и циклогексана приводила к образованию конечного продукта с выходом 89 %. $[\text{CuBr}(\text{TPTM})]$ получали аналогично с использованием тетра-*n*-бутиламмонийбромида вместо тетра-*n*-бутиламмонийхлорида с выходом 69 %.

Комплекс $[\text{CuI}(\text{TPTM})]$ синтезировали, смешивая растворы $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6^-$ и тетра-*n*-бутиламмонийиодида в хлористом метилене. Образующийся синий раствор вакуумировали до высыхания и добавляли толуол. После отделения белого осадка добавляли гексан и получали мелкокристаллический синий осадок.

4.1.2. Геометрическое строение. Рентгеноструктурный анализ

Надежные данные рентгеноструктурного анализа были получены для комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{TPTM})]$ с $\text{L} = \text{F}$, I и CH_3CN . В случае соединений, в состав

которых входят атомы хлора и брома, возможно было дать только приблизительную оценку геометрии комплексов из-за подвижности координационного окружения иона меди (II), которое во всех комплексах имеет геометрию тригональной бипирамиды [47]. Атом меди координирует с тремя атомами азота и депротонированным атомом углерода полидентатного лиганда, а также с атомом галогена или атомом азота молекулы ацетонитрила.

Длина связи $\text{Cu}^{II}-\text{C}$ в этих комплексах составляет 2,02(2); 2,001(8); 2,004(3) Å соответственно для $L = \text{F}$, I и CH_3CN . Расстояния $\text{Cu}-\text{X}$, где $\text{X} = \text{F}$, I , $\text{N}(\text{CH}_3\text{CN})$ и $\text{Cu}-\text{N}$ приведены в табл. 4.

Таблица 4
Некоторые длины связей в комплексах $[\text{Cu}^{II}\text{L}(\text{TPTM})]$, Å [47]

Длина связи, Å	F		I	CH_3CN
	a*	b*		
$\text{Cu}-\text{X}$	1,874(7)	1,918(8)	2,171(1)	2,077(3)
$\text{Cu}-\text{C}$	2,04(1)	2,01(1)	2,001(8)	2,004(3)
$\text{Cu}-\text{N}_1$	2,11(1)	2,05(1)	2,117(7)	2,084(3)
$\text{Cu}-\text{N}_2$	2,072(9)	2,091(9)	2,118(8)	2,074(3)
$\text{Cu}-\text{N}_3$	2,04(1)	2,101(9)	2,116(7)	2,074(3)

*В молекулах комплекса, занимающих разные кристаллографические позиции.

Как уже отмечалось ранее, тригонально-бипирамидальные структуры комплексов подвижны и углы $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ отклоняются от значения 120° благодаря воздействию соседних молекул. Во всех случаях атомы меди локализованы практически в центре триподного пиридинового окружения и сдвинуты на 0,097(2), 0,176(2) и 0,1303(4) Å соответственно для $L = \text{F}$, I и CH_3CN от плоскости, образованной атомами азота (TPTM), в сторону атома галогена или атома азота молекулы ацетонитрила.

4.1.3. Электронная спектроскопия и ЭПР

Электронные спектры $[\text{Cu}^{II}\text{L}(\text{TPTM})]$ были зарегистрированы в хлористом метилене и ацетонитриле. Спектральные характеристики комплексов приведены в табл. 5. Все комплексы, кроме содержащего фтор, имеют две интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра с коэффициентами экстинкции порядка $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Как длины волны максимумов поглощения, так и коэффициенты экстинкции увеличиваются в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, что позволяет отнести эти полосы к переходам ПЗЛМ (перенос заряда с лиганда на металл). В спектрах также наблюдается поглощение, которое можно отнести к $d-d$ переходам. Эти переходы хорошо разрешаются в спектрах фторидного комплекса ($\lambda_{\max} = 653 \text{ нм}$, $\epsilon = 177 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в дихлорметане).

Таблица 5

Спектральные характеристики комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{TPTM})]$

L	Дихлорметан				Ацетонитрил			Литература
	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	λ_{max} , нм	
F	—	—	466	549	—	—	462	[47]
Cl	383	1976	527,5	1462	380	1378	524	[47]
Br	392,5	2204	541	1993	393	2200	538,5	[47]
I	405,5	2634	570	2926	399	2106	554	[47]
CH_3CN	416	2400	557	1260	—	—	—	[48]

Спектры ЭПР комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ (X — атом галогена) в толуоле характерны для Cu^{II} в тригонально-бипирамидальном координационном окружении. В спектрах проявляется не только сверхтонкая структура, определяемая взаимодействием магнитных моментов электрона и ядра $^{63,65}\text{Cu}$, но и дополнительная сверхтонкая структура, возникающая за счет взаимодействия с магнитным моментом ядер атомов галогенов. Главные значения g -тензора и тензоров сверхтонкого взаимодействия A_{Cu} и A_X (X — атом галогена), полученные путем моделирования спектров, приведены в табл. 6. Значительные величины констант СТВ на ядрах лигандов указывают на то, что на них локализована существенная доля спиновой плотности. Авторы [47] по аналогии с выводами, сформулированными в работах [49, 50], полагают, что неспаренный электрон в этих комплексах делокализован на d_z^2 орбитали атома меди и p и s орбиталях атомов галогена, образующих ковалентную связь $\text{Cu}-\text{X}$.

Таблица 6

Параметры спин-гамильтониана $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{TPTM})]$

L	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\text{Cu}, \parallel}$, мТл	$A_{\text{Cu}, \perp}$, мТл	A_X , мТл	Литература
F	2,017	2,155	10,2	6,5	10,5	[47]
Cl	2,014	2,124	9,4	4,7	1,7	[47]
Br	2,031	2,126	6,2	5,4	4,9	[47]
I	2,025	2,123	5,2	5,9	5,2	[47]
CH_3CN	2,0	2,13	10,0	5,0	—	[48]

4.1.4. Окислительно-восстановительные свойства

Окислительно-восстановительные свойства комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{TPTM})]$ исследовали с применением метода циклической вольтамперометрии [47, 48]. Первые данные были получены для комплексов $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ и $[\text{CuBr}(\text{TPTM})]$ [48]. Оба комплекса претерпевают процессы одноэлектронного окисления и одноэлектронного восстановления в ацетонитриле и дихлорметане. Окисление $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ обратимо в дихлорме-

тане и необратимо в ацетонитриле. Напротив, восстановление $[\text{CuBr}(\text{TPTM})]$ электрохимически более обратимо в ацетонитриле, чем в дихлорметане.

Более подробноэлектрохимическое поведение $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ было изучено в ряду с $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. В работе [47] показано, что во всех случаях имеет место обратимое одноэлектронное окисление $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ в $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{X}(\text{TPTM})]^+$ в ацетонитриле и дихлорметане за исключением $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{I}(\text{TPTM})]$ в ацетонитриле. Окислительные потенциалы пар $[\text{CuX}(\text{TPTM})]^{+/\text{0}}$ близки и для растворов в дихлорметане находятся в интервале от 0,427 до 0,455 В с разницей, не превышающей 28 мВ (табл. 7). Наличие нескольких пиков на вольтамперограмме, отвечающих окислению $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{I}(\text{TPTM})]$ в ацетонитриле, связано с последовательным протеканием окисления образующегося в растворе $[\text{Cu}(\text{TPTM})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, а затем и свободного иодид-аниона.

Таблица 7
Электрохимические данные для комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{TPTM})]$

L	Раство- ритель	$E^{\text{0}}, \text{В} (\Delta E, \text{мВ})$		Лите- ратура
		$\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$	$[\text{CuX}(\text{TPTM})]^{+/\text{0}}$	
F	CH_2Cl_2	-0,321 -0,347	0,427(74)	[47]
	CH_3CN	-1,226 -0,426	0,447(62)	
	CH_2Cl_2	-0,989 -0,347	0,448(76)	
	CH_3CN	-0,717 -0,404	0,480(62)	
Br	CH_2Cl_2	-0,609 -0,377	0,453(80)	[47]
	CH_3CN	-0,463(99)	0,491(57)	
	CH_2Cl_2	-0,536 -0,125	0,455(77)	
I	CH_3CN	-0,237(67)	0,373, 0,657	[47]
	CH_2Cl_2	-0,174(89)	0,65(100)	
CH_3CN	CH_2Cl_2	-0,327(64)	0,654	[48]

В отличие от окислительных процессов вольтамперометрическое поведение процессов восстановления изменяется систематически в ряду от I до F. В дихлорметане комплексы $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ демонстрируют квазиобратимое восстановление $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, причем обратимость проявляется все более четко в ряду от F до I с положительным сдвигом потенциалов пиков.

4.1.5. Квантово-химические расчеты

В работе [47] на основе теории функционала плотности (DFT) [51, 52] были выполнены расчеты геометрии и электронных свойств $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Длины связей, рассчитанные методом DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Таблица 8

Рассчитанные методом DFT и экспериментальные значения длин некоторых связей в $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ [47]

Длина связи, Å	F	Cl	Br	I
Cu–X	1,944 1,874(7)*, 1,918*	2,419	2,609	2,830 2,717(1)*
Cu–C	2,066 2,04(1)*, 2,01(1)*	2,063	2,064	2,065 2,006(8)*
Cu–N	2,007 2,07(3)*, 2,08(2)*	2,134	2,147	2,161 2,117(7)*

*Данные рентгеноструктурного анализа.

[53–57] и полученные экспериментально для $\text{X} = \text{F}, \text{I}$ (см. раздел 3.1.2), близки (табл. 8).

Длины связей Cu–C и заряды на атоме углерода, входящего в координационную сферу центрального атома, в комплексах, включающих разные атомы галогена, близки. В то же время как экспериментальные, так и расчетные значения расстояний Cu–N увеличиваются в ряду F–I. Спиновая плотность, согласно расчетам, распределена на атомах меди, галогенов и атоме углерода, входящего в координационную сферу атома меди (табл. 9, 10). Данные расчетов согласуются с результатами ЭПР, демонстрирующими сверхтонкое расщепление на атомах меди и галогенов. Уменьшение расчетных значений параллельной компоненты анизотропной части тензора СТВ A^{Cu} также соответствует тенденции снижения экспериментальных значений A^{Cu} в ряду F–I.

Таблица 9

Спиновые плотности, рассчитанные по Малликену, на некоторых атомах в $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$

X	Спиновая плотность			
	X	Cu	C	N
F	-0,54	0,66	-0,90	-0,21
Cl	-0,44	0,44	-0,90	-0,17
Br	-0,46	0,44	-0,90	-0,16
I	-0,45	0,40	-0,90	-0,15

Таблица 10

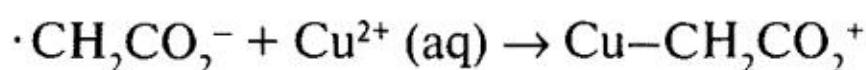
Расчетные значения спиновой плотности и параллельной компоненты анизотропной части тензора СТВ (в скобках, мТл) на некоторых атомах $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$

X	Спиновая плотность		
	X	Cu	C
F	0,097(11,5)	0,56(17,2)	0,21(0,06)
Cl	0,085(0,83)	0,48(16,0)	0,26(0,09)
Br	0,091(3,58)	0,46(14,5)	0,27(0,08)
I	0,10	0,43	0,28

Расчетные значения потенциалов ионизации $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ близки и составляют 6,43; 6,46; 6,45 и 6,42 эВ соответственно для $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I. Близость этих значений согласуется с результатами циклической вольтамперометрии, свидетельствующими о близости окислительных потенциалов $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$. ВЗМО всех $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{TPTM})]$ близки по строению и главным образом локализованы на атомах серы и центральном атоме TPTM.

4.2. Комплексы меди с радикалами – интермедиаты фотохимических и радиационно-химических процессов

В отличие от своих стабильных аналогов, описанных в предыдущих разделах, короткоживущие при нормальных условиях органические соединения меди (II) со связью Cu^{II}–С известны достаточно давно, с конца 70-х годов XX в. Предполагали, что такие соединения образуются при взаимодействии комплексов Cu^{II} с органическими радикалами, возникающими при радиолизе [1, 58] или фотолизе [59] растворов. Так, было обнаружено [58], что в результате импульсного радиолиза растворов ацетата натрия и CuSO₄, насыщенных N₂O, при pH 6,0 все образующиеся сольватированные электроны и радикалы OH трансформируются в радикалы ·CH₂CO₂⁻ за время импульса (< 1 μс). При этом наблюдали изменения в электронных спектрах системы в интервале длин волн 250–450 нм, свидетельствующие о протекании трех разделенных во времени реакций. Первая реакция имеет первый порядок как по Cu²⁺, так и по ·CH₂CO₂⁻



с константами скорости k_1 порядка 10^8 – 10^9 л·моль⁻¹·с⁻¹, значение которых слабо зависит от начальной концентрации ацетата натрия. Авторы [58] предположили, что степень окисления меди в образующемся комплексе равна двум, так как соединения меди (I) не поглощают в выбранном диапазоне длин волн, а кинетика распада комплексов трехвалентной меди существенно отличается от наблюдавшейся в данном эксперименте. Впоследствии [1, 4] удалось показать, что в реакцию с радикалами вступают ионы Cu⁺, образующиеся за счет взаимодействия сольватированных электронов с Cu²⁺. Кинетики двух последующих реакций распада комплексов подчиняются уравнению первого порядка с константами скорости 90 ± 5 и $2,8 \pm 0,3$ с⁻¹, которые практически не зависят от исходных концентраций ионов меди и ацетат-анионов [58]. Возможно, наблюдается гибель двух близких по составу комплексов Cu–CH₂CO₂⁺ и MeCH₂CO₂Cu–CH₂CO₂⁺.

В работах [60, 61] были измерены константы скорости реакций гидроксил-алкильных радикалов с ионами Cu⁺ в водных растворах при pH = 1,0–6,0, насыщенных N₂O, при комнатной температуре (табл. 11). Были определены

также константы устойчивости комплексов в аналогичных условиях, которые составили $1,5 \cdot 10^3$ л/моль для Cu–CH₂OH и были значительно меньше $5 \cdot 10^2$ л/моль для Cu–CH(CH₃)OH⁺ и Cu–CH₂C(CH₃)₂OH⁺.

Известны соединения Cu^{II}, включающие алкильные фрагменты [58]. Они могут быть получены при комнатной температуре фотолизом деаэрированного водного рас-

Таблица 11

Константы скорости реакций гидроксил-алкильных радикалов с ионами Cu⁺ [61]

Радикал	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
CH ₂ OH	$\sim 10^{10}$
(CH ₃) ₂ COH	$\sim 5 \cdot 10^9$
CH ₂ CH ₂ OH	$1,9 \cdot 10^{10}$
CH ₂ C(CH ₃) ₂ OH	$2,6 \cdot 10^{10}$

твора CuOCOCN_3 . Получающийся в результате $\text{CuCH}_3^{+}_{\text{aq}}$ имеет максимум оптического поглощения при 370 нм. Характеристическое время его гибели составляет порядка 50 мс.

Было также показано, что в системе органический растворитель–тетрахлорокупраты щелочных металлов можно генерировать органические радикалы, образованные молекулами растворителя, и комплексы одновалентной меди путем фотолиза в полосу переноса заряда $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ [6, 7, 62, 63]. Методами электронной спектроскопии и ЭПР было установлено, что в результате фотолиза образуются частицы, названные авторами [6, 7] комплексами иона Cu^{I} с радикалами. Так, в результате фотолиза замороженных спиртовых растворов, содержащих тетрахлорокупрат-анионы, в спектре ЭПР образца появляется поглощение, характерное для алкильных радикалов, и новый сигнал, в котором проявляется анизотропная СТС на ионах меди. Параметры этого спектра: $g_{\parallel} = 2,01$, $g_{\perp} = 2,07$, $A_{\text{Cu}\parallel} = 29,6 \text{ мTл}$, $A_{\text{Cu}\perp} = 14,2 \text{ мTл}$.

В электронном спектре поглощения спиртовых растворов после фотолиза обнаруживается полоса при 450 нм, также отнесенная к поглощению радикального комплекса. Предположение об образовании комплексов иона Cu^{I} с радикалами было подкреплено дополнительными экспериментами, в которых радикалы получены независимо радиационно-химическим путем [6]. Для этого замороженный при температуре 77 К раствор хлорида меди (I) и хлороводорода в этаноле подвергали радиолизу для накопления радикалов CH_3CHON . Затем образец нагревали и, начиная с температуры 105 К, наблюдали как появление полосы оптического поглощения, так и спектр ЭПР радикального комплекса. Аналогичные результаты получены и при использовании в качестве растворителя ДМФА [63].

В работах [6, 7, 63] предполагалось, что для формирования комплексов необходимо участие полярного комплексообразующего растворителя, служащего донором электронов при восстановлении ионов Cu^{II} . Однако позже было показано, что аналогичные комплексы образуются и при фотолизе тетрахлорокупратов четвертичного аммония $[\text{R}_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$ в стеклюющих (2-хлорбутан, смесь толуол-хлороформ) и кристаллизующихся (хлороформ, хлорбензол) некомплексообразующих растворителях [64–67]. Так же как и в полярных средах, методом ЭПР наблюдали образование органических радикалов, только в данном случае они были образованы не молекулами растворителей, а алкильными фрагментами противоионов — катионов четвертичного аммония $[\text{R}_4\text{N}^+]$, где R — *n*-бутил, *n*-гексил. Кроме того, было обнаружено образование не одного, а двух новых комплексов меди. Спектр одного из них был успешно промоделирован со следующими параметрами спин-гамiltonиана: $g_1 = 2,082 \pm 0,003$, $g_2 = 2,033 \pm 0,001$, $g_3 = 2,024 \pm 0,001$, $g_{\text{cp}} = 2,046$, $A^{(63\text{Cu})_1} = 4,1 \pm 0,2 \text{ мTл}$, $A^{(63\text{Cu})_2} = 3,8 \pm 0,1 \text{ мTл}$, $A^{(63\text{Cu})_3} = 11,0 \pm 0,2 \text{ мTл}$. Существенное отклонение значения g_{cp} от *g*-фактора свободного электрона и проявление сверхтонкого расщепления на ядре меди позволили авторам [65] высказать предположение об образовании комплекса меди (II) с σ -связью

Cu^{II} –С, в который входит алкильный фрагмент катиона четвертичного аммония. Спектр второго комплекса, в котором также присутствует сверхтонкая структура на ^{63}Cu , на данный момент не промоделирован, однако было показано [67], что именно он с количественным выходом трансформируется в первый комплекс при разогреве образцов до температуры 100–105 К. При повышении температуры до 115–120 К спектр ЭПР исчезает, что позволяет говорить о гибели комплексов. В электронных спектрах продуктов фотолиза также наблюдали появление новой полосы с максимумом примерно при 450 нм, которую отнесли к поглощению алкильного комплекса меди (II).

На основании имеющихся экспериментальных данных трудно сделать однозначный вывод о прочности связи Cu^{II} –С. Доминирующую роль в стабилизации комплексов, устойчивых при нормальных условиях (см. разделы 2, 3, 4.1), может играть взаимодействие центрального атома с сильными донорными центрами, атомами азота, химически связанными с атомом углерода, присутствующим в координационной сфере. В случае лабильных комплексов причиной их стабилизации может быть замораживание подвижности в жестких матрицах растворителей при низких температурах.

В работе [68] было высказано предположение, что причиной быстрого исчезновения подобных комплексов в растворах может быть их высокая реакционная способность в различных бимолекулярных процессах, скорость которых в твердом теле контролируется диффузией. Это предположение подкреплено квантово-химическими расчетами строения и свойств органических соединений меди (II), выполненными для подтверждения самой возможности существования органических соединений меди (II) на примере модельных алкилхлоридных комплексов меди $\text{Cl}_n\text{Cu}^{II}\text{R}^{1-n}$, где R = $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$, а также определения их геометрических параметров и энергии образования связи Cu–С. Кроме того, представлялось важным рассчитать энергетические эффекты возможных моно- и бимолекулярных реакций с участием $\text{Cl}_n\text{Cu}^{II}\text{R}^{1-n}$ и обосновать наиболее вероятный механизм превращений $\text{Cl}_n\text{Cu}^{II}\text{R}^{1-n}$.

Расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian 03 [69] неограниченным методом DFT с обменно-корреляционным функционалом PBE [70] в базисе 6-311G⁺⁺(3df,3pd). Результаты расчетов показывают, что во всех случаях на поверхностях потенциальной энергии существуют минимумы, отвечающие образованию нейтральных и анионных алкилхлоридных комплексов меди. Геометрическое строение этих комплексов представлено на рис. 10.

Согласно расчетным данным все известные моноядерные хлоридные комплексы Cu^I могут вступать в реакции с алкильными радикалами с образованием прочных σ -комплексов. Как ожидалось, наименьшей энергией образования отличаются комплексы на основе CuCl_2^- — наиболее устойчивого хлоридного комплекса одновалентной меди. В табл. 12 представлены структурные и электронные характеристики данных комплексов и их изолированных фрагментов. Существенное изменение их характеристик при

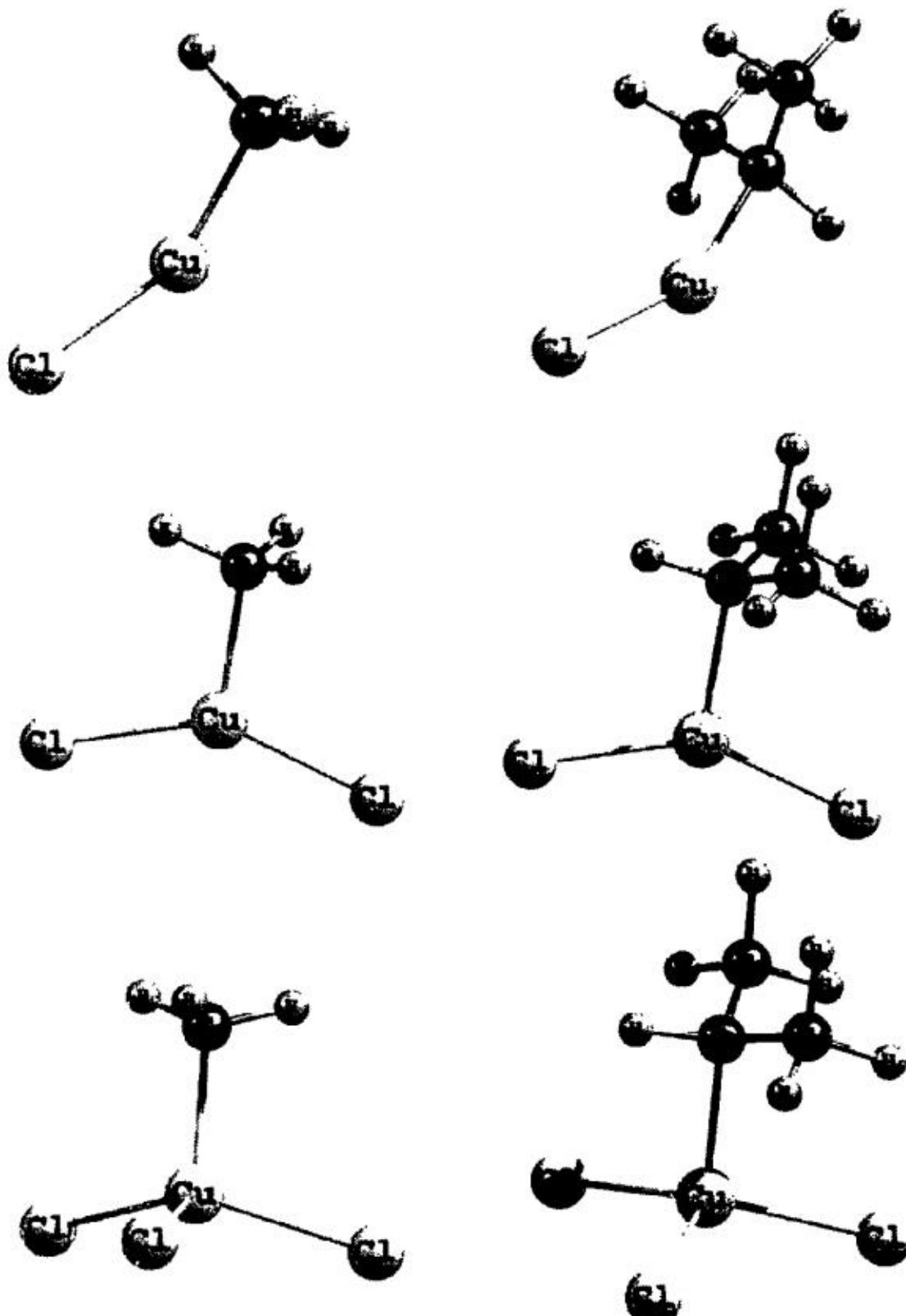


Рис. 10. Расчетная геометрия комплексов $\text{Cl}_n\text{Cu}^{\text{II}}\text{R}^{1-n}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

комплексообразовании, например появление спиновой плотности на ядре меди и изменение зарядов на всех атомах, говорит об образовании новых индивидуальных соединений. Величина равновесного расстояния $\text{Cu}-\text{C}$ (1,92–2,04 Å) свидетельствует об образовании прочной связи между этими атомами. В целом, расчеты методом DFT подтверждают гипотезу о возможности существования устойчивых алкильных комплексов двухвалентной меди. Расчет с частичной оптимизацией геометрии при фиксированных расстояниях $\text{Cu}-\text{C}$ показывает, что их образование протекает безактивационно.

Авторы [68] полагают, что причиной коротких времен жизни органических соединений меди (II) при комнатной температуре является, по-видимому, не малая прочность связи $\text{Cu}-\text{C}$, а, скорее всего, их высокая активность в различных бимолекулярных реакциях с аналогичными комплексами, органическими радикалами и хлороводородом. В табл. 13 приведены примеры таких реакций и величины их энергетических эффектов. Высокие значения

Таблица 12

Расчетные значения энергии разрыва связи Cu—C, расстояний Cu—Cl, Cu—C, зарядов и спиновой плотности на атомах и фрагментах комплексов $\text{Cl}_n\text{Cu}^{II}\text{R}^I$ [68]

Комплекс	$E(\text{Cu—C})$, кДж/моль	$r, \text{\AA}$		q			Спиновая плотность по Малликену	
		Cu—Cl	Cu—C	Cu	Cl	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Cu	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
CuCl	—	2,06	—	0,67	-0,67	—	0	—
CuCl_2^-	—	2,13	—	0,58	-0,79	—	0	—
CuCl_3^{2-}	—	2,33	—	0,70	-0,90	—	0	—
CH_3^+	—	—	—	—	—	0	—	1
C_3H_7^+	—	—	—	—	—	0	—	1
ClCuCH_3	149	2,10	1,92	0,86	-0,57	-0,29	0,49	0,34
$\text{Cl}_2\text{CuCH}_3^-$	61	2,20	2,00	0,91	-0,75	-0,41	0,38	0,42
$\text{Cl}_3\text{CuCH}_3^{2-}$	83	2,40	2,01	1,01	-0,86	-0,43	0,50	0,41
ClCuC_3H_7	137	2,10	1,95	0,79	-0,64	-0,15	0,41	0,48
$\text{Cl}_2\text{CuC}_3\text{H}_7^-$	36	2,20	2,04	0,87	-0,76	-0,35	0,34	0,58
$\text{Cl}_3\text{CuC}_3\text{H}_7^{2-}$	72	2,39	2,04	0,99	-0,86	-0,41	0,40	0,50

Таблица 13

Расчетные значения энергетических эффектов некоторых возможных реакций с участием $\text{Cl}_n\text{Cu}^{II}\text{R}^{I-n}$ [68]

Реакция	ΔE , кДж/моль
$2\text{CuClCH}_3 \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{C}_2\text{H}_6$	86
$2\text{CuCl}_2\text{CH}_3^- \rightarrow 2\text{CuCl}_2^- + \text{C}_2\text{H}_6$	258
$2\text{CuCl}_3\text{CH}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CuCl}_3^{2-} + \text{C}_2\text{H}_6$	215
$\text{CuClCH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CuCl} + \text{C}_2\text{H}_6$	246

Экзотермичность реакций указывают на возможность их протекания даже при низких температурах, однако более строгие выводы могут быть сделаны только после расчетов энергии переходных состояний.

5. Заключение

Химия лабильных органических комплексов меди (II) с σ -связью $\text{Cu}^{II}-\text{C}$, активно развивающаяся в последнее время область науки, будет иметь, по-видимому, не меньшее значение для органического синтеза и катализа, чем химия ближайших аналогов — органокупратов (I), которые широко дополняют возможности реактивов Гриньяра как реагентов для образования связей C—C [24]. Механизмы их образования и превращений следует рассматривать для понимания процессов, протекающих с участием комплексов меди и органических радикалов, прежде всего в катализе окислительных процессов и реакций с участием галогеноводородов [8, 12]. Данные о геометрическом и электронном строении, а также реакционной способности органических комплексов меди (II) пока остаются скучными, однако в последнее время для их изучения применяется все более полный арсенал аналитических методов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00603а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Freiberg M., Mulac W.A., Schmidt K., Meyerstein D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1980. **76**. P. 1838.
2. Cohen H., Meyerstein D. // Inorg. Chem. 1986. **25**. P. 1506.
3. Navon N., Golub G. // Organometallics. 1995. **14**. P. 5670.
4. Buxton G., Green J.C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976. P. 158.
5. Szulc A., Meyerstein D., Cohen H. // Inorg. Chim. Acta. 1998. **270**. P. 440.
6. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Киселева О.Б. // Журн. физ. химии. 1980. **54**. С. 672.
7. Хмелинский И.В., Плюснин В.Ф., Грицан Н.Н., Бажин Н.М. // Хим. физика. 1985. **4**. С. 1666.
8. Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. 1963. P. 1887.
9. Тарханова И.Г., Ростовщикова Т.Н., Харитонов Д.Н., Смирнов В.В. // Кинетика и катализ. 1998. **39**. С. 882.
10. Sasaki T., Zhong Ch., Tada M., Iwasawa Ya. // Chem. Commun. 2005. P. 2506.
11. Golubeva E.N., Kokorin A.I., Zubareva N.A., Vorontsov P.S., Smirnov V. V. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. **146**. P. 343.
12. Golubeva E.N., Kharitonov D.N., Kochubey D.I., Ikorskii V.N., Kriventsov V.V., Kokorin A.I., Stoetsner J., Bahnemann D.W. // J. Phys. Chem. A. 2009. **113**. P. 10219.
13. Matyjaszewski K., Patten T.E., Xia J. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 674.
14. Lad J., Harrison S., Mantovani G., Haddleton D.M. // Dalton Trans. 2003. P. 4175.
15. Koten G. van, James S.L., Jastrzebski J.T.B.H. // Comprehensive Organometallic Chemistry II / Eds E.W.W. Abel, F.G.A. Stone, G.Wilkinson, J.L. Wardell. London: Elsevier Science Ltd., 1995. 3.
16. Taylor R.J.K. // Organocopper reagents / Ed. R.J.K. Taylor. Oxford: Univ. Press, UK, 1994.
17. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L., Schmidt I. // Inorg. Chem. 2000. **39**. P. 5475.
18. Maeda Y., Ishikawa Y., Matsuda T., Osuka A., Furuta H. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. **125**. P. 11822.
19. Maeda H., Osuka A., Ishikawa Y., Aritome I., Hisaeda Y., Furuta H. // Org. Lett. 2003. **5**. P. 1293.
20. Furuta H., Asano T., Ogawa T. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 767.
21. Pavlicki M., Latos-Grazynsky L. // J. Org. Chem. 2005. **70**. P. 9123.
22. Pavlicki M., Kanska I., Latos-Grazynsky L. // Inorg. Chem. 2007. **46**. P. 6575.
23. Furuta H., Ishizuka T., Osuka A., Uwatoko Y., Ishikawa Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. **40**. P. 2323.
24. Davies R.P. // Coord. Chem. Rev. 2011. doi:10.1016/j.ccr.2011.01.011.
25. Furuta H., Maeda H., Osuka A. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. **122**. P. 803.
26. Абрахам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 651 с.
27. Сараев В.В., Шмидт Ф.К. Электронный парамагнитный резонанс металлокомплексных катализаторов. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1985. 344 с.
28. Hathaway B.J. // Comprehensive coordination chemistry / Eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. Oxford: Pergamon, 1987. 5. P. 533.
29. Brown T.G., Hoffman B.B.M. // Mol. Phys. 1980. **39**. P. 1073.
30. Mitrikas G., Calle C., Schweiger A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. **44**. P. 3301.
31. Calle C., Schweiger A., Mitrikas G. // Inorg. Chem. 2007. **46**. P. 1847.
32. Solomon E.I. // Inorg. Chem. 2006. **45**. P. 8012.
33. Dyrek K., Goslar J., Hodorovich S.A., Hoffmann S.K., Oleksyn B.J., Weselucha-Birczynska A. // Inorg. Chem. 1987. **26**. P. 1481.
34. Вертиц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
35. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 278 с.
36. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L. // Inorg. Chem. 1997. **36**. P. 840.
37. Furuta H., Ogawa T., Uwatoko Y., Araki K. // Inorg. Chem. 1999. **38**. P. 2676.
38. Velde G.T., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Guerra C.F., Van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T.J. // Comput. Chem. 2001. **22**. P. 931.
39. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. **136**. B864.
40. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. **140**. A1133.
41. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. **38**. P. 3098.
42. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. **33**. P. 8822.
43. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 5648.
44. Lenthe E. van, Baerends E.J., Snijders J.G. // J. Chem. Phys. 1993. **99**. P. 4597.

45. *Hu X., Castro-Rodriguez I., Meyer K.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. **125**. P. 12237.
46. *Velde G.T., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Guerra C.F., Gisbergen S.J.A. van, Snijders J.G., Ziegler T.J.* // Comput. Chem. 2001. **22**. P. 931.
47. *Miyamoto R., Santo R., Matsushita T., Nishioka T., Ichimura A., Teki Y., Kinoshita I.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2005. P. 3179.
48. *Kinoshita I., Wright L.J., Kubo S., Kimura K., Sakata A., Yano T., Miyamoto R., Nishioka , Isobe K.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. P. 1993.
49. *Nishida Y., Oishi N., Kida S.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. **44**. P. L257.
50. *Nishida Y., Yakahashi K.* // Inorg. Chem. 1988. **27**. P. 1406.
51. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. **136**. B864.
52. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. **140**. A1133.
53. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 5648.
54. *Dunning T.H., Jr., Hay P.J.* // Modern Theoretical Chemistry / Ed. H.F. Schaefer III. New York: Plenum, 1976. Vol. 3. P. 1.
55. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. **82**. P. 270.
56. *Wadt W.R., Hay P.J.* // J. Chem. Phys. 1985. **82**. P. 284.
57. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. **82**. P. 299.
58. *Freiberg M., Meyerstein D.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. P. 127.
59. *Ferraudi G.* // Inorg. Chem. 1978. **17**. P. 2506.
60. *Buxton G.V., Green J.C., Higgins R., Kanji S.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1976. P. 158.
61. *Buxton G.V., Green J.C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1978. **74**. P. 697.
62. Позняк А.Л. // Химия высоких энергий. 1969. **3**. С. 380.
63. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Усов О.М. // Журн. физ. химии. 1979. **53**. С. 2673.
64. Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Кокорин А.И. // Хим. физика. 2009. **28**. С. 9.
65. Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Пергушов В.И., Чумакова Н.А., Кокорин А.И. // Докл. АН. 2008. **421**. С. 630.
66. Лобанов А.В., Голубева Е.Н., Зубанова Е.М., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2009. **43**. С. 438.
67. Lobanov A.V., Golubeva E.N., Mel'nikov M.Ya. // Mendeleev Commun. 2010. **20**. P. 343.
68. Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М., Кокорин А.И. // Докл. АН. 2009. **425**. С. 766.
69. Gaussian 03, Revision B.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
70. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 3865.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

Е.Я. Мисочки, А.В. Акимов

Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка, Московская обл.,
e-mail: misochko@icp.ac.ru

1. Введение

С момента первого лабораторного синтеза молекул фуллерена в 1985 г. прошло уже более четверти века. Последнее десятилетие XX в. ознаменовалось бурным потоком научных публикаций, нацеленных на изучение строения и характеристику свойств этих новых молекулярных структур. Эти исследования установили ряд уникальных физико-химических свойств фуллеренов и фуллереноподобных структур, обусловленных их необычным молекулярным и электронным строением. Первое десятилетие нынешнего века характеризуется более разумеренными и взвешенными подходами к формулированию задач исследований в области фуллереновых соединений, опирающимися на установленные ранее свойства и нацеленные на фундаментальные проблемы, решение которых способствует развитию представлений о возможностях практических приложений. Производные фуллеренов, содержащие неспаренные электроны, представляют собой особый тип фуллереновых соединений. Аналогично радикальным интермедиатам, радикальные производные фуллеренов в большинстве случаев обладают высокой химической активностью. Это ограничивает возможности их экспериментальной характеристики и регистрации в сложных химических процессах. С другой стороны, есть ряд спинсодержащих фуллереновых молекул, которые в кристаллическом состоянии сохраняют свои парамагнитные свойства при комнатных и более высоких температурах. Сложная система сопряженных связей в столь больших многоатомных молекулах формирует специфические условия, способствующие или, наоборот, препятствующие локализации неспаренного электрона на отдельных атомах или фрагментах. В ряде проблем, связанных с изучением электронного строения соединений такого типа, удалось достичь определенного понимания. Тем не менее, для некоторых типов спинсодержащих фуллеренов вопросы взаимосвязи молекулярного строения и реакционной способности остаются актуальными и в настоящее время. Метод ЭПР является одним из наиболее информативных методов изучения химических частиц, обладающих собственным магнитным моментом. Естественно, что этот метод нашел широкое применение при изучении спинсодержащих фуллеренов. Метод ЭПР послужил не только инструментом для идентификации таких

соединений в различных химических процессах и продуктах лабораторного синтеза, но и способствовал решению ряда фундаментальных проблем, связанных с изучением их молекулярной и электронной структуры. Применение метода ЭПР для изучения реакций радикальных производных фуллеренов детально рассмотрено в монографии Туманского и Калины [1], охватывающей исследования до 2002 г. В настоящем обзоре рассмотрены современные приложения метода ЭПР к изучению электронного строения и реакционной способности спинсодержащих производных фуллеренов. Основное внимание уделено сопоставлению полученных экспериментально спектроскопических характеристик фуллереновых интермедиатов с характеристиками, рассчитанными современными квантово-химическими методами. Здесь ограничимся рассмотрением наиболее ярких исследований, демонстрирующих возможности метода и привнесших вклад в развитие фундаментальных знаний о строении и реакционной способности спинсодержащих фуллереновых производных.

2. Приложения спектроскопии ЭПР для изучения спинсодержащих молекул

Метод ЭПР широко применяется в различных областях физики, химии и биологии для изучения свободных радикалов, ион-радикалов и радикал-молекулярных комплексов в дублетном электронном состоянии. Магнитный спин-гамильтониан, описывающий взаимодействия в молекуле с электронным спином $S = 1/2$ при воздействии внешнего магнитного поля H , содержит три основных члена, соответствующих (по мере уменьшения взаимодействия): 1) взаимодействию магнитного момента электронного спина (S) с внешним магнитным полем (электронное зеемановское взаимодействие), 2) взаимодействию магнитных моментов ядерных спинов с магнитным полем электронного спина (сверхтонкое взаимодействие, СТВ), 3) взаимодействию магнитных моментов ядерных спинов (I_i) с внешним магнитным полем (ядерное зеемановское взаимодействие):

$$\hat{H} = g_e \beta_e H S + \sum \hat{A}_i S I_i + \sum g_i \beta_i H I_i, \quad (1)$$

где g_e и g_i — g -факторы электрона и ядра соответственно; β_e и β_i — электронный и ядерный магнетоны Бора соответственно, \hat{A}_i — тензор сверхтонких взаимодействий (СТВ).

В спектрах ЭПР молекул, имеющих атомы с магнитными ядрами, появляются дополнительные линии сверхтонкой структуры (СТС), из которых можно определить параметры соответствующих тензоров сверхтонких взаимодействий \hat{A}_i . Константы сверхтонких взаимодействий, измеренные методом ЭПР, характеризуют распределение спиновой плотности на различных атомах, позволяя получать информацию об электронной структуре многоатом-

ных радикальных интермедиатов. В молекулах в $^2\Sigma$ -электронном состоянии основную роль играют контактное Ферми-взаимодействие и электрон-ядерное диполь-дипольное взаимодействие, которые определяют соответственно изотропную и анизотропную составляющие тензора СТВ:

$$A_{\text{изо}} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_i \beta_i |\psi(0)|^2, \quad A_{\text{дип}} = g_e \beta_e g_i \beta_i \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2r^3} \right\rangle,$$

где $|\psi(0)|^2$ — плотность спиновой волновой функции на ядре; r — радиус-вектор, соединяющий электрон и ядро; θ — угол между направлением магнитного поля и вектором r .

Константа изотропного взаимодействия ($A_{\text{изо}}$) пропорциональна спиновой плотности на ядре магнитного атома. Величина этой константы определяется спиновой плотностью, сосредоточенной на сферических s -орбиталях атомов. Величина константы магнитного диполь-дипольного взаимодействия ($A_{\text{дип}}$) определяется спиновой заселенностью несферических электронных орбиталей p - и d -типов. Оба эти параметра, измеренные экспериментально, содержат информацию о распределении спиновой плотности неспаренного электрона в молекулярной системе. Спиновую плотность неспаренного электрона, сосредоточенную на электронной атомной орбитали, оценивают, исходя из известных значений констант (A^o) для соответствующей орбитали, полностью оккупированной неспаренным электроном [2]:

$$\rho_s = A_{\text{изо}} / A^o_s \quad \text{и} \quad \rho_{p,d} = A_{\text{дип}} / A^o_{p,d}.$$

До недавнего времени метод изотопного замещения в молекулах одинакового стехиометрического состава был единственным объективным способом идентификации частиц и характеризации распределения спиновой плотности в многоатомных радикальных структурах. Развитие вычислительной техники и совершенствование теоретических методов расчета открыли новые возможности для решения таких задач. Начиная с середины 90-х годов XX в. точность расчетов констант СТВ методами *ab initio* и функционала плотности достигла достаточно высокого уровня [3–6], а сами расчеты стали доступны для широкого круга исследователей. Спектроскопические данные, получаемые методом ЭПР, стали использовать в качестве эффективных тестовых параметров, характеризующих предсказательную способность теоретических методов. Использование экспериментальных спектроскопических данных в сочетании с результатами теоретических расчетов позволило упростить процедуру интерпретации спектров, повысить надежность идентификации интермедиатов и проводить анализ распределения спиновой плотности на количественном уровне. Такой подход позволил пересмотреть спектроскопические и структурные данные, полученные ранее для многих радикальных частиц [7, 8]. Более того, развитие расчетных методов происходит настолько быстро, что многие работы, выполненные в конце 1990-х годов, выглядят в настоящее время неудовлетворительно из-за плохого соответствия экспериментальным данным. Несмотря на значительный прогресс

в развитии теоретических методов, существует ряд принципиальных факторов, усложняющих теоретическое моделирование и затрудняющих адекватное описание конфигураций открытых электронных оболочек. Среди таких проблем отметим следующие:

- значительная делокализация неспаренного электрона в молекулах, содержащих кратные связи;
- спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские эффекты в интермедиатах, образующихся с участием тяжелых атомов;
- наличие множества структурных изомерных форм с близкими энталпиями образования;
- малые различия в энергиях электронных состояний с различной мультиплетностью.

Все эти факторы в большей или меньшей степени присутствуют в фуллереновых структурах различных типов. Квантово-химические расчеты высокого уровня в таких многоатомных молекулах (более 60 атомов) стали возможны только с начала нынешнего века. Тем не менее, с учетом вышеуказанных факторов надежность теоретического описания химических взаимодействий требует соответствующего экспериментального подтверждения.

Другим важным параметром, характеризующим электронное строение радикальных частиц, является *g*-тензор. Отклонения компонент тензора от значения g_e для свободного электрона вызваны вкладом орбитального момента, привнесенного от близлежащих возбужденных состояний. Этот параметр широко используется при анализе спектров ЭПР различных спиновых меток в органических, металлоорганических и биологических объектах [9, 10]. В фуллереновых структурах анизотропия *g*-тензора незначительна и до настоящего времени этот параметр не нашел широкого применения для характеристики спинсодержащих структур такого типа.

В системах с двумя и более неспаренными электронами вырождение спиновых состояний может быть снято даже в отсутствие магнитного поля за счет внутренних спин-спиновых взаимодействий. Формально анизотропные спин-спиновые взаимодействия в молекулах с полным спином $S > 1/2$ описываются добавлением компоненты магнитных спин-спиновых взаимодействий $S\hat{D}S$ в спин-гамильтониан (1). Тензор \hat{D} , называемый тензором расщепления в нулевом поле (или тензор тонкой структуры), содержит два независимых скалярных параметра, D и E :

$$\hat{D} = \begin{vmatrix} \frac{1}{3}D-E & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}D+E & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}D \end{vmatrix}.$$

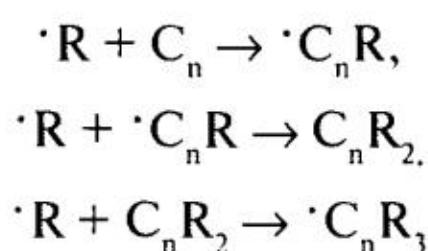
Параметр D характеризует энергию внутренних спин-спиновых (и спин-орбитальных) взаимодействий вдоль главной магнитной оси молекулы Z , а

параметр E — неэквивалентность магнитных взаимодействий вдоль перпендикулярных осей X и Y . Для линейных и полностью симметричных молекул параметр $E \equiv 0$.

Параметры тензора тонкой структуры D и E определяются анизотропными магнитными взаимодействиями между неспаренными электронами и являются важнейшими экспериментальными характеристиками мультиспиновых молекул. Современные теоретические методы испытывают значительные проблемы при расчетах этих параметров. Различные подходы к таким расчетам с использованием методов *ab initio* и функционала плотности находятся на стадии разработки и тестирования на модельных малоатомных системах (см., например, [11–14]). Ожидается, что в ближайшие годы исследователи получат мощный инструмент для изучения и характеризации высокоспиновых молекул современными теоретическими методами. На данный момент можно указать разрабатываемый группой Франка Несе программный пакет ORCA [15] с возможностью свободного доступа и использования. Специальные приложения программы позволяют рассчитывать параметры D и E методами *ab initio* и функционала плотности с учетом спин-спиновых и спин-орбитальных взаимодействий. Тестовые вычисления показали хорошее соответствие расчетных параметров с экспериментальными значениями на примерах триплетных карбенов и нитренов [16–18], а также ряда высокоспиновых комплексов металлов [19].

3. Радикальные производные фуллеренов

Присоединение радикальных фрагментов ($\cdot R$) к поверхности фуллеренового кластера (C_n) рассматривают как последовательность радикальных реакций, в которой на каждой нечетной стадии образуются радикальные фуллереновые интермедиаты [20, 21]:



и т. д.

Фуллереновые структуры с открытыми электронными оболочками типа $\cdot C_n R_m$ (где $m = 1, 3, 5, 7, \dots$) представляют новый класс радикальных интермедиатов, не имеющий аналогов. Их характеризуют следующие особенности:

- возможность присоединения множества функциональных групп;
- пространственная многоатомная структура занимает промежуточное положение между плоскими π -радикалами и тетраэдральными σ -радикалами;
- большое количество двойных связей, обуславливающих значительную делокализацию неспаренного электрона.

Производные фуллеренов обладают большим количеством возможных изомерных форм, число которых резко увеличивается с увеличением числа присоединенных функциональных групп. Поэтому разработка методов направленной функционализации фуллеренов требует данных об особенностях электронного строения интермедиатов, управляющих региоселективностью реакций присоединения активных атомов и радикалов к поверхности фуллеренового кластера.

Таблица 1

Константы изотропного СТВ на магнитных ядрах ^1H и ^{19}F в различных функциональных группах, присоединенных к фуллерену C_{60} [28, 29]

Радикал R	Константы СТВ на ^1H , мкТ	Константы СТВ на ^{19}F , мкТ	Радикал R	Константы СТВ на ^1H , мкТ	Константы СТВ на ^{19}F , мкТ
H	1 H = 3300		$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1 H = 47 6 H = 14	
F		1 F = 7300	$\text{CF}_3(\text{CH}_3)\text{CH}$	1 H = 55 3 H = 14	3 F = 262
CH_3	3 H = 3,5		$(\text{CF}_3)_2\text{CH}$	1 H = 52	6 F = 201
CF_3		3 F = 7,4	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}$		1 F = 83 6 F = 196
CH_2F	2 H = 23	1 F = 78	CH_3S	3 H = 38	
CHF_2	1 H = 15	2 F = 24	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$	3 H = 29 2 H = 31	
$\text{CH}_2(\text{OH})$	2 H = 17,5 1 H = 8,5		$(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$	6 H = 22 1 H = 22	
HO_2CCH_2	2 H = 33		$(\text{CH}_3)_3\text{CS}$	9 H = 25	
CH_3CH_2	2 H = 28 3 H = 12		$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$	9 H = 35	
CH_3CF_2	3 H = 8	2 F = 15	$\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	6 H = 22 3 H = 17 (Ph)	
CF_3CH_2	2 H = 42	3 F = 272	CF_3O		3 F = 314
CF_3CHF	1 H = 53	1 F = 65 3 F = 277			
CF_3CF_2		2 F = 33 3 F = 243			

Первые спектры ЭПР радикальных производных фуллеренов, генерированных в органических растворителях, получены в 1991 г. [22]. В последующее десятилетие были идентифицированы спектры ЭПР таких соединений, содержащих присоединенную функциональную группу (в основном радикалы алкильного, галогеналкильного и арильного типов) или активный атом (H или F). Результаты этих исследований суммированы в [1, 23]. Установлено, что в жидких растворах при комнатных температурах фуллереновые радикальные интермедиаты гибнут гораздо медленнее, чем алкильные и аллильные радикалы. В качестве возможной причины их высокой кинетической стабильности предполагали значительную делокализацию неспаренного электрона по сопряженной π -электронной системе фуллеренового кластера. В первых ЭПР-исследованиях основное внимание удалено изучению сверхтонкой структуры на магнитных ядрах

присоединенной радикальной группы [24–28]. Константы СТВ на атомах различных групп приведены в табл. 1. Из анализа спектров ЭПР и измеренных констант СТВ следовало, что фрагменты присоединенных групп CH_3 , CH_2F , CHF_2 и CF_3 ориентированы различным образом относительно структуры фуллеренового каркаса. Был сделан вывод, что ориентацию функциональной группы и барьер ее вращения вокруг связи C–C определяют электростатические взаимодействия между поверхностью фуллера и атомами присоединенного фрагмента. Среди других типов присоединенных групп можно отметить результаты работы [29], где получены спектры ЭПР радикалов $\text{R}-\text{O}-\text{C}_{60}$ и $\text{R}-\text{S}-\text{C}_{60}$. Неожиданный результат, до сих пор не получивший приемлемого объяснения [30], состоял в том, что константа СТВ на протонах группы CH_3 радикала $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}$ оказалась гораздо выше, чем у радикала $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_{60}$ (табл. 1). Аналогичный результат получен и для констант СТВ на атоме ^{19}F радикалов $(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_{60}$ и $(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{C}_{60}$.

Пространственное распределение спиновой плотности на поверхности фуллера определяет возможные места присоединения следующей функциональной группы. Поэтому проблеме делокализации неспаренного электрона уделялось особое внимание на всем протяжении изучения фуллереновых радикалов. Информация о таких характеристиках может быть получена, исходя из измеренных констант СТВ на магнитных ядрах ^{13}C углеродного кластера. При содержании $\sim 1,1\%$ изотопа ^{13}C в природном углероде больше половины молекул C_{60} не содержат магнитных ядер. Тем не менее, около 33% молекул C_{60} содержат по одному магнитному ядру. Именно эта часть молекул C_{60} должна давать дополнительное дублетное расщепление в СТС спектров ЭПР. Вследствие делокализации неспаренного электрона зарегистрированные спектры ЭПР характеризуются наличием серий дублетных расщеплений малой интенсивности, которые образованы взаимодействиями на магнитных атомах углерода, находящихся в различных положениях на кластере $^{\cdot}\text{C}_{60}\text{R}$ с симметрией C_s . Характерный спектр ЭПР такой «сателлитной» супер-СТС, полученный в работе [31], показан на рис. 1. Спектр ЭПР принадлежит радикалу $^{\cdot}\text{C}_{60}\text{R}$ с присоединенным дейтерированным трет-бутильным фрагментом. Спектр демонстрирует три наиболее сильных дублетных расщепления на атомах ^{13}C углеродного каркаса: 1,76, 0,92 и 0,87 мТ. Авторы отнесли эти расщепления исходя из представлений о валентных связях в углеродных циклах и соответствующих им положениях неспаренного электрона (рис. 1). Максимальное расщепление приписано к атому углерода в положении (1). Остальные два расщепления отнесены к атомам углерода в положениях (3, 3') и (5, 5'). Позже дано иное объяснение спектра, учитывающее эффекты спин-поляризации [30]. Было заключено, что атом в положении (5) не должен содержать большого расщепления. Полученные изотропные константы $A_{\text{изо}}$ дают качественную картину распределения спиновой плотности, которая сосредоточена преимущественно на несферических атомных p -орбиталях

атомов углерода. Исходя из измеренных констант СТВ и используя аналогии с обычными радикалами алкильного и аллильного типов, авторы [31] оценили спиновую плотность на атоме (1) $\rho_1 \approx 0,33$, а на атоме (3) $\rho_3 \approx 0,17$.

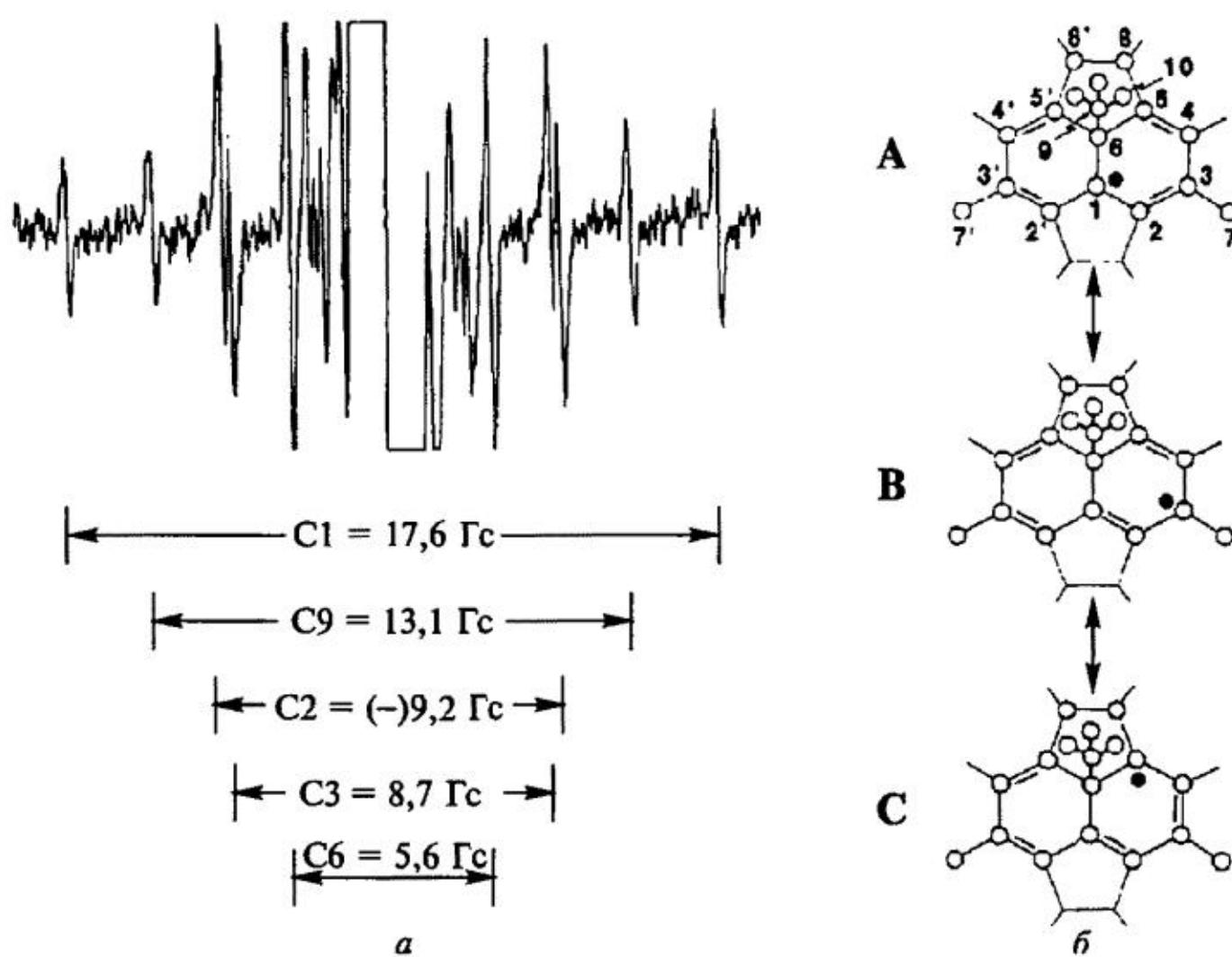


Рис. 1. Спектр ЭПР радикала $(CD_3)_3C-C_{60}$, показывающий СТС на магнитных ядрах ^{13}C . Функциональная группа присоединена к атому 6 на поверхности фуллерена. Атом 9 принадлежит функциональной группе

Первые квантово-химические расчеты, выполненные методом функционала плотности [32, 33], демонстрировали преимущественную локализацию неспаренного электрона на атомах 1 и 3. Представления о доминирующей химической активности двух атомов углерода в $^{\cdot}\text{C}_{60}\text{R}$, изложенные в [30], фигурируют в многочисленных работах обзорного характера [1, 34]. Оригинальный подход к данной проблеме был предложен в [35–37]. В рамках неограниченного по спину и симметрии метода Хартри–Фокка (UBS HF) рассчитан парциальный вклад каждого атома (N_{DA}) в количество эффективно неспаренных электронов, образующихся в результате деформаций сопряженных связей на фуллереновом каркасе. Этот параметр предложено использовать в качестве индикатора химической активности атомов углерода. На рис. 2 приведено рассчитанное распределение параметра N_{DA} в радикале $^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$, показывающее наибольшие значения для атомов в положениях 1 и 3. С другой стороны, данное распределение не предсказывает столь высоких отличий параметра N_{DA} атомов 1 и 3 от соответствующих значений N_{DA} ряда других атомов на поверхности фуллерена, как это следует из характера распределения констант СТВ, полученных в [31].

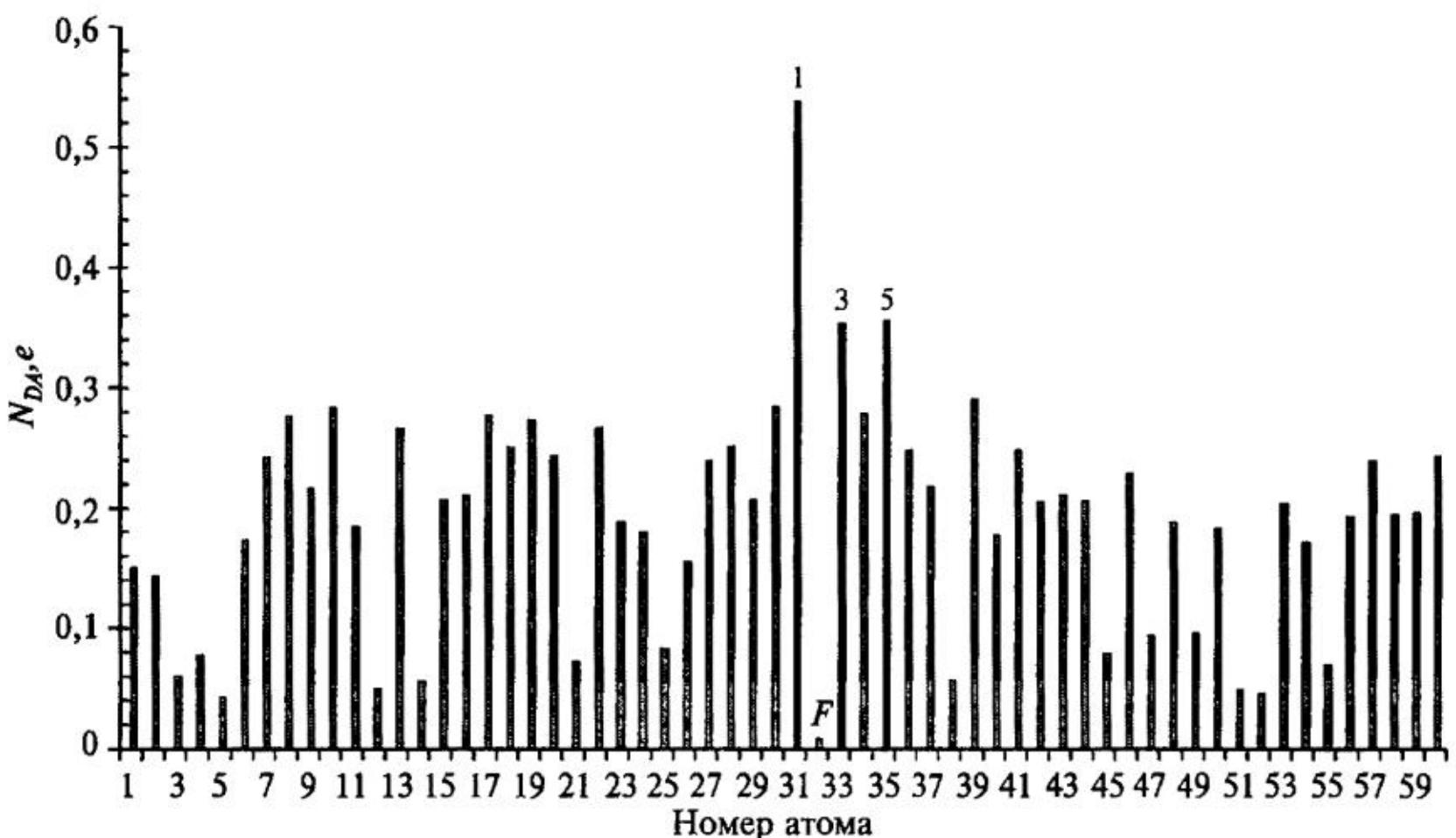


Рис. 2. Распределения индекса химической активности атомов углерода (N_{DA}) фуллеренового ради-кала ${}^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$ [37]. Атом F присоединен к атому углерода 31

В работах [38–40] были впервые получены спектрально разрешенные *анизотропные спектры* ЭПР радикалов ${}^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$ и ${}^{\cdot}\text{C}_{70}\text{F}$ в твердой матрице аргона при температуре 5 К. Особенность этих работ заключалась в том, что радикалы генерировались при присоединении диффундирующих атомов фтора к изолированным в твердом аргоне молекулам фуллерена. Из спектра ЭПР радикала ${}^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$ (рис. 3) были определены обе компоненты тензора СТВ на атоме фтора, $A_{\text{изо}} = 7,30$ и $A_{\text{дип}} = 1,85$ мТ. Эти данные использованы для тестирования современных квантово-химических методов. Наилучшее описание тензора СТВ получено с использованием гибридных функционалов B3LYP/Л22m и PBE1/Л22m, дающих близкие результаты. Расчет занижает (всего на 5–7 %) изотропное СТВ и завышает (на 10–13 %) анизотропную часть тензора СТВ. Используя эти методы, получено распределение спиновой плотности в ${}^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$, показанное на рис. 4 и в табл. 2. Расчеты демонстрируют, что спиновая плотность сосредоточена на электронных *p*-орбиталах атомов углерода, ориентированных перпендикулярно поверхности фуллерена. Расчет подтверждает выводы работы [30], показывая, что на атомах 1 и 3 (нумерация атомов приведена на рис. 1) сосредоточены соответственно 30 и 16 % спиновой плотности, тогда как на атоме 5 содержится всего 4 %. Отметим, что расчеты предсказывают высокую спиновую плотность на атомах 23, 28 (см. нумерацию на рис. 5), $\rho \approx 6,8$ %, которые ранее не рассматривались.

В отличие от фуллерена C_{60} , углеродный кластер C_{70} имеет эллипсоидальную форму с симметрией D_{5h} и содержит пять неэквивалентных групп атомов углерода: A (10 атомов), B (10 атомов), C (20 атомов), D (20 атомов) и E (10 атомов) (рис. 6). Радикальное присоединение к C_{70} может давать пять

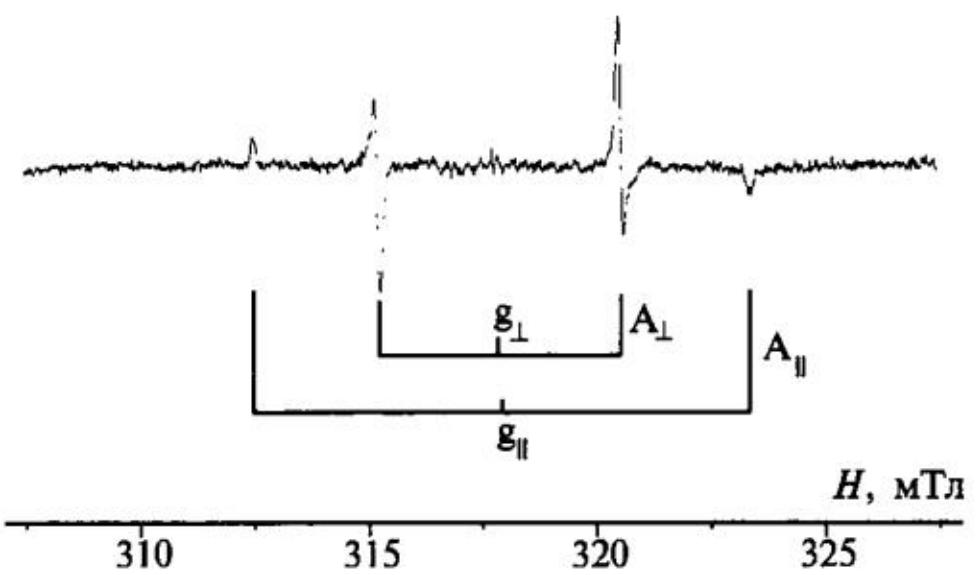
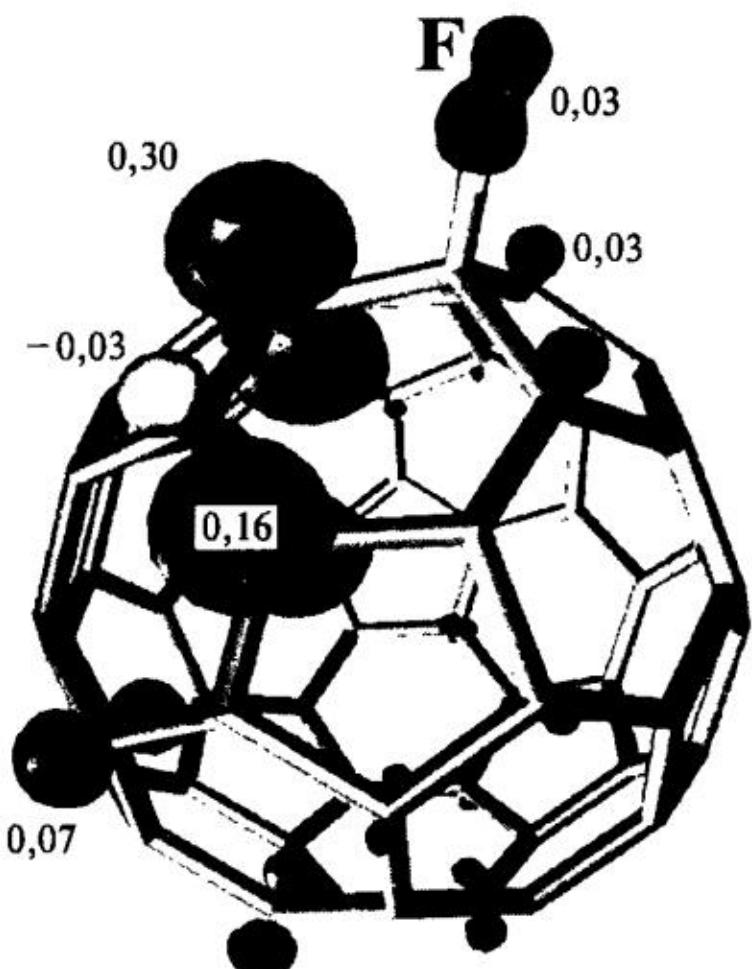


Рис. 3. Спектр ЭПР радикала C_{60}F , изолированного в твердом аргоне при температуре 5 К. Показана анизотропная СТС на атоме ^{19}F [40]

Рис. 4. Пространственное распределение спиновой плотности неспаренного электрона в радикале C_{60}F , рассчитанное методом PBE1/L22m в [40]. Светлым тоном показана отрицательная спиновая плотность



изомерных форм (региоизомеров) $^{\cdot}\text{C}_{70}\text{R}$: А, В, С, Д, и Е, обозначенных в соответствии с пятью неэквивалентными атомами углерода.

Спектры ЭПР региоизомеров $^{\cdot}\text{C}_{70}\text{R}$ получены в жидких растворах путем присоединения различных радикалов и атомов фтора и водорода [42–45]. В большинстве случаев такие реакции давали только три региоизомера в качестве продуктов первичного присоединения к C_{70} . Полученные спектры ЭПР позволяли спектрально разделить линии СТС региоизомеров. Однако

Таблица 2

Константы СТВ (мТ) и спиновая заселенность атомов ^{19}F и ^{13}C в радикале $^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$, рассчитанные методом PBE1/L22m [40]

Атом	Константы СТВ		Спиновая заселенность	
	$A_{\text{изо}}$	$A_{\text{зип}}$	p -орбитали	заселенность по Хиршвильду [41]
$^{13}\text{C}_{\alpha}(9)$	1,96	1,31	0,34	0,299
$^{13}\text{C}(11 \& 7)$	1,03	0,72	0,19	0,159
$^{13}\text{C}(23 \& 28)$	0,46	0,32	0,08	0,068
$^{13}\text{C}(2 \& 5)$	0,43	0,15	0,04	0,042
$^{13}\text{C}(41 \& 48)$	0,28	0,19	0,05	0,041
$^{13}\text{C}(25 \& 26)$	0,23	0,14	0,04	0,028
$^{13}\text{C}(8 \& 10)$	-1,06	-0,35	-0,08	-0,042
$^{13}\text{C}_{\beta}(1)$	-0,78	0,04	0,01	0,029
$^{13}\text{C}(22 \& 29)$	-0,56	-0,16	-0,04	-0,020
$^{13}\text{C}(24 \& 27)$	-0,24	-0,09	-0,02	-0,014
^{19}F	6,86	2,17	0,04	0,035

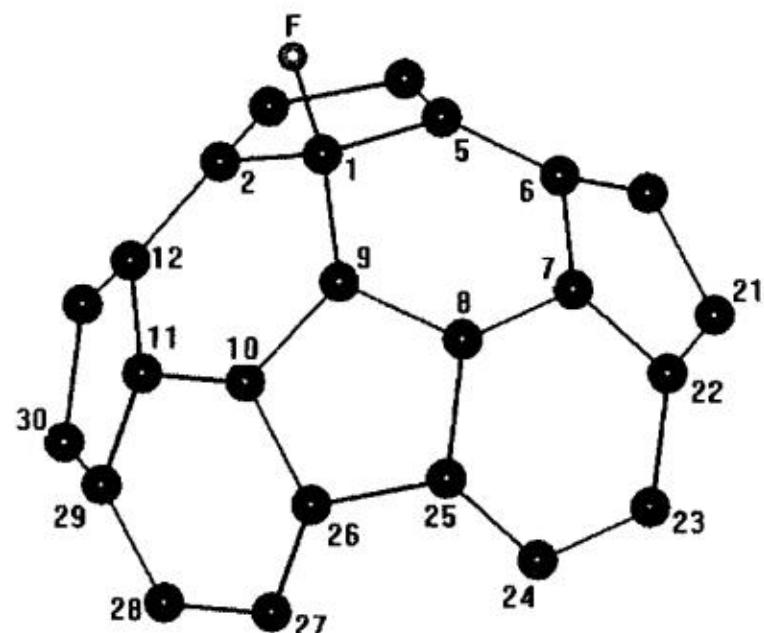


Рис. 5. Нумерация атомов в радикале $\cdot\text{C}_{60}\text{F}$ к табл. 2

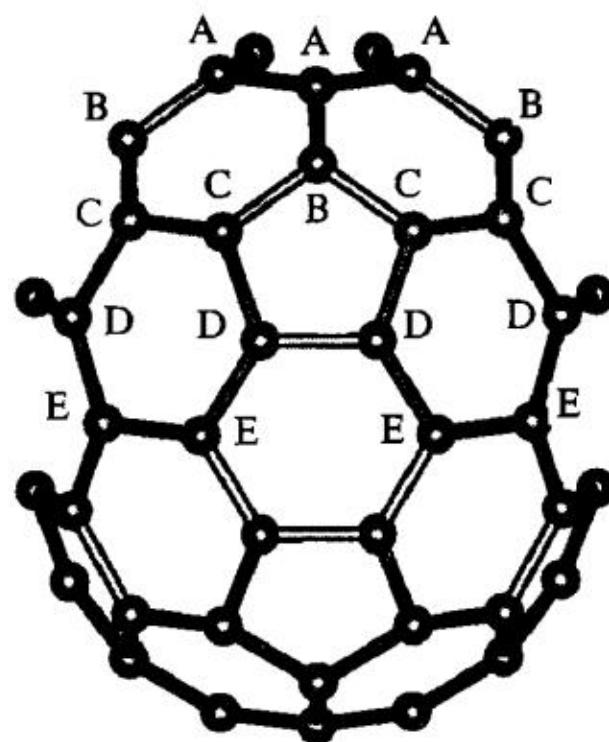


Рис. 6. Пять неэквивалентных групп атомов в фуллерене C_{70}

малые различия в константах СТВ затрудняли их идентификацию. Первые квантово-химические расчеты указывали, что региоизомер $\cdot\text{C}_{70}\text{R(E)}$ обладает гораздо более высокой энергией, чем остальные. Поэтому отнесение трех наблюдавшихся региоизомеров производилось исходя из предполагаемых свойств оставшихся четырех радикальных структур. Анизотропные спектры ЭПР трех региоизомеров $\cdot\text{C}_{70}\text{F}$ были зарегистрированы в твердом аргоне в условиях, когда присоединение диффундирующих атомов фтора к изолированной молекуле C_{70} происходило при температуре 20 К [39, 40] (рис. 7).

Полученные в твердом аргоне константы СТВ $A_{\text{изо}}$ на атоме ^{19}F оказались близки к измеренным ранее для трех региоизомеров в жидким растворе при комнатной температуре [42] (рис. 8). Последнее означает, что в реакции присоединения атома фтора к C_{70} в жидкой и твердой фазах образуются только три региоизомера $\cdot\text{C}_{70}\text{F}$. Идентификация продуктов проведена путем сопоставления экспериментальных констант $A_{\text{изо}}$ и $A_{\text{дип}}$ с расчетными значениями, полученными методом PBE1/L22, как это показано на рис. 8 [39, 40]. Установлено, что константы СТВ отвечают региоизомерам $\cdot\text{C}_{70}\text{F(A)}$, $\cdot\text{C}_{70}\text{F(C)}$ и $\cdot\text{C}_{70}\text{F(D)}$. Отсутствующие региоизомеры **B** и **E** могут образовываться толь-

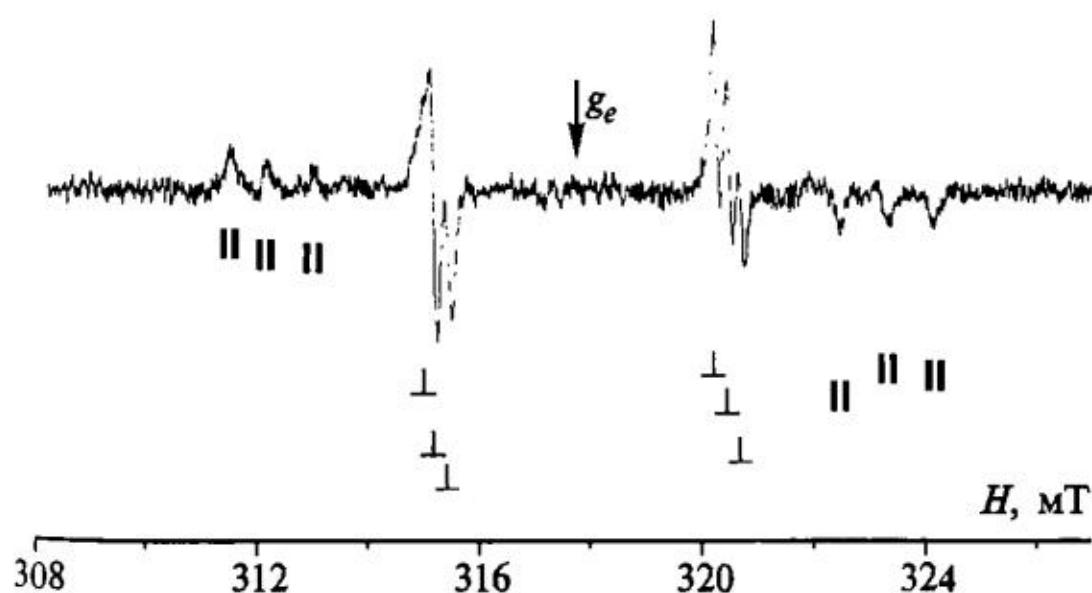


Рис. 7. Спектр ЭПР трех региоизомеров C_{70}F , генерированных в твердом аргоне при 5 К. Показаны параллельные и перпендикулярные компоненты анизотропного СТВ на атоме ^{19}F [40]

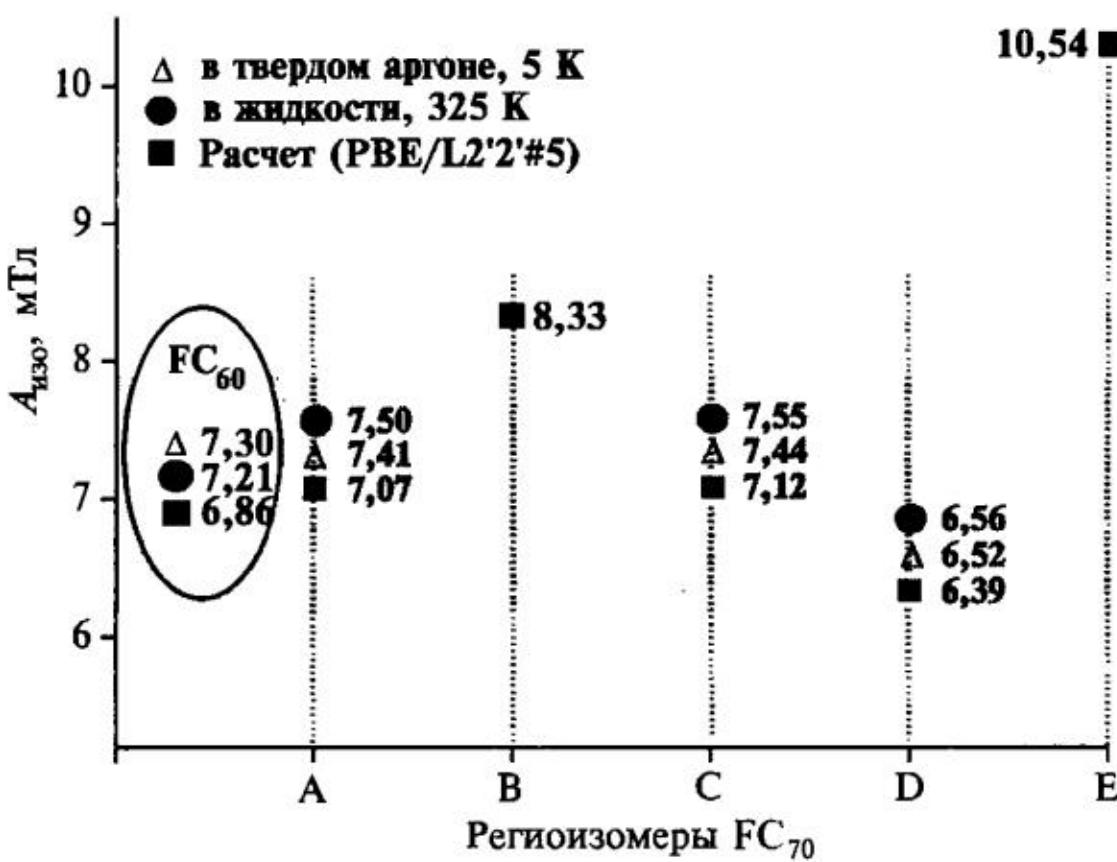


Рис. 8. Константы изотропного СТВ региоизомеров $\cdot\text{C}_{70}\text{F}$. В овальной вставке приведены данные для $\cdot\text{C}_{60}\text{F}$. Область, выделенная серым цветом, показывает предельные значения констант СТВ, которые можно получить из экспериментального спектра на рис. 7 [40]

ко при атаке атомом фтора несимметричных связей $\text{C}_A=\text{C}_B$ и $\text{C}_D=\text{C}_E$. Установленный факт, что эти изомеры не образуются, свидетельствует о высокой селективности превращений при реакции атома фтора с асимметричными связями фуллерена C_{70} . Присоединение атома F происходит к атому углерода, расположенному ближе к полюсу эллипсоида C_{70} : при реакции со связью $\text{C}_A=\text{C}_B$ образуется только изомер A, а при реакции со связью $\text{C}_D=\text{C}_E$ возможно образование только изомера D. В недавней работе [46] рассчитаны поверхности потенциальной энергии взаимодействия X с C_{70} , где X = H, F, методом B3LYP/6-31G(d). Расчет показал, что наиболее стабильными продуктами присоединения являются региоизомеры D и C. Пространственное распределение спиновой плотности в региоизомерах $\cdot\text{C}_{70}\text{H}$ и $\cdot\text{C}_{70}\text{F}$, рассчитанное современными теоретическими методами, дано в [40, 46].

Анализ продуктов синтеза функционализированных производных фуллеренов типа $\text{C}_{60}\text{R}_{2n}$ и $\text{C}_{70}\text{R}_{2n}$ (где n = 1, 2, 3 ...) показал высокую селективность в реакциях последовательного присоединения двух функциональных групп к фуллереновому кластеру [20, 34, 47–50]. Установлено, что при присоединении двух легких атомов, водорода или фтора, к C_{60} преалирует *ортос*-(1,2)-присоединение. Напротив, преобладающие продукты реакций более тяжелых атомов хлора или брома, а также радикальных групп типа CH_3 и CF_3 отвечают *пара*-(1,4)-присоединению. Эти данные соответствуют присоединению второго аддукта к атомам углерода с максимальной спиновой плотностью в положениях 9 (*ортос*-(1,2)-присоединение) и 7, 11 (*пара*-(1,4)-присоединение) на рис. 5 в радикале $\cdot\text{C}_{60}\text{R}$. Более редкие случаи 1,16-присоединения (к атомам 1 и 23, 28 на рис. 5) характерны для функциональных групп больших размеров, таких как $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ и $\text{CBr}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ [51, 52]. Такой тип присоединения коррелирует с предсказанной в [40] высокой спиновой плотностью на атомах 23, 28 в радикале $\cdot\text{C}_{60}\text{R}$. В продуктах реакций присоединения функциональных групп к фуллерену C_{70} преобладают

фрагменты с *пара*-присоединением к атомам D. Эти результаты согласуются с изложенными выше представлениями о высокой реакционной способности атомов D на фуллерене C₇₀ с последующим присоединением второй функциональной группы в *пара*-положение на соответствующем гексагоне радикала ·C₇₀R(D). Гораздо реже наблюдается присоединение пары радикалов в положения A–C [48, 50].

Экспериментальные данные о фуллереновых радикалах, содержащих несколько функциональных групп ·C₆₀R_n (где n = 3, 5, 7, ...), ограничены или содержат фрагментарные сведения. Это связано с трудностью селективной генерации интермедиатов идентичного состава и одинаковой изомерной структуры. Первые спектры ЭПР фуллереновых интермедиатов такого типа были получены в 1991 г. [22, 53]. Спектры отнесены к радикалам ·C₆₀R₃ и ·C₆₀R₅, где R = CH₂C₆H₅ с двумя эквивалентными функциональными группами в ·C₆₀R₃ и пятью эквивалентными группами в ·C₆₀R₅. Авторы предложили цикlopентадиенильную структуру радикального фрагмента на поверхности C₆₀ (рис. 9). Цикlopентадиенильный мотив присоединения функциональных групп характерен при реакциях присоединения атомов хлора и брома, алкильных, перфторалкильных и арильных групп [21].

Последующие теоретические расчеты подтвердили такие структуры, показав высокую спиновую плотность на атомах 12 и 12' в ·C₆₀R₃ и атомах 2 и 2' в ·C₆₀R₅ [54, 30]. Фуллереновые интермедиаты аналогичного типа были идентифицированы методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЭПР [55–57]. Структура ·C₆₀(CH₃)₅, рассчитанная современными методами, приведена на рис. 10.

В продуктах синтеза соединений C₆₀(CF₃)_n выделены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии две фракции, соответствующие

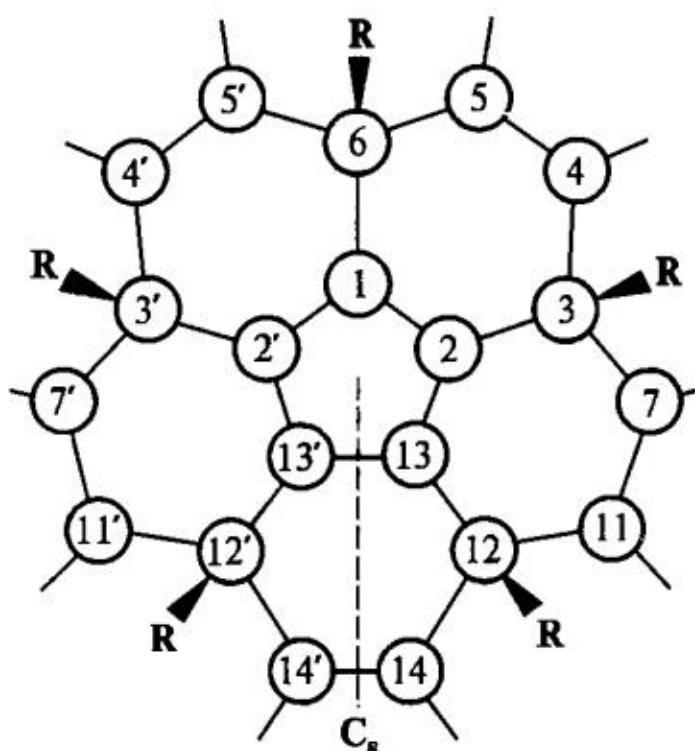


Рис. 9. Фрагмент поверхности радикала ·C₆₀R₅, где R = CH₂C₆H₅

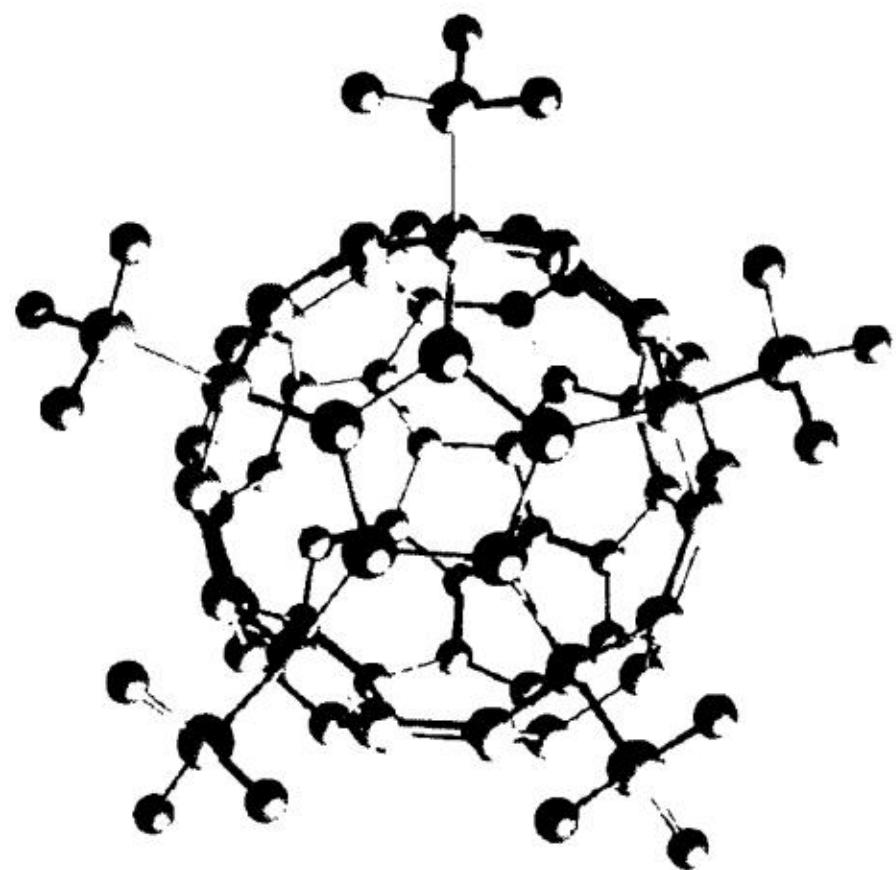


Рис. 10. Расчетная структура фуллеренового интермедиата ·C₆₀(CH₃)₅ [57]

стабильным фуллереновым радикалам $\cdot C_{60}(CF_3)_{17}$ и $\cdot C_{60}(CF_3)_{15}$ [58]. Спектры ЭПР этих интермедиатов приведены на рис. 11. В радикале с $n = 17$ основной вклад вносят пять симметрично расположенных групп CF_3 с заторможенным вращением. Во втором случае основной вклад в спектр ЭПР вносят девять атомов фтора от трех CF_3 -групп. Предполагаемое расположение функциональных групп на поверхности C_{60} показаны на рис. 11. Во всех рассмотренных выше случаях спектры ЭПР показывают высокосимметричную картину присоединения функциональных групп. Этот факт, по-видимому, является основной причиной высокой кинетической стабильности таких изомерных форм радикалов, что позволяет регистрировать их спектры ЭПР в стационарных условиях. Спектры ЭПР с разрешенной СТС на атомах ^{19}F в CF_3 -группах были недавно получены при электрохимическом генерировании различных региоизомеров анион-радикалов $\cdot\cdot C_{60}(CF_3)_{2n}$ ($2n = 2-10$) [59]. Спектры удается надежно интерпретировать с привлечением теоретических расчетов констант СТВ методом функционала плотности B3LYP/aug-ccpCVTZ.

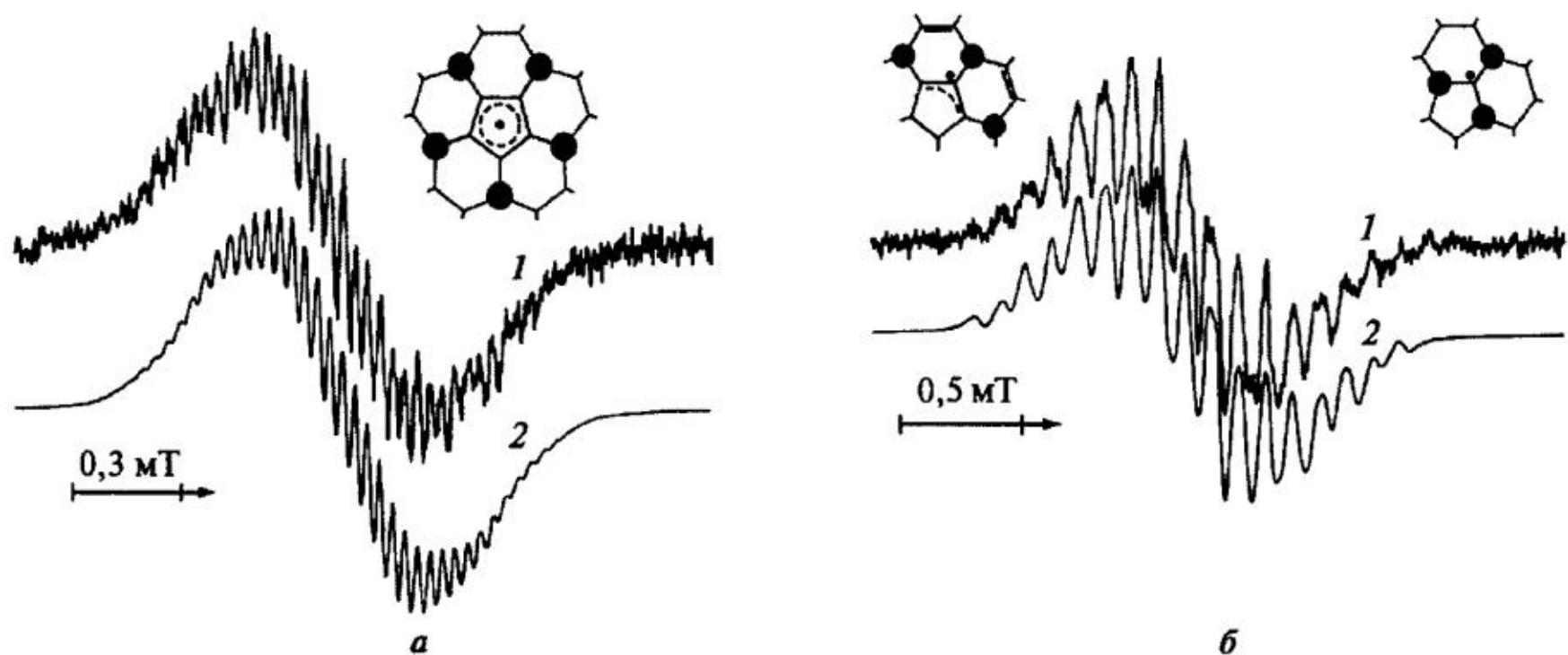


Рис. 11. Спектры ЭПР радикалов $C_{60}(CF_3)_{17}$, (а) и $C_{60}(CF_3)_{15}$, (б) [58]: 1 – экспериментальные, 2 – расчетные

Особое направление исследований относится к изучению возбужденных триплетных состояний фуллеренов C_{60} и C_{70} методами ЭПР [60–62] и оптической спектроскопии [63]. Установлено, что нижние триплетные состояния в C_{60} и C_{70} соответствуют симметрии D_{5d} и D_{5h} . Параметры тензора тонкой структуры, определенные из ЭПР-измерений: $|D| = 340$ MHz, $|E| = 15$ MHz для C_{60} и $|D| = 150$ MHz, $|E| = 21$ MHz для C_{70} . Результаты квантово-химических расчетов предсказывают положительное значение параметра D для триплета C_{70} и отрицательное значение D для C_{60} в соответствии с экспериментальными данными [64–66]. Возможность возбуждения светом триплетного состояния фуллерена была использована в работах [67, 68], где получены данные о характере спин-спиновых взаимодействий электронного спина $S = 1$ на поверхности фуллерена со спином $S = 1/2$ на присоединенной нитроксильной

группе. Используя методы скоростной спектроскопии ЭПР, установили, что обменное взаимодействие, формирующее два близлежащих электронных состояния $S = 1/2$ и $S = 3/2$, в зависимости от химического состава присоединенной группы может иметь как антиферромагнитный, так и ферромагнитный характер.

4. Эндоэдральные структуры с открытыми электронными оболочками

Молекулы фуллеренов, в клетку которых внедрены несколько химических частиц (атомов или молекул), получили название эндоэдральных фуллеренов (или эндофуллеренов, ЭФ). Возможность существования таких структур обсуждалась в литературе с момента первого синтеза фуллеренов в 1985 г. [69]. Основанием для этого служил тот факт, что размер внутренней полости фуллеренов ($\sim 0,7$ нм) значительно превышает характерные диаметры атомов и малоатомных молекул (0,1–0,5 нм). Первые сообщения о синтезе ЭФ появились уже в 1985 г. [70]. Однако только к началу 90-х годов прошлого века были разработаны методы их синтеза и очистки, позволяющие получать ЭФ в количествах, достаточных для их характеристизации и систематического изучения. К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических данных о таких соединениях. Список элементов, атомы которых удалось внедрить внутрь фуллереновой клетки, включает в себя значительную часть Периодической системы элементов Менделеева. Уникальные свойства ЭФ стимулировали различные предложения для их использования в качестве новых функциональных материалов [71–75], в нелинейной оптике [76], квантовой информатике [77, 78], медицине, фармакологии [79–82] и др. Специфика исследований в 90-е годы заключалась в том, что параллельно развивались исследовательские работы в двух фундаментальных направлениях: 1) установление молекулярного и электронного строения ЭФ и 2) изучение физико-химических свойств кристаллов ЭФ. Результаты исследований этого периода отражены в многочисленных обзорах и монографиях. Здесь указаны только некоторые из них, охватывающие различные проблемы в изучении строения и свойств ЭФ [83–86]. Тем не менее, несмотря на столь многочисленный и широкий фронт исследований, отсутствие общепризнанных представлений о свойствах индивидуальных молекул и специфике их внутренних и межмолекулярных взаимодействий создавало трудности при обсуждении экспериментальных данных и зачастую выводы работ носили дискуссионный характер. Дополнительные проблемы были вызваны еще и тем обстоятельством, что существующие к тому времени квантово-химические методы не обладали достаточно надежной предсказательной способностью. Систематизация накопленных данных и достижение консенсуса в ряде фундаментальных вопросов сформировались к середине 10-х годов XXI в. Прогресс был достигнут благодаря накоплению большого

количества экспериментальных данных и росту возможностей квантово-химических методов. В данном разделе рассмотрен ряд основных вопросов, связанных с особенностями электронного строения ЭФ, обладающих одним или несколькими неспаренными электронами.

Известно, что фуллереновая оболочка является сильным акцептором электронов при взаимодействии с внешней средой [21] и способна принять до шести электронов [87]. Это свойство фуллеренов проявляется и при взаимодействии с химическими частицами, находящимися внутри фуллеренового кластера. Перенос валентных электронов с инкапсулированных атомов на поверхность фуллереновой сферы наиболее ярко выражен в ЭФ с атомами переходных металлов, имеющих незаполненные электронные d - и f -оболочки. Такие молекулы называют эндометаллофуллеренами (ЭМФ). В результате переноса электронной и спиновой плотности с инкапсулированного атома на поверхность фуллерена молекулы ЭМФ приобретают особые физико-химические свойства, отличные от соответствующих характеристик как полых фуллеренов, так и свободных атомов. Атомы металлов 2-й группы с заполненными электронными оболочками Be, Mg, Ca, Sr, Ba (электронная конфигурация атомов $(n-1)p^6ns^2$) и Zn, Cd, Hg ($(n-1)d^{10}ns^2$) отдают два внешних электрона на поверхность фуллерена. Такие структуры ЭМФ рассматривают как «ионный комплекс» $M^{2+}@\text{C}_n^{2-}$. В целом, молекула ЭМФ остается в синглетном электронном состоянии, и соответственно попытки наблюдать спектры ЭПР таких ЭМФ были безуспешны. Элементы 3-й группы Sc, Y и La ($(n-1)p^6(n-1)d^1ns^2$), имеющие основное дублетное электронное состояние $^2\text{D}_{3/2}$, могут отдавать на поверхность фуллерена до трех валентных электронов. В предельном случае ЭМФ такого типа рассматривают как ионную структуру типа $M^{3+}@\text{C}_n^{3-}$. В этом случае ион металла остается с заполненной внешней p -оболочкой. Электронный спин переносится на фуллерен, и его поверхность приобретает ион-радикальные свойства. Атомы легких элементов, таких как N, H, S, O, F, P, имеющих значительные потенциалы ионизации (больше 10 эв), сохраняют свою электронную структуру, находясь внутри фуллерена [88–90].

4.1. Атом азота внутри фуллереновых кластеров C_{60} и C_{70}

Среди множества эндоэдральных фуллеренов молекула $\text{N}@\text{C}_{60}$ является первым ЭФ, для которого экспериментально и теоретически установлено, что инкапсулированный атом расположен в центре фуллереновой оболочки и его электронная конфигурация соответствует основному электронному терму атома азота $^4\text{S}_{3/2}$. Взаимодействие атома азота с фуллереновой сферой имеет сферически-симметричный характер, а энергия колебательного кванта составляет $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. В молекулах $\text{N}@\text{C}_{60}$ и $\text{N}@\text{C}_{70}$ фуллереновую оболочку рассматривают как идеальный изолятор от внешней среды спинсодержащего и химически активного атома. Первые полученные спектры ЭПР пока-

зали типичную для атома ^{14}N (ядерный спин $I = 1$) сверхтонкую структуру, состоящую из трех узких линий, отвечающих трем разрешенным переходам $\Delta m_s = \pm 1$ внутри мультиплета $S = 3/2$ с изотропным сверхтонким расщеплением $A_{\text{изо}} = 0,567 \text{ мТ}$ в N@C_{60} и $A_{\text{изо}} = 0,540 \text{ мТ}$ в N@C_{70} [91–93] (рис. 12). Тем

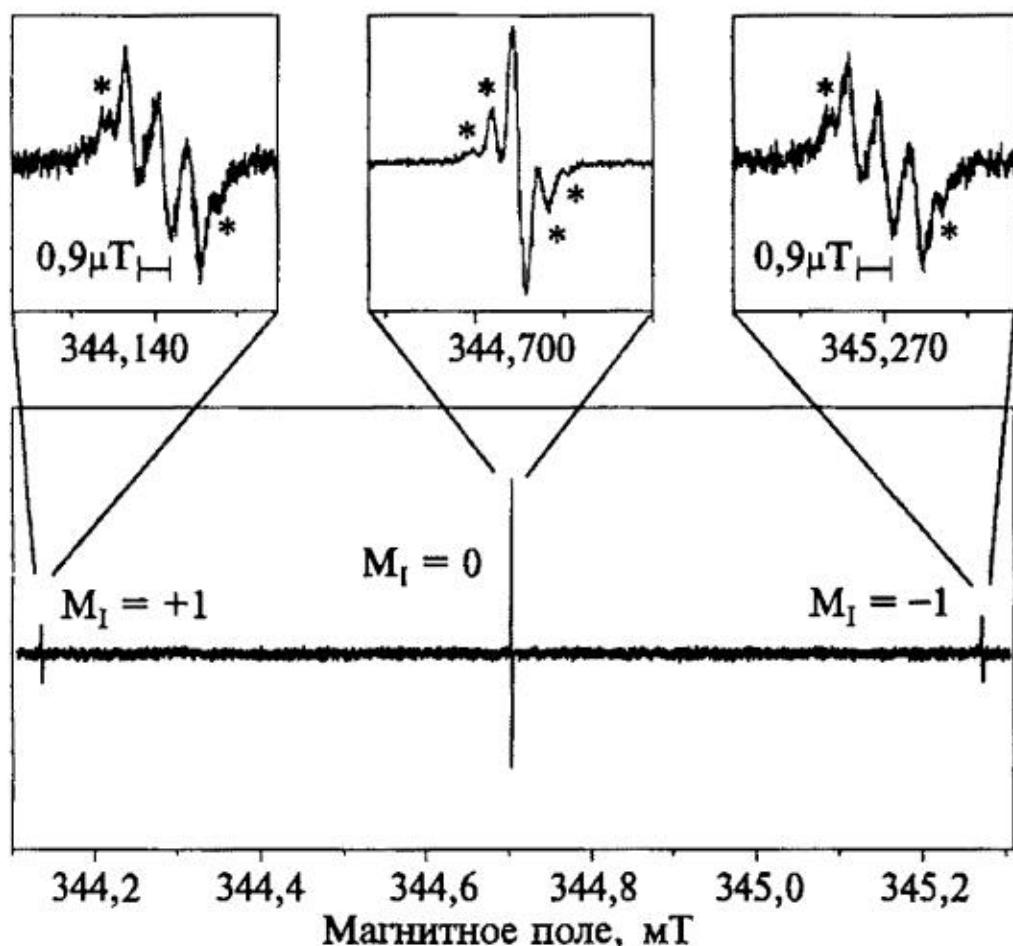


Рис. 12. Спектр ЭПР эндофуллерена N@C_{60} в жидким растворителе. Символом * показаны линии супер-СТС на атомах ^{13}C фуллеренового кластера

не менее, измеренные константы СТВ в этих эндофуллеренах оказываются гораздо выше известных для свободного атома $^{14}\text{N} - A_{\text{изо}} = 0,38 \text{ мТ}$ [94] и атома ^{14}N в твердом азоте и аргоне — $A_{\text{изо}} = 0,42$ – $0,47 \text{ мТ}$ [95]. Последнее означает, что электронные орбитали атома азота испытывают значительную контракцию, взаимодействуя с оболочкой.

Взаимодействие валентных электронов атома азота с атомами углерода фуллереновой оболочки было обнаружено в спектрах ЭПР по появлению дополнительных линий супер-СТС на магнитных ядрах ^{13}C [96]. На рис. 12 показаны дополнительные дублетные компоненты в области каждой из трех линий сверхтонкой структуры атома ^{14}N , отвечающие одному и двум атомам ^{13}C в фуллерене C_{60} . Исходя из измеренных констант СТВ $A_{\text{изо}} = 0,0012 \text{ мТ}$, было оценено, что около 2% спиновой плотности переносится на поверхность фуллеренового кластера. Как это следует из измеренных величин констант СТВ, величина $A_{\text{изо}}$ в N@C_{70} несколько меньше, чем в N@C_{60} . Принципиальное отличие N@C_{60} от N@C_{70} заключается в том, что при переходе от сферически симметричного C_{60} к кластеру C_{70} в спектре атома азота появляются характерные признаки тонкой структуры, сформированные аксиально-симметричным полем фуллереновой оболочки C_{70} . Тонкая структура в спектрах ЭПР не наблюдается в жидких растворах из-за усреднения анизотропии быстрым вращением. Из спектров ЭПР в кристаллах аксиальный параметр тензора тонкой структуры в N@C_{70} был оценен величиной $D \approx 0,08 \text{ см}^{-1}$ [97].

Применимость различных квантово-химических методов для описания электронной структуры $N@C_{60}$ и $N@C_{70}$ обсуждается в многочисленных работах [98–104]. Исчерпывающий обзор этой дискуссии дан в недавнем обзоре [105]. Было заключено, что имеющиеся экспериментальные данные наиболее адекватно описываются методами функционала плотности с использованием гибридных функционалов и высококорреляционных электронных базисов. В работе [106] проведен анализ стационарных точек в $N@C_{60}$ методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Установлено, что высокосимметричная структура I_h (рис. 13, структура 1) имеет три мнимых колебательных частоты, и следовательно, не является минимумом на ППЭ. Локальным энергетическим минимумам соответствуют структура 2 с симметрией C_{5v} , в которой наблюдается смещение атома азота на $\sim 0,02$ нм относительно центра фуллерена, и центрально-симметрическая структура 3 (C_1) с небольшими деформациями углеродного каркаса. Разница энергий между найденными стационарными

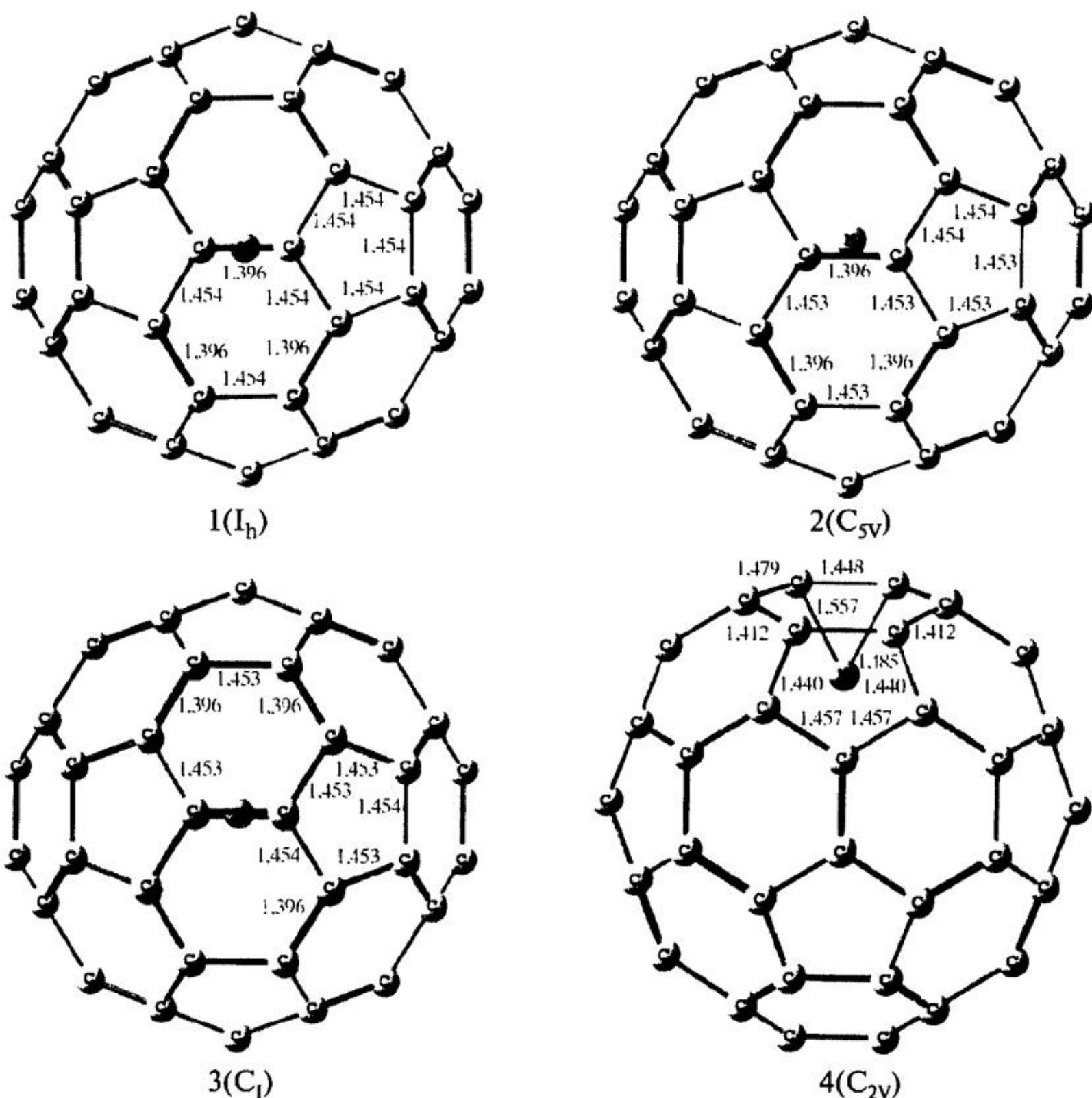


Рис. 13. Структуры эндофуллерена N@C₆₀, рассчитанные в [106]

точками составляет примерно 0,5 ккал/моль. Однако учет энергии нулевых колебаний делает наиболее симметричную структуру I более предпочтительной. Это позволило авторам [106] сделать вывод о том, что при внедрении атома азота в углеродный кластер C_{60} наблюдается динамическое разупорядочение, связанное, с одной стороны, со смещением равновесного положения атома азота относительно центра молекулы, а с другой — с деформацией углеродного каркаса. В этой же работе была рассчитана структура $N@C_{60}$ с образованием ковалентной связи атома азота с атомами углерода (рис. 13, молекула 4). Рассчитанный сигма-комплекс 4 (C_{2v}) имеет энергию на 56 ккал/моль выше, чем энергия структур I–3.

Апробирование квантово-химических методов расчетов с использованием экспериментальных спектроскопических (ЭПР) данных, полученных для $N@C_{60}$ и $N@C_{70}$, позволило заключить достаточно высокую степень предсказательной достоверности указанных теоретических методов. Это стимулировало развитие широкого поля теоретических работ в последние 5–6 лет, нацеленных на поиск новых фуллереновых структур и предсказание их физико-химических свойств.

Геометрические параметры и энергетические характеристики малых фуллереновых кластеров с инкапсулированным атомом азота $N@C_n$ ($n = 20, 24, 30, 32, 40, 50$) в основном квартетном электронном состоянии были рассчитаны на уровне теории B3LYP/6-31G* в работах [105, 107]. Показано, что атом азота практически не деформирует углеродные кластеры больших размеров $n \geq 32$. Инкапсулированный атом располагается в центре фуллереновых кластеров, а перенос спиновой плотности на поверхность фуллерена составляет $\sim 1\%$ в $N@C_{60}$ и возрастает до $\sim 7\%$ в $N@C_{32}$. Атом азота, внедренный в фуллереновые кластеры меньших размеров, вызывает значительные искажения их структуры, а в молекуле $N@C_{30}$ расчет предсказывает образование эндодральной химической связи атома N с атомами углерода фуллеренового кластера.

Изоляция высокоспинового атома от внешней среды создает уникальные условия для замедления спиновой релаксации. Этот эффект обнаруживается в спектрах ЭПР в жидких растворах даже при комнатных температурах. Линии сверхтонкой структуры обладают необычно узкой шириной (рис. 12). Зарегистрированная ширина линий $\leq 0,3 \mu\text{T}$ находится на пределе спектрального разрешения спектрометра. Характерные параметры магнитной релаксации в $N@C_{60}$ и $N@C_{70}$, T_1 — время спин-решеточной релаксации и T_2 — время спиновой когерентности, были измерены методами спинового эха в жидких и замороженных растворах [108–110]. Так, для молекул $N@C_{60}$ в жидком CS_2 обнаружено уникально большое время спиновой когерентности $T_2 \approx 0,25 \text{ мс}$ при соотношении $T_2/T_1 = 2/3$ в температурном интервале 300–160 K (рис. 14). Замедление релаксации при понижении температуры имеет экспоненциальный характер. Измеренная энергия активации процесса 260 см^{-1} коррелирует с энергией самого низкочастотного колебания фуллеренового каркаса

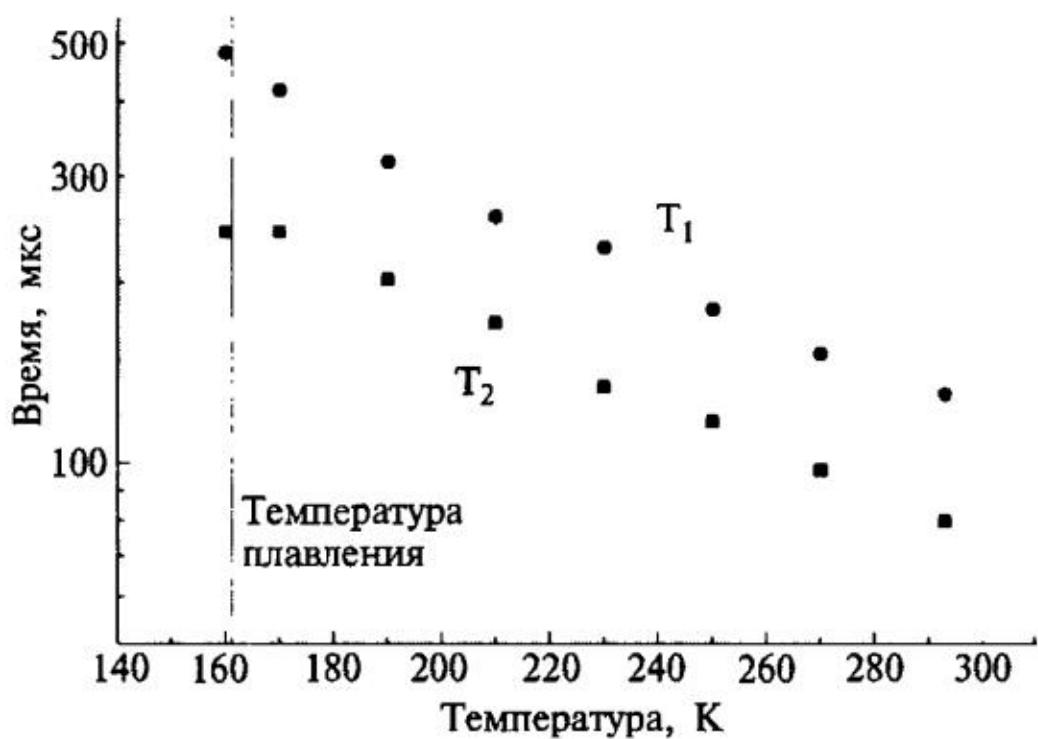


Рис. 14. Температурные зависимости времен спиновой релаксации T_1 и T_2 в эндофуллерене $N@C_{60}$, измеренные методом спинового эха в жидком CS_2 [109]

273 см⁻¹, наблюдаемого в Рамановских спектрах [111]. Эти факты позволили авторам [109] заключить, что в растворителе CS_2 , не содержащем магнитных ядер, магнитная релаксация стимулируется внутримолекулярным колебанием, нарушающим сферическую симметрию фуллереновой оболочки.

В жидким толуоле, содержащем магнитные ядра водорода или дейтерия, релаксация заметно ускоряется в результате взаимодействий электронного спина с магнитными ядрами среды. В замороженных стеклообразных растворах $CS_2:S_2Cl_2 = 3:1$ время спин-решеточной релаксации достигает $T_1 \approx 0,2$ с при 20 К, тогда как время спиновой когерентности резко уменьшается в области температуры стеклования T_g . В области криогенных температур $T < 100$ К время спиновой когерентности лимитируется «спиновой диффузией» магнитных ядер Cl. Тем не менее, время T_2 составляет $\sim 0,23$ мс при 20 К [110]. В фуллерене $N@C_{70}$ магнитная релаксация происходит гораздо быстрее, чем в $N@C_{60}$ при аналогичных условиях [109]. Магнитная релаксация в $N@C_{70}$ обусловлена флюктуациями расщепления в нулевом поле, которое имеет конечную величину в свободной молекуле из-за аксиально-симметричного характера взаимодействия электронного спина атома азота $S = 3/2$ с оболочкой C_{70} .

Взаимодействия между магнитными моментами, находящимися внутри и за пределами фуллереновой сферы, изучены экспериментально на примере радикальных фуллереновых структур типа $H_2@C_{60}R^\cdot$, где R^\cdot — присоединенный фрагмент, содержащий нитроксильную группу [112]. На рис. 15 приведена зависимость скорости ядерной магнитной релаксации в H_2 $v = 1/T_1$ в зависимости от расстояния между инкапсулированной молекулой H_2 и атомом кислорода нитроксильной группы. Полученная зависимость $v \propto 1/r^6$ наглядно демонстрирует диполь-дипольный характер магнитных взаимодействий между электронным и ядерным спинами на расстояниях $r < 1,5$ нм. При расстояниях $r > 1,5$ нм, а также в аналогичных диамагнитных молекулах с гидроксил-аминной функциональной группой характерное время ядерной релаксации достигает $T_1 \approx 0,1$ с и лимитируется внутренними магнитными вза-

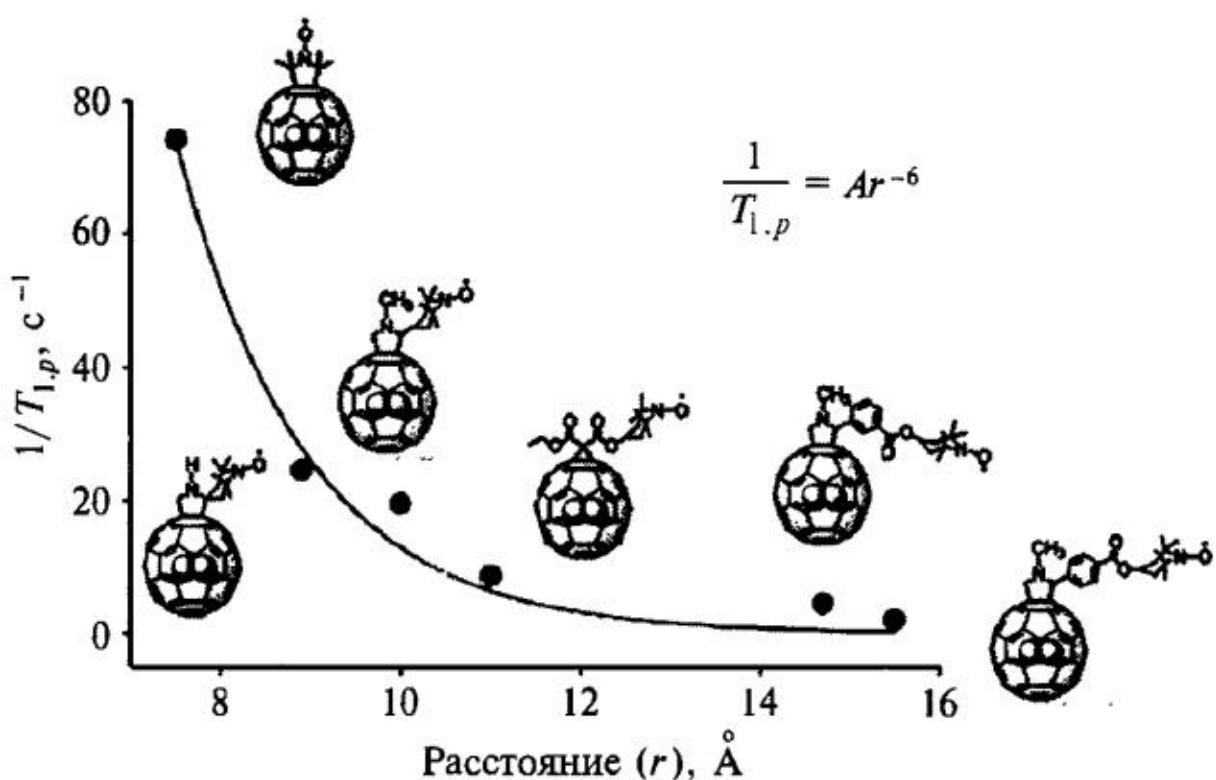


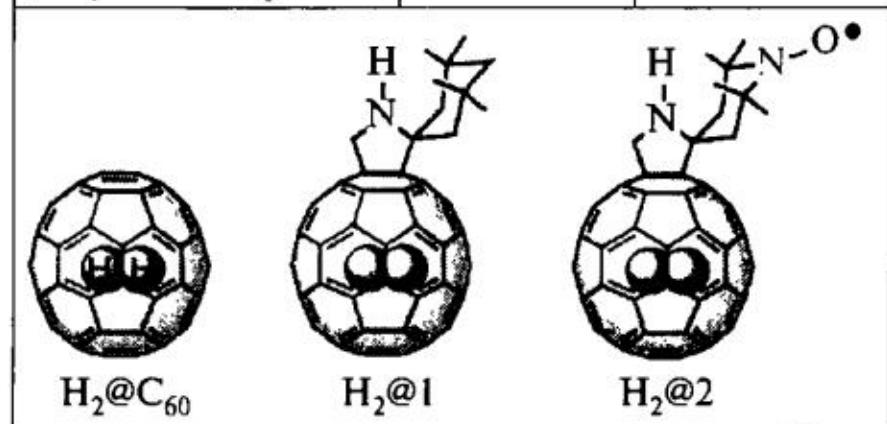
Рис. 15. Скорости ядерной магнитной релаксации в зависимости от расстояния между инкапсулированной молекулой H_2 и атомом кислорода нитроксильной группы в $\text{H}_2@\text{C}_{60}-\text{RNO}^+$.

имодействиями в молекуле H_2 [113, 114]. Электронный спин на поверхности фуллереновой сферы может также эффективно стимулировать внутреннюю ядерную конверсию $p\text{-H}_2 \leftrightarrow o\text{-H}_2$ [115, 116]. В табл. 3 приведены сравнительные скорости процесса, показывающие, что спинсодержащая функциональная группа увеличивает скорость ядерной *пара-ортопараллельной* конверсии в молекуле H_2 более чем в 7000 раз.

Наблюдаемое в эксперименте весьма продолжительное время спинавой когерентности $T_2 \approx 0,25$ мс в молекулах $\text{N}@\text{C}_{60}$ стимулировало интерес к подобным системам при рассмотрении таких молекул в качестве носителей элементов квантовой информации — q-битов [77, 78]. В частности, предложения по созданию структурно упорядоченных мультикубитных систем на основе эндофуллеренов включают в себя: 1) синтез химически связанных цепочек ЭФ [117, 118, 78]; 2) упаковку одномерных цепочек ЭФ внутри углеродных нанотрубок [119–121]; 3) формирование двумерных фуллереновых структур на поверхности кристаллов или в жидкокристаллической матри-

Таблица 3
Относительные скорости и характерные времена ядерной *пара-ортопараллельной* конверсии в H_2 , $\text{H}_2@\text{C}_{60}$, $\text{H}_2@1$, $\text{H}_2@2$ при комнатной температуре. Растворитель 1,2-дихлорбензол-д₄ [116]. Обозначение $e\text{-H}_2$ соответствует термодинамическому равновесию между *ортопараллельной* и *пара-ортопараллельной* конверсиями.

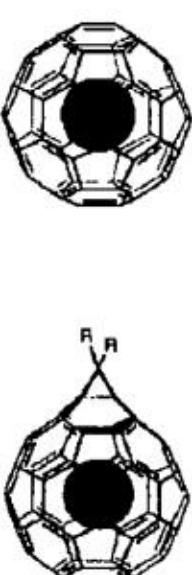
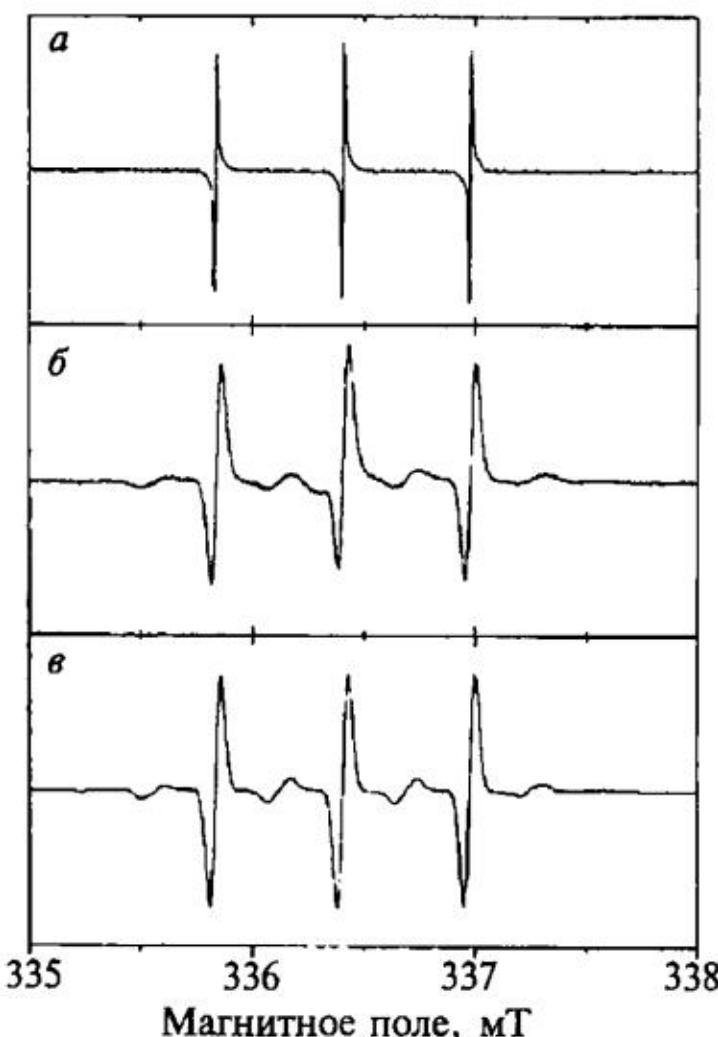
Конверсия	Относительная скорость конверсии	Время конверсии, с
$p\text{-H}_2 \rightarrow e\text{-H}_2$	12–10	$(3.6\text{--}5.4)\times 10^4$
$p\text{-H}_2@\text{C}_{60} \rightarrow e\text{-H}_2@\text{C}_{60}$	1	$\sim 6.5\times 10^5$
$p\text{-H}_2@1 \rightarrow e\text{-H}_2@1$	1	$\sim 6.5\times 10^5$
$p\text{-H}_2@2 \rightarrow e\text{-H}_2@2$	> 7200	< 90



це [122, 123]. Простейшие двух- σ -битные химически связанные структуры представляют собой фуллереновые димеры различных составов [78]. В таких структурах атом азота остается в центре фуллереновых оболочек. В этой связи дальнейшее развитие получили работы, связанные с функционализацией эндофуллеренов [124–126], хотя очевидно, что локальные взаимодействия, привнесенные на фуллереновую сферу C_{60} , неизбежно должны вызывать искажения сферической формы и, как следствие, — появление тонкой структуры и ускорение магнитной релаксации. Появление тонкой структуры в спектре ЭПР наблюдали в одном из первых синтезированных ЭФ с присоединенной функциональной группой $N@C_{60}-C-(COOEt)_2$ [108, 93]. Спектр ЭПР, приведенный на рис. 16, демонстрирует характерные признаки тонкой структуры, а значение параметра тензора тонкой структуры составляет $D \approx 5,9$ МГц. Другой известный пример молекулы такого типа, $N@C_{60}O$, содержит параметр $D = 6,6$ МГц [127], а в фуллереновом димере $N@C_{60}-C_{60}$ этот параметр достигает 14 МГц [128].

Недавние теоретические расчеты предсказывают, что ковалентно связанные димерные фуллереновые структуры с различными атомами могут обладать сильными нелинейными оптическими свойствами, если возможен перенос заряда с образованием ионных состояний пары атомов $A_1^+...A_2^-$, находящихся внутри фуллереновых оболочек. В работе [129] рассчитан ковалентно связанный димер $Na@C_{60}-F@C_{60}$. Показано, что такая структура испытывает сильную внутреннюю поляризацию, ведущую к образованию пространственно-разделенной ионной пары $Na^+...F^-$ и появлению зарядов на поверхности фуллеренов. В расчетах использовали новый гибридный функционал CAM-B3LYP [130, 131], показывающий надежные результаты в молекулярных системах с переносом заряда.

Эндоэдимальные структуры с магнитными атомами, находящимися внутри радикального фуллеренового кластера типа $'C_{60}R$, к настоящему времени экспериментально не наблюдали. Недавние теоретические расчеты [132] показали характерные электронные структуры молекул такого типа на примерах $N@C_{60}F$ и $H@C_{60}F$. На рис. 17 показаны



Расчет

Рис. 16. Порошковые спектры ЭПР $N@C_{60}$ (а) и $N@C_{60}-C-(COOEt)_2$ (б). Расчетный спектр (в) получен с учетом спин-спиновых взаимодействий с параметрами $D_{\parallel} = 0,2$ мТ и $E = 0,013$ мТ

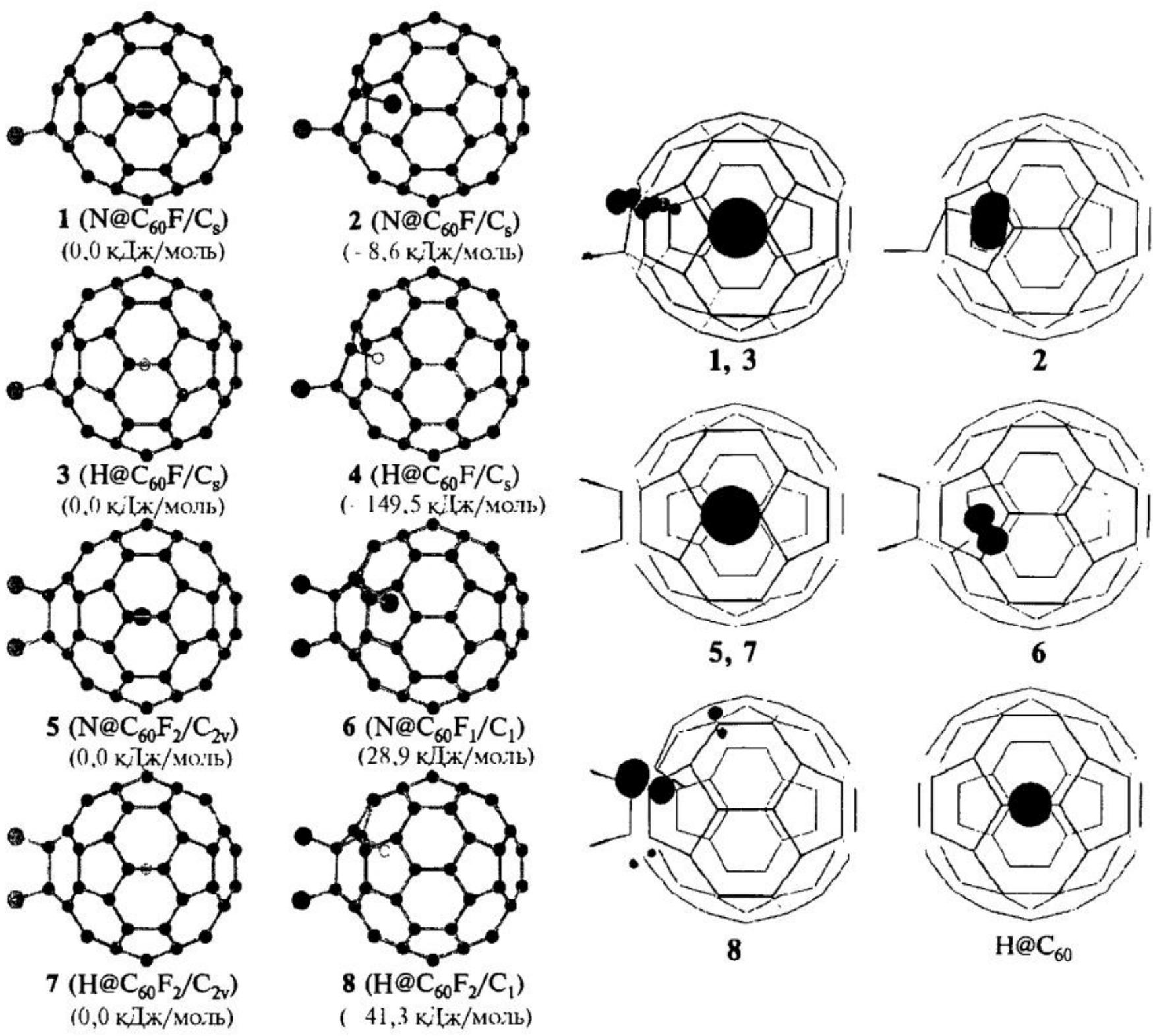


Рис. 17. Распределение спиновой плотности в изомерах $\text{N}@\text{C}_{60}\text{F}$, $\text{H}@\text{C}_{60}\text{F}$ и $\text{N}@\text{C}_{60}\text{F}_2$, $\text{H}@\text{C}_{60}\text{F}_2$ и в $\text{H}@\text{C}_{60}$. Показаны их структуры и относительные энергии, рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d,p) [132]

распределения спиновой плотности в молекулах $\text{N}(\text{H})@\text{C}_{60}\text{F}$ и $\text{N}(\text{H})@\text{C}_{60}\text{F}_2$, рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(d,p). При расположении инкапсулированных атомов в центре фуллереновой структуры ${}^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$ они сохраняют свое спиновое состояние $S_{\text{N}} = 3/2$ и $S_{\text{H}} = 1/2$, а конфигурация спиновой плотности неспаренного электрона на поверхности фуллерена аналогична радикалу ${}^{\cdot}\text{C}_{60}\text{F}$. Расчеты на данном уровне теории не обнаружили заметного обменного взаимодействия между электронными спинами, находящимися на атоме и поверхности фуллерена. Распределения спиновой плотности, показанные на рис. 17, получены для структур с максимальной мультиплетностью. Расчеты, выполненные для молекул с эндоэдральным присоединением инкапсулированного атома, показали, что наиболее энергетически устойчивым соединениям отвечают структуры с присоединением к атому углерода, находящемуся в *пара*-положении относительно атому углерода, к которому

с внешней стороны присоединен атом фтора. При этом молекула $\text{H@C}_{60}\text{F}$ переходит в основное синглетное состояние, а молекула $\text{N@C}_{60}\text{F}$ находится в триплетном состоянии с двумя неспаренными электронами на атоме азота. Внедрение атомов в центр фуллерена C_{60}F_2 также не изменяет их спинового состояния, тогда как образование эндоэдральной химической связи дает радикальные структуры 6 и 8. В радикале $\text{H@C}_{60}\text{F}_2$ (8) неспаренный электрон сосредоточен на поверхности фуллера, аналогично присоединению с внешней стороны фуллера. Напротив, в радикале $\text{N@C}_{60}\text{F}_2$ (6) неспаренный электрон находится на электронной *p*-орбитали атома азота.

4.2. Эндометаллофуллерены с атомами металлов 2В-группы: Sc, Y и La

Молекула La@C_{82} была первым эндоэдральным фуллереном, о синтезе которого сообщалось уже в 1985 г. [70]. В начале 90-х годов были синтезированы и достаточно надежно идентифицированы некоторые ЭМФ с другими атомами металлов 3В-группы, иттрием и лантаном [83]. Для того чтобы характеризовать молекулярное и электронное строение ЭМФ такого типа, необходимо было ответить на ряд фундаментальных вопросов:

- установить, какой из девяти структурных изомеров C_{82} является преобладающим при синтезе данных ЭМФ;
- определить положение атома металла внутри фуллеренового каркаса;
- определить мультиплетность молекулы;
- установить, какая часть из трех валентных электронов атома металла переносится на фуллереновый каркас;
- установить характер пространственного распределения спиновой плотности неспаренного электрона, который исходно наличествует у свободных атомов металлов в основном электронном состоянии $^2\text{D}_{3/2}$: $(n-1)p^6(n-1)d^1ns^2$, где $n = 4, 5, 6$ соответственно для атомов Sc, Y, La;
- определить характер взаимодействия металл–фуллерен.

Эти вопросы были в центре внимания экспериментальных исследований и дискуссий вплоть до начала XXI в. К этому времени удалось получить определенные ответы на первые три вопроса. Ключевую роль в решении этих проблем играли структурные исследования, выполненные методами рентгеновской дифракции на синхротронном излучении (XAFS), метод максимальной энтропии (MEM) и фотоэлектронной спектроскопии в кристаллах (ЭМФ), а также и спектроскопии ЭПР в жидких и замороженных растворах. На рис. 18 показано распределение электронной плотности в ЭМФ Sc@C_{82} и La@C_{82} , наглядно демонстрирующее эндоэдральное положение атома металла и его расположение вблизи фуллереновой стенки [133–138].

Как видно из рис. 18, тяжелый атом лантана имеет гораздо более высокую амплитуду колебаний внутри фуллеренового каркаса, нежели атом скандия. Установлено, что преобладающими изомерами в синтезированных смесях

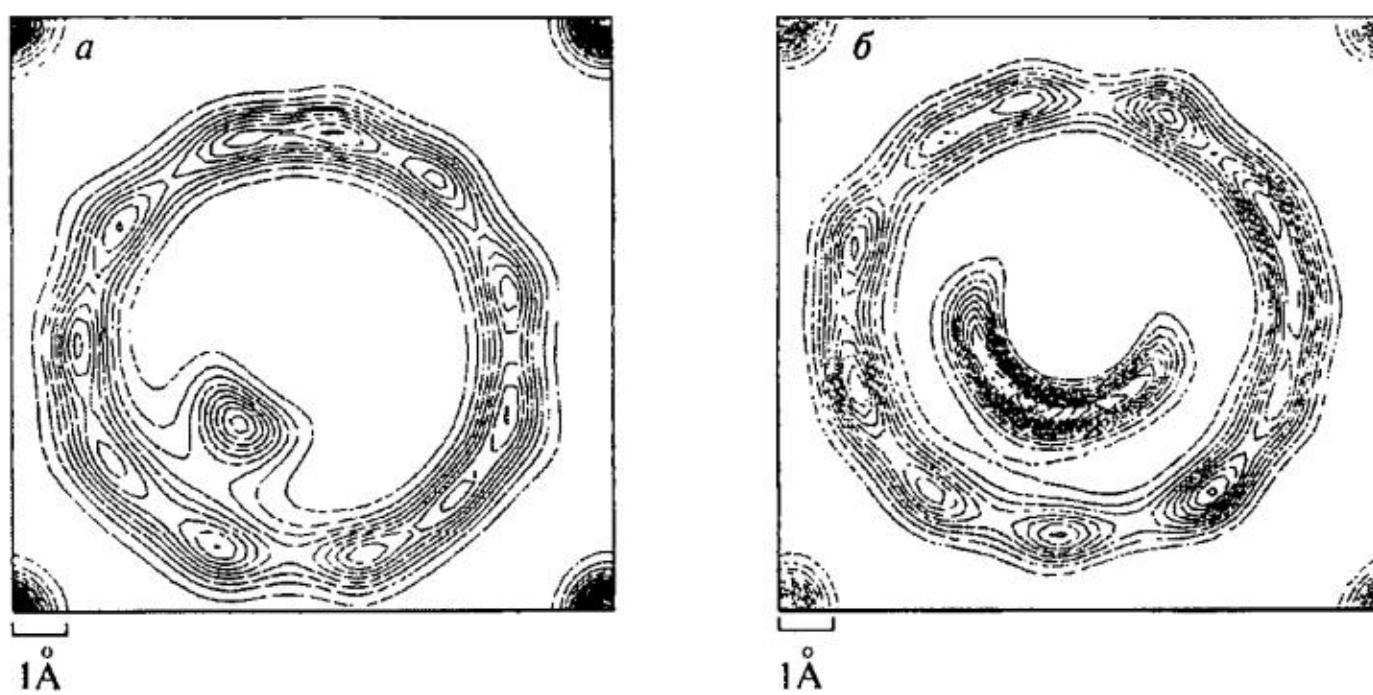


Рис. 18. Рентгеноструктурные данные (МЕМ) распределения электронной плотности в ЭМФ Sc@C₈₂ (а) и La@C₈₂ (б)

изомеров M@C₈₂ является изомер (I) симметрии C_{2v} (содержание 75–80 %) и изомер (II) симметрии C_{3v} (25–20 %). Структурный изомер кластера C₈₂ с симметрией C_{2v} имеет слегка вытянутую форму вдоль оси симметрии с шестичленным углеродным циклом, с одной стороны, и связью C–C — с другой стороны (рис. 19). Атом металла расположен на оси симметрии и сдвинут от центра кластера в сторону шестичленного цикла.

Спектры ЭПР молекул M@C₈₂, изолированных в жидкых и замороженных растворителях, установили дублетное электронное состояние ЭМФ данного типа [139–145]. Спектры ЭПР в жидких растворах показывают спектрально разрешенную сверхтонкую структуру на атомах металлов: 8 линий СТС на магнитных ядрах I = 7/2 атомов ⁴⁵Sc и ¹³⁹La и дублет СТС на ядре I = 1/2 атома ⁸⁹Y. В табл. 4 приведены полученные параметры сверхтонкой структуры, которые рекомендуют использовать для идентификации ЭМФ такого типа в растворах.

Замораживание стеклющихся растворителей, содержащих изолированные молекулы ЭМФ, приводило к значительному уширению и, зачастую, к исчезновению спектрально разрешенных линий сверхтонкой структуры из-за небольшой анизотропии g-тензора. В результате анизотропные компоненты тензора СТВ на ядрах металлов не были обнаружены. В импульсных измерениях методом спинового эха была дана оценка анизотропной части СТВ на атоме иттрия ($A_{\text{иттр}}$) = ($A_{\parallel} - A_{\perp}$) / 3 ≈ 0,017 мТ [145].

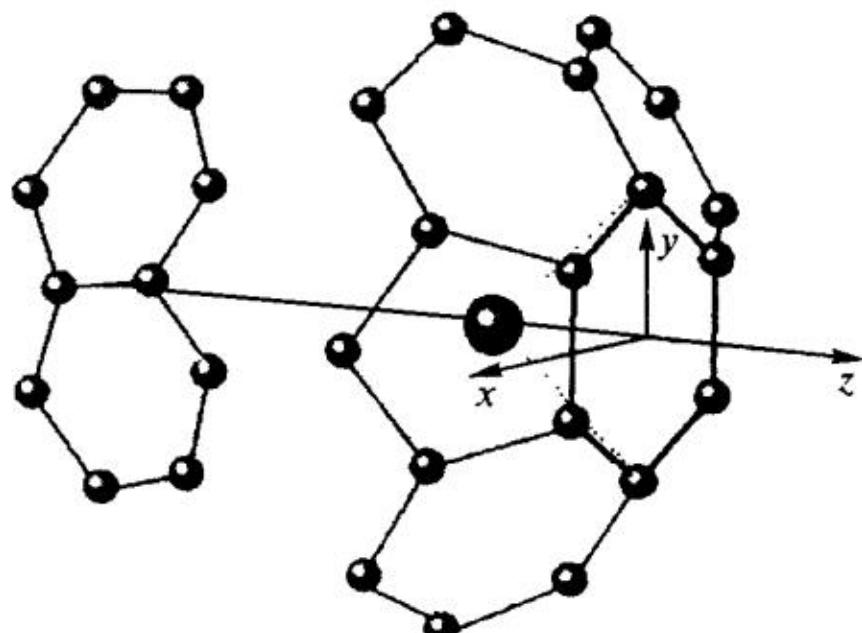


Рис. 19. Фрагмент поверхности кластера ЭМФ M@C₈₂ с симметрией C_{2v}

Таблица 4

Константы изотропного СТВ на атоме металла ($A_{\text{изо}}$), g -фактора и ширины линий СТС (ΔH) в ряде эндометаллофуллеренов [83]

Молекула	$A_{\text{изо}}$, мТ	$g_{\text{изо}}$	ΔH , мТ
Sc@C ₈₂ (I)	0,382	1,9999	0,0036 (300 К)
Sc@C ₈₂ (II)	0,116	2,0002	0,0019 (300 К)
Y@C ₈₂ (I)	0,048	2,0004	0,0087 (300 К)
Y@C ₈₂ (II)	0,034	2,0002	0,012 (300 К)
La@C ₈₂ (I)	0,120	2,0008	0,049 (300 К)
La@C ₈₂ (II)	0,083	2,0002	0,052 (220 К)
La@C ₉₀ (I)	0,060	2,0010	
La@C ₉₀ (II)	0,053	2,0011	
La@C ₉₀ (III)	0,012	2,0022	

показаны расчетные константы в сравнении с экспериментальными для молекул La@C₈₂. Авторы [148] отмечают идентичность полученных распределений констант, особо подчеркивая, что атом (ион) металла не оказывает значительного влияния на распределение неспаренного электрона по фуллереновому каркасу. Значения констант СТВ на атомах металлов оказались гораздо ниже, чем у соответствующих ионов M²⁺, измеренных в кристаллах CaF₂. Эти факты привели к заключению, что атом металла находится в ионном состоянии 3+, что соответствует иону металла с заполненной внешней электронной *p*-оболочкой, а молекула ЭМФ представляет собой ионную

соответствующие оценки величины анизотропного СТВ на ядре атома Sc дают значения ($A_{\text{дип}}$) ≈ 0,10 мТ [146, 147]. Помимо основных линий СТС на ядрах атомов металлов в жидкостных спектрах ЭПР обнаружена богатая сателлитная сверхтонкая структура на ядрах ¹³C, указывающая, что значительная часть спиновой плотности находится на фуллереновом каркасе, аналогично фуллереновым радикалам.

В работе [148] были приведены первые вычисления констант СТВ на фуллереновом кластере C₈₂³⁻ методом функционала плотности. На рис. 20

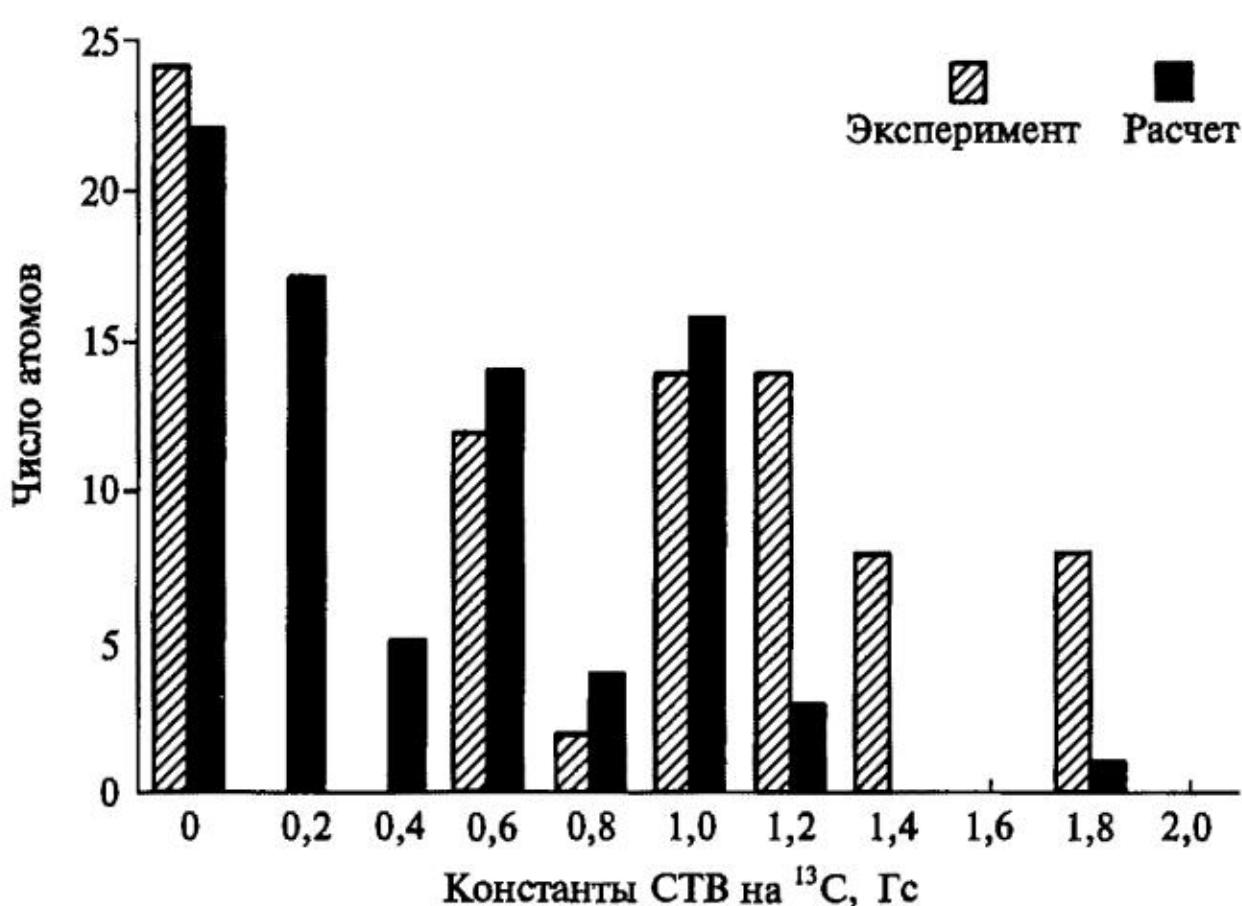


Рис. 20. Распределение расчетных констант СТВ на фуллереновом кластере C₈₂³⁻ в сравнении с экспериментальными данными для молекул La@C₈₂ [148]

структуру $M^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ с электростатическим (кулоновским) взаимодействием металл–фуллерен. Результаты ранних теоретических расчетов [149, 152] подтверждали этот вывод. Молекулы такого типа рассматривали как ионный «комплекс» с кулоновским взаимодействием металл–фуллерен и экстремально высоким дипольным моментом ~20 дебай, оцениваемым в представлении свободного распределения заряда избыточных электронов по поверхности фуллерена. Наряду с этим, данные рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии [153, 154], полученные для $\text{Sc}@\text{C}_{82}$, противоречили такой модели, показывая дивалентное состояние скандия M^{2+} с электроном на внешней $3d$ -орбитали. Результаты этих исследований и теоретических дискуссий обсуждаются в обзоре Х. Шинохары [83].

В настоящее время большинство исследователей единодушны во мнении, что ионная $M^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$ -модель является весьма грубым представлением электронной структуры. Альтернативный подход был дан в ряде теоретических статей [155–158], в которых получены высокие заселенности электронных d -орбиталей атомов Sc и Y, а также и d - и p -орбиталей атома La. Авторы работы [155] заключили, что два валентных s -электрона атомов металла полностью переносятся на фуллереновую сферу, а электрон, находящийся на d -орбитали, испытывает значительную делокализацию, образуя химическую (координационную) связь с атомами углерода. При этом часть электронной плотности содержится на полуоккупированной молекулярной (SOMO) орбитали (по разным оценкам от 1 до 8 %) и именно эта компонента может давать вклад в анизотропную часть СТВ на атомах металла. Вопросы переноса заряда с атома металла на фуллереновую поверхность дискутируются вплоть до настоящего времени [159, 160]. Трудности теоретического рассмотрения состоят в проблемах корректного разделения зарядов, а также расчетов энергий кулоновского и ковалентного взаимодействий между металлом и фуллереном. Так, в теоретической работе [160] сделан вывод, что координация атома металла с углеродным каркасом вблизи шестичленного углеродного цикла обеспечивает значительную концентрацию заряда на этой части фуллерена. Это ведет к существенному уменьшению дипольного момента молекулы, вплоть до 2,2 дебай, несмотря на весьма значительный перенос заряда с металла на фуллерен. В целом совокупность экспериментальных и расчетных данных указывает, что состояние атома металла ближе к $3+$ в молекулах $\text{Y}@\text{C}_{82}$ и $\text{La}@\text{C}_{82}$, тогда как в молекуле $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ координация атома металла с атомами углерода выражена гораздо сильнее и ионное состояние атома скандия ближе к $2+$.

Получить спектрально разрешенную анизотропную СТС на атоме металла в спектрах ЭПР впервые удалось в работе [161]. Анизотропный спектр ЭПР $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ был зарегистрирован в твердом толуоле при температуре 80 К. Хотя в полученном спектре анизотропия СТВ в восьми линиях сверхтонкой структуры близка к спектральной ширине линий, авторам работы удалось выделить компоненту диполь-дипольного СТВ на атоме скандия. Были по-

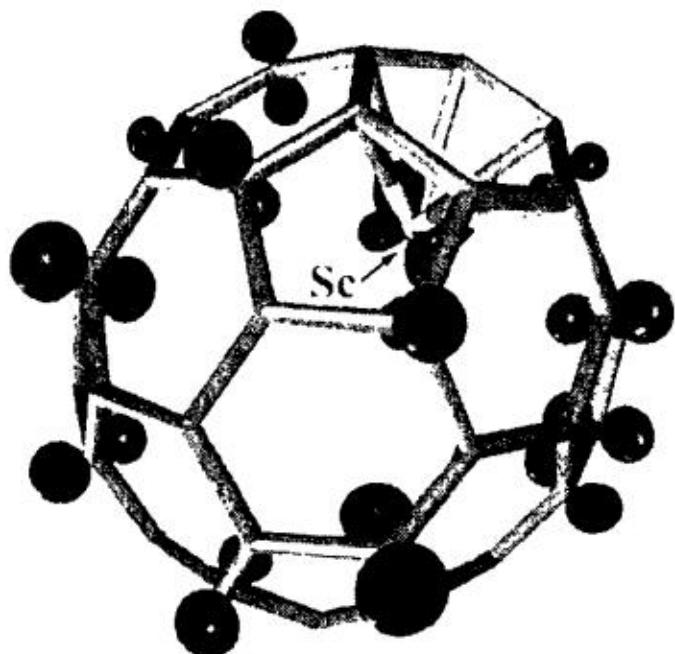


Рис. 21. Распределение спиновой плотности в ЭМФ Sc@C₈₂, рассчитанное методом PBE/L22 [163]

значения констант СТВ соответствуют спиновым заселенностям на атомах углерода не более 4 %. Аналогичные результаты были получены в работе [163] для всех трех ЭМФ с атомами Sc, Y и La. Сравнивая распределения спиновой плотности на поверхности фуллерена в радикальных интермедиатах типа ·C₆₀F и в ЭМФ M@C₈₂, показанные на рис. 4 и 21, можно увидеть принципиальное различие в характере пространственного распределения. В радикальных интермедиатах неспаренный электрон сосредоточен преимущественно на трех атомах, соответствующих *пара*- и *ортоположениям* относительно места присоединения функциональной группы (или активного атома). Значительная спиновая плотность, сосредоточенная на этих атомах, обеспечивает высокую химическую активность молекул относительно внешних реагентов и процессов димеризации. Напротив, в молекулах ЭМФ неспаренный электрон делокализован по поверхности фуллерена, что определяет более низкую химическую активность таких молекул. Молекулы ЭМФ способны образовывать парамагнитные кристаллы, которые термически стабильны при комнатных и более высоких температурах при отсутствии каталитических примесей [83, 86].

Полученное в работе [161] значение константы диполь-дипольного СТВ на атоме ⁴⁵Sc $A_{\text{дип}} = 0,095 \text{ мT}$ означает, что ~5 % спиновой плотности неспаренного электрона оккупирует электронную 4d-орбиталь атома скандия. Анализируя рассчитанное распределение спиновой плотности на металле, авторы этой работы впервые продемонстрировали пространственную структуру координационной связи металл–фуллерен (рис. 22). Характерная четырехлепестковая конфигурация электронной плотности соответствует электронной d_{yz}-орбитали, которая взаимодействует с двумя атомами углерода на ближайшем гексагоне фуллеренового каркаса. В [163] метод низкотемпературной матричной изоляции был применен для спектроскопических ЭПР-измерений в ЭМФ, изолированных в твердой матрице аргона при температуре 5 K.

лучены следующие значения тензора СТВ: $A_{\text{изо}} = 0,36 \text{ мT}$ и $A_{\text{дип}} = 0,095 \text{ мT}$. Полученные константы СТВ использовали для тестирования квантово-химического расчета, выполненного методом функционала плотности в аппроксимациях LDA и GGA [162]. Расчет показал, что ~95 % спиновой плотности сосредоточено на атомах углерода фуллеренового каркаса (рис. 21). Спиновая плотность рассредоточена по многим атомам углерода и выделенные атомы с большой спиновой плотностью отсутствуют. Этот результат согласуется с анализом сателлитной сверхтонкой структуры ¹³C в спектрах ЭПР, наблюдаемой в жидким толуоле. Относительно малые

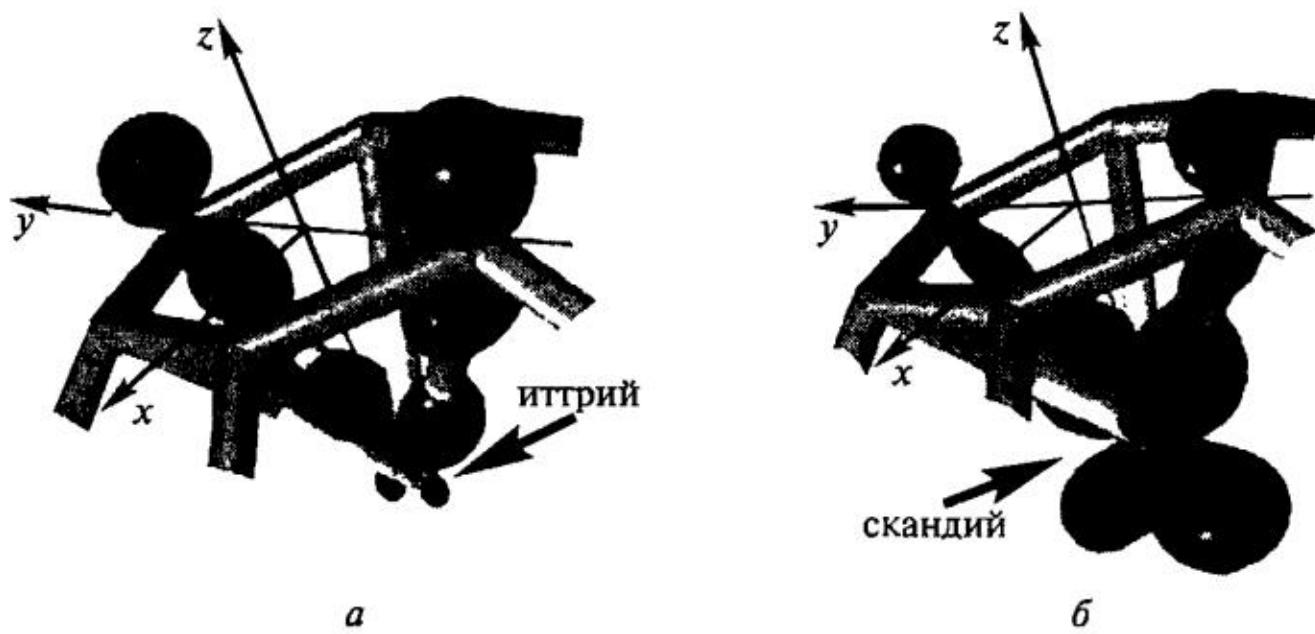


Рис. 22. Распределение спиновой плотности на атоме металла в ЭМФ $\text{Y}@\text{C}_{82}$ (а) и $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ (б), рассчитанное методом PBE/L22 [163]

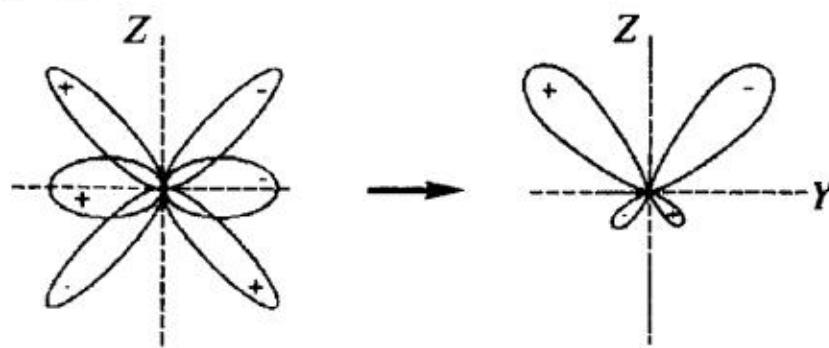
Впервые зарегистрирован спектр ЭПР молекулы эндометаллофуллерена $\text{Y}@\text{C}_{82}$ в условиях минимальных воздействий среды и температуры. Получена дублетная СТС на ядре атома ^{89}Y с шириной линий не больше 0,03 мТ. Измеренная из спектров ЭПР константа изотропного СТВ $A_{\text{изо}} = 0,125 \pm 0,02$ мТ оказалась в два раза выше, чем ее значение, полученное ранее из измерений в жидких растворителях (см. табл. 4). Проведенные расчеты методом функционала плотности показали, что расчет, выполненный скалярным релятивистским методом [164, 165] PBE/L22, дает значение $A_{\text{изо}} = 0,102$ мТ на атоме иттрия в хорошем соответствии с экспериментом. Этот метод использован в [163] для расчетов и анализа распределения плотности неспаренного электрона в молекулах $\text{M}@\text{C}_{82}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$). Полученное пространственное распределение на фуллереновой поверхности ЭМФ, показанное на рис. 22, оказалось аналогичным рассчитанному ранее в работе [161] для $\text{Sc}@\text{C}_{82}$. Расчеты показали следующие значения анизотропного тензора СТВ на металле (мТ):

$$A_{\text{дип}}(^{45}\text{Sc}) = \begin{vmatrix} -0,21 & 0 & 0 \\ 0 & 0,10 & 0 \\ 0 & 0 & 0,11 \end{vmatrix}, \quad A_{\text{дип}}(^{89}\text{Y}) = \begin{vmatrix} -0,025 & 0 & 0 \\ 0 & 0,024 & 0 \\ 0 & 0 & 0,001 \end{vmatrix},$$

$$A_{\text{дип}}(^{139}\text{La}) = \begin{vmatrix} -0,052 & 0 & 0 \\ 0 & 0,062 & 0 \\ 0 & 0 & -0,01 \end{vmatrix}.$$

Значения тензора $A_{\text{дип}}(\text{Sc})$ и конфигурация спиновой плотности на атоме скандия получены в хорошем соответствии с экспериментальными и расчетными данными работы [161], подтверждая координацию электронной d_{yz} -орбитали с атомами шестичленного углеродного цикла (рис. 22, б). В отличие от тензора $A_{\text{дип}}(\text{Sc})$, структура собственных значений тензоров $A_{\text{дип}}(\text{Y})$ и $A_{\text{дип}}(\text{La})$ указывает на гибридный характер электронных орбиталей атомов иттрия и лантана. Пространственное распределение спиновой плотности на атоме иттрия показано на рис. 22, а. Полученная конфигурация соответствует

гибридной орбитали, образованной взаимодействием электронных орбиталей атома металла $d_{yz} + p_y$:



Этот результат согласуется с выводами работ [155, 156], заключившими, что электронная p -орбиталь атома Sc не участвует в координационном взаимодействии металл–фуллерен, в отличие от атомов Y и La.

Функционализация ЭМФ впервые была осуществлена в работе [166], где сообщалось о синтезе парамагнитных кристаллов $\text{La}@\text{C}_{82}-[\text{SiMes}_2]$. Позже различные типы реакций использованы для присоединения функциональных групп к молекулам ЭМФ [167–175]. Используемые методы синтеза и ряд основных свойств функционализированных ЭМФ даны в недавних обзорах [176, 177].

4.3. Эндофуллерен $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ или $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$?

Химические соединения, содержащие многоатомные молекулы или молекулярные кластеры внутри фуллереновой сферы, принято называть кластерфуллеренами. Один из первых синтезированных спинсодержащих фуллеренов такого типа содержал три атома скандия и 82 атома углерода. Из анализа спектров XAFS и ЭПР сделано заключение [178, 141, 179, 135, 180], что синтезированные соединения соответствуют кластерфуллерену $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ в основном дублетном электронном состоянии. Ранее было установлено [181], что спектр ЭПР молекулы Sc_3 , изолированной в твердой матрице неона, соответствует трем эквивалентным атомам в структуре с симметрией D_{3h} . Неспаренный электрон равномерно рассредоточен по трем валентным $3d$ -орбиталям каждого атома. Аналогично этому, спектр ЭПР в молекулярной структуре Sc_3C_{82} содержит серию из 22 эквидistantных линий с расщеплением 0,645 мТ, соответствующих трем эквивалентным атомам скандия с магнитным ядром $I = 7/2$. Полученные структурные и спектроскопические данные позволили заключить, что молекула Sc_3 расположена на оси симметрии структурного изомера фуллерена C_{82} , а ее центр сдвинут в более узкую сторону фуллеренового каркаса. Однако квантово-химические расчеты, выполненные на разных уровнях теории [182, 183], показывали противоречивые результаты касательно как молекулярной конфигурации, так и электронной структуры. Альтернативное представление о структуре эндоздralьного кластера Sc_3C_{82} предложено в 2005 г. [184]. Полученные в работе спектры ЯМР на атомах ^{13}C в синглетном анионе $[\text{Sc}_3\text{C}_{82}]^-$ показали отсутствие структурных изомеров

кластера C_{82} в исследованных образцах. Напротив, спектры соответствовали высокосимметричному изомеру (с симметрией I_h) кластера C_{80} ! В результате авторы [184] заключили, что внутри фуллерена C_{80} находится кластер Sc_3C_2 , и структура молекулы соответствует кластерфуллерену $Sc_3C_2@C_{80}$. Этот вывод подтверждены квантово-химические расчеты, показывающие, что такая структура более стабильна энергетически (на ~60 ккал/моль), чем $Sc_3@C_{82}$. Авторы этой работы отметили, что предыдущие структурные рентгеновские и спектроскопические данные ЭПР получены в условиях быстрого вращения эндоэдрального кластера, обеспечивающего идентичность трех атомов скандия в условиях измерений. С учетом указанных факторов, более поздние структурные данные подтвердили наличие двух атомов углерода и трех атомов скандия внутри фуллеренового кластера C_{80} [185].

Конфигурация молекулярного кластера Sc_3C_2 , его расположение внутри фуллерена и электронная структура $Sc_3C_2@C_{80}$ обсуждаются в литературе до настоящего времени. Расчеты [186, 187] предсказывают возможность наличия близких по энергии структур (рис. 23). В структуре (б) кластер Sc_3C_2 образует трехлепестковую бипирамидальную структуру, тогда как в структуре (а) этот кластер имеет плоскую структуру с симметрией C_{2v} . В обоих случаях только два атома скандия эквивалентны. Расчеты предсказывают, что основная спиновая плотность содержится на внутреннем кластере и только небольшая часть неспаренного электрона переносится на фуллереновый каркас. Формально ионную структуру этого кластерфуллера представляют $(Sc^{3+})_3(C_2)^{2-}@C_{80}^{-6}$ [186], хотя вопрос о характере распределения заряда и спиновой плотности как внутри эндоэдрального кластера, так и на поверхности фуллера остается лискуссионным [187–189]. Идентификация нового кластерфуллера $Sc_3C_2@C_{80}$ стимулировала пересмотр экспериментальных структурных данных и серию новых теоретических расчетов для ряда кластерфуллеренов. Так, синтезированные и охарактеризованные ранее молекулы $Ti_2@C_{80}$ и основные изомеры $Sc_2@C_{84}$ и $Y_2@C_{84}$ были позже отнесены к карбидным кластерфуллеренам $Ti_2C_2@C_{78}$ [190, 191], $Sc_2C_2@C_{82}$ [192, 193] и $Y_2C_2@C_{82}$ [194]. В таких структурах предполагают перенос четырех электронов с внутреннего кластера на фуллерен, $(M^{3+})_2(C_2)^{2-}@C_{82}^{4-}$. Электронные структуры металл-карбидов ЭМФ типа $M_2C_2@C_{2n}$ (где $2n = 60, \dots, 100$) были рассмотрены в работе [195]. Результаты расчетов подтвердили, что перенос четырех электронов на фуллерен наиболее энергетически выгоден в фуллере $C_{82}(C_{84})$. Кроме этого расчет предсказывает высокую стабильность таких структур с изомером фуллера C_{92} .

Среди других кластерфуллеренов наиболее подробно изучены $Sc_3N@C_{80}$ в основном синглетном электронном состоянии и его ион-радикальный ана-

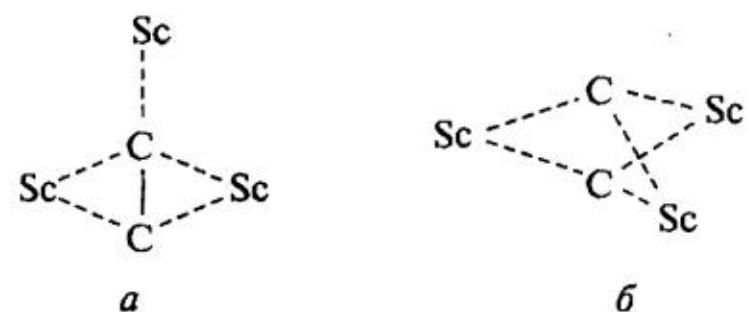


Рис. 23. Две структуры эндоэдрального кластера Sc_3C_2

лог $[\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}]^-$ [196–198, 188]. Формально структуры типа $\text{M}_n\text{N}@\text{C}_n$ характеризуют переносом шести электронов с внутреннего кластера на поверхность фуллерена. Поэтому такие структуры рассматривают как хороший акцептор электронов. Сродство к электрону у $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ составляет в газовой фазе 2,81 эв [199], что гораздо выше, чем у фуллера C_{60} (2,666 эв). Спектры ЭПР аниона этого ЭФ показали высокую константу изотропного СТВ на атомах скандия $A_{\text{изо}} = 5,57 \text{ мT}$ [200, 197]. Квантово-химические расчеты предсказывают две возможные структуры $[\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}]^-$, однако тестирование результатов расчетов усложняется тем, что в эксперименте регистрируют константы СТВ, усредненные быстрым вращением Sc_3N внутри фуллереновой клетки. Вследствие этого в расчетах моделируют динамическое поведение внутреннего кластера [188]. Ряд интересных результатов получен в последние годы для функционализированных кластерфуллеренов, например [201, 176, 202]. Экспериментально установлено, что присоединение функциональной группы к фуллерену ведет как к значительному смещению эндоэдрального кластера внутри фуллера и замедлению или торможению его вращения, так и к переносу части спиновой и электронной плотности на поверхность фуллеренового кластера. Установление общих закономерностей в электронном строении кластерфуллеренов является интенсивным направлением исследований в современной химии фуллеренов. Исходя из ионной модели эндоэдральных структур типа $[\text{M}_{\text{кластер}}]^{+q}@\text{C}_{2n}^{-q}$ (M – атомы группы 3 или лантаниды) сформулировано общее правило переноса заряда на фуллереновую сферу:

$\text{M}_{\text{кластер}}$	Q
M	3
M_2C_2	4
M_2	6
M_3C_2	6
M_3N	6

В последние годы сообщалось о синтезе различных ЭМФ такого типа с широким спектром размеров фуллеренового каркаса, от C_{68} до C_{104} [176]. Однако имеющиеся на данный момент экспериментальные структурные и спектроскопические данные о характеристиках изолированных молекул такого типа весьма ограничены, и, как было отмечено выше, зачастую полученные данные усреднены быстрым вращением эндоэдрального кластера. Эти факторы ограничивают возможности тестирования результатов квантово-химических расчетов. В работе [189] приведен подробный анализ возможности современных квантово-химических методов для расчетов и характеристики электронного строения ЭМФ четырех основных типов: монометаллофуллерены $\text{Ca}@\text{C}_{72}$, $\text{La}@\text{C}_{72}$, $\text{M}@\text{C}_{82}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$), диметаллофуллерены $\text{Sc}_2@\text{C}_{76}$, $\text{Y}_2@\text{C}_{82}$, $\text{Y}_2@\text{C}_{79}\text{N}$, $\text{La}_2@\text{C}_{78}$, $\text{La}_2@\text{C}_{80}$, металл-нитридные кластерфул-

лерены $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 68, 70, 78, 80$), $\text{Y}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 78, 80, 82, 84, 86, 88$), $\text{La}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 88, 92, 96$) и металл-карбидные кластерфуллерены $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{68}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{84}$, $\text{Ti}_2\text{C}_2@C_{78}$, $\text{Y}_2\text{C}_2@C_{82}$, $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$, $\text{Sc}_3\text{CH}@C_{80}$, $\text{Sc}_4\text{O}_x@C_{80}$ ($x = 2, 3$).

4.4. Высокоспиновые эндометаллофуллерены

Атомы редкоземельных металлов с незаполненными d - и f -электронными оболочками, такие как Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, образуют ЭМФ преимущественно типа $\text{M}@C_{82}$. Аналогично рассмотренным выше ЭМФ с атомами 3В-группы, данному типу ЭМФ также приписывают перенос трех валентных электронов с атома металла на поверхность фуллеренового кластера. Главная особенность ЭМФ данного типа заключается в том, что ионы M^{3+} содержат несколько неспаренных электронов на электронных f -орбиталах с сильным ферромагнитным взаимодействием между электронными спинами. Таким образом, в ЭМФ образуется уникальная спиновая система, состоящая из высокого электронного спинового момента на инкапсулированном атоме и электронного спина, сосредоточенного на поверхности фуллерена. Кристаллы, состоящие из таких молекул, оказались термически стабильными даже при высоких (выше 300 К) температурах и обнаружили ряд магнитных свойств, характерных для высокоспиновых молекулярных структур [203–205]. В табл. 5 суммированы результаты магнитных SQUID-измерений в кристаллах ЭМФ [205]. Приведенные в таблице кристаллы характеризуются отрицательной температурой Вейсса. Это означает, что обменные взаимодействия между молекулами в кристаллах имеют антиферромагнитный характер. Полученные значения эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ в кристаллах ЭМФ оказались гораздо ниже, чем у соответствующих ионов M^{3+} . Этот эффект тем сильнее, чем больше орбитальный момент у соответствующего иона. Ион Gd^{3+} имеет основное орбитально невырожденное электронное состояние, отвечающее $L = 0$. В частности, уменьшение $\mu_{\text{эф}}$ может быть связано с антиферромагнитным взаимодействием электронного спина иона $S = 7/2$ с электронным спином на фуллерене, приводящее к суммарному спину $\text{Gd}@C_{82}$, равному 3. Как это следует из табл. 5, ион гадолиния имеет наиболее простое электронное строение. Среди приведенных в таблице эндометаллофуллеренов наиболее пристальное внимание уделено $\text{Gd}@C_{82}$ в экспериментальных и теоретических исследованиях.

В связи с высокоспиновым состоянием таких молекул, к основным задачам структурных исследований, сформулированных в начале данного раздела, следует добавить:

— установление характера и величины обменного (гейзенбергского) взаимодействия между электронными спинами, находящимися на инкапсулированном атоме и на фуллереновом кластере;

Таблица 5

Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{шф}}$ и температура Вейсса θ кристаллов ЭМФ, измеренные методом SQUID-магнитометрии [205]

Ион металла M^{3+}			Кристаллический ЭМФ $M@C_{82}$	
Ион	Электронный терм	$\mu_{\text{шф}} = g \sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{\text{шф}}^1$	Температура Вейсса $\theta, \text{ К}$
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2}	7,94	6,95 (6,91)	-1,8
Tb ³⁺	⁷ F ₆	9,72	6,80 (7,51)	-6,6
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2}	10,64	8,48 (9,25)	-10,4
No ³⁺	⁵ I ₈	10,60	5,55 (6,33)	-5,9
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}	9,58	6,37 (7,06)	-20,7

¹ Данные получены из экспериментальных зависимостей Бриллюэна. В скобках приведены данные из экспериментальных зависимостей Кюри–Вейсса.

— определение параметров магнитной анизотропии, обусловленной анизотропными магнитными взаимодействиями между неспаренными электронами.

Ранние исследования [206] установили идентичные свойства спектров видимого и ближнего ИК-поглощения соединений типа $M@C_{82}$ ($M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu}$). Основываясь на этом факте, было предположено, что молекулы имеют идентичную структуру. В рентгеновских исследованиях [207] идентифицировали положение иона Gd^{3+} на оси симметрии кластера C_{82} вблизи шестичленного углеродного цикла (см. рис. 19), аналогично молекулам $Sc(Y, La)@C_{82}$. Однако в 2004 г. анализ результатов XAFS методом МЕМ показал «аномальное» эндозадральное положение инкапсулированного атома — у противоположной стенки фуллерена, т.е. рядом со связью C–C (рис. 19). Этот неожиданный результат стимулировал серию теоретических работ, нацеленных на поиск такого положения атома. Однако расчеты неизменно показывали, что «нормальное» расположение инкапсулированного атома у шестичленного цикла гораздо выгоднее энергетически [208–211]. Последующие структурные исследования [211–213] окончательно вернули инкапсулированный атом в «нормальное» положение. Вместе с этим было отмечено, что метод МЕМ, широко используемый в структурных исследованиях, не всегда дает однозначно верный результат. На рис. 24 приведены результаты последних расчетов для $Gd@C_{82}$, выполненных в [214].

Спектры ЭПР молекул $Gd@C_{82}$ в стеклообразном трихлорбензоле были получены в [215]. На рис. 25 показано, что спектр ЭПР при температуре 20 К представляет собой суперпозицию спектров двух электронных состояний с полным спином $S = 3$ и $S = 4$. С понижением температуры относительная интенсивность спектра высокоспинового состояния $S = 4$ уменьшается, указывая, что это состояние является возбужденным, тогда как основное состо-

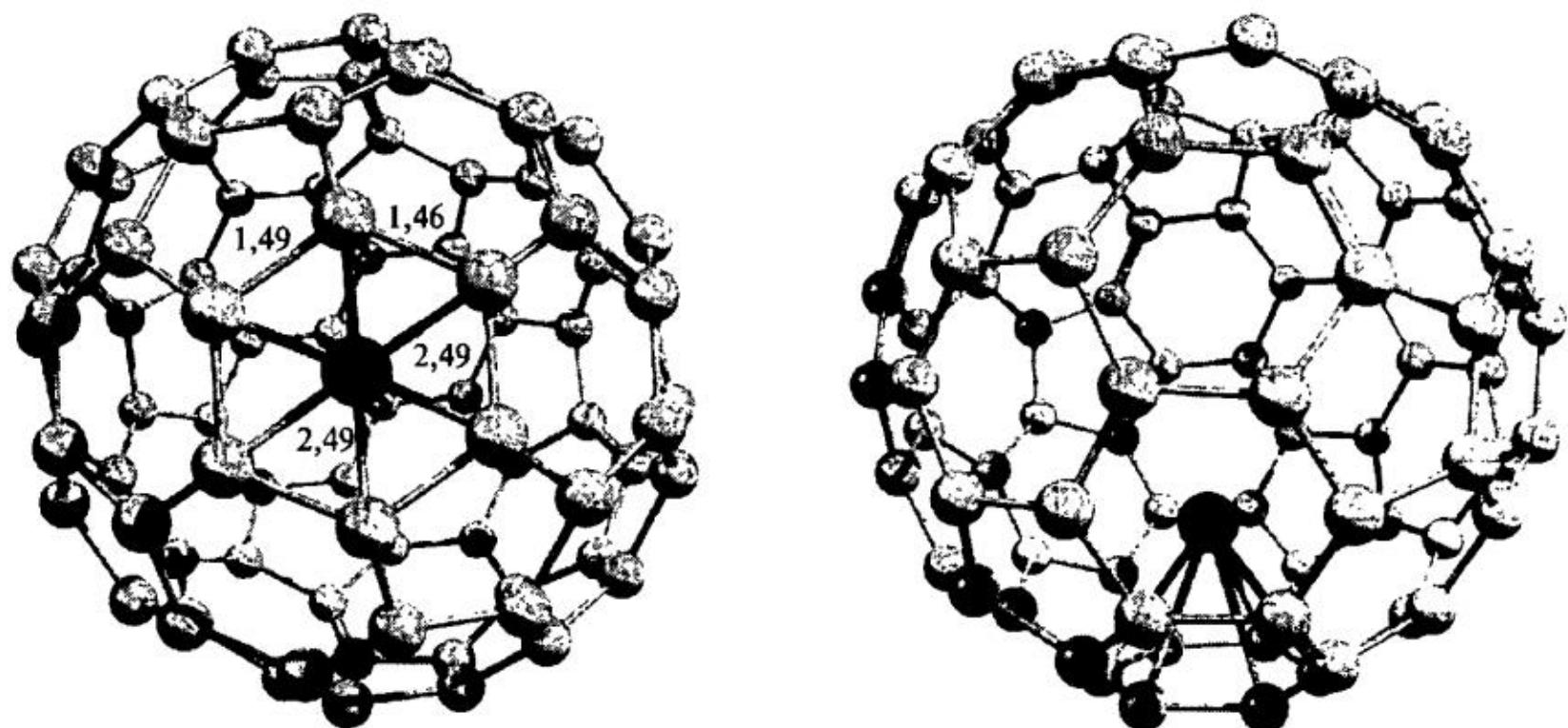


Рис. 24. Структура ЭМФ $\text{Gd}@\text{C}_{82}$, рассчитанная методом функционала плотности (B3LYP) [214]. Длины связей даны в ангстремах

жение отвечает $S = 3$. Этот результат убедительно показал, что взаимодействие между электронными спинами на инкапсулированном атоме $S = 7/2$ и на фуллерене $S = 1/2$ имеет антиферромагнитный характер. Из температурных зависимостей интенсивности спектров была оценена величина обменного взаимодействия $J \approx 0,2$ эв.

В табл. 6 приведены магнитные параметры ЭМФ $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ для основного и возбужденного электронных состояний. В отличие от изолированных молекул $\text{Gd}@\text{C}_{82}$, анализ спектров ЭПР кристаллического ЭМФ показал, что в кристаллических структурах молекулы $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ имеют спиновое состояние $S = 7/2$. Авторы предположили, что потеря неспаренного электрона с поверхности фуллерена происходит в результате димеризации.

Теоретические работы последних лет [216, 214] подтверждают антиферромагнитный характер взаимодействий электронных спинов на ионе металла и поверхности фуллерена, хотя расчеты показывают более высокую величину

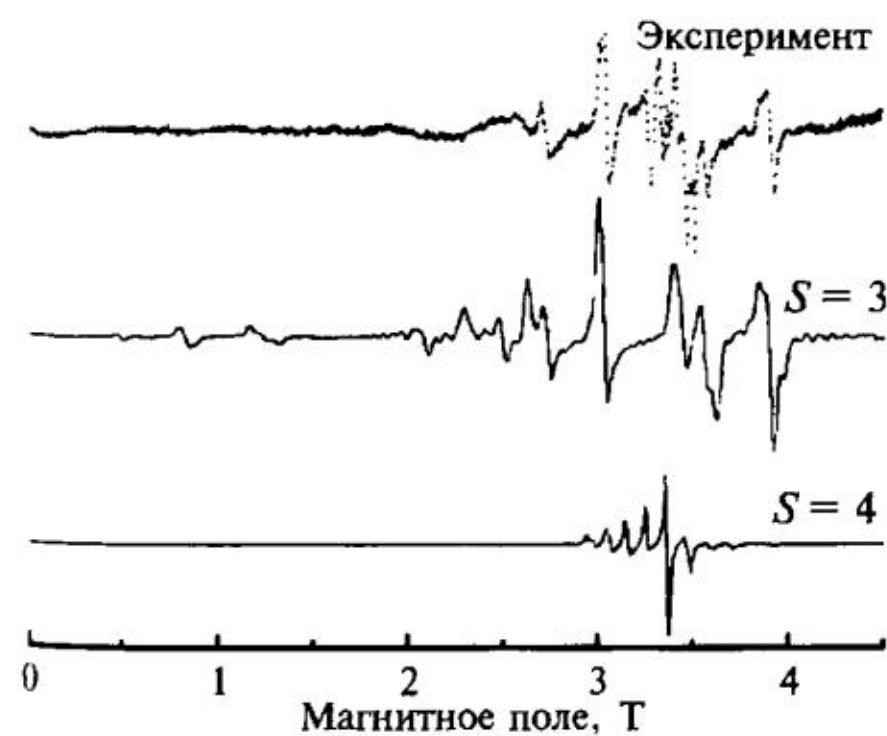


Рис. 25. Спектр ЭПР (спектр W-диапазона) $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ в замороженном трихлорбензоле при 20 К [215]. Показаны расчетные спектры двух высокосpinовых состояний $S = 3$ и $S = 4$ с параметрами тензора тонкой структуры, приведенными в табл. 6

Таблица 6

Магнитные параметры молекул $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ в основном и возбужденном электронных состояниях по данным работы [215]

Параметры	$S = 3$ основное состояние	$S = 4$ возбужденное состояние
g	1,9970 1,9991 1,9676	2,0210 2,0209 1,9874
$D, \text{ см}^{-1}$	+0,4125	+0,1025
$E, \text{ см}^{-1}$	0,0120	0,0020

обменного взаимодействия $J \approx 1\text{--}2$ эв. Анализ рассчитанной электронной структуры [214] показал возможность образования слабой ковалентной связи металл–фуллерен в результате взаимодействия электронной d -орбитали металла с сопряженной электронной структурой фуллера, аналогично тому, как это было показано для $\text{Sc}@\text{C}_{82}$. Авторы заключили, что именно антиферромагнитный характер взаимодействий f -электронов атома металла с неспаренным электроном на поверхности фуллера обуславливает уменьшение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ в кристаллах $\text{Gd}@\text{C}_{82}$. Однако последнее противоречит выводам работы [215] об отсутствии электронного спина на поверхности фуллера в кристаллическом ЭМФ из-за димеризации молекул.

В эндометаллофуллерах $\text{M}@\text{C}_{82}$ с атомами металлов Sm, Eu, Tm и Yb превалирует перенос двух электронов с инкапсулированного атома на фуллерен. Атом Eu имеет электронную конфигурацию $4f^76s^2$, так что иону Eu^{2+} соответствует основной орбитально невырожденный терм ${}^8S_{7/2}$. Поскольку в таких соединениях фуллереновая оболочка не содержит электронного спина, мультиплетность молекулы должна определяться электронным спином иона металла, а параметры тензора тонкой структуры, а именно отношение E/D , — симметрией фуллеренового каркаса, аналогично тому, как это имеет место для ионов переходных металлов в кристаллическом поле лигандов [217]. В работе [218] были получены спектры ЭПР молекул $\text{Eu}@\text{C}_{74}$ и трех структурных изомеров $\text{Eu}@\text{C}_{82}$, изолированных в твердом CS_2 при температуре 4 К. Из спектров, отвечающих октетному электронному состоянию ($S = 7/2$), были определены параметры тензора тонкой структуры (D и E) для всех четырех молекул. Установлено, что внедрение атома в кластер C_{74} с симметрией D_{3h} ведет к снижению его симметрии до C_{2v} из-за смещения инкапсулированного атома из цента углеродного кластера. Кроме этого были установлены три структурных изомера $\text{Eu}@\text{C}_{82}$ с симметрией C_s , C_2 и C_{2v} .

Кластерфуллерены $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}$ ($2n = 80, 82$) были синтезированы и структурно охарактеризованы методами рентгеновской дифракционной спектроскопии в последние годы, показав принципиальную возможность внедрения трех парамагнитных атомов внутрь фуллеренового каркаса [219–221]. По данным работы [222], пирамидальный кластер Gd_3N имеет магнитный момент $\mu = 17,0 \pm 2,3 \mu_B$, сформированный магнитными взаимодействиями f -электронов атома гадолиния. Расчеты предсказывают два близко лежащих состояния кластера Gd_3N с магнитными моментами 23 и $17,5 \mu_B$. Зарядовую структуру таких кластерфуллеренов предполагают в виде $(\text{Gd}^{2+})_3\text{N}@\text{C}_{2n}^{-6}$. Анализ элек-

ронной структуры предсказывает, что *f*-электроны Gd₃N сохраняют свои магнитные свойства внутри фуллерена. Отмечено, что электронные *d*- и *s*-состояния атома Gd, а также *p*-электроны атома N, взаимодействуя с электронной системой фуллерена, образуют сильные химические связи, тем самым стабилизируя систему. Способность кластеров типа Gd₃N и GdC₂ стабилизировать эндоэдральную структуру отмечена во многих работах. Это, в частности, обеспечивает стабильность структур с большими размерами фуллеренового каркаса, вплоть до C₁₀₆ [176, 220].

5. Заключение

Приведенный материал показывает, что наряду с современными рентгеноструктурными методами и методами ЯМР, дающими информацию о молекулярном строении фуллереновых структур, метод электронного paramagnитного резонанса вместе с методами фотоэлектронной и оптической спектроскопии позволяют установить характеристики электронной структуры спинсодержащих производных фуллеренов. Особая роль метода ЭПР заключается в получении экспериментальных параметров, характеризующих распределение спиновой плотности неспаренного электрона в углеродных структурах сферической формы с множеством сопряженных химических связей. Совершенствование спектроскопической техники и компьютерной обработки спектров ЭПР, а также развитие квантово-химических методов расчета структуры и спектроскопических характеристик химических соединений обеспечили взаимное обогащение эксперимента и теории. С одной стороны, сопоставление экспериментально полученных спектроскопических данных с результатами расчетов позволили надежно идентифицировать получаемые спектры, а с другой — полученные в эксперименте данные о константах магнитных электрон-ядерных и электрон-электронных взаимодействий служат надежным тестом оценки качества расчетов с точки зрения точности предсказания электронного строения и реакционной способности фуллереновых спинсодержащих интермедиаторов. Накопленные экспериментальные данные и прогресс в теоретических методах заставили пересмотреть результаты многих ранних работ в этой области.

Исследования спинсодержащих фуллереновых интермедиаторов, проводимые в ИПХФ РАН, в последние годы были поддержаны Российской фондом фундаментальных исследований (проекты № 07-03-00768 и № 10-03-00065) и Программой № 1 Отделениях химии и наук о материалах Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tumanskii B., Kalina O. Radical Reactions of Fullerenes and their derivates. Dordrecht: Kluver Acad. Publishers, 2002.
2. Weltner W., Jr. Magnetic atoms and molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 2. P. 347.

3. Barone V. Recent Advances in Density Functional Methods. P. 1 / Ed. D.P. Chong. Singapore: World Scientific, 1995. P. 287.
4. Derzi A.R., Fau S., Bartlett R.J. // J. Phys. Chem. A. 2003. **107**. P. 6656.
5. Improta R., Barone V. // Chem. Rev. 2004. **104**. P. 1231.
6. Barone V., Cimino P., Stendardo E. // J. Chem. Theory Comput. 2008. **4**. P. 751.
7. Мисочко Е.Я., Акимов А.В., Гольдшлэгер И.У. // Успехи химии. 2003. **72**. С. 262.
8. Баскир Э.Г., Мисочко Е.Я., Нефедов О.М. // Успехи химии. 2009. **78**. С. 742.
9. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
10. Möbius K., Savitsky A., Schnegg A., Plato M., Fuchsw M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. **7**. P. 9.
11. Loboda O., Minaev B., Vahtras O., Schimmelpennig B., Agren H., Ruud K., Jonsson D. // Chem. Phys. 2003. **286**. P. 127.
12. Shoji M., Koizumi K., Hamamoto T., Taniguchi T., Takeda R., Kitagawa Y., Kawakami T., Okumura M., Yamanaka S., Yamaguchi K. // Polyhedron. 2005. **24**. P. 2708.
13. Reviakine R., Arbuznikov A., Tremblay J.-C., Remenyi C., Malkina O.L., Malkin V.G., Kaupp M. // J. Chem. Phys. 2006. **125**. P. 054110.
14. Riplinger C., Kao J.P.Y., Rosen G.M., Kathirvelu V., Eaton G.R., Eaton S.S., Kutateladze A., and Neese F. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. **131**. P. 10092.
15. Neese F. ORCA-An ab initio, DFT, and Semiempirical Program Package 2.7. Bonn: Univ. Bonn, 2009.
16. Sinnecker S., Neese F. // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**. P. 12267.
17. Ganyushin D., Gilka N., Taylor P.R., Neese F., Marian C.M. // J. Chem. Phys. 2010. **132**. P. 144111.
18. Misochnko E.Ya., Korchagin D.V., Bozhenko K.V., Chapyshev S.V., Aldoshin S.M. // J. Chem. Phys. 2010. **133**. P. 064101.
19. Zein S., Duboc C., Lubitz W., Neese F. // Inorg. Chem. 2008. **47**. P. 134.
20. Сидоров Л.Н., Болталина О.В. // Успехи химии. 2002. **71**. С. 611 [Russ. Chem. Rev. 2002. **71** (7). P. 535–561].
21. Трошин П.А., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 2008. **77**. С. 323 [Russ. Chem. Rev. 2008. **77** (4). P. 305–349].
22. Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F. // Science. 1991. **254**. P. 1184.
23. Mile B. // Current Organic Chemistry. 2000. **4**. P. 55–83.
24. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Hill S.A., Wasserman E. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 3576.
25. Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1993. P. 1041.
26. Morton J.R., Preston K.F. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 49.
27. Morton J.R., Negri F., Preston K.F., Ruel G. // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 10114.
28. Morton J.R., Negri F., Preston K.F., Ruel G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1995. P. 2141.
29. Cremonini M.A., Lunazzi L., Placucci G., Krusic P.J. // J. Org. Chem. 1993. **58**. P. 4735.
30. Morton J.R., Negri F., Preston K.F. // Acc. Chem. Res. 1998. **31**. P. 63
31. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Wasserman E. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1992. P. 1425.
32. Matsuzawa N., Dixon D.A., Krusic P.J. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 8317.
33. Borghi R., Lunazzi L., Placucci G., Krusic P.J., Dixon D.A., Matsuzawa N., Ata M. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 7608.
34. Thilgen C., Diedrich F. // Chem. Rev. 2006. **106**. P. 5049.
35. Sheka E.F. // Int. J. Quant. Chem. 2007. **107**. P. 2361.
36. Шека Е.Ф. // ЖЭТФ. 2010. **138**. С. 449.
37. Sheka E.F. Fullerenes: nanochemistry, nanomagnetism, nanomedicine, nanophotonics. New York: CRC Press, 2011.
38. Мисочко Е.Я., Акимов А.В., Белов В.А., Тюрин Д.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. **3**. С. 424.
39. Misochnko E.Ya., Akimov A.V., Belov V.A., Tyurin D.A., Laikov D.N. // Mend. Comm. 2007. **17**. P. 274.
40. Misochnko E.Ya., Akimov A.V., Belov V.A., Tyurin D.A., Laikov D.N. // J. Chem. Phys. 2007. **127**. P. 084301.
41. Hirshfeld F.L. // Theor. Chim. Acta. 1977. **44**. P. 129.
42. Morton J.R., Preston K.F., Negri F. // Chem. Phys. Lett. 1994. **221**. P. 59.
43. Borghi R., Lunazzi L., Placucci G., Krusic P.J., Dixon D.A., Knight L.B., Jr. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 5395.
44. Borghi R., Lunazzi L., Placucci G., Krusic P.J., Dixon D.A., Matsuzawa N., Ata M. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 7608.

45. Borghi R., Lunazzi L., Guidi B., Placucci G. // J. Org. Chem. 1996. **61**. P. 5667.
46. Sun S., Sun J., Hao C., Li S. // Theochem. 2009. **901**. P. 66–71.
47. Boltalina O.V., Lukonin A.Yu., Street J.M. // Chem. Commun. 2000. P. 1601.
48. Kareev I.E., Kuvychko I.V., Popov A.A., Lebedkin S.F., Miller S.M., Anderson O.P., Strauss S.H., Boltalina O.V. // Angew. Chem., Int. Ed. 2005. **44**. P. 7984.
49. Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B., Goryunkov A.A., Khavrel P.A., Ioffe I.N., Popov A.A., Kuvychko I.V., Strelets'kiy A.V., Markov V.Y., Spandl J., Strauss S.H., Boltalina O.V. // Chem.-Eur. J. 2006. **12**. P. 3876.
50. Goryunkov A.A., Ignat'eva D.V., Tamm N.B., Moiseeva N.N., Ioffe I.N., Avdoshenko S.M., Markov V.Y., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // Eur. J. Org. Chem. 2006. **11**. P. 2508.
51. Ford W.T., Nishioka T., Qiu F., D'Souza F., Choi J.-P. // J. Org. Chem. 2000. **65**. P. 5780.
52. Zhang T.-H., Lu P., Wang F., Wang G.-W. // Org. Biomol. Chem. 2003. **1**. P. 4403.
53. Krusic P.J., Wasserman E., Parkinson B.A., Malone B., Holler E.R., Jr., Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 6274.
54. Morton J.R., Negri F., Preston K.F. // Can. J. Chem. 1994. **72**. P. 776.
55. Kalina O.G., Tumanskii B.L., Chistyakov A.L., Stankevich I.V., Birkett P. R., Taylor R. // Chem. Phys. Lett. 2003. **380**. P. 491.
56. Туманский Б.Л., Станкевич И.В., Никулин А.В., Башилов В.В., Соколов В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. **8**. С. 1597.
57. Bashilov V.V., Dolgushin F.M., Tumanskii B.L., Petrovskii P.V., Sokolov V.I. // Tetrahedron. 2008. **64**. P. 11291.
58. Vorobiev A.Kh., Markov V.Yu., Samokhvalova N.A., Samokhvalov P.S., Troyanov S.I., Sidorov L.N. // Mendeleev Comm. 2010. **20**. P. 7.
59. Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B., Strauss S.H., Boltalina O.V., Dunsch L. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. **132**. P. 11709.
60. Kallay M., Nemeth K., Surjan P.R. // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. P. 1261.
61. Dauw X.L.R., van den Berg G.J.B., van den Heuvel D.J., Poluektov O.G., Groenen E.J.J. // J. Chem. Phys. 2000. **112**. P. 7102.
62. Dauw X.L.R., Visser J., Groenen E.J.J. // J. Phys. Chem. A. 2002. **106**. P. 3754.
63. Orlandi G., Negri F. // Photochem. & Photobiol. Sciences. 2002. **1**. P. 289.
64. Dauw X.L.R., Poluektov O.G., Warntjes J.B.M., Bronsveld M.V., Groenen E.J.J. // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. P. 3078.
65. Visser J., Groenen E.J.J. // Chem. Phys. Lett. 2002. **356**. P. 43.
66. Van Gastel M. // J. Phys. Chem. A. 2010. **114**. P. 10864.
67. Conti F., Corvaja C., Busolo F., Zordan G., Magginia M., Weberb S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. **11**. P. 495.
68. Moons H., Goovaerts E., Gubskaya V.P., Nuretdinov I.A., Corvajac C., Francoc L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. **13**. P. 3942.
69. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalle R.E. // Nature. 1985. **318**. P. 162.
70. Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. **107**. P. 7779.
71. Kobayashi S., Mori S., Iida S., Ando H., Takenobu T., Taguchi Y., Fujiwara A., Taninaka A., Shinohara H., Iwasa Y. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. **125**. P. 8116.
72. Yasutake Y., Shi Z., Okazaki T., Shinohara H., Majima Y. // Nano Lett. 2005. **5**. P. 1057.
73. Ross R.B., Cardona C.M., Guldi D.M., Sankaranarayanan S.G., Reese M.O., Kopidakis N., Peet J., Walker B., Bazan G.C., Van Keuren E., Holloway B.C., Drees M. // Nat. Mater. 2009. **8**. P. 208.
74. Elste F., Timm C. // Phys. Rev. B. 2005. **71**. P. 155403.
75. Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddard J.F. // Angew. Chem., Int. Ed. 2000. **39**. P. 3348.
76. Ma F., Li Z., Zhou Z., Wu D., Li Y., Wang Y., Li Z.Sh. // J. Phys. Chem. C. 2010. **114**. P. 11242.
77. Harneit W. // Phys. Rev. A. 2002. **65**. P. 032322.
78. Benjamin S.C., Ardavan A., Briggs G.A.D., Britz D.A., Gunlycke D., Jefferson J., Jones M.A.G., Leigh D.F., Lovett B.W., Khlobystov A.N., Lyon S., Morton J., Porfyrakis K., Sambrook M., Tyryshkin A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. **18**. P. 5867.
79. Shinohara H., Yagi K. and Nakamura, 1996. Japanese Pat. 143478.
80. Suenaga K., Tence T., Mory C., Colliex C., Kato H., Okazaki T., Shinohara H., Hirahara K., Bandow S., Iijima S. // Science. 2000. **290**. P. 2280–2282.

81. Fatouros P.P., Corwin F.D., Chen Z.-J., Broaddus W.C., Tatum J.L., Kettenmann B., Ge Z., Gibson H.W., Russ J.L., Leonard A.P., Duchamp J.C., Dorn H.C. // Radiology. 2006. **240**. P. 756.
82. Shu C.-H., Gan L.-H., Wang C.-R., Pei X.-I., Han H.-B. // Carbon. 2006. **44**. P. 496.
83. Shinozaki H. // Rep. Prog. Phys. 2000. **63**. P. 843.
84. Елецкий А.В. // УФН. 2000. **170**(2). С. 113.
85. Akasaka T., Nagase S. Endofullerenes: a New Family of Carbon Clusters. Dordrecht: Kluwer Acad., 2002.
86. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. 2004. **73**(5). С. 492.
87. Xie Q., Perez-Cordero E., Echegoyen L. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. **114** (10). P. 3978.
88. Lu J., Zhang X., Zhao X. // Chem. Phys. Lett. 1999. **312**. P. 85.
89. Park J.M., Tarakeshwar P., Kim K.S., Clark T. // J. Chem. Phys. 2002. **116**. P. 10684.
90. Estreicher S.K., Latham C.D., Heggie M.I., Jones R., Berg S.O. // Chem. Phys. Lett. 1992. **196**. P. 311.
91. Knapp C., Dinse K.P., Pietzak B., Waiblinger M., Weidinger A. // Chem. Phys. Lett. 1997. **272**. P. 433.
92. Knapp C., Weiden N., Kass K., Dinse K.P., Pietzak B., Waiblinger M., Weidinger A. // Mol. Phys. 1998. **95**. P. 999.
93. Lips K., Waiblinger M., Pietzak B., Weidinger A. // Phys. Stat. Sol. 2000. **177**. P. 81.
94. Heald M.A., Beringer R. // Phys. Rev. 1954. **96**. P. 645.
95. Басс А., Броуда Г. Образование и стабилизация свободных радикалов. М.: ИЛ, 1962. 272 с.
96. Morton J.J.L., Tyryshkin A.M., Ardavan A., Porfyrakis K., Lyon S.A., Briggs G.A.D. // Phys. Rev. A. 2005. **71**. P. 012332.
97. Jakes P., Weiden N., Eichel R.-A., Gembus A., Dinse K.-P., Meyer C., Harneit W., Weidinger A. // J. Mag. Res. 2002. **156**. P. 303.
98. Mauser H., van E. Hommes N.J.R., Clark T., Hirsch A., Pietzak B., Weidinger A., Dunsch L. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997. **36**. P. 2835.
99. Greer J.C. // Chem. Phys. Lett. 2000. **326**. P. 567.
100. Lu J., Zhou Y., Zhang X., Zhao X. // Mol. Phys. 2001. **99**. P. 1199.
101. Park J.M., Tarakeshwar P., Kim K.S., Clark T. // J. Chem. Phys. 2002. **116**. P. 10684.
102. Kobayashi K., Nagase S., Dinse K.P. // Chem. Phys. Lett. 2003. **377**. P. 93.
103. Ren X.-Y., Liu Z.-Y., Zhu M.-Q., Zheng K.-L. // Theochem. 2004. **710**. P. 175.
104. Plakhutin B.N., Breslavskaya N.N., Gorelik E.V., Arbuynikov A.V. // Theochem. 2005. **727**. P. 149.
105. Старикив А.Г., Гапуренко О.А., Бучаченко А.Л., Левин А.А., Бреславская Н.Н. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. **51**(5). С. 107.
106. Старикив А.Г., Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Вестн. Юж. НЦ РАН. 2007. **3**. С. 21.
107. Бреславская Н.Н., Левин А.А., Бучаченко А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. **1**. С. 15.
108. Dietel E., Hirsch A., Pietzak B., Waiblinger M., Lips K., Weidinger A., Gruss A., Dinse K.-P. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. **121**. P. 2432.
109. Morton J.J.L., Tyryshkin A.M., Ardavan A., Porfyrakis K., Lyon S.A., Briggs G.A.D. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 014508.
110. Morton J.J.L., Tyryshkin A.M., Ardavan A., Porfyrakis K., Lyon S.A., Briggs G.A.D. // Phys. Rev. B. 2007. **76**. P. 085418.
111. Chase B., Herron N., Holler E. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P 4262.
112. Li Y., Lei X., Lawler R.G., Murata Y., Komatsu K., Turro N.J. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. **1**. P. 2135.
113. Sartori E., Ruzzi M., Turro N.J., Decatur J.D., Doetschman D.C., Lawler R.G., Buchachenko A.L., Murata Y., Komatsu K. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. **128**. P. 14752.
114. Sartori E., Ruzzi M., Turro N.J., Komatsu K., Murata Y., Lawler R.G., Buchachenko A.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 2221.
115. Turro N.J., Chen J.Y.-C., Sartori E., Ruzzi M., Martí A., Lawler R., Jockusch S., Lopez-Gejo J., Komatsu K., Murata Y. // Acc. Chem. Res. 2010. **43**. 335.
116. Li Y., Lei X., Jockusch S., Chen J.Y.-C., Frunzi M., Johnson J.A., Lawler R.G., Murata Y., Murata M., Komatsu K., Turro N.J. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. **132**. P. 4042.
117. Murray R.W., Iyanar K. // Tetrahedron Lett. 1997. **38**. P. 335.
118. Goedde B., Waiblinger M., Jakes P., Weiden N., Dinse K-P., Weidinger A. // Chem. Phys. Lett. 2001. **334**. P. 12.
119. Twamley J. // Phys. Rev. A. 2003. **67**. P. 052318.
120. Hata K., Futaba D.N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S. // Science. 2004. **306**. P. 1362.

121. Simon F., Kuzmany H., Rauf H., Pichler T., Bernardi J., Peterlik H., Korecz L., Fulop F., Janossy A. // Chem. Phys. Lett. 2004. **383**. P. 362.
122. Stepanow S., Lingenfelder M., Dmitriev A., Spillmann H., Delvigne E., Lin N., Deng X., Cai C., Barth J.V., Kern K. // Nat. Mater. 2004. **3**. P. 229.
123. Benjamin S.C., Lovett B.W., Reina J.H. // Phys. Rev. A. 2004. **70**. P. 060305.
124. Hu Y.H., Ruckenstein E. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 11277.
125. Yamada M., Feng L., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Lian Y., Kako M., Akasaka T., Kato T., Kobayashi K., Nagase S. // J. Phys. Chem. B. 2005. **109**. P. 6049.
126. Yamada M., Nakahodo T., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Kako M., Yoza K., Horn E., Mizorogi N., Kobayashi K., Nagase S. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 14570.
127. Jones M.A.G., Britz D.A., Morton J.J.L., Khlobystov A.N., Porfyrakis K., Ardavan A., Briggs G.A.D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. **8**. P. 2083.
128. Goedde B., Waiblinger M., Jakes P., Weiden N., Dinse K.-P., Weidinger A. // Chem. Phys. Lett. 2001. **334**. P. 12.
129. Ma F., Li Z.-R., Zhou Z.-J., Wu D., Li Y., Wang Y.-F., Li Z.-S. // J. Phys. Chem. C. 2010. **114**. P. 11242.
130. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai T., Hirao K. // J. Chem. Phys. 2004. **120**. P. 8425.
131. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. 2004. **393**. P. 51.
132. Jia J., Wu H.-S., Xu X.-H., Zhou Z.-J., Jiao H. // J. Phys. Chem. C. 2010. **114**. P. 7558.
133. Takata M., Umeda B., Nishibori E., Sakata M., Saito Y., Ohno M., Shinohara H. // Nature. 1995. **377**. P. 46.
134. Nishibori E., Takata M., Sakata M., Inakuma M., Shinohara H. // Chem. Phys. Lett. 1998. **298**. P. 79.
135. Takata M., Nishibori E., Sakata M., Inakuma M., Yamamoto E., Shinohara H. // Phys. Rev. Lett. 1999. **83**. P. 2214.
136. Nishibori E., Takata M., Sakata M., Taninaka A., Shinohara H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. **40**. P. 2998.
137. Kubozono Y., Inoue T., Takabayashi Y., Fujiki S., Kashino S., Akasaka T., Wakahara T., Inakuma M., Kato H., Sigai T., Shinohara H., Emura S. // J. Synchrotron Radiat. 2001. **8**. P. 551.
138. Akiyama K., Sueki K., Haba H., Tsukada K., Asai M., Yaita T., Nagame Y., Kikuchi K., Katada M., Nakahara H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. **255**. P. 155.
139. Johnson R.D., de Vries M.S., Salem J., Bethune D.S., Yannoni C.S. // Nature. 1992. **355**. P. 239.
140. Shinohara H., Sato H., Ohkohchi M., Ando Y., Kodama T., Shida T., Kato T., Saito Y. // Nature. 1992. **357**. P. 52.
141. Yannoni C.S., Hoinkis M., de Vries M.S., Bethune D.S., Salem J.R., Crowder M.S., Johnson R.D. // Science. 1992. **256**. P. 1191.
142. Rubsam M., Schweitzer P., Dinse K-P. // Chem. Phys. Lett. 1996. **263**. P. 540.
143. Suzuki S., Kawara S., Shiromaru H., Yamauchi K., Kikiuchi K., Kato T., Achiba Y. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 7159.
144. Kikuchi K., Nakao Y., Suzuki S., Achiba Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 9367.
145. Knorr S., Grupp A., Mehring M., Kirbach U., Bartl A., Dunsch L. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 1998. **66**. P. 257.
146. Kato T., Suzuki S., Kikuchi K., Achiba Y. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 13425.
147. Rubsam M., Schweitzer P., Dinse K-P. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 19310.
148. Seifert G., Bartl A., Dunsch L., Ayuela I.A., Rockenbauer A. // Appl. Phys. A. 1998. **66**. P. 265–271.
149. Laasonnen K., Andreoni W., Parrinello M. // Science. 1992. **258**. P. 1917.
150. Andreoni W., Curioni A. // Appl. Phys. A. 1998. **66**. P. 299.
151. Kobayashi K., Nagase S. // Chem. Phys. Lett. 1998. **282**. P. 325.
152. Nagase S., Kobayashi K. // J. Compt. Chem. 1998. **19**. P. 232.
153. Kessler B., Bringer A., Cramm S., Schlebusch C., Eberhardt W., Suzuki S., Achiba Y., Esch F., Barnaba M., Cocco D. // Phys. Rev. Lett. 1997. **79**. P. 2289.
154. Nishibori E., Takata M., Sakata M., Inakuma M., Shinohara H. // Chem. Phys. Lett. 1998. **298**. P. 79.
155. Lu J., Zhang X.W., Zhao X.G., Nagase S., Kobayashi K. // Chem. Phys. Lett. 2000. **332**. P. 219.
156. Wang K.D., Zhao J., Yang S.F., Chen L., Li Q.X., Wang B., Yang S.H., Yang J.L., Hou J.G., Zhu Q.S. // Phys. Rev. Lett. 2003. **91**. P. 185504.

157. Yang S., Yoon M., Hicke C., Zhang Z., Wang E. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008. **78**. P. 115435.
158. Senapati L., Schrier J., Whaley K.B. // Nano Lett. 2004. **4**. P. 2073.
159. Li G., Sabirianov R.F., Lu J., Zeng X.C., Mei W.N. // J. Chem. Phys. 2008. **128**. P. 074304.
160. Yang S., Yoon M., Hicke C., Zhang Z., Wang E. // Phys. Rev. B. 2008. **78**. P. 115435.
161. Morley G.W., Herbert B.J., Lee S.M., Porfyrakis K., Dennis T.J.S., Nguyen-Manh D., Scipioni R., van Tol J., Horsfield A.P., Ardavan A., Pettifor D.G., Green J.C., Briggs G.A.D. // Nanotechnology. 2005. **16**. P. 2469.
162. Lu J., Zhang X., Zhao X., Nagase S., Kobayashi K. // Chem. Phys. Lett. 2000. **332**. P. 219.
163. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Belov V.A., Tyurin D.A., Bubnov V.P., Kareev I.E., Yagubskii E.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. **12**. P. 8863.
164. Dyall G. // J. Chem. Phys. 1994. **100**. P. 2118.
165. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. **416**. P. 116.
166. Akasaka T., Kato T., Kobayashi K., Nagase S., Yamamoto K., Funasaka H., Takahashi T. // Nature. 1995. **374**. P. 600–601.
167. Iiduka Y., Ikenaga O., Sakuraba A., Wakahara T., Tsuchiya T., Maeda Y., Nakahodo T., Akasaka T., Kako M., Mizorogi N., Nagase S. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 9956.
168. Wakahara T., Iiduka Y., Ikenaga O., Nakahodo T., Sakuraba A., Tsuchiya T., Maeda Y., Kako M., Akasaka T., Yoza K., Horn E., Mizorogi N., Nagase S. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. **128**. P. 9919.
169. Akasaka T., Kono T., Takematsu Y., Nikawa H., Nakahodo T., Wakahara T., Ishitsuka M.O., Tsuchiya T., Maeda Y., Liu M.T.H., Yoza K., Kato T., Yamamoto K., Mizorogi N., Slanina Z., Nagase S. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 12840–12841.
170. Maeda Y., Miyashita J., Hasegawa T., Wakahara T., Tsuchiya T., Nakahodo T., Akasaka T., Mizorogi N., Kobayashi K., Nagase S., Kato T., Ban N., Nakajima H., Watanabe Y. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127**. P. 12190–12191.
171. Osuna S., Swart M., Sol M. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. **131**. P. 129.
172. Chen N., Fan L.-Z., Tan K., Wu Y.-Q., Shu C.-Y., Lu X., Wang C.-R. // J. Phys. Chem. C. 2007. **111**. P. 11823.
173. Kareev I.E., Lebedkin S.F., Bubnov V.P., Yagubskii E.B., Ioffe I.N., Khavrel P.A., Kuvychko I.V., Strauss S.H., Boltalina O.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. **44**. P. 1846.
174. Shustova N.B., Popov A.A., Mackey M.A., Coumbe C.E., Phillips J.P., Stevenson S., Strauss S.H., Boltalina O.V. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. **129**. P. 11676–11677.
175. Shu C., Cai T., Xu L., Zuo T., Reid J., Harich K., Dorn H.C., Gibson H.W. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. **129**. P. 15710.
176. Chaur M.N., Melin F., Ortiz A.L., Echegoyen L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. **48**. P. 7514.
177. Osuna S., Sola M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. **13**. P. 3585.
178. Shinohara H., Sato H., Ohchochi M., Ando Y., Kodama T., Shida T., Kato T., Saito Y. // Nature. 1992. **357**. P. 52.
179. Anderson M.R., Dorn H.C., Stevenson S., Burbank P.M., Gibson J.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 437.
180. Nishibori E., Iwata K., Sakata M., Takata M., Tanaka H., Kato H., Shinohara H. // Phys. Rev. B. 2004. **69**. P. 113412.
181. Knight L., Jr., Woodward R.W., Van See R.G., Weltner W., Jr. // J. Chem. Phys. 1983. **79**. P. 5820.
182. Kobayashi K., Nagase S. // Chem. Phys. Lett.. 1999. **313**. P. 45.
183. Ungerer, Jr., Hughbanks R. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 2054.
184. Iiduka Y., Wakahara T., Nakahodo T., Tsuchiya T., Sakuraba A., Maeda Y., Akasaka T., Yoza K., Horn E., Kato T., Liu M.T.H., Mizorogi N., Kobayashi K., Nagase S. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127** (36). P. 12500–12501.
185. Nishibori E., Terauchi I., Sakata M., Takata M., Ito Y., Sugai T., Shinohara H. // J. Phys. Chem. B. 2006. **110**. P. 19215–19219.
186. Tan K., Lu X. // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**. P. 1171.
187. Taubert S., Straka M., Pennanen T.O., Sundholm D., Vaara J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. **10**. P. 7158.
188. Popov A.A., Dunsch L. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 17726.
189. Popov A.A., Dunsch L. // Chem. Eur. J. 2009. **15**. P. 9707.

190. Yumura T., Sato Y., Suenaga K., Iijima S. // J. Phys. Chem. B. 2005. **109** (43). P. 20251–20255.
191. Tan K., Lu X. // Chem. Commun. 2005. **35**. P. 4444.
192. Iiduka Y., Wakahara T., Nakajima K., Tsuchiya T., Nakahodo T., Maeda Y., Akasaka T., Mizorogi N., Nagase S. // Chem. Commun. 2006. **19**. P. 2057–2059.
193. Iiduka Y., Wakahara T., Nakajima K., Nakahodo T., Tsuchiya T., Maeda Y., Akasaka T., Yoza K., Liu M.T.H., Mizorogi N., Nagase S. // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. **46** (29). P. 5562–5564.
194. Inoue T., Tomiyama T., Sugai T., Shinohara H. // Chem. Phys. Lett. 2003. **382** (3–4). P. 226–231.
195. Valencia R., Rodriguez-Forte A., Poblet J.M. // J. Phys. Chem. A. 2008. **112**. P. 4550–4555.
196. Alvarez L., Pichler T., Georgi P., Schwieger T., Peisert H., Dunsch L., Hu Z., Knupfer M., Fink J., Bressler P., Mast M., Golden M.S. // Phys. Rev. B. 2002. **66** (3). P. 7.
197. Cardona C.M., Elliott B., Echegoyen L. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. **128**. P. 6480.
198. Dunsch L., Yang S.F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. **9** (24). P. 3067.
199. Ioffe I.N., Ievlev A.S., Boltalina O.V., Sidorov L.N., Dorn H.C., Stevenson S., Rice G. // Int. J. Mass Spectrom. 2002. **213** (2–3). P. 183–189.
200. Elliott B., Yu L., Echegoyen L. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. **127** (31). P. 10885–10888.
201. Lukyanova O., Cardona C.M., Rivera J., Lugo-Morales L.Z., Chancellor C.J., M.M. Olmstead C.J., Rodriguez-Forte A., Poblet J.M., Balch A.L., Echegoyen L. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. **129**. P. 10423.
202. Shustova N.B., Chen Yu.-Sh., Mackey M.A., Coumbe C.E., Phillips J.P., Stevenson S., Popov A.A., Boltalina O.V., Strauss S.H. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. **131**. P. 17630.
203. Funasaka H., Sakurai K., Oda Y., Yamamoto K., Takahashi T. // Chem. Phys. Lett. 1995. **232**. P. 273.
204. Huang H., Yang S., Zhang X. // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 5928.
205. Huang H., Yang S., Zhang X. // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 1473.
206. Akiyama K., Sueki K., Kodama T., Kikuchi K., Ikemoto I., Katada M., Nakahara H. // J. Phys. Chem. A. 2000. **104**. P. 7224.
207. Giefers H., Nessel F., Györy S.I., Strecker M., Wortmann G., Grushko Yu.S., Alekseev E.G., Kozlov V.S. // Carbon. 1999. **37**. P. 721.
208. Senapati L., Schrier J., Whaley K.B. // Nano Lett. 2004. **4**. P. 2073.
209. Wang L., Yang D. // Nano Lett. 2005. **5**. P. 2340.
210. Senapati L., Schrier J., Whaley K.B. // Nano Lett. 2005. **5**. P. 2341.
211. Mizorogi N., Nagase S. // Chem. Phys. Lett. 2006. **431**. P. 110.
212. Liu L., Gao B., Chu W., Chen D., Hu T., Wang C., Dunsch L., Marcelli A., Luo Y., Wu Z. // Chem. Commun. 2008. P. 474.
213. Akasaka T., Kono T., Takematsu Y., Nikawa H., Nakahodo T., Wakahara T., Ishitsuka M.O., Tsuchiya T., Maeda Y., Liu M.T.H., Yoza K., Kato T., Yamamoto K., Mizorogi N., Slanina Z., Nagase S. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 12840.
214. Sebetci A., Richter M. // J. Phys. Chem. C. 2010. **114**. P. 15.
215. Furukawa K., Okubo S., Kato H., Shinohara H., Kato T. // J. Phys. Chem. A. 2003. **107**. P. 10933.
216. Sabirianov R.F., Mei W.N., Lu J., Gao Y., Zeng X.C., Bolksar R.D., Jeppson P., Wu N., Caruso A.N., Dowben P.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. **19**. P. 082201.
217. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972.
218. Matsuoka H., Ozawa N., Kodama T., Nishikawa H., Ikemoto I., Kikuchi K., Furukawa K., Sato K., Shiozumi D., Takui T., Kato T. // J. Phys. Chem. B. 2004. **108**. P. 13972.
219. Lu J., Sabirianov R.F., Mei W.N., Gao Y., Duan C., Zeng X. // J. Phys. Chem. B. 2006. **110**. P. 23637.
220. Yang H., Lu C., Liu Z., Jin H., Che Y., Olmstead M.M., Balch A.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. **130**. P. 17296.
221. Burke B.G., Chan J., Williams K.A., Ge J., Shu C., Fu W., Dorn H.C., Kushmerick J.G., Puretzky A.A., Geohegan D.B. // Phys. Rev B. 2010. **81**. P. 115423.
222. Qian M., Ong S.V., Khanna S.N., Knickelbein M.B. // Phys. Rev. B. 2007. **75**. P. 104424.

ГЛАВА 8

КОМПЛЕКСЫ РАДИКАЛОВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ФОТОХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.Ф. Плюснин, Е.М. Глебов, И.П. Поздняков, В.П. Гришин, А.В. Коломеец

Институт химической кинетики и горения СО РАН

E-mail: plusnin@kinetics.nsc.ru

1. Введение

До 30-х годов XX в. работы по фотохимии координационных соединений появлялись эпизодически. В следующие сорок лет многие химики начали систематически заниматься определением природы фотопроцессов и продуктов фотохимических превращений [1–16]. В это же время развивались многие современные физические методы исследований, такие как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), хроматографические методы, оптическая спектроскопия. Все они широко использовались для определения промежуточных и конечных продуктов фотохимических реакций.

В 60-е годы XX в. для стабилизации активных промежуточных частиц использовали фотолиз в низкотемпературных матрицах, однако в этом случае терялась информация о кинетических параметрах реакций. Ситуация начала существенно изменяться с появлением времязарезенных методов изучения фотохимических реакций. В 1949 г. Дж. Портер предложил метод лампового импульсного фотолиза, появление которого трудно переоценить, поскольку этот метод позволил получить информацию о многих фотохимических процессах с временным разрешением до 1 мкс. Появление в середине 60-х годов прошлого столетия лазерных источников света кардинально изменило возможности импульсного фотолиза. Временное разрешение сместились сперва в наносекундную область, а затем в пико- и фемтосекундные временные диапазоны. В настоящее время лазерный импульсный фотолиз позволяет исследовать самые быстрые фотофизические и фотохимические процессы с характерными временами в несколько десятков фемтосекунд.

Фотовосстановление координационных соединений в большинстве случаев связано с возбуждением в полосах переноса заряда лиганд–металл (ПЗЛМ). В результате фотопереноса электрона лиганд переходит в радикальную форму. В работах 50–70-х годов XX в., выполненных с использованием только стационарных методов, считалось, что появившийся в первой координационной сфере радикал выходит в объем растворителя и инициирует дальнейшие темновые стадии. Использование матричной изоляции, оптической

спектроскопии и метода ЭПР позволило определить природу и структуру многих радикалов, появляющихся в фотохимических реакциях. Однако только использование импульсных методов в фотохимии позволило обнаружить новые промежуточные частицы, которые продемонстрировали сложность фотохимических превращений для многих координационных соединений.

Взаимодействие координационных соединений переходных металлов со свободными радикалами широко распространено в биологии, в процессах, которые играют значительную роль в окружающей среде, и во многих реакциях с участием радикалов и комплексов. По этой причине спектроскопия и кинетика промежуточных радикальных комплексов в фотохимии координационных соединений представляет значительный интерес. В данном обзоре будет показано, что первичные радикалы, появляющиеся в первой или второй координационных сферах перед выходом в объем растворителя, образуют с ионом металла промежуточные радикальные комплексы. С другой стороны, эти радикальные комплексы можно получить, если генерация радикалов производится фотолизом или радиолизом других источников. В этом случае радикальные комплексы могут образоваться в результате диффузионных встреч радикалов и координационных соединений.

2. Общие представления о фотохимии хлоридных комплексов переходных металлов

Для процессов фотовосстановления комплексов $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ (X^- — ион галоида) в работах Адамса [17, 18] предложена так называемая «модель радикальных пар», описывающая процессы после поглощения кванта света, которые определяются появлением первичной ($\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_5\text{X}^\bullet$) и вторичной ($\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_5\text{S}\text{X}^\bullet$) радикальных пар (S — молекула растворителя). Модификации этой модели были связаны с обсуждением роли спиновых состояний системы при возникновении и рекомбинации радикальных пар. Активно привлекались термодинамические представления, было введено понятие Франк—Кондоновского возбужденного состояния и его релаксация к термически равновесному возбужденному состоянию. Совокупность развитых представлений [17—23] можно представить как обобщенную модель, согласно которой поглощение кванта света в полосе переноса заряда переводит комплекс в синглетное состояние с переносом заряда $^1(\text{ПЗ})$. Оно может дезактивироваться в основное состояние, в триплетное состояние $^3(\text{ПЗ})$ или перейти в d-d возбужденное состояние $^1(\text{ПЛ})$. Из состояний $^1(\text{ПЗ})$ и $^3(\text{ПЗ})$ возникают соответственно синглетные и триплетные радикальные пары $\text{ML}_5\dots\text{X}^\bullet$, которые могут либо рекомбинировать, либо эволюционировать далее с образованием вторичных радикальных пар $\text{ML}_5\text{S}\dots\text{X}^\bullet$.

Дальнейшее развитие [4, 24] обобщенной модели было связано с введением представлений о том, что радикальная пара является химическим промежуточным соединением, находящимся в основном состоянии, потенциальная поверхность которого пересекается с поверхностью возбужденного

состояния комплекса. В этой ситуации радикальная пара возникает при релаксации Франк—Кондоновского возбужденного состояния. Предполагается [5, 6, 25], что в жестких матрицах при низких температурах можно стабилизировать радикальную пару. В работе [25] при фотолизе алкилкобалоксимов в матрице $Mg(ClO_4)_2$ (77 K) с помощью оптической спектроскопии и метода ЭПР обнаружены признаки стабилизации радикальных пар, состоящих из низкоспинового Co (II) и алкильного радикала.

Модели, о которых шла речь выше, страдают существенным недостатком — все они были построены с учетом результатов, полученных в стационарных экспериментах. Кинетика образования и выхода атома X^\bullet из координационной сферы в объем растворителя не зафиксирована. В импульсных экспериментах в присутствии свободных ионов X^- зарегистрировано образование ион-радикалов $X_2^{-\bullet}$ [22, 26—30], которые появляются в реакции



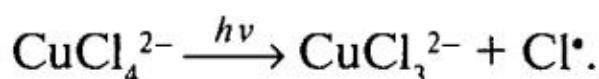
Эти частицы имеют интенсивные полосы поглощения в УФ-части спектра и могут быть зарегистрированы. Однако передний фронт кинетики появления $X_2^{-\bullet}$ не наблюдался, поэтому динамика превращений радикальных пар с участием атома X^\bullet оставалась неизвестной.

В этом случае можно предложить альтернативный механизм, связанный с переносом электрона, когда атом галоида появляется во второй координационной сфере. Дело в том, что ион-радикал $X_2^{-\bullet}$ образуется только в присутствии свободного иона X^- в растворе [22, 29, 30]. С одной стороны, это объясняется необходимостью присутствия партнера атому X^\bullet в реакции (1), но с другой, при концентрациях $X^- 10^{-3}—10^{-1}$ M, когда наблюдают $X_2^{-\bullet}$, вероятность столкновения возбужденного комплекса с ионом галоида высока и X^\bullet может появиться во второй координационной сфере ($ML_5X^-...X^\bullet$).

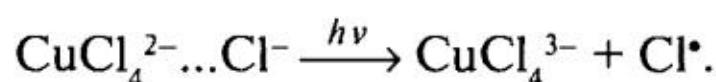
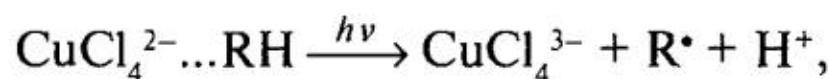
При введении метанола [22] или изопропанола [28] в водный раствор комплексов кобальта (CoL_5X^{2+}) квантовый выход фотовосстановления существенно возрастает. Обычно этот факт объясняли акцептированием атомов галоидов молекулами спирта. Однако появление во второй координационной сфере молекулы спирта, а затем и спиртового радикала может изменить направление первичного процесса и привести к образованию радикальной пары ($ML_5X^-...R^\bullet$) и промежуточных радикальных комплексов ($ML_5...R^\bullet$), где R^\bullet — спиртовый радикал. Формирование таких частиц будет продемонстрировано ниже на примере фотохимии хлоридных комплексов Cu(II), Pt(IV) и Ir(IV).

3. Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II)

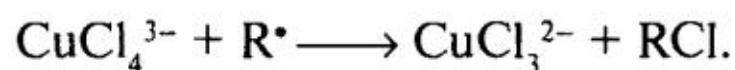
В работах по фотохимии хлоридных комплексов Cu^{2+} [31, 32] предполагалось, что первичным процессом является диссоциация возбужденного комплекса с образованием свободного атома хлора



В работе [33] при импульсном фотолизе хлоридных комплексов Cu^{2+} в ацетонитриле в присутствии большой концентрации свободного иона хлора обнаружено образование ион-радикала $\text{Cl}_2^{\cdot\cdot}$, однако передний фронт кинетики его образования не зарегистрирован. Альтернативным механизмом является перенос электрона с молекул растворителя или свободных ионов хлора на возбужденный комплекс [34—41]:



Образование хлорированных конечных продуктов фотолиза можно объяснить реакцией радикалов с исходными хлоридными комплексами Cu^{2+}



Фотолиз хлоридных комплексов Cu(II) во многих замороженных органических растворителях (спирты, эфиры, диметилформамид) приводит к появлению в оптическом спектре новой полосы поглощения с максимумом 455 нм [34], которая впервые была зарегистрирована в работе [42]. Эта полоса отсутствует при облучении жидких растворов. На рис. 1 представлено изменение оптического спектра этанольной матрицы (77 K) с небольшой кон-

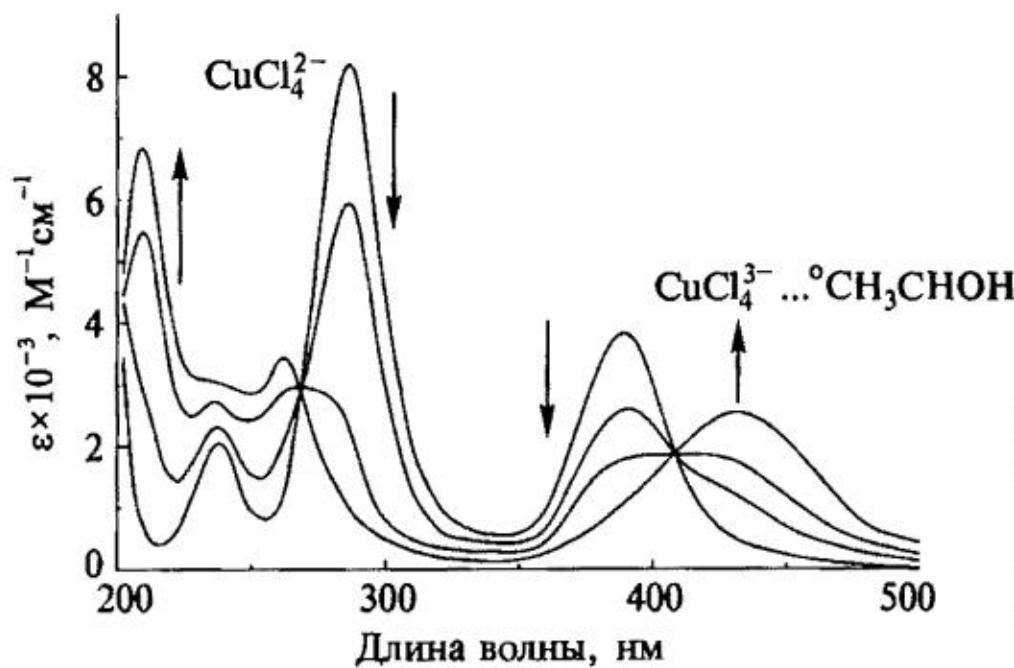
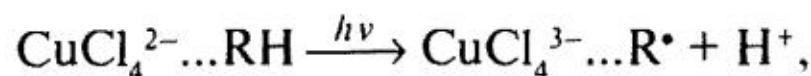


Рис. 1. Фотолиз комплекса CuCl_4^{2-} ($5 \cdot 10^{-3}$ M) в этанольной матрице ($[\text{HCl}] = 3,5$ M) при 77 K ($l = 0,025$ см) [36].
1 — исходный спектр; 2—4 — облучение светом ртутной линии 313 нм в течение 10, 45 и 100 мин

центрацией комплекса CuCl_4^{2-} ($< 10^{-2}$ M) при фотолизе светом с $\lambda > 330$ нм [36]. Видно появление новых полос поглощения с максимумами на 455, 258, 238 и 208 нм и существование изобестнических точек на 427 и 265 нм. Новый спектр принадлежит комплексу иона одновалентной меди и этанольного радикала



которые в условиях жесткой низкотемпературной матрицы образуют связанную пару. Отметим, что в работах по импульсному радиолизу водных растворов ионов Cu(II), содержащих добавки спирта, обнаружено образование комплексов ионов Cu^+ и Cu^{2+} с органическими радикалами [43—47], которые имеют интенсивные полосы поглощения в области 390—500 нм.

В спектре ЭПР при облучении замороженных этанольных матриц сигнал комплекса CuCl_4^{2-} уменьшается по интенсивности и одновременно появляются линии радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$. Однако количество радикалов, накопившихся к моменту полного исчезновения CuCl_4^{2-} , значительно меньше начальной концентрации этого комплекса (50%) [36]. Кроме линий радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ в спектре ЭПР образца наблюдаются дополнительные слабые линии. Для полного выделения спектра, связанного с этими линиями, образец после облучения отжигали при температуре 120 К. Радикалы при этом практически полностью исчезают, а линии нового спектра увеличиваются по интенсивности. Этот спектр ЭПР представлен на рис. 2; параметры его спин-гамильтониана: $g_{||} = 2,01$; $g_{\perp} = 2,07$; $A_{||} = 29,6$ и $A_{\perp} = 14,2$ мТ [36].

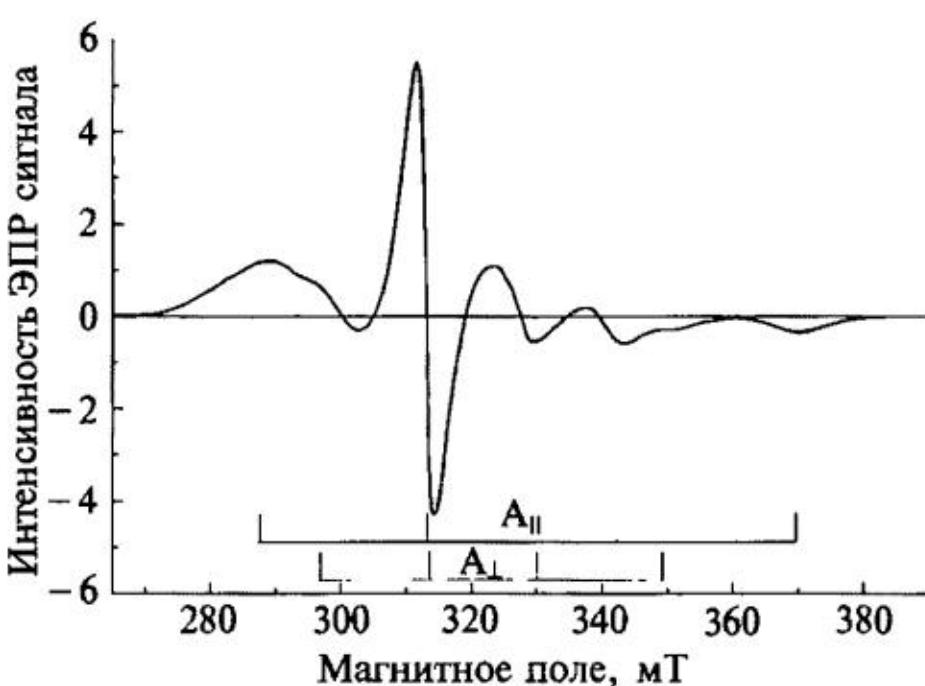


Рис. 2. Спектр ЭПР радикального комплекса $\text{Cu(I)}\dots\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$, появляющегося при фотолизе CuCl_4^{2-} ($4\cdot10^{-1}$ М) в этанольной матрице ($[\text{HCl}] = 6$ М) при 77 К светом с $\lambda > 330$ нм [36]. Для полного выделения спектра образец был дополнительно прогрет до 120 К (10 мин) и заморожен до 77 К

Поведение нового спектра ЭПР аналогично поведению полосы поглощения на 455 нм. Для них также одинаковы температурные области гибели. На рис. 3 показано совпадение температурного поведения как линий спектра ЭПР, так и упомянутой оптической полосы при последовательном отжиге образцов. Отсюда можно сделать вывод о том, что спектр ЭПР (рис. 2) и полоса на 455 нм (рис. 1) принадлежат одному и тому же продукту фотохимической реакции — комплексу радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ с ионом Cu^+ . В результате переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс может образоваться как свободный радикал $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$, стабилизирующийся во второй координационной сфере, линии которого проявляются в спектре ЭПР, так и радикал, координированный с ионом Cu^+ . В последнем случае неспаренный электрон радикала частично делокализуется на орбитали иона и в спектре ЭПР проявляется анизотропная СТС от ядра меди ($I = 3/2$).

Радикальный комплекс $\text{Cu(I)}\dots\text{R}^{\bullet}$ можно получить радиационно-хими-

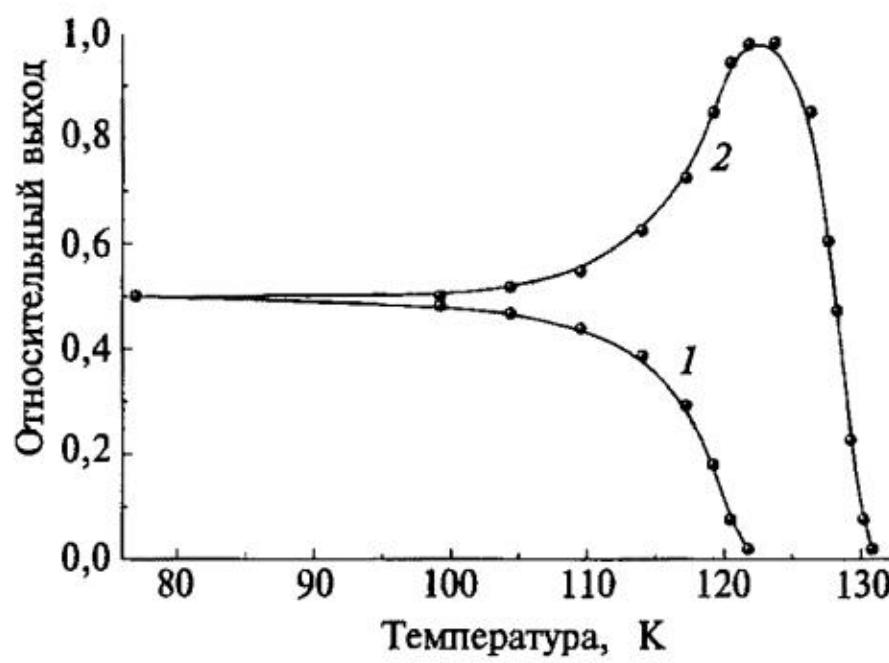


Рис. 3. Температурное поведение интенсивности линий ЭПР свободных радикалов $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ (1) и сигнала радикального комплекса $\text{Cu(I)}\dots\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ (2) [36]

ческим путем [34, 37]. Для этого замороженный при температуре 77 К раствор иона Cu^+ в этаноле подвергали γ -облучению и накапливали радикалы $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$. При отжиге образца в оптическом спектре при температуре выше 105 К начинает появляться полоса поглощения с максимумом на 455 нм. При 123 К оптическая плотность полосы достигает максимума, и при дальнейшем повышении температуры интенсивность поглощения уменьшается, а при 130 К полоса исчезает. В спектре ЭПР при повышении температуры линии радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ уменьшаются по интенсивности и одновременно появляется спектр, тождественный полученному в фотохимических экспериментах. Измерения методом ЭПР абсолютной концентрации радикалов позволяют определить коэффициент экстинкции полосы поглощения на 455 нм [$\epsilon = (5,5 \pm 1) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$].

Таким образом, возбужденное состоянис комплекса CuCl_4^{2-} с вероятностью, близкой к 50%, окисляет молекулы спирта, находящиеся в области первой координационной сферы (по-видимому, в тетраэдрических пустотах комплекса) с образованием радикального комплекса $\text{CuCl}_4^{3-}\dots\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$. Примерно с той же вероятностью на возбужденный комплекс переносится электрон с молекулы спирта, находящейся во второй координационной сфере. В этом случае образуются свободный радикал $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ и комплекс одновалентной меди CuCl_4^{3-} . Реакция этих частиц при разогреве матрицы приводит к формированию дополнительного количества радикального комплекса.

Аналогичные радикальные комплексы были обнаружены при фотолизе CuCl_4^{2-} в матрице диметилформамида [37]. В результате облучения (405 нм) возникает новая полоса поглощения с максимумом на 500 нм, которая по своему положению и относительной интенсивности полностью аналогична полосе, появляющейся при фотолизе этанольных матриц. Таким образом, эту полосу можно интерпретировать как принадлежащую радикальному комплексу $\text{Cu(I)}\dots\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$. Отметим, что в ходе фотолиза сохраняются четыре избыстические точки на 427, 387, 326 и 278 нм.

Измерения методом ЭПР показали, что к концу фотолиза количество свободных радикалов $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$ составляет 40% от начального коли-

чества комплекса CuCl_4^{2-} . Это означает, что около 60% радикалов образуют комплекс с ионом Cu(I). Приведенные данные позволяют определить коэффициент экстинкции полосы поглощения на 500 нм радикального комплекса Cu(I)... $^{\bullet}\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$ ($\epsilon \approx 3500 \pm 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Этот комплекс можно получить и радиационно-химическим путем. При повышении температуры облученного образца до 135—140 К спектр свободных радикалов $^{\bullet}\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$ исчезает и появляется новый спектр ЭПР, принадлежащий радикальному комплексу Cu(I)... $^{\bullet}\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$. Параметры этого спектра ЭПР несколько отличаются от параметров спектра для радикального комплекса в этаноле и равны: $g_{\parallel} = 2,00$; $g_{\perp} = 2,07$; $A_{\parallel} = 20,5$ и $A_{\perp} = 9,5 \text{ мT}$. В оптическом спектре при отжиге образца возникает полоса поглощения с максимумом на 500 нм, аналогичная полосе, полученной в фотохимической реакции [37].

Фотохимические превращения существенно изменяются при переходе к высоким концентрациям Cu(II) ($> 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Происходит уменьшение относительных выходов как свободных радикалов R^{\bullet} , так и радикальных комплексов Cu(I)... R^{\bullet} [35, 37]. Уменьшение относительного выхода радикальных продуктов связано с появлением нового канала фотовосстановления при больших концентрациях комплексов — переноса электрона с радикала на возбужденный комплекс. Фотохимический процесс при больших концентрациях CuCl_4^{2-} развивается следующим образом. При облучении в длинноволновой полосе поглощения комплекса (405 нм) накапливается некоторое количество как свободных радикалов (R^{\bullet}), так и радикальных комплексов ($\text{CuCl}_4^{3-}...R^{\bullet}$). В этот начальный период в оптическом спектре существует изобестическая точка, расположенная на той же длине волн, что и при фотолизе матриц с небольшой концентрацией комплекса. В дальнейшем оставшиеся комплексы CuCl_4^{2-} , поглощая квант света, окисляют уже не молекулы спирта, а радикалы (R^{\bullet} или $\text{CuCl}_4^{3-}...R^{\bullet}$). В рамках модели «черной» сферы для радикальных комплексов Cu(I)... R^{\bullet} расстояние переноса электрона равно соответственно $13,3 \pm 1 \text{ \AA}$ и $14,4 \pm 0,6 \text{ \AA}$ для ДМФА и этанола. Для свободных радикалов это расстояние несколько больше: $14,6 \pm 1,5 \text{ \AA}$ для $^{\bullet}\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$ и $19,2 \pm 0,9$ для $\text{CH}_3^{\bullet}\text{CHON}$ [35].

При большой концентрации HCl (> 4 — 6 M) ионы Cu(I) и Cu(II) в замороженных матрицах существуют в виде комплексов CuCl_4^{3-} и CuCl_4^{2-} , что дает возможность реализации еще одного канала релаксации электронного возбуждения комплекса CuCl_4^{2-} — переноса электрона между этими комплексами [35]. В результате этого процесса возбужденное состояние может мигрировать по матрице. Аналогичное явление в процессах передачи энергии называется миграцией возбуждения по системе доноров [48] и реализуется при большой концентрации поглощающих молекул. Такая миграция приводит к увеличению эффективного радиуса тушения доноров молекулами акцепторов.

Существование в матрице большой концентрации комплекса CuCl_4^{3-} должно привести к тому, что относительный выход радикалов и радикальных комплексов начнет значительно уменьшаться при меньших концентрациях

комплекса CuCl_4^{2-} . Это связано с тем, что комплекс CuCl_4^{2-} при небольшой концентрации, ранее не имевший в окрестности радикала, переносил электрон с молекулы матрицы, порождая новый, дополнительный радикал. В присутствии CuCl_4^{3-} возбуждение совершают «прыжки» по матрице и может локализоваться на комплексе, в пределах «досягаемости» которого уже существует радикал, что и приведет к гибели последнего. Присутствие комплекса CuCl_4^{3-} действительно уменьшает выход радикального комплекса, подтверждая возможность «световой» миграции комплекса CuCl_4^{2-} по матрице. Влияние комплекса CuCl_4^{3-} начинает сказываться при достаточно больших концентрациях ($\sim 1 \text{ M}$), поэтому расстояние переноса электрона между комплексами ионов Cu(II) и Cu(I) невелико ($\sim 10 \text{ \AA}$ при суммарном радиусе частиц около 8 \AA) [35].

Для комплексов иона Cu(II) величина $A_{\text{из}} \approx 4-5 \text{ мT}$ [49] обусловлена спиновой поляризацией внутренних ns -оболочек (в случае, когда неспаренный электрон находится на $3d$ -орбитали). Для комплексов $\text{Cu(I)}...R^\bullet A_{\text{из}} \sim 15-20 \text{ мT}$, что можно объяснить только прямым переносом спиновой плотности на $4s$ -орбиталь иона меди ($\rho_{4s} \approx 0,06-0,09$). Анизотропный вклад в константу СТС определяется спиновой плотностью на $3d$ -орбиталях, и для радикальных комплексов $\rho_{3d} \approx 0,3-0,6$, что указывает на существенный перенос спиновой плотности с радикала на центральный ион [41].

Полосу поглощения с максимумом на 455 nm комплекса $\text{Cu(I)}...CH_3^\bullet\text{CHON}$ удалось зарегистрировать с помощью лазерного импульсного фотолиза только для сильно охлажденных образцов ($77-170 \text{ K}$) [39]. Даже в области очень низких температур ($77-100 \text{ K}$) появление поглощения происходит за время короче 10 ns . При температурах $110-140 \text{ K}$ наряду с со ступенчатым возникновением поглощения наблюдается появление дополнительного поглощения, растянутого во времени в диапазоне нескольких микросекунд в зависимости от температуры. Кинетика появления дополнительного поглощения отражает реакцию иона Cu(I) и радикала R^\bullet . Радикальный комплекс начинает исчезать на временах порядка $20-50 \text{ мкс}$ при температуре 140 K . Обработка кинетик в широком температурном диапазоне показала, что энергия связи $\text{Cu(I)}-R^\bullet$ находится в диапазоне $20-25 \text{ кДж/моль}$ для разных спиртовых радикалов, а диссоциация радикального комплекса при комнатной температуре должна происходить за несколько наносекунд [39].

В случае разогрева облученных матриц, содержащих CuCl_4^{2-} и предварительно насыщенных кислородом, до температуры 110 K поглощение, отвечающее комплексу $\text{Cu(I)}...R^\bullet$, начинает уменьшаться, трансформируясь в новую полосу поглощения с максимумом на 415 nm , которая исчезает только при разогреве выше 135 K [40]. Отсюда можно сделать вывод о том, что в присутствии кислорода комплекс $\text{Cu(I)}...R^\bullet$ превращается в новую частицу. Если учесть, что при 110 K размораживается подвижность только молекулы кислорода [50] (в спектре ЭПР при этом исчезают линии свободных радикалов $\text{CH}_3^\bullet\text{CHON}$ и появляется характерная асимметричная линия пероксидного радикала RO_2^\bullet [51]), можно предположить, что новой частицей является но-

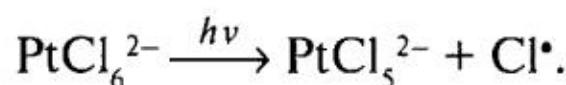
вый радикальный комплекс $\text{Cu(I)}\dots\text{RO}_2^\bullet$, появляющийся в реакции $\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet$ с молекулой кислорода. Аналогичные результаты получены при низкотемпературном фотолизе CuCl_2 в ДМФА и последующем отжиге образца. В этом случае новая полоса поглощения имеет максимум на 495 нм [37].

В импульсных экспериментах появление полосы поглощения на 415 нм комплекса $\text{Cu(I)}\dots\text{RO}_2^\bullet$ происходит за время около 10–100 мкс, а время исчезновения на порядок больше. Появление $\text{Cu(I)}\dots\text{RO}_2^\bullet$ связано с последовательностью процессов, среди которых первым является реакция радикала R^\bullet с кислородом. Появляющийся радикал RO_2^\bullet с константой скорости, близкой к диффузионной, образует с ионом одновалентной меди радикальный комплекс $\text{Cu(I)}\dots\text{RO}_2^\bullet$. Таким образом, первичный радикальный комплекс $\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet$, возникающий в фотохимии хлоридных комплексов Cu^{2+} в органических растворителях и быстро диссоциирующий при комнатной температуре, в присутствии кислорода заменяется на вторичный радикальный комплекс $\text{Cu(I)}\dots\text{RO}_2^\bullet$ [40].

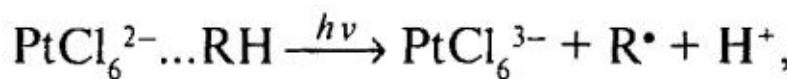
Можно отметить, что радикальные комплексы $\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet$ в последнее время привлекают внимание возможностью участия в катализических процессах [52–54]. Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II) в пленках поливинилового спирта (ПВС) была использована также для получения фотографических изображений [38]. Пленки ПВС были перспективным материалом потому, что под действием высокой температуры они модифицируются, приобретая окраску [55, 56] за счет образования систем сопряженных связей. Данные метода ЭПР и ИК-спектроскопии показали, что фотовосстановление комплекса CuCl_4^{2-} при больших концентрациях (1 М) в пленке ПВС приводит к образованию $-\text{C}(=\text{O})-$ группы, которая служит центром скрытого изображения. Этот фрагмент образуется в результате последовательного фотовосстановления двух комплексов CuCl_4^{2-} . Первый комплекс создает радикальный центр, а второй превращает его в группу $-\text{C}(=\text{O})-$. Кроме того, от молекулы ПВС отщепляется два протона [38] и при наличии в пленке ионов Cl^- в облученных местах фактически накапливается соляная кислота, катализирующая процесс дегидратации [56]. В ее присутствии энергия активации снижается до 100 кДж/моль, а присутствие дефекта $-\text{C}(=\text{O})-$, локализованного в том же месте, уменьшает ее до величины 85 кДж/моль за счет большей энергии стабилизации сопряженного фрагмента $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{C}-$. Снижение энергии активации уменьшает температуру и время проявления скрытого изображения.

4. Фотохимия комплекса PtCl_6^{2-} в спиртах

Аналогично хлоридным комплексам меди в литературе считалось, что первичный фотопроцесс для комплекса PtCl_6^{2-} определяется диссоциацией возбужденного комплекса [57, 58]



В работе [59] предположена возможность внешнесферного переноса электрона



однако экспериментальных доказательств существования этого процесса не было представлено. Детектирование радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ методом ЭПР при фотолизе PtCl_6^{2-} в метанольных матрицах при 77 К [60] может указывать на возможность протекания такой реакции. Однако это не может быть строгим доказательством, так как радикал может появляться в реакции атома хлора с растворителем.

Стационарный фотолиз растворов PtCl_6^{2-} в метаноле приводит к появлению комплекса двухвалентной платины PtCl_4^{2-} [61]. С помощью импульсного фотолиза с временным разрешением 50 мкс показано образование промежуточной полосы поглощения с максимумом на 530 нм. В соответствии с теоретическими расчетами оптических спектров комплексов Pt(III) [62], она было отнесена комплексу PtCl_5^{2-} . Ниже показано, что лазерный импульсный фотолиз с наносекундным временным разрешением продемонстрировал образование комплекса PtCl_5^{3-} в первичном процессе. В этом случае комплекс PtCl_5^{2-} является вторичной промежуточной частицей [63–65].

На рис. 4 представлены промежуточные спектры и показана кинетика появления поглощения на 530 нм при лазерном импульсном фотолизе PtCl_6^{2-} в метаноле [63]. Полоса на 530 нм частично появляется во время действия лазер-

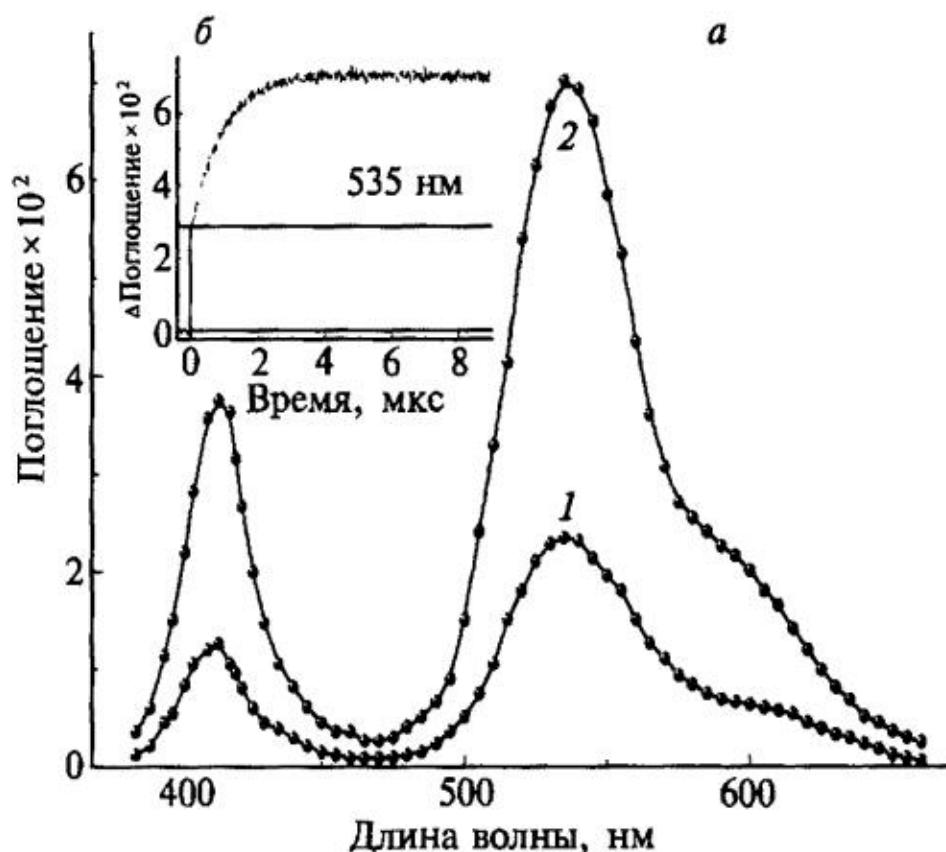


Рис. 4. Спектр (a) и кинетика появления (б) поглощения, возникающего при импульсном фотолизе раствора PtCl_6^{2-} в метаноле при 298 К [63]

ногого импульса и частично в ходе кинетического процесса за несколько микросекунд. В обоих случаях образуется комплекс PtCl_5^{2-} [61, 62]. Относительный вклад этих двух каналов образования PtCl_5^{2-} зависит от интенсивности лазерного импульса. На рис. 5 показана оптическая плотность (530 нм) для каждого из каналов в зависимости от лазерной интенсивности [63]. Обе зависимости

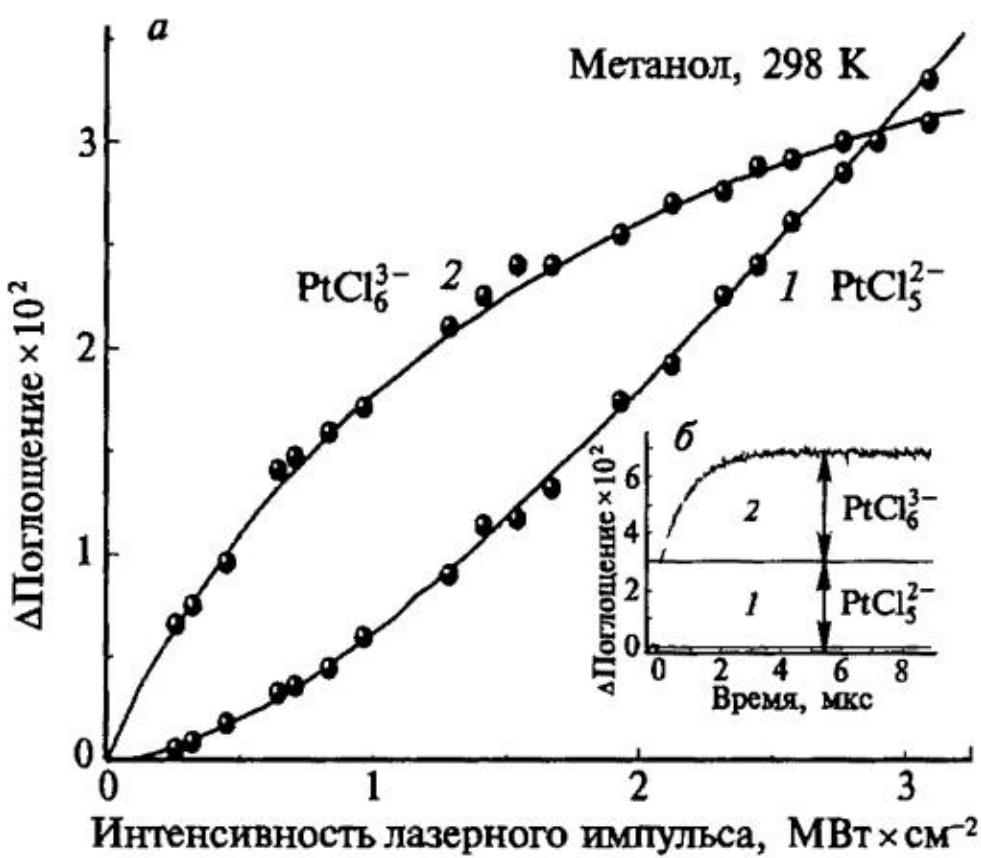
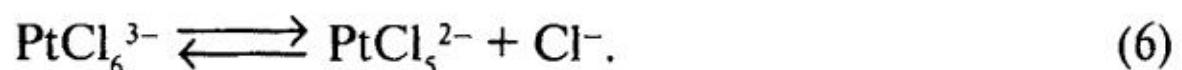
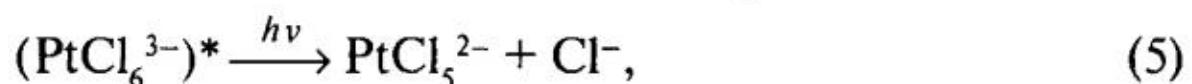
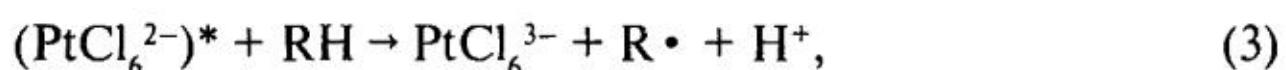


Рис. 5. Изменение оптической плотности на 530 нм в зависимости от интенсивности лазерного импульса.

1 — поглощение PtCl_5^{2-} после лазерного импульса; 2 — кинетика термической диссоциации PtCl_6^{3-} [63]

нелинейны, но с противоположным поведением. Отметим, что константа скорости (первого порядка) процесса появления PtCl_5^{2-} после лазерного импульса не зависит от интенсивности лазерного импульса, от начальной концентрации PtCl_6^{2-} ($5 \cdot 10^{-4} — 5 \cdot 10^{-3}$ М) и от присутствия кислорода. Эти результаты объяснены в рамках схемы, включающей следующие реакции [63]:



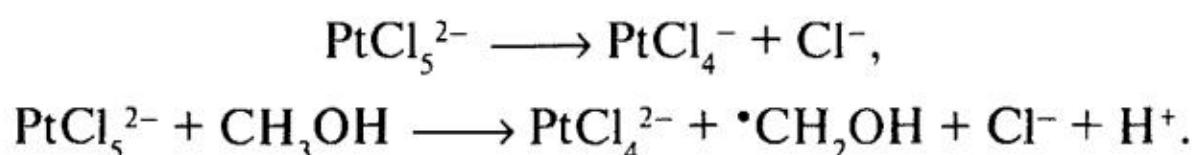
В этой схеме предполагается, что промежуточный комплекс PtCl_6^{3-} также поглощает лазерное излучение (308 нм), что и приводит к нелинейной зависимости его выхода.

Сплошные линии на рис. 5 представляют расчет выходов PtCl_6^{3-} и PtCl_5^{2-} в зависимости от интенсивности лазерного импульса [63]. Показано, что квантовый выход образования PtCl_6^{3-} (квантовый выход переноса электрона с молекул метанола на возбужденный комплекс PtCl_6^{2-}) равен 0,42. Отношение коэффициентов экстинкции комплексов PtCl_6^{3-} и PtCl_6^{2-} на 308 нм равно 7,5. Для исходного комплекса PtCl_6^{2-} коэффициент экстинкции на этой длине волны равен $2700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, следовательно, для PtCl_6^{3-} он должен быть $\approx 20\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Этот результат хорошо согласуется с теоретическими расчетами Гурсота [62], где показано, что интенсивное поглощение в области 318—302 нм должно

существовать для PtCl_6^{3-} с удлинением расстояния Pt—Cl вдоль аксиальной оси на 0,22 Å. Соответствие расчета и данных эксперимента позволяет дать оценку для квантового выхода диссоциации возбужденного состояния PtCl_6^{3-} ($\phi \approx 0,67$).

Таким образом, первичный промежуточный комплекс трехвалентной платины PtCl_6^{3-} при поглощении кванта света с высоким квантовым выходом диссоциирует на PtCl_5^{2-} и ион Cl^- , что обусловливает появление PtCl_5^{2-} во время действия лазерного импульса и нелинейные зависимости выходов PtCl_6^{3-} и PtCl_5^{2-} . Однако комплекс PtCl_6^{3-} способен диссоциировать и из основного состояния, что и демонстрируется кинетикой увеличения оптической плотности после лазерного импульса в течение нескольких микросекунд. Константа скорости этого процесса при комнатной температуре равна $1,05 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ с энергией активации 29,7 кДж/моль [63]. Лабильность комплекса PtCl_6^{3-} по сравнению с устойчивыми комплексами PtCl_6^{2-} и PtCl_4^{2-} связана с эффектом Яна—Теллера для иона Pt(III), имеющего электронную конфигурацию $5d^7$ и основной терм ${}^2\text{E}_g$ при октаэдрическом строении комплекса.

Исчезновение вторичного промежуточного комплекса PtCl_5^{2-} происходит по кинетике первого порядка с константой скорости $4,9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре [63]. Первый порядок обусловлен процессами



Выход PtCl_6^{3-} сильно зависит от температуры, уменьшаясь при понижении температуры (рис. 6, кривая 2). При низких температурах ($T < 270$ К) при фотолизе PtCl_6^{3-} в метаноле с нормальным содержанием кислорода появляется новое поглощение, спектр которого представлен на рис. 7 [64]. Там же приведена кинетика появления этого поглощения. Температурная зависимость оптической плотности поглощения (370 нм) показана на рис. 6 (кривая 1).

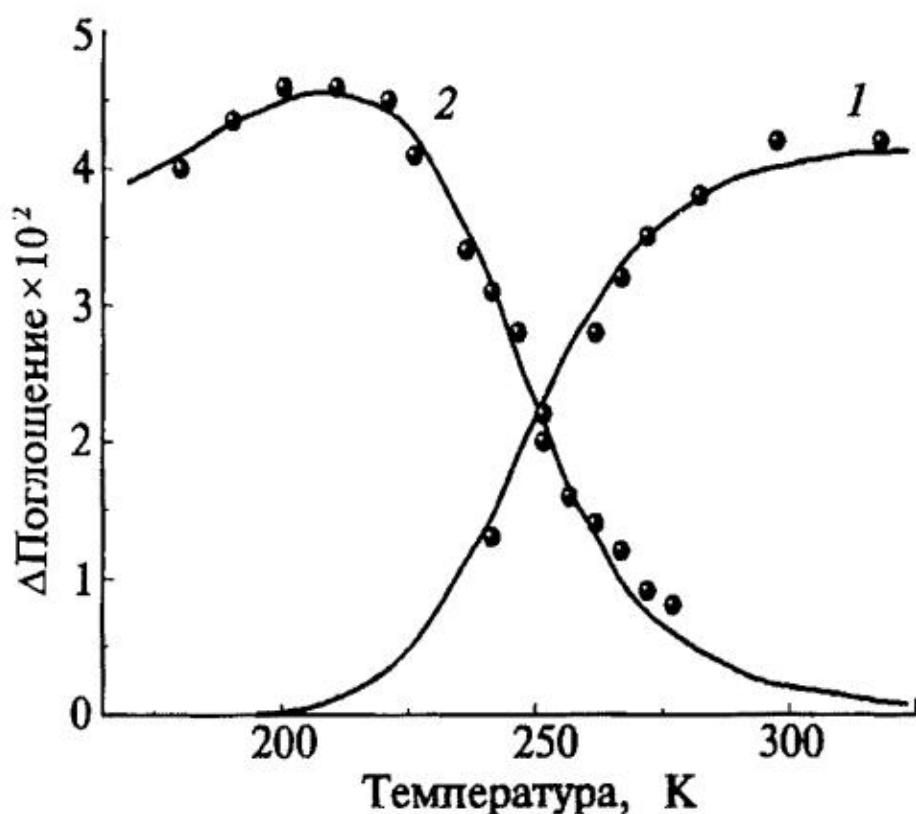


Рис. 6. Относительный выход комплексов $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{RO}_2^*$ (1) и PtCl_6^{3-} (2) в зависимости от температуры. Сплошные линии — расчет по реакциям (7)–(9). Параметры расчета представлены в табл. 2 [64]

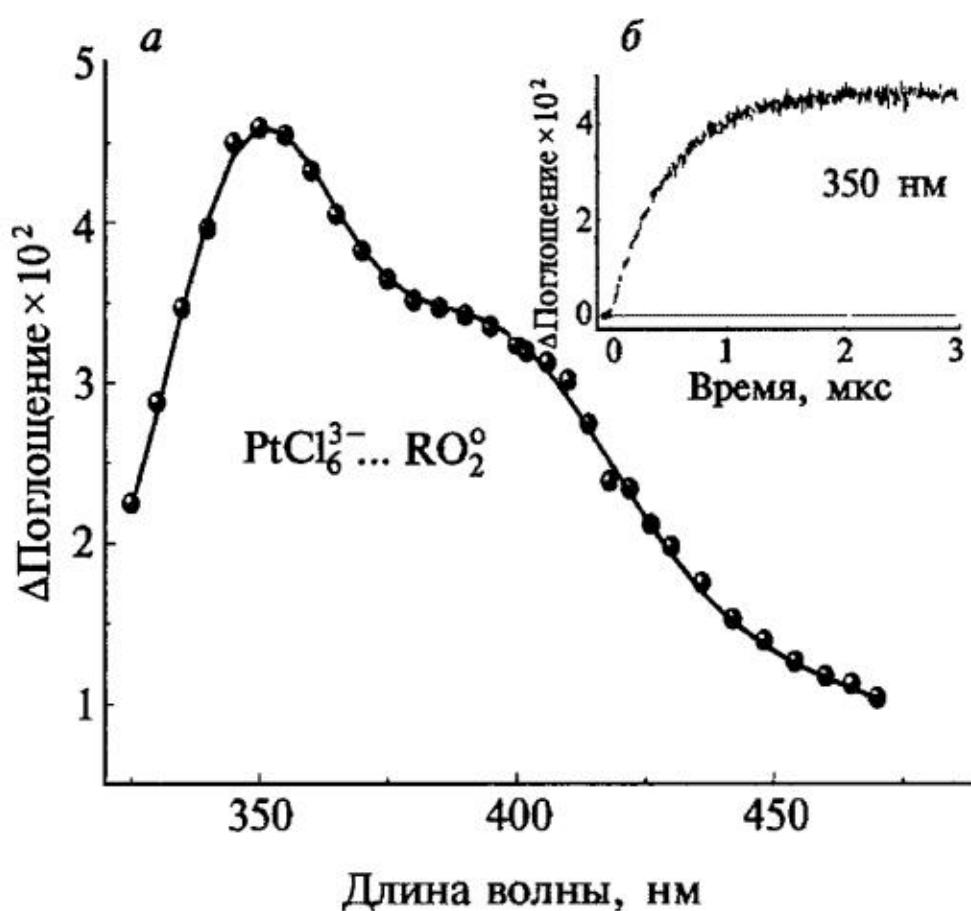


Рис. 7. Спектр (а) и кинетика появления (б) поглощения, возникающего при импульсном фотолизе PtCl_6^{2-} в метаноле с нормальным содержанием кислорода ($2,6 \times 10^{-3} \text{ M}$) при 230 К [64]

Частицы, которым принадлежит новый спектр, появляются только в присутствии кислорода.

Бимолекулярная константа скорости реакции между «предшественником» и молекулой кислорода с образованием в результате частицы, которой принадлежит новый спектр, близка к диффузионному пределу, поэтому даже при 200 К время ее образования около 1 мкс. Гибель новой частицы происходит в реакции первого порядка с константой скорости 10^4 с^{-1} при температуре 240 К, которая не зависит от начальной концентрации PtCl_6^{2-} и амплитуды сигнала. В рамках первичного механизма, описываемого схемой реакций (2)–(6), существует только одна возможность формирования быстро исчезающего предшественника для новой частицы (ее нет при комнатной температуре) – радикальный комплекс $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$, аналогичный тому, что был обнаружен в фотохимии комплексов двухвалентной меди.

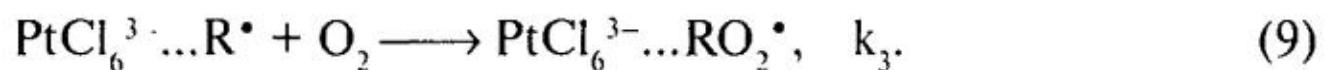
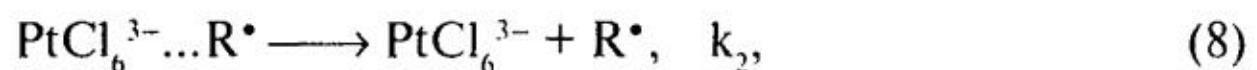
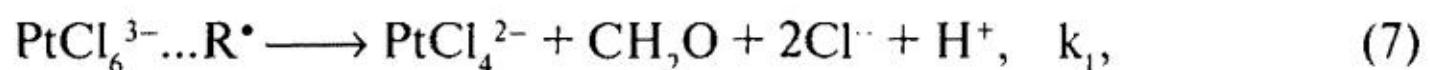
Комплекс $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ образуется, когда радикал растворителя появляется во второй координационной сфере после фотопереноса электрона с молекулы метанола на возбужденный комплекс. При комнатной температуре комплекс $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ может достаточно быстро исчезать за счет мономолекулярной диссоциации на комплекс PtCl_6^{3-} и радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Таким образом, при низких температурах в присутствии кислорода комплекс $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$ трансформируется в новый, более долгоживущий комплекс с пероксидным радикалом, которому принадлежит новый спектр (рис. 7)



В низкотемпературной метанольной матрице комплекс $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$ мог бы формироваться при стационарном облучении, а комплекс $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{RO}_2^\bullet$ должен был бы образоваться при подогреве образца выше точки стеклования метанола при размораживании подвижности молекул кислорода. Одна-

ко фотолизу PtCl_6^{2-} в метаноле при 77 К продемонстрировал формирование спектра комплекса двухвалентной платины PtCl_4^{2-} с полосами поглощения на 213, 229, 323, 391 и 485 нм [64]. Таким образом, облучение PtCl_6^{2-} в замороженной матрице приводит к двухэлектронному восстановлению иона Pt(IV). Постепенное повышение температуры облученных растворов от 77 до 130 К и выше не приводит к появлению других полос поглощения, которые можно было бы отнести к радикальным комплексам $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$ и $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{RO}_2^\bullet$. В матрице, при отсутствии диффузационной подвижности, двухэлектронное восстановление может происходить только с участием радикала, образовавшегося в первичном процессе. В этом случае относительный выход радикалов должен быть значительно меньше единицы. Действительно, измерения методом ЭПР показали, что концентрация радикалов ${}^{\bullet}\text{CH}_2\text{OH}$ не превышает 1% от количества исчезнувшего комплекса PtCl_6^{2-} .

Результаты по стационарному фотолизу замороженных матриц и импульсному лазерному фотолизу растворов PtCl_6^{2-} позволили выделить три канала гибели радикального комплекса



В рамках этих трех реакций можно рассчитать зависимость относительного выхода промежуточных частиц от температуры (рис. 6, сплошные линии). Коэффициенты экстинкции на 370 и 530 нм для комплексов $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{RO}_2^\bullet$ и PtCl_6^{2-} соответственно равны 5260 и $2690 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полученные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей позволяют оценить константы скоростей и характерные времена реакций. Так, перенос второго электрона в паре $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$ с образованием конечного комплекса PtCl_4^{2-} при комнатной температуре происходит за 300 нс, а диссоциация за 3 нс. Отсюда следует, что при 300 К реализуется только распад радикального комплекса. При температуре 77 К перенос второго электрона в паре $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$ доминирует и занимает примерно 5 мс. При 200 К конкурирующими являются перенос электрона и реакция с кислородом. Диссоциация радикального комплекса начинает играть существенную роль при $T > 220$ К. Поглощение, принадлежащее комплексу $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{RO}_2^\bullet$, исчезает в реакции первого порядка



с энергией активации $E_{\text{акт}} = 61,9 \text{ кДж/моль}$ и $k_0 = 10^{17,81} \text{ с}^{-1}$. Эти параметры близки к величинам, характеризующим диссоциацию $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$ ($E_{\text{акт}} = 50,2 \text{ кДж/моль}$ и $k_0 = 10^{17,2} \text{ с}^{-1}$) [64].

Механизм фотолиза PtCl_6^{2-} является общим для всех спиртов [65]. В этаноле, так же как и в метаноле, комплекс PtCl_5^{2-} возникает при фотодиссоциации PtCl_6^{3-} во время действия лазерного импульса. Дополнительное его коли-

чество образуется в результате термической диссоциации PtCl_6^{3-} с константой скорости $5,4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, что примерно в два раза меньше, чем в метаноле. Скорее всего, это связано с уменьшением диэлектрической постоянной для этанола и уменьшением соответственно энергии сольватации образующегося при диссоциации иона Cl^- . По этим же причинам константа скорости для изопропанола еще меньше — $3,6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Кинетические параметры реакций с участием промежуточных комплексов трехвалентной платины представлены в табл. 1, где приведены также коэффициенты экстинкции полосы с максимумом в районе 530 нм для PtCl_5^{2-} .

Таблица 1



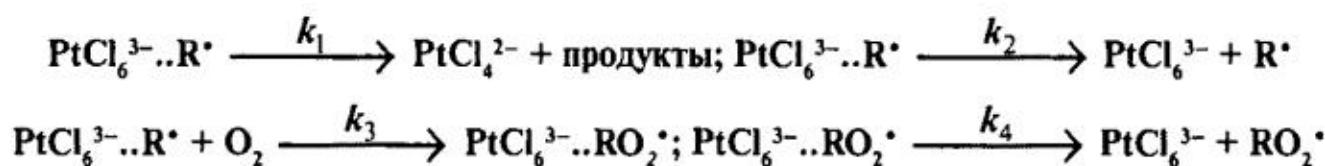
Параметры	Метанол	Этанол	Изопропанол
Диэлектрическая постоянная	32,6	24,3	18,3
Первичный квантовый выход фотовосстановления PtCl_6^{2-} (300 К)	0,43	0,32	0,25
$\epsilon_{\text{PtCl}_5^{2-}}^{530\text{ нм}}$ л/моль см	3000 ± 600	3280 ± 200	3250 ± 200
E_1 , кДж/моль	$29,7 \pm 1,3$	$37,0 \pm 1,4$	$37,7 \pm 0,8$
$\lg k_{10}$, с^{-1}	$11,85 \pm 0,1$	$12,28 \pm 0,27$	$12,20 \pm 0,16$
E_2 , кДж/моль	$9,6 \pm 4,2$	$19,1 \pm 1,1$	
$\lg k_{20}$, с^{-1}	$8,58 \pm 0,20$	$9,87 \pm 0,06$	
$k_1 \times 10^{-5}$, с^{-1} (300 К)	$9,8 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,5$
$k_2 \times 10^{-6}$, л/моль с (300 К)	$7,7 \pm 1,1$	$3,9 \pm 0,7$	
ΔH , кДж/моль	$20,1 \pm 4,2$	$18,0 \pm 2,5$	
ΔS , Дж/моль К	$41,0 \pm 1,7$	$46,0 \pm 6,3$	

Так же как и в растворах метанола, спектр $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{RO}_2^\bullet$ в этаноле появляется при низких температурах, только если в растворе присутствует кислород. При удалении кислорода в области 330—400 нм после лазерного импульса происходит просветление раствора за счет фотовосстановления PtCl_6^{2-} , поглощающего в этой области спектра. Небольшое смещение максимума выхода $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{RO}_2^\bullet$ в область больших температур для этанола и изопропанола по сравнению с метанолом, а также его уменьшение связаны с увеличением энергии активации реакции радикального комплекса $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{R}^\bullet$ с кислородом. Все кинетические и спектральные параметры появления и исчезновения $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{RO}_2^\bullet$ представлены в табл. 2.

Константы скорости переноса электрона с радикала на ион (7) и диссоциации первичного радикального комплекса $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{R}^\bullet$ (8) слабо зависят от природы спирта. Это, по-видимому, можно объяснить координацией радикала с использованием одного и того же фрагмента $\text{R}_2[\text{CO}]_\text{H}$, который и определяет реакционную способность этих частиц. Перенос электрона (7) даже при температуре 77 К происходит за несколько миллисекунд (≈ 4 мс в этано-

Таблица 2

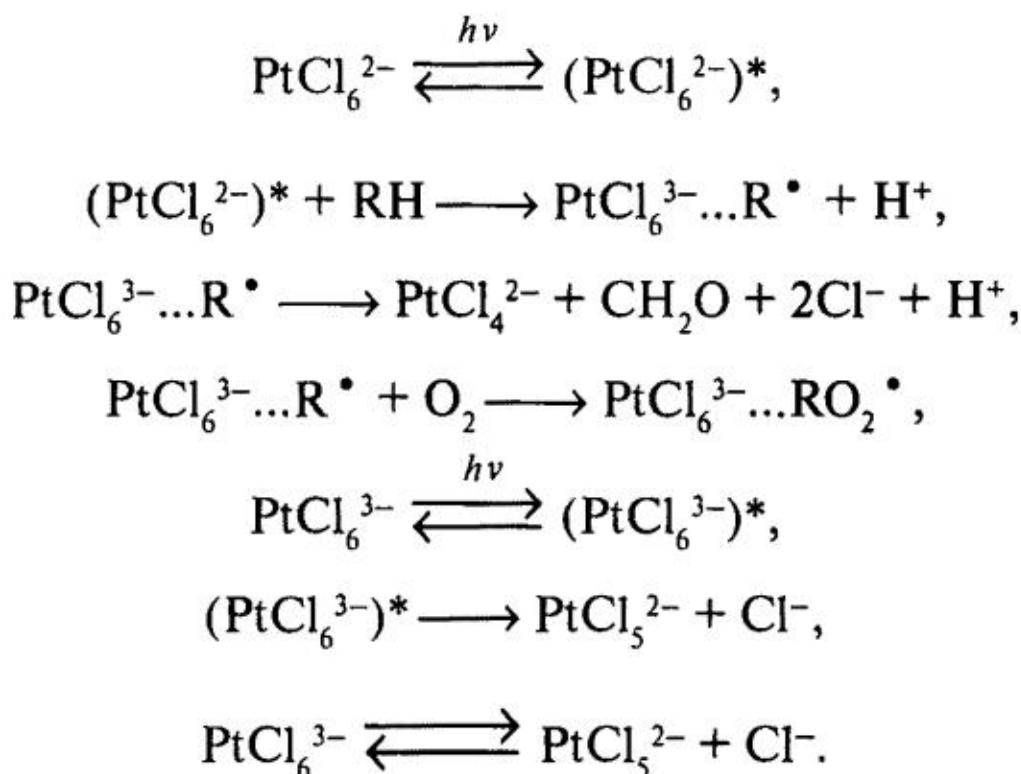
Кинетические и спектральные параметры реакций [65]:



Параметры	Метанол	Этанол	Изопропанол
E_1 , кДж/моль	8,4	9,1	9,2
$\lg k_{10}$, с ⁻¹	7,96	8,0	9,46
E_2 , кДж/моль	50,2	50,0	50,1
$\lg k_{20}$, с ⁻¹	17,22	16,67	15,14
E_3 , кДж/моль	11,7±0,6	16,0±1,0	18,9±2,3
$\lg k_{30}$, с ⁻¹	11,56±0,14	12,23±0,25	12,81±0,56
$k_3 \times 10^{-9}$, л/мольхс (300 К)	3,6	2,92	3,51
E_4 , кДж/моль	61,9±2,5	55,5±4,9	
$\lg k_{40}$, с ⁻¹	17,81±0,52	16,08±1,0	
$\varepsilon_{\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{RO}_2^{\cdot}, 370\text{nm}}$, л/мольхсм	5250	3200	10200

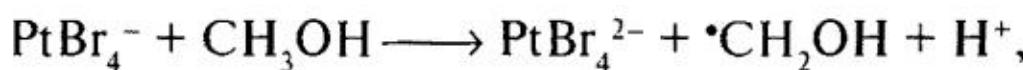
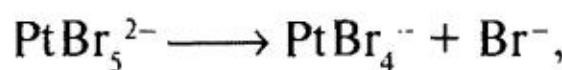
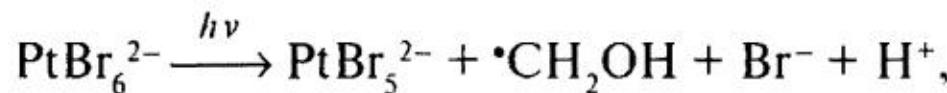
ле). При размораживании диффузионной подвижности молекулы кислорода включается реакция образования $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{RO}_2^{\cdot}$ (9), а при $T>240$ К и реакция диссоциации $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{R}^{\cdot}$ (8), которая доминирует при комнатной температуре ($\approx 2,4\cdot 10^6$; $1,1\cdot 10^8$ и $7,6\cdot 10^6$ с⁻¹ соответственно для реакций (7—9)). Энергия активации диссоциации $\text{PtCl}_6^{3-}\dots\text{R}^{\cdot}$ во всех спиртах ≈ 50 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель во всех случаях $\approx 10^{16}—10^{17}$ с⁻¹ (табл. 2), что соответствует положительным значениям энтропии активации.

Таким образом, первичный механизм фотовосстановления комплекса PtCl_6^{2-} в спиртах может быть представлен схемой реакций



5. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице

Фотолиз комплекса PtBr_6^{2-} в спиртах при комнатной температуре исследован в работе [61]. Конечным продуктом фотолиза в метаноле является комплекс двухвалентной платины PtBr_4^{2-} , который образуется в результате восстановления исходного комплекса с участием ионов Pt(III) и $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ радикалов



Косвенным подтверждением механизма является регистрация радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ методом ЭПР при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} в метанольной матрице (77 К) [60]. Однако результаты этой работы носят качественный характер, поскольку выход радикалов по отношению к количеству фотовосстановленных комплексов не измерялся.

На рис. 8 приведено изменение оптического спектра PtBr_6^{2-} в метанольной матрице (77 К) при стационарном УФ облучении [66]. В ходе фотолиза ($\phi = 3,7 \cdot 10^{-3}$) с сохранением трех изобестических точек (218, 247 и 291 нм)

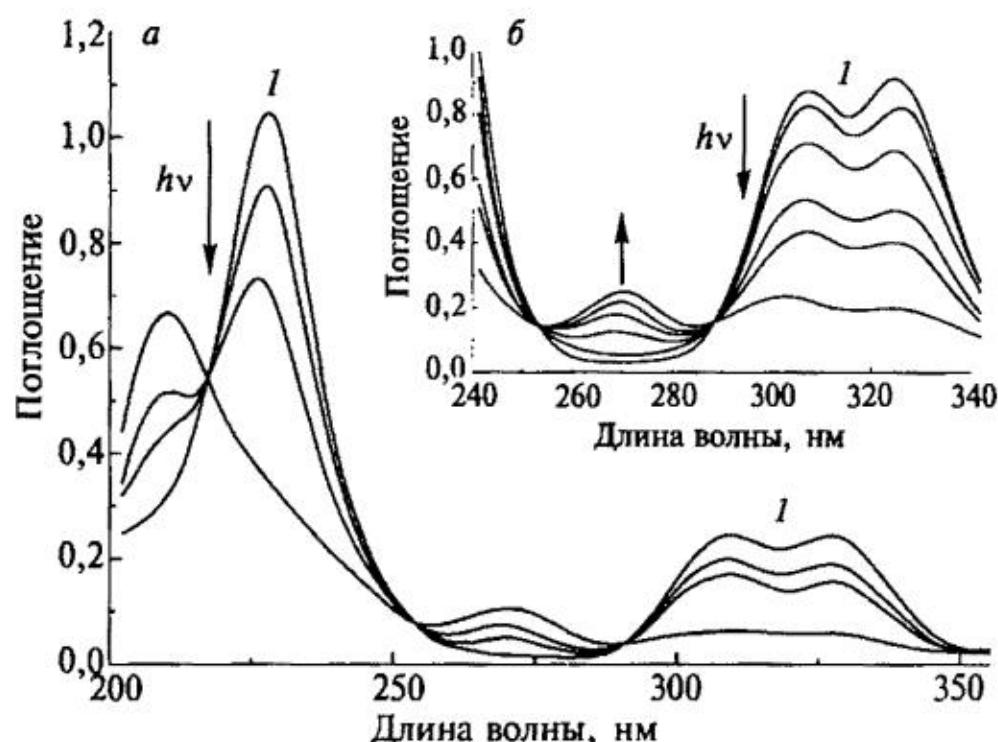
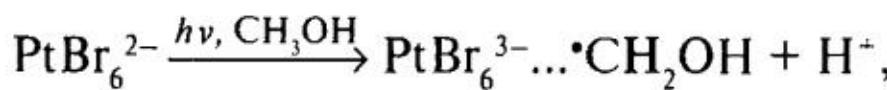


Рис. 8. Изменение оптического спектра поглощения комплекса PtBr_6^{2-} в метанольной матрице (5% воды, 77 К, толщина кюветы 50 $\mu\text{м}$) при облучении импульсами XeCl лазера (308 нм). Начальная концентрация PtBr_6^{2-} $1,8 \times 10^{-3}$ М (a) и 7×10^{-3} М (b) [66]

возникают полосы поглощения с максимумами на 209 и 270 нм, принадлежащие комплексу двухвалентной платины PtBr_4^{2-} [67, 68]. Таким образом, аналогично фотохимии комплекса PtCl_6^{2-} при низких температурах, радикальный комплекс $\text{PtBr}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ исчезает в результате переноса второго электрона с радикала на ион трехвалентной платины [66]



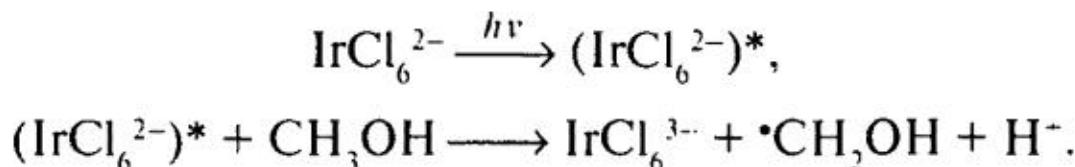
В случае комплекса $\text{PtCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ этот процесс происходит за несколько миллисекунд. Комплекс $\text{PtBr}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ в метанольной матрице также исчезает быстрее характерного времени регистрации оптических и ЭПР спектров (десятки секунд). Небольшое количество радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (~10% от количества исчезнувшего PtBr_6^{2-}) стабилизируется в матрице и проявляется в спектре ЭПР. Эти радикалы могут появиться при переносе электрона с молекул метанола, находящихся во второй или третьей координационных сферах.

Появление радикалов во второй и третьей координационных сферах при фотолизе комплексов переходных металлов в замороженных матрицах известно в литературе. Так, пространственное распределение радикалов, образующихся при фотолизе комплекса FeCl_3 в матрицах метанола и изопропанола, изучалось с помощью метода спинового эха в работах [69, 70]. Показано, что около 30% радикалов, возникших в первичной фотохимической реакции, стабилизируются на расстоянии более 14 Å от комплекса Fe(II) , которое соответствует частицам, находящимся в третьей координационной сфере. Другой причиной стабилизации части радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ на значительном расстоянии от материнского иона может быть «световая» миграция валентности [71].

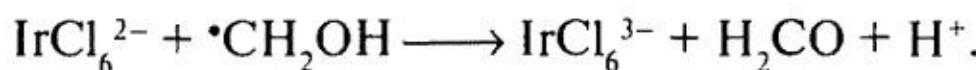
6. Фотохимия комплекса IrCl_6^{2-} в замороженных спиртовых матрицах

Комплекс IrCl_6^{2-} с электронной конфигурацией $5d^5$ является комплексом с сильным кристаллическим полем [72]. Он имеет октаэдрическое строение с длиной связи $\text{Ir}-\text{Cl}$ 2,47 Å [73]. Спектр поглощения комплекса содержит полосы переноса заряда в УФ и видимой области и d-d полосы в ближнем УФ-диапазоне [74]. При фотовозбуждении IrCl_6^{2-} в спиртовых растворах при комнатной температуре происходит восстановление Ir(IV) до Ir(III) [75, 76]. Продуктом фотолиза является комплекс IrCl_6^{3-} , который в видимой области спектра имеет только слабые d-d полосы поглощения.

Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулой растворителя на возбужденный комплекс [75], в результате которого образуется спиртовый радикал (в случае метанола $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) с квантовым выходом при комнатной температуре равным 0,1,



Радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ реагирует с исходным комплексом, что приводит к удвоению квантового выхода



Вид спектральных изменений при фотолизе IrCl_6^{2-} в метанольной матрице (77 K) существенно отличается от картины, характерной для комнатной температуры [77]. Исчезновение оптического спектра комплекса IrCl_6^{2-} ($\phi = 0,03$) сопровождается появлением новых полос поглощения с максимумами на 215 и 287 нм с сохранением трех изобестических точек на 223, 277 и 306 нм (рис. 9). Коротковолновая полоса поглощения на 215 нм принадлежит комплексу IrCl_6^{3-} , тогда как вторая полоса на 287 нм не может принадлежать ни комплексу IrCl_6^{3-} , ни радикалу $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Она была объяснена появлением radicalного комплекса $\text{IrCl}_6^{3-}\dots\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ [77].

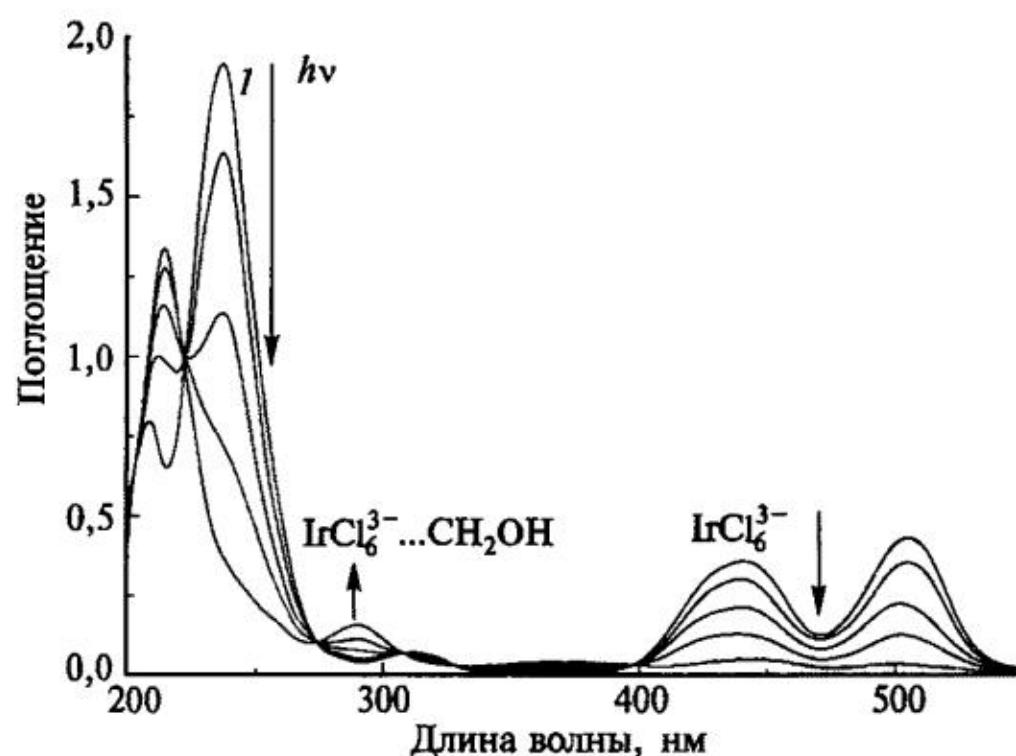


Рис. 9. Изменение оптического спектра поглощения комплекса IrCl_6^{2-} ($8,3 \times 10^{-3}$ M) в метанольной матрице (5% воды, 77 K, толщина кюветы 100 мкм) при облучении импульсами XeCl лазера (308 нм) [77]

В спектре ЭПР формирование комплекса $\text{IrCl}_6^{3-}\dots\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ отражается в появлении дополнительной структуры с расщеплением порядка 0,4 мТ от ядра иридия (рис. 10, a, спектр 2), который имеет спин 3/2. Для сравнения на рис. 10, a (спектр 1) показан спектр ЭПР $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ радикала, полученного γ -радиолизом метанольной матрицы. Интегрирование спектра ЭПР позволя-

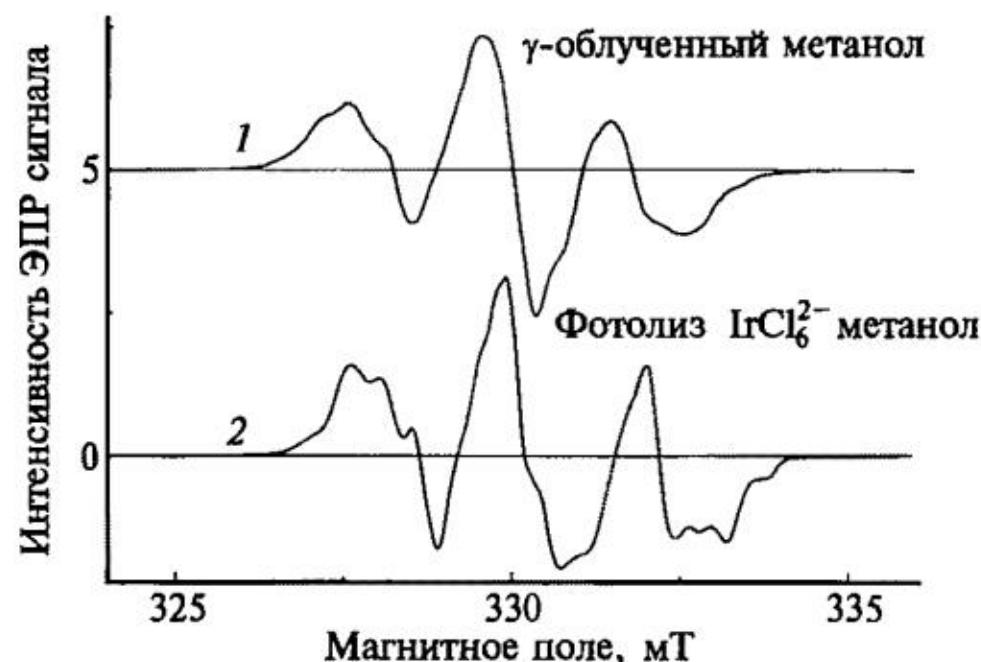


Рис. 10. ЭПР спектры $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ радикала после γ -радиолиза метанольной матрицы (+5% H_2O , 77 K) (1) и фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} в метанольной матрице (2) [77]

ет оценить коэффициент экстинкции полосы поглощения радикального комплекса на 287 нм величиной $8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Доказательством принадлежности полосы с максимумом на 287 нм радикальному комплексу $\text{IrCl}_6^{3-} \cdots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ является одинаковое поведение оптических и ЭПР-спектров при повышении температуры матрицы [77].

Анизотропная СТС (A_d) на ядре иридия в спектре ЭПР может возникать при делокализации спиновой плотности с радикала на $5d$ - и $5p$ -орбитали. Предельный случай полного переноса неспаренного электрона с радикала на иридий соответствует парамагнитному иону Ir^{2+} (электронная конфигурация $5d^7$). Для иона с такой конфигурацией (комплекс $\text{Ir}(\text{CN})_6^{4-}$ в кристалле KCl) анизотропная константа СТС $A_d < 0,08 \text{ мT}$ [78]. При полном переносе электронной плотности с иона на радикал возникает электронная конфигурация $5d^5$. В этом случае (комплекс IrCl_6^{2-} в кристалле $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$) анизотропная константа также мала ($A_d < 0,021 \text{ мT}$) [47]. Для $5p$ -электронов анизотропная СТС обычно еще меньше [79]. Отметим, что изотропная константа для Ir^{4+} ($5d^5$ конфигурация) возникает за счет поляризации внутренних p -электронов и она также невелика ($A_{is} \approx 2,5 \text{ мT}$).

Эти оценки показывают, что при делокализации спиновой плотности с радикала на комплекс IrCl_6^{3-} следует ожидать небольших констант сверхтонкого расщепления на ядре иридия A_{is} и A_d . Расчеты показали, что полностью воспроизвести экспериментальный спектр ЭПР достаточно сложно. Общий характер спектра передается только при введении небольшой анизотропии g -фактора, констант расщепления на протонах радикала, ширин линий и расщепления на ядре иридия [77]. На рис. 11 представлен один из рассчитанных спектров с параметрами, указанными в подписи к рисунку. Расчет проводили с лоренцевой формой линии. Полученные значения $A_{is}(\text{Ir}) \approx 0,233 \text{ мT}$ и $A_d(\text{Ir}) \approx 0,133 \text{ мT}$ не плохо согласуются с предположением о делокализации спиновой плотности с радикала на $6s$, $5d$ или $6p$ орбитали иридия. Небольшая неэквивалентность протонов радикала может быть связана со структурой радикального комплекса.

При повышении температуры метанольной матрицы до температуры 109 К (точка стеклования [80]) спектр ЭПР и оптическая полоса на 287 нм на-

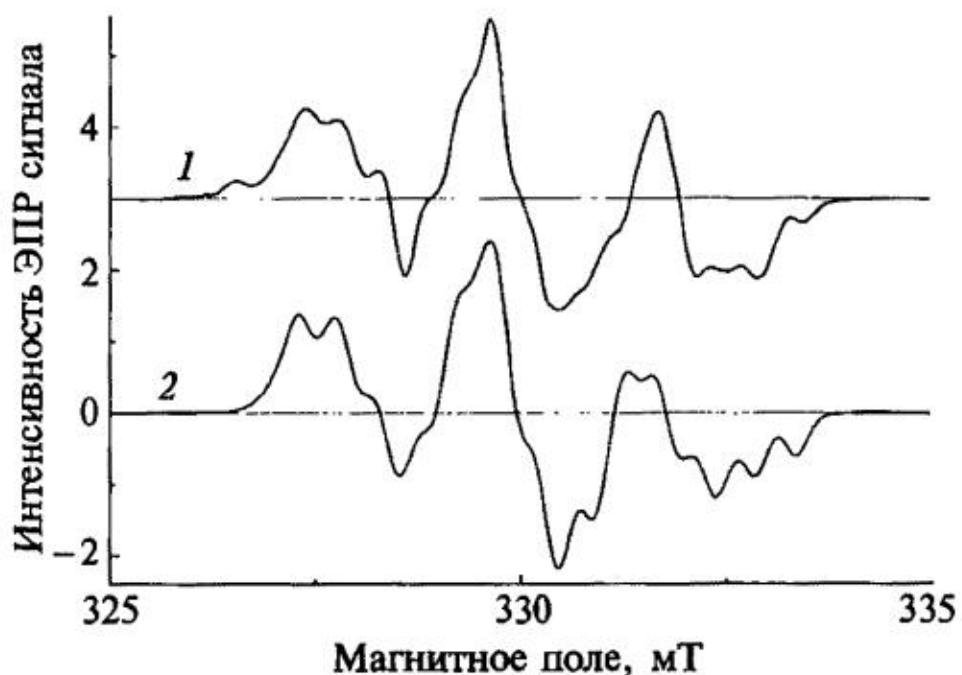


Рис. 11. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры ЭПР радикального комплекса $\text{IrCl}_6^{3-} \cdots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Параметры расчета: $g_x = 2,0043$; $g_y = 2,0023$; $g_z = 2,0003$; ширина линий $\Delta H_x = 0,5$; $\Delta H_y = 0,5$; $\Delta H_z = 0,12 \text{ мT}$; СТС на 1-м протоне радикала $A_x = 1,8$; $A_y = 1,8$; $A_z = 2,5 \text{ мT}$; на 2-м протоне $A_x = 1,6$; $A_y = 1,6$; $A_z = 1,9 \text{ мT}$; на ядре иридия $A_x = 0,1$; $A_y = 0,1$; $A_z = 0,5 \text{ мT}$ [77]

чинают уменьшаться по интенсивности, и при температуре около 115 К они исчезают полностью [77]. По аналогии с радикальными комплексами меди и платины можно предположить, что быстрое исчезновение при низких температурах связано с диссоциацией комплекса $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ на комплекс трехвалентного иридия и свободный радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

Стабилизация радикала в жесткой матрице, вероятнее всего, происходит в полости между тремя ионами хлора вдоль оси третьего порядка в октаэдре. УФ излучение в области 300 нм попадает в широкую полосу $\sigma_{\text{Cl}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}}$ переноса заряда (максимум на 232 нм) комплекса IrCl_6^{2-} . Образовавшаяся «дырка» локализована на σ_{Cl} -орбиталях ионов хлора возбужденного комплекса. Перенос электрона происходит, скорее всего, с молекул метанола, находящихся в непосредственном контакте с ионами хлора. В жесткой матрице радикал может занять более удобную позицию для образования радикального комплекса в результате фотопередачи валентности соседней молекуле, которая расположена на оси третьего порядка октаэдра, т.е. в центре правильного треугольника, образованного тремя ионами хлора. Только в этом положении орбитали радикала могут достаточно эффективно перекрываться с орбиталями центрального иона. Таким образом, экспериментальные данные по фотолизу комплекса IrCl_6^{2-} в замороженной метанольной матрице позволяют предположить, что полоса с максимумом на 287 нм принадлежит радикальному комплексу $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ [77].

При фотолизе комплекса IrCl_6^{2-} в этанольной матрице образуется полоса с максимумом в области 286 нм [81], сопровождаемая появлением в спектрах ЭПР сигнала спиртовых радикалов $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$. Эта полоса, аналогично метанольным матрицам, принадлежит радикальному комплексу $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{CH}_3\cdot\text{CHON}$. Таким образом, радикальные комплексы являются интермедиатами, которые возникают при фотолизе комплекса IrCl_6^{2-} в спиртах и стабилизируются в матрицах при температуре 77 К. При температурах выше точки стеклования они быстро диссоциируют с выходом свободного радикала в объем матрицы.

7. Фотохимия дитиокарбаматных комплексов двухвалентной меди

Выше были рассмотрены случаи образования радикальных комплексов, когда радикал появлялся при окислении молекул растворителя. Ниже показано, что радикальные комплексы могут возникать при окислении лигандов. Таким примером является фотохимия дитиокарбаматного комплекса двухвалентной меди — $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ ($\text{dtc}^\cdot = \text{-S}_2\text{CNR}_2$). В работах, посвященных фотопревращениям дитиокарбаматных комплексов переходных металлов [82], предполагается, что при возбуждении в полосах переноса заряда образуется радикальная форма дитиокарбаматного лиганда [83, 84]. Обычно считалось, что радикал dtc^\cdot выходит из координационной сферы комплекса и исчезает в реакции рекомбинации с образованием дисульфида. Эти выводы были сделаны на основе результатов, полученных с использованием стационарных

методов исследований (оптическая спектроскопия, метод ЭПР). Лазерный импульсный фотолиз показал, что фотохимия дитиокарбаматных комплексов протекает более сложным образом, через несколько стадий с образованием промежуточных радикальных комплексов, димеров, тримеров и тетramerов.

$\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ является плоским комплексом с расстояниями $\text{Cu}-\text{S}$ примерно $2,31 \text{ \AA}$ и углами $\text{S}-\text{Cu}-\text{S}$ около 77° [85, 86]. Оптический спектр поглощения комплекса $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ в ацетонитриле, хлороформе и CCl_4 содержит полосы переноса заряда с максимумами на 437, 290 и 273 нм и коэффициентами экстинкции соответственно 13000, 20000 и $33000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [84]. Малоинтенсивное поглощение в области 500–650 нм относится к d–d-переходам. Фотохимическую активность комплекса $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ проявляет только в хлорсодержащих растворителях [83, 84].

При стационарном облучении комплекса $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ в CCl_4 полосы на 437 и 290 нм при облучении уменьшаются по интенсивности, формируется новый спектр, сдвинутый в более синюю область спектра, с сохранением четырех изобестических точек на 408, 341, 288 и 281 нм [87]. Спектр ЭПР комплекса $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ при облучении полностью исчезает без формирования новых линий, что указывает на диамагнитную природу образующегося продукта.

Отсутствие фотохимической активности $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ в ацетонитриле позволяет определить зависимость квантового выхода исчезновения комплекса от концентрации CCl_4 , который увеличивается с ростом концентрации CCl_4 , достигая при больших концентрациях стационарного значения ($\phi = 0,26$ на 355 нм). При времени жизни возбужденного состояния около 4 пс [87] диффузия способна доставить акцептор электрона (молекулу CCl_4) к возбужденному комплексу только с расстояния около 1 \AA . Таким образом, перенос электрона может осуществляться, если молекула CCl_4 находится в первой координационной сфере возбужденного комплекса на расстоянии около 6 \AA .

После наносекундного лазерного импульса (355 нм) для $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ в CCl_4 появляется промежуточное поглощение в виде двух широких полос с макси-

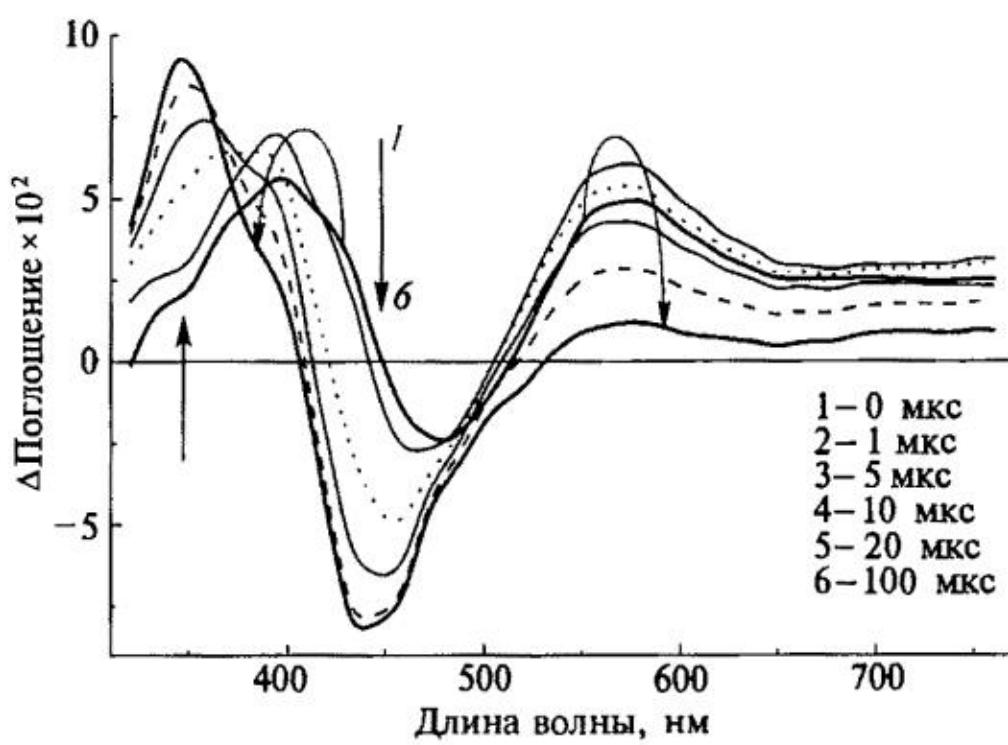


Рис. 12. Спектры промежуточного поглощения, появляющиеся при лазерном импульсном фотолизе $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ ($1\cdot10^{-4} \text{ M}$) в CCl_4 [87]

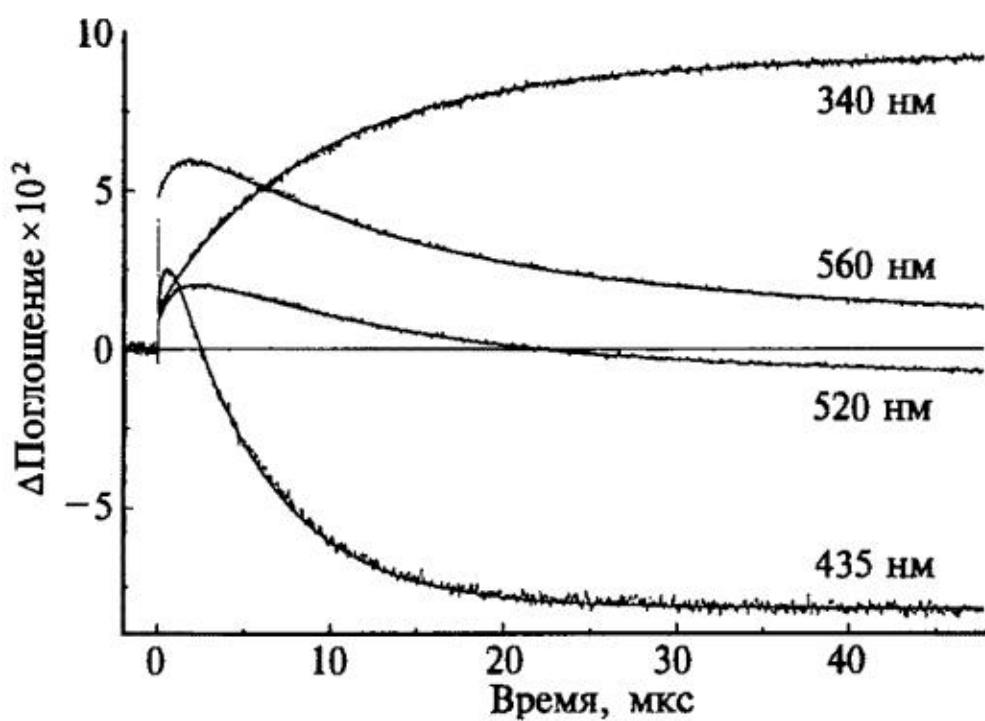
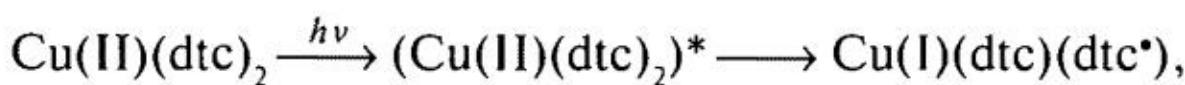


Рис. 13. Кинетики изменения поглощения при лазерном импульсном фотолизе $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ в CCl_4 на 340, 435, 520 и 560 нм [87]

мумами на 400—430 и 550—570 нм (рис. 12). Эти полосы исчезают с разными скоростями и по разным кинетическим законам (кинетики представлены на рис. 13). Через ~10—20 мкс полоса 400—430 нм практически полностью исчезает с одновременным формированием новой полосы поглощения с максимумом в районе 345 нм и сохранением изобестической точки на 375 нм. Поглощение в области 550—570 нм уменьшается значительно медленнее, всего на ~30% к 20 мкс, когда полоса на 400—430 нм исчезает полностью. Наблюдаемая константа скорости на 400—430 нм не зависит от амплитуды сигнала и растет с увеличением концентрации исходного комплекса. Константа скорости на 550—570 нм линейно возрастает с ростом амплитуды сигнала, что является признаком реакции второго порядка. Полоса с максимумом на 345 нм принадлежит относительно долгоживущей частице, которая исчезает примерно за 4—5 мс ($k = 250 \pm 50 \text{ с}^{-1}$).

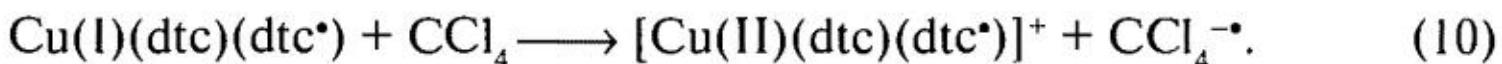
Для определения коэффициентов поглощения промежуточных полос поглощения был использован лазерный импульсный фотолиз растворов $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ в кварцевых микрокюветах. Одиночный лазерный импульс засвечивал весь объем раствора, после которого производилась регистрация промежуточного поглощения. Изменение стационарного спектра и количество исчезнувшего комплекса $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ (полоса на 435 нм имеет $\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) позволили рассчитать коэффициенты поглощения промежуточных частиц [87].

Оптический спектр комплекса $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ практически не зависит от природы растворителя, и поглощение кванта света в области 355 нм соответствует возбуждению в состояние, в котором происходит перенос заряда с лигандов на металл. Если произойдет разрыв $\text{Cu}-\text{S}$ -связи, быстрый обратный перенос электрона становится невозможным и появляется первая промежуточная частица — радикальный комплекс $\text{Cu}(\text{I})(\text{dtc})(\text{dtc}^\bullet)$ [87]



в котором dtc^\bullet -радикал координирован с ионом Cu(I) одним атомом серы. Так как фотохимическая активность проявляется только в присутствии мо-

лекул CCl_4 , которые являются эффективными акцепторами электрона, следующий этап превращений — перенос электрона и формирование вторичной промежуточной частицы

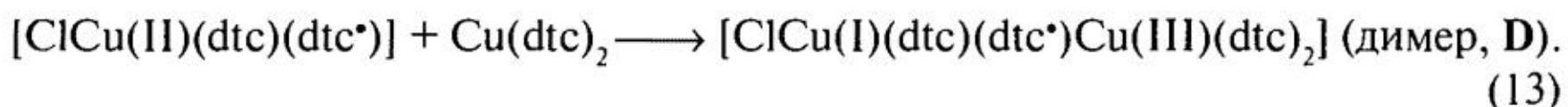


Анион-радикал $\text{CCl}_4^{-\bullet}$ быстро распадается на ион Cl^{-} и нейтральный радикал CCl_3^{\bullet} [88]. Ион Cl^{-} и комплекс $[\text{Cu(II)(Et}_2\text{dtc)}(\text{Et}_2\text{dtc}^{\bullet})]^{+}$ находятся в клетке неполярного растворителя и могут формировать третье поколение радикального комплекса



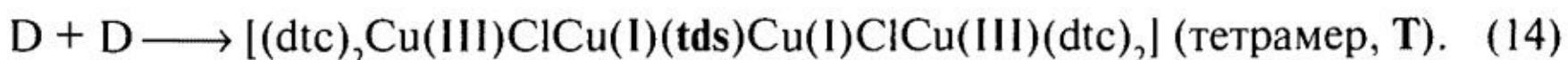
Ион хлора в комплексе $[\text{ClCu(II)(dtc)}]$ находится в аксиальном положении (как и родительская молекула CCl_4). Реакции (10—12) являются быстрыми процессами и протекают в субпикосекундном диапазоне времени. Таким образом, к моменту регистрации с наносекундным временным разрешением в растворе существует комплекс $[\text{ClCu(II)(dtc)}]$.

Полоса в области 400—430 нм исчезает в реакции псевдопервого порядка с увеличением константы скорости при росте начальной концентрации Cu(dtcs)_2 , что соответствует бимолекулярной константе скорости $k = 1,36 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Эта реакция является процессом образования димера

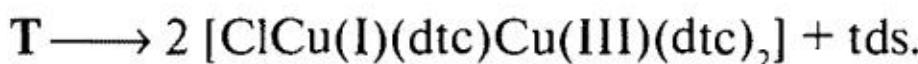


Появление ионов Cu(I) и Cu(III) в димере объясняет исчезновение спектра ЭПР при фотолизе Cu(dtcs)_2 . Можно отметить, что дитиокарбаматные комплексы ионов меди часто образуют димерные соединения [89]. Известно, что исходный комплекс Cu(dtcs)_2 в твердом состоянии формирует димеры с дополнительными Cu-S -связями между ионами меди и «чужими» лигандами.

Полоса на 550—570 нм принадлежит координированному радикалу dtc^{\bullet} , поэтому мало изменяется при реализации быстрой реакции (13) (радикал так и остается в координированном состоянии). Исчезновение поглощения в этой области происходит в более медленной реакции второго порядка образования кластера из двух димеров. В этом кластере происходит рекомбинация радикалов dtc^{\bullet} с образованием тиуродисульфида, остающегося координированным к различным ионам одновалентной меди:



Исчезновение полосы на 550—570 нм сопровождается появлением новой полосы поглощения на 345 нм, которая, в соответствии с реакцией (14), принадлежит тетрамеру $[\text{ClCu(I)(Et}_2\text{dtc)}(\text{Et}_4\text{tds})\text{Cu(III)}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]_2$. Тетramer исчезает в реакции диссоциации с освобождением молекулы тиуродисульфида и появлением двух димеров:



Таким образом, в галогенсодержащих растворителях фотохимическая активность определяется возможностью переноса электрона с возбужденного комплекса $Cu(dtC)_2$ на молекулу растворителя и образования радикального комплекса $[ClCu(II)(dtc)(dtc^*)]$. Далее происходит взаимодействие этого интермедиата с исходным комплексом с формированием димера. За несколько микросекунд координированные радикалы этих димеров рекомбинируют, формируя четырехядерный кластер. На последней стадии происходит диссоциация кластера за несколько миллисекунд на тиурамдисульфид и два би-ядерных комплекса меди $[ClCu(I)(dtc)Cu(III)(dtc)_2]$.

8. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса двухвалентного никеля

Для дитиокарбаматного комплекса никеля $Ni^{II}(S_2CN(n-Bu)_2)_2$ ($Ni(dtC)_2$) в CCl_4 фотохимические превращения (так же, как и для $Cu(dtC)_2$) сопровождаются формированием радикальных комплексов, димеров и тримера. Плоский комплекс $Ni(n-Bu_2dtC)_2$ характеризуется длинами связей Ni-S, S-C, C-N, равными 2,21, 1,73 и 1,33 Å, и углом S—Ni—S около 79° [90]. Оптический спектр этого комплекса в CCl_4 содержит полосы поглощения с максимумами на 226, 250, 327 и 390 нм с коэффициентами экстинкции соответственно 28 400, 30 700, 37 200 и 6200 $M^{-1}cm^{-1}$. Полосы поглощения на 390 и 327 нм являются полосами переноса заряда с лиганда на металл. В полосы на 226 и 250 нм могут давать вклад внутрилигандные переходы [91], а малоинтенсивные полосы в области 435 и 476 нм относятся к d—d-переходам [92].

Комплекс $Ni(dtC)_2$, как и $Cu(dtC)_2$, не проявляет фотохимической активности в растворах ацетонитрила, спиртов, толуола и начинает исчезать при облучении только в присутствии хлорсодержащих растворителей. Стационарный фотолиз раствора $Ni(dtC)_2$ в CCl_4 приводит к формированию спектра, содержащего полосы поглощения с максимумами на 260 и 280 нм с сохране-

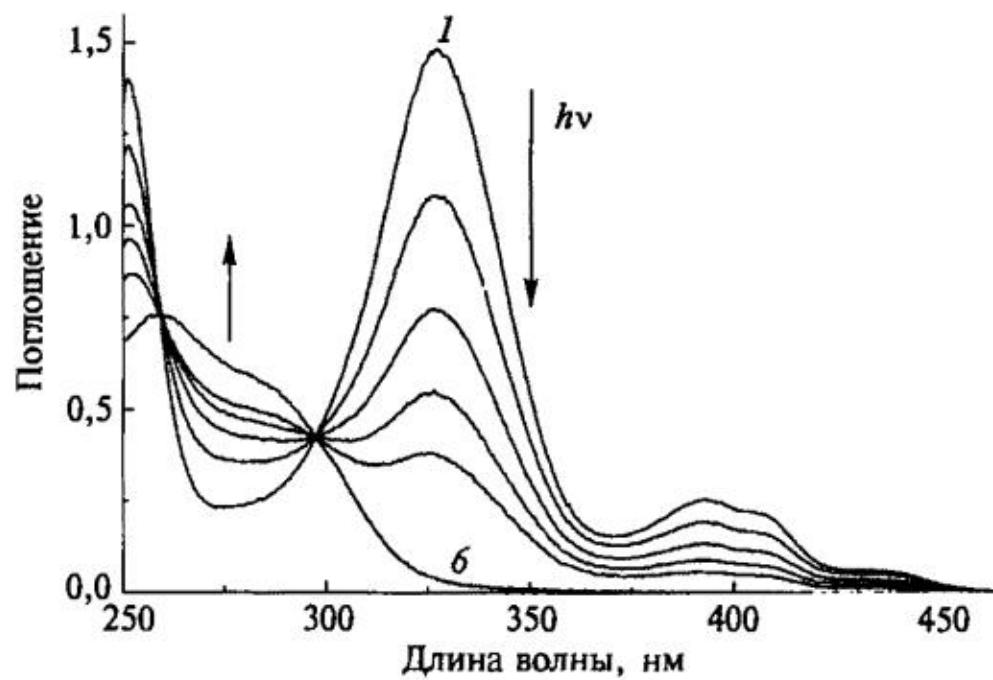
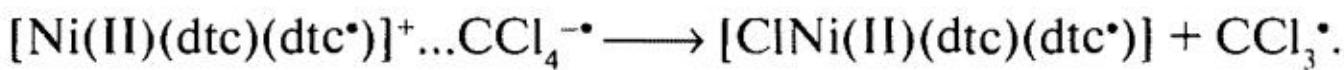
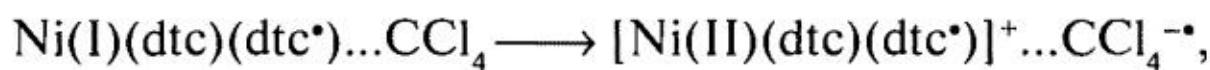
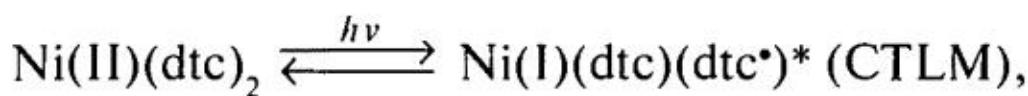


Рис. 14. Изменение оптического спектра комплекса $Ni(n-Bu_2dtc)_2$ ($4 \cdot 10^{-5} M$) в CCl_4 при стационарном фотолизе в кювете 1 см:

1–5 – 0, 10, 20, 30, 40, 200 импульсов эксимерного лазера на $XeCl$ (308 нм), 6 – спектр тиурамдисульфида ($4 \cdot 10^{-5} M$) [93]

нием изобестических точек на 259 и 297 нм [93]. Появляющийся новый спектр принадлежит тетра-*n*-бутилтиурамдисульфиду (*n*-Bu₄tds = tds) (рис. 14, спектр 6) [94]. Зависимость квантового выхода для Ni(dtс)₂ при увеличении концентрации четыреххлористого углерода в ацетонитриле показывает, что акцептор электрона (молекула CCl₄) должен находиться в первой координационной сфере, вдоль аксиальной оси плоского комплекса на расстоянии 5–6 Å.

Для раствора комплекса Ni(dtс)₂ в CCl₄ после лазерного импульса (308 нм) возникает промежуточное поглощение, кинетика изменения которого занимает огромный временной интервал от ~10 нс (длительность лазерного импульса) до 100 с [93]. Непосредственно после наносекундного импульса появляется поглощение, которое содержит полосы с максимумом на 500 и 370 нм (рис. 15, *a*, спектр 1), принадлежащие радикальному комплексу ClNi(II)(dtc)(dtc[•])



Примерно за 20–30 мкс происходит увеличение интенсивности и изменение формы полос поглощения на 500 и 370 нм с сохранением изобестических точек на 380 и 413 нм (рис. 15, *a*). Увеличение концентрации исходного комплекса Ni(dtс)₂ существенно ускоряет трансформацию первичного промежуточного спектра, что соответствует образованию димера с константой скорости $k = 1,05 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$:

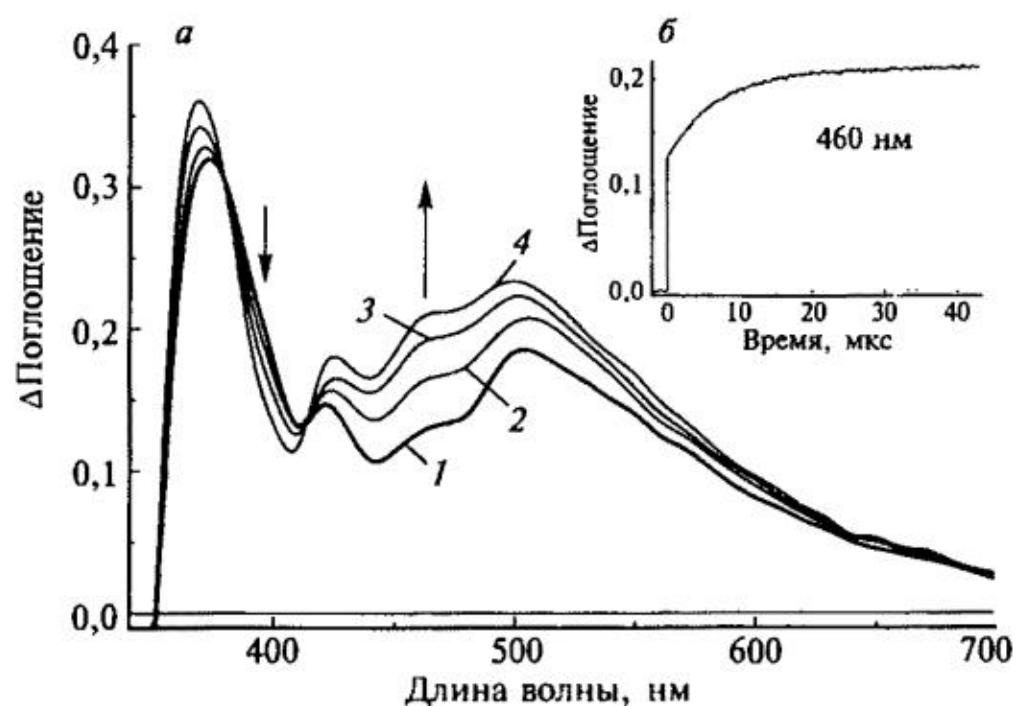
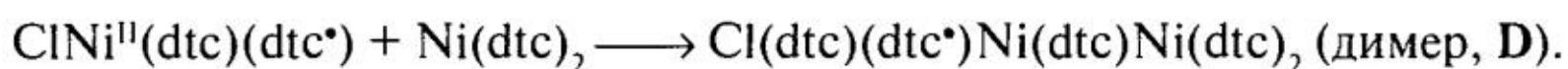


Рис. 15. Оптические спектры промежуточного поглощения (*a*) и кинетика изменения поглощения на 460 нм (*b*), зарегистрированные при наносекундном лазерном импульсном фотолизе (308 нм) Ni(*n*-Bu₄dtс)₂ (1,0·10⁻⁴ М) в CCl₄ в кювете 1 см (*a*). Спектры 1–4 – 0, 3, 11, 43 мкс после лазерного импульса [93]

Димер, сформировавшийся к 20–30 мкс, является долгоживущей частицей, и его поглощение начинает изменяться только в миллисекундном временном диапазоне с наблюдаемой константой, не зависящей от началь-

ной амплитуды сигнала димера и линейно возрастающей при увеличении концентрации начального комплекса $\text{Ni}(\text{dtc})_2$. Таким образом, димер в реакции с исходным комплексом превращается в тример с константой скорости $k = 5,3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$:



Для тримера полоса поглощения на 500 нм сохраняется, так как радикал dtc^\bullet остается координированным с ионом двухвалентного никеля. Исчезновение тримера происходит примерно за 100 с и является завершающим процессом в данной системе. В этом случае реакция определяется кинетическим законом второго порядка, что подтверждается линейной зависимостью наблюдаемой константы скорости от начальной амплитуды сигнала. Таким образом, тример исчезает в реакции $\text{Tr} + \text{Tr} \longrightarrow \text{tds} + 2 \text{ ClNi}(\text{dtc}) + 4 \text{ Ni}(\text{dtc})_2$ с константой скорости $2k = 5,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$. Так как конечным продуктом является молекула тиуродисульфида, можно предположить, что дитиокарбаматные радикалы двух тримеров свободными атомами серы рекомбинируют с образованием свободной молекулы tds. Можно отметить, что образование димеров и тримеров является характерным явлением в химии дитиокарбаматных и дитиолатных комплексов двухвалентного никеля и других переходных металлов [95–99].

9. Радикальные комплексы с участием дитиолатных комплексов Ni(II) и S-радикалов

Выше были рассмотрены фотохимические реакции координационных соединений с участием радикальных комплексов в качестве промежуточных частиц. На примере хлоридных комплексов меди показано, что эти частицы можно получить в замороженных матрицах генерацией радикалов γ -облучением образцов и повышением температуры выше точки стеклования. Однако радикальные комплексы можно получить и при других способах генерации радикалов, воспользовавшись, например, фотодиссоциацией дисульфидов, когда с большой эффективностью появляются серосодержащие радикалы (S-радикалы). Плоские дитиолатные комплексы двухвалентного никеля NiL_2 являются удобными объектами для формирования радикальных комплексов с S-радикалами. Основанием для разработки этих систем послужила способность плоских дитиолатных комплексов Ni(II) обратимо координировать экстраганды типа пиридина [100–103].

Оптические спектры многих S-радикалов представлены в работах [104–111]. Полосы поглощения этих частиц находятся обычно в видимой или ближней УФ-области спектра. Например, дитиокарбаматный радикал (dtc^\bullet) имеет широкую полосу поглощения с максимумом на 590 нм [104]. Невысокая химическая активность S-радикалов приводит обычно к тому, что они

исчезают в реакции рекомбинации с константами скорости, близкими к диффузионному пределу [105]. Для определения коэффициентов экстинкции полос поглощения S-радикалов в работе [105] предложен метод, использующий реакцию этих частиц со стабильным нитроксильным радикалом, который имеет интенсивные полосы поглощения в УФ и красной области спектра.

В присутствии плоских дитиолатных комплексов Ni(II) с реакцией рекомбинации S-радикалов начинает конкурировать реакция их координации в аксиальное положение в координационной сфере иона никеля. На рис. 16 приведены спектры и кинетики появления и исчезновения промежуточного поглощения, наблюдаемого при импульсном возбуждении раствора ацетонитрила, содержащего тиурамдисульфид и $\text{Ni}(\text{dtc})_2$, [112]. Сразу после лазерного импульса за счет фотодиссоциации тиурамдисульфида наблюдается характерная полоса поглощения радикала dtc^\bullet с максимумом на 590 нм. В результате реакции радикала с комплексом возникает новая широкая полоса поглощения с максимумом в районе 400—450 нм, принадлежащая радикальному комплексу $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^\bullet)$. Процессы появления и исчезновения радикала dtc^\bullet можно описать следующей схемой реакций:

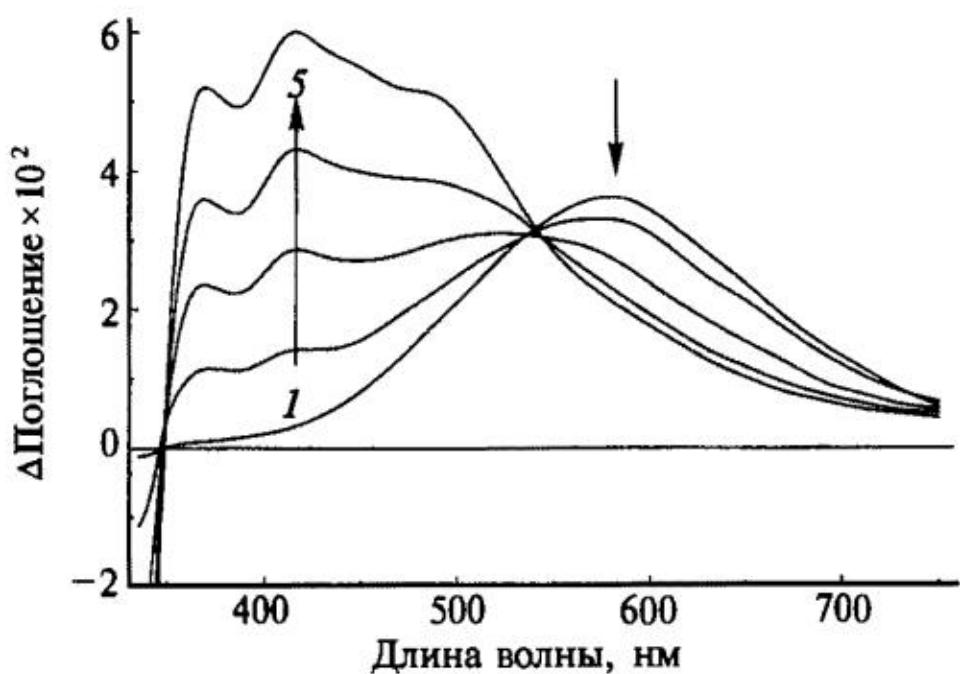
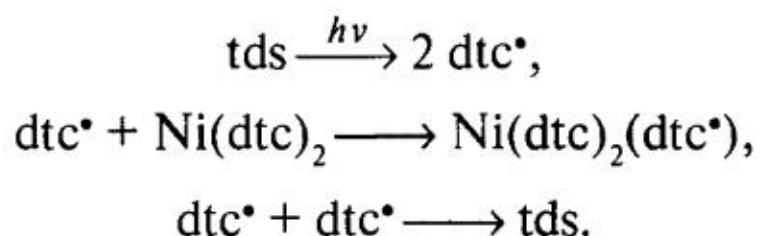


Рис. 16. Спектры промежуточного поглощения, возникающего при импульсном фотолизе (308 нм) системы tds ($6,4 \cdot 10^{-5}$ М) и $\text{Ni}(\text{dtc})_2$ ($6,75 \cdot 10^{-5}$ М) в ацетонитриле. 1—5 — спектры через 0; 0,8; 4; 12,4 и 200 мкс [112]

Известная величина коэффициента экстинкции полосы поглощения dtc^\bullet радикала ($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на 590 нм [104]) позволяет определить эту величину и для радикального комплекса. Коэффициент экстинкции поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^\bullet)$ на 450 нм равен ($\epsilon = 8725 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Эти параметры дают возможность рассчитать константу скорости координации ($2,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$), которая всего на порядок меньше диффузионной константы скорости в ацетонитриле ($1,92 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) и успешно конкурирует с рекомбинацией радикалов.

Промежуточный радикальный комплекс $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^*)$ относительно устойчив, и его поглощение исчезает только в миллисекундном временном диапазоне в результате диссоциации радикального комплекса ($k_{\text{diss}} = 128 \text{ с}^{-1}$ [112])



Наблюдаемая константа скорости его исчезновения возрастает при уменьшении концентрации $\text{Ni}(\text{dtc})_2$, что объясняется более эффективной повторной координацией dtc^* радикала при увеличении концентрации исходного комплекса. Повторная координация может увеличивать время жизни радикального комплекса до десятков секунд [112]. Температурная зависимость кинетических параметров позволила показать, что энергия связи dtc^* радикала с ионом никеля равна 29,3 кДж/моль.

Достаточно длинное время жизни в охлажденных растворах позволило получить радикальный комплекс $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^*)$ в замороженной метанольной матрице и зарегистрировать его спектр ЭПР (рис. 17, спектр 1а) [113], который характеризуется анизотропным g -фактором. Сверхтонкая структура отсутствует, так как ядра стабильных природных изотопов атомов S, C и Ni, по которым делокализован неспаренный электрон, не имеют спина. Численное моделирование (рис. 17, спектр 1б) позволило определить значения компонент g -фактора и ширины линий. Большие отклонения компонент g -фактора ($\Delta g \approx 0,15$) от значения g -фактора для свободного электрона свидетельствуют о координации радикала dtc^* с ионом металла. Для свободных органических радикалов значения g -фактора достаточно близки к величине $g_e = 2,0023$, и только присутствие ионов переходных металлов с большими константами спин-орбитального взаимодействия приводит к значительному сдвигу g -фактора [114]. Так как константа спин-орбитального взаимодействия для иона Ni^{2+} от-

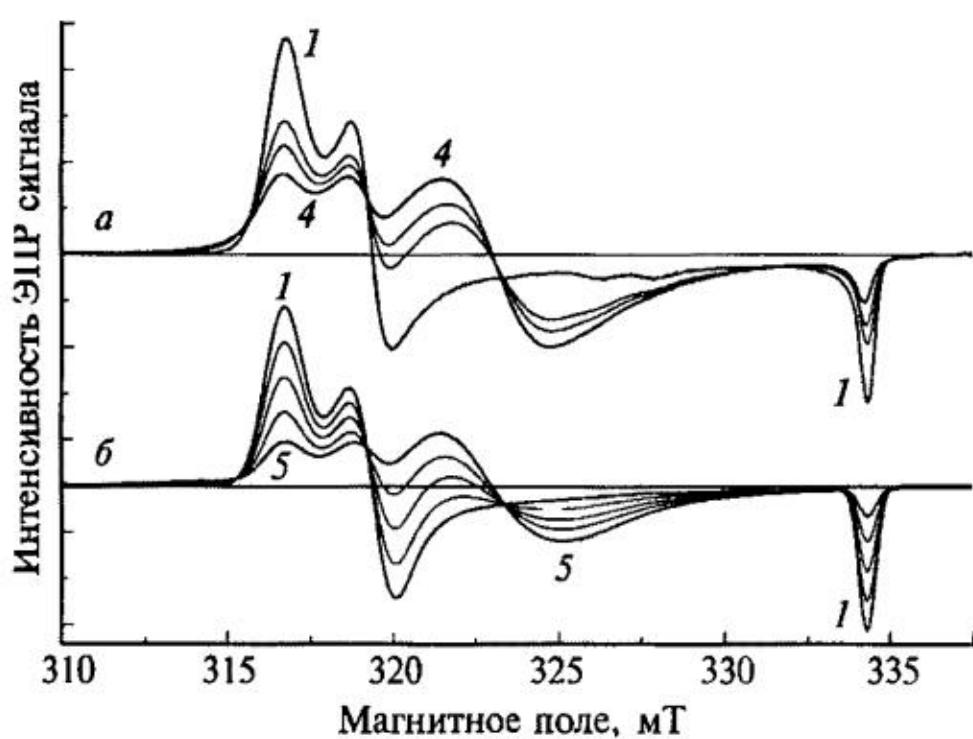


Рис. 17. Спектры ЭПР комплекса $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^*)$ в замороженной метанольной матрице при фотолизе (308 нм) системы tds ($7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) и $\text{Ni}(\text{dtc})_2$ ($5,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) [113].

a — экспериментальные спектры: 1 — стеклообразная прозрачная матрица (метанол + 5% воды), 2—4 — последовательный нагрев образца до 130—150 К и замораживание до 77 К (после первого же подогрева и замораживания матрица кристаллизуется); *б* — рассчитанные спектры: 1—5 — суммирование двух спектров (спектр 1 — $g_{xx} = 2,1545$, $g_{yx} = 2,1360$ и $g_{yy} = 2,0406$, гауссова форма линии с ширинами $\Delta H_x = 0,55 \text{ мТ}$, $\Delta H_y = 0,55 \text{ мТ}$, $\Delta H_z = 0,25 \text{ мТ}$; спектр 2 — $g_{xx} = 2,1172$, $g_{yx} = 2,1172$ и $g_{yy} = 2,0972$, лоренцева форма линии с ширинами $\Delta H_x = 2,5 \text{ мТ}$, $\Delta H_y = 2,5 \text{ мТ}$, $\Delta H_z = 2,8 \text{ мТ}$) с относительным вкладом 1-го спектра 100, 80, 60, 40, 20% соответственно

рицательна ($\lambda \approx -325 \text{ см}^{-1}$) [114], происходит увеличение g-фактора по сравнению с g_e ($\Delta g \sim -\lambda$) и сигнал ЭПР смещается в более слабое поле.

В прозрачных стеклообразных матрицах (метанол с добавкой воды, толуол, изопропанол) локальная концентрация $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^\bullet)$ совпадает со средней и в спектре ЭПР доминируют линии индивидуальных частиц. При переходе к поликристаллическим матрицам (бензол, ацетонитрил) локальная концентрация $\text{Ni}(\text{dtc})_2(\text{dtc}^\bullet)$ может достигать больших величин, при которых спектр ЭПР этого комплекса превращается в обменно суженную, синглетную линию [113].

В растворах перфторнафталятного дисульфида $[(\text{SC}_{10}\text{F}_7)_2 = (\text{SNF})_2]$ и плоских 1,1'-дитиолатных комплексов $\text{Ni}(\text{II}) (\text{NiL}_2)$ в ацетонитриле после поглощения импульса света XeCl эксимерного лазера (308 нм) появляется поглощение в видимой области спектра, которое принадлежит радикальным комплексам $(\text{SNF})^\bullet \text{NiL}_2$ [115]. Структура комплексов двухвалентного никеля, использованных в качестве ловушек для $\cdot\text{SNF}$ -радикала, представлена на рис. 18. Координационный узел NiS_4 для всех трех типов комплексов является плоским [116–120].

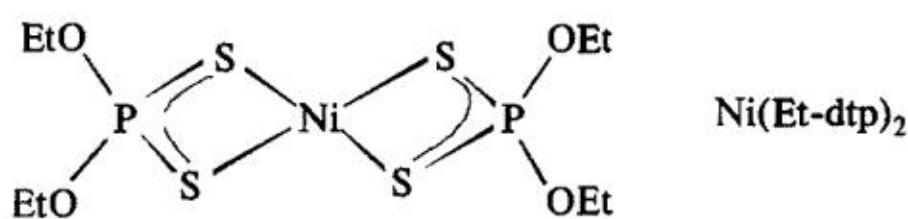
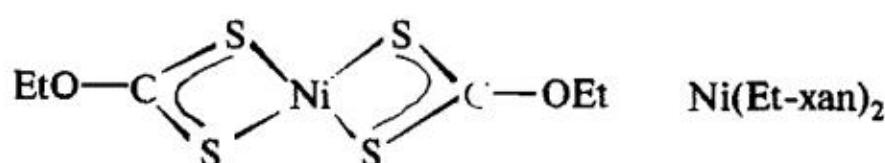
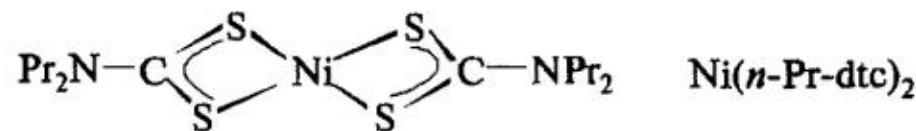
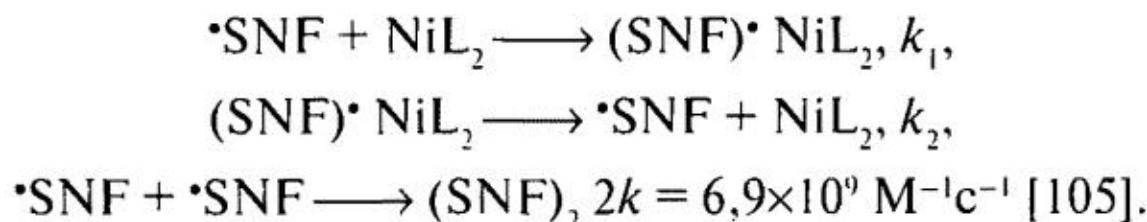


Рис. 18. Структура дитиолатных комплексов двухвалентного никеля — NiL_2 , которые были использованы в качестве ловушки для S-радикала [115]

На первой стадии этих превращений происходит диссоциация возбужденной молекулы дисульфида на два перфторионафталятных радикала ($\cdot\text{SC}_{10}\text{F}_7 \equiv \cdot\text{SNF}$). Эти радикалы практически с диффузионной константой скорости координируют с комплексами NiL_2 с образованием радикальных комплексов $(\text{SNF})^\bullet \text{NiL}_2$. Комpleксы $(\text{SNF})^\bullet \text{NiL}_2$ исчезают в результате диссоциации с выходом $\cdot\text{SNF}$ -радикала в объем растворителя



Все радикальные комплексы $(\text{SNF})^\bullet \text{NiL}_2$ имеют интенсивную полосу поглощения в районе 385 нм и примерно в два раза менее интенсивные полосы в длинноволновой части спектра 525–625 нм.

Таблица 3

Константы скорости и энергии активации координации радикала ·SNF с дитиолатными комплексами NiL₂ (k_1 , E_1) и распада радикальных комплексов (SNF)·NiL₂ (k_2 , E_2) в ацетонитриле [115]

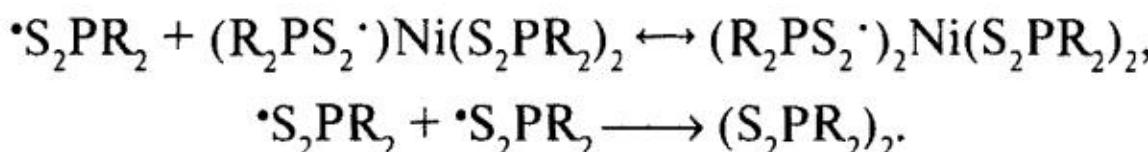
NiL ₂	$k_1 \times 10^{-9}$, M ⁻¹ s ⁻¹	$\lg(k_{10}, M^{-1}s^{-1})$	E_1 , кДж/М	$k_2 \times 10^{-5}$ с ⁻¹	$\lg(k_{20}, s^{-1})$	E_2 , кДж/М
Ni(dt ₂ p) ₂	$5,45 \pm 0,1$	$11,97 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,1$	$8,95 \pm 0,5$	$23,0 \pm 1,7$
Ni(dt ₂ c) ₂	$8,8 \pm 0,1$	$11,22 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,6$	$0,17 \pm 0,03$	$7,32 \pm 0,5$	$10,9 \pm 1,3$
Ni(xan) ₂	$10,8 \pm 0,1$	$11,80 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	$6,63 \pm 0,2$	$17,2 \pm 1,7$

Близость констант скорости координации к диффузионному пределу указывает на небольшие величины энергии активации входления S-радикала в координационную сферу. Измерения кинетики появления оптического поглощения радикальных комплексов в широкой области температур позволило определить температурную зависимость k_1 для всех комплексов и энергию активации (табл. 3). Действительно, энергии активации (7,2–12,8 кДж/моль) близки к энергии активации диффузионного движения в ацетонитриле (9,6 кДж/моль). Величины предэкспоненциальных множителей для k_1 лежат в диапазоне $(1,6\text{--}9,7) \times 10^{11}$ M⁻¹s⁻¹. Таким образом, координация S-радикала происходит практически при первом столкновении частиц. Подавление стерического фактора (который должен существовать из-за того, что координация радикала осуществляется только атомом серы) происходит, по-видимому, из-за повторных контактов частиц.

Время диссоциации комплексов (SNF)·NiL₂ — 10–100 мкс (табл. 3), однако эффективное время жизни этих частиц удлиняется примерно на два порядка, до нескольких миллисекунд за счет повторной координации радикала и зависит от начальной концентрации исходного комплекса NiL₂ и интенсивности лазерного импульса. Небольшие энергии активации распада радикальных комплексов (табл. 3) находятся в диапазоне 3,7–10,2 кДж/моль и обеспечивают короткое время жизни радикальных комплексов.

В работе [121] с помощью лазерного импульсного фотолиза изучен механизм образования радикальных комплексов для растворов фосфинатного дисульфида $((S_2P(i-Bu)_2)_2 \equiv (S_2PR_2)_2)$ и комплекса $Ni(S_2P(i-Bu)_2)_2$ ($Ni(S_2PR_2)_2$) в ацетонитриле. После поглощения импульса света XeCl эксимерного лазера (308 нм) в этой системе появляется промежуточное поглощение в видимой и УФ областях спектра, которое исчезает в миллисекундном диапазоне времени. Процесс инициируется фотодиссоциацией молекулы дисульфида на два S-радикала [$S_2P(i-Bu)_2 \equiv S_2PR_2$]. Радикал исчезает в конкурирующих реакциях рекомбинации ($2k = 7,6 \cdot 10^9$ M⁻¹s⁻¹) [105] и координации ($k = 2,5 \cdot 10^9$ M⁻¹s⁻¹) [121] с образованием радикального комплекса $(R_2PS_2^\bullet)Ni(S_2PR_2)_2$. Однако для этой системы обнаружена реакция внедрения второго радикала в координационную сферу с формированием бирадикального комплекса $(R_2PS_2^\bullet)_2Ni(S_2PR_2)_2$ ($k = 1,5 \cdot 10^{10}$ M⁻¹s⁻¹):





Это предположение хорошо согласуется со способностью хелатных комплексов Ni(II) обратимо присоединять по две гетероциклические молекулы. Так, комплекс $Ni(Et-xan)_2$ присоединяет две молекулы пиридина (py) с образованием аддукта $Ni(Et-xan)_2py_2$ [122].

Координация радикалов обратима, и оба радикальных комплекса диссоциируют с выходом радикала из координационной сферы с константами $7,5 \cdot 10^3$ и $7,0 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ соответственно дляmono- и бирадикальной частиц. Бирадикальный комплекс дополнительно исчезает в реакции рекомбинации, продуктами которой являются дисульфид и два монорадикальных комплекса ($k = 1,0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$)



В итоге система возвращается в исходное состояние в результате рекомбинации $\cdot S_2PR_2$ -радикалов в исходный дисульфид.

В работе [123] изучены процессы образования радикальных комплексов для системы, состоящей из 8,8"-дихинолилдисульфида (RSSR) и плоского комплекса ди(меркаптохинолината)Ni(II) ($Ni(SR)_2$) в растворах толуола и бензола. На рис. 19 представлено строение дисульфида и плоского комплекса $Ni(SR)_2$, в котором расстояния Ni—S и Ni—N равны соответственно 2,40 и 2,06 Å [124].

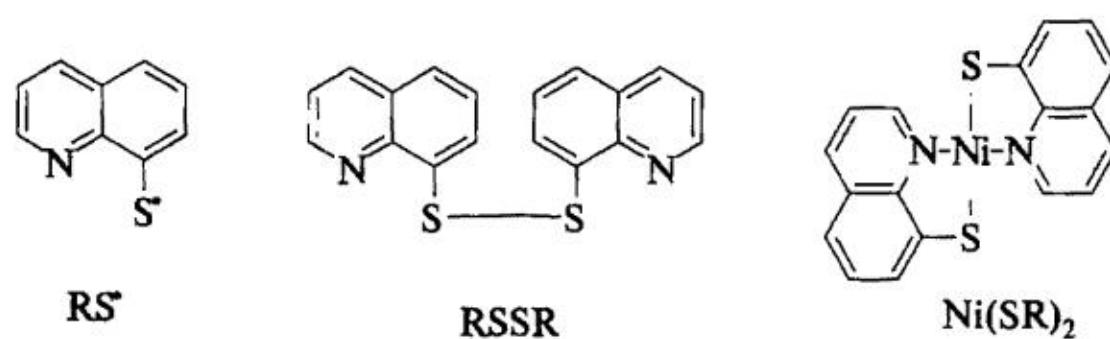
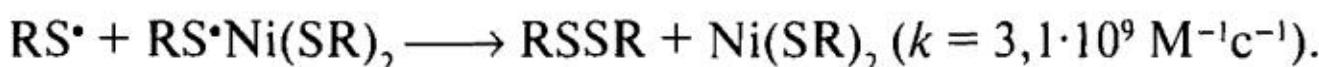


Рис. 19. Структура 8-меркаптохинолинового радикала RS^\bullet , 8,8"-дихинолилдисульфида RSSR и плоского ди(меркаптохинолината) Ni(II) комплекса $Ni(SR)_2$ [123]

Радикалы RS^\bullet , возникающие при фотодиссоциации дисульфида, имеют интенсивную полосу поглощения с максимумом на 400 нм ($\epsilon = 8370 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$) и исчезают в реакции рекомбинации ($2k = 4,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$). С реакцией рекомбинации в присутствии комплекса $Ni(SR)_2$ конкурирует координация радикала ($k = 4,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$) с образованием радикального комплекса $RS^\bullet Ni(SR)_2$. Эта частица имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом на 460 нм ($\epsilon = 16\,600 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$) и исчезает в реакции второго порядка ($2k = 4,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$). Анализ кинетических данных показал, что на ранней стадии фотопревращений часть радикалов RS^\bullet исчезает в реакции с радикальным комплексом $RS^\bullet Ni(SR)_2$.



Лазерный импульсный фотолиз растворов RSSR и $Ni(SR)_2$ в широком интервале температур (230–350 K) и обработка полученных кинетических

кривых позволили определить температурную зависимость констант скорости всех реакций. Рассчитанные энергии активации и предэкспоненциальные множители представлены в табл. 4.

Таблица 4

Энергии активации (E) и предэкспоненциальные множители (k_0) констант скорости реакций в системе RSSR + Ni(SR)₂ в толуоле [123]

Реакция	$E_{\text{акт}}, \text{ кДж моль}^{-1}$	$\lg(k_0, \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1})$
RS [•] + RS [•] → RSSR	7,7 ± 0,4	11,0 ± 0,1
RS [•] + Ni(SR) ₂ → RS [•] Ni(SR) ₂	8,7 ± 0,3	11,2 ± 0,1
RS [•] + RS [•] Ni(SR) ₂ → RSSR + Ni(SR) ₂	12,3 ± 0,7	11,6 ± 0,1
RS [•] Ni(SR) ₂ + RS [•] Ni(SR) ₂ → RSSR + 2Ni(SR) ₂	31,4 ± 0,6	10,2 ± 0,1

Радикальные комплексы с S-радикалами могут быть получены за счет фотопревращения молекулярного лиганда в радикал [125–127]. Фотодиссоциация S,S'-диалкил и S,S'-алкантиоловых производных бис(1,2-этилендитиолатных) комплексов приводит к появлению необычно долгоживущих радикальных комплексов (рис. 20). Так, S,S'-дибензил-бис(1,2-этилендитиолатный) комплекс Ni(II) в возбужденном триплетном состоянии элиминирует бензильный радикал с образованием радикального комплекса RS₂[•]NiL. Эта частица живет около 1500 с и исчезает в реакции элиминирования второго бензильного радикала.

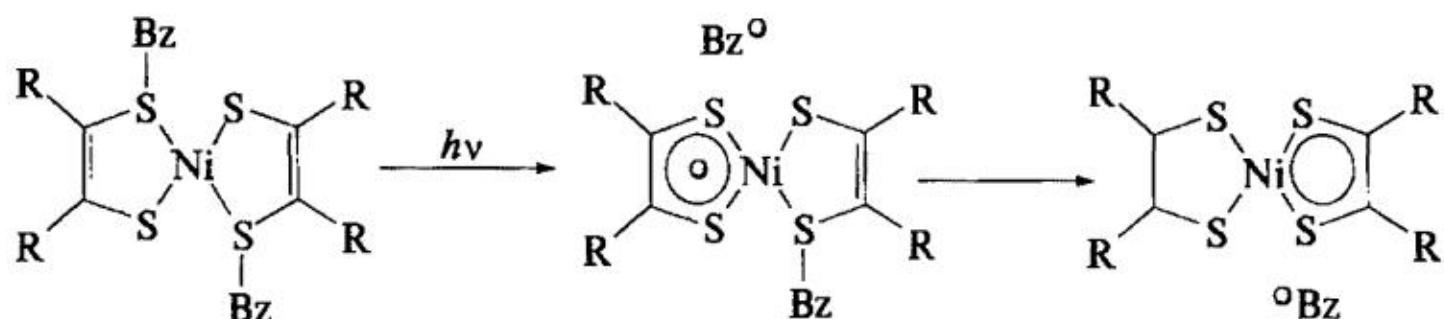


Рис. 20. Процесс появления радикального комплекса при фотолизе бис(1,2-дифенил-1,2-этантиолатного) комплекса Ni(II) [125, 126]. Обозначение лиганда — tBuL

При фотодиссоциации S,S'-бутан-1,4-диильных производных бис(1,2-дифенил-1,2-этантиолатного) комплекса Ni(II) образуются два типа радикальных комплексов. Радикал I (бирадикал) участвует в трех типах реакций. Первая — реакция рекомбинации с регенерацией бутандиильного производного, вторая — реакция диссоциации с появлением дитиолатного комплекса, третья — трансформация в другой радикальный комплекс. Радикал II диссоциирует более медленно в дитиолатный комплекс (рис. 21). Спектры ЭПР для бутан-1,4-диильных и других производных радикальных комплексов, зарегистрированные при температуре 77 К, были интерпретированы как спектры систем с $S = 1/2$ и сильно анизотропным g-фактором. В растворе вращение усредняет g-фактор, превращая спектр ЭПР в изотропную линию.

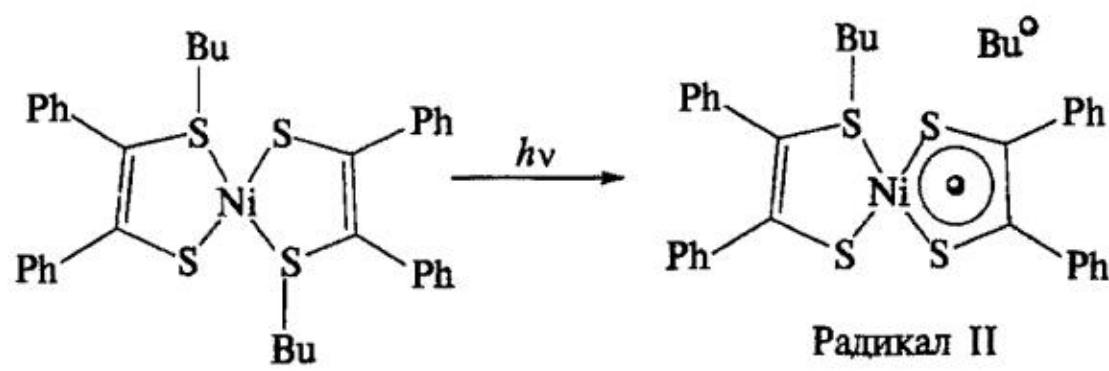
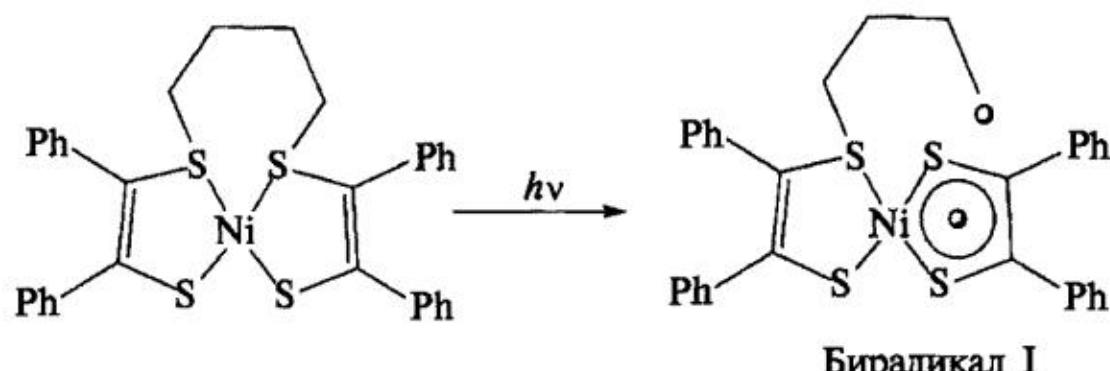


Рис. 21. Структура радикальных комплексов (радикал I и радикал II) при фотолизе бутан-1,4-диильных производных бис(1,2-дифенил-1,2-этилендитиолатного) комплекса Ni(II) [125, 126]

К сожалению, авторы [127] относительно быстро сканировали оптические спектры только в диапазоне 500—1000 нм. Они смогли зарегистрировать появление конечного дитиолатного комплекса никеля (полоса с максимумом на 857 нм), однако спектры поглощения радикальных комплексов остались неизвестными. Длительное время жизни радикальных комплексов объяснено делокализацией неспаренного электрона в ароматической системе, замкнутой орбиталями иона никеля.

Другой тип радикальных комплексов был получен электрохимическим или химическим окислением исходных комплексов ионов металлов [128—131]. Исследовалась координационная химия производных феноксильного радикала и радикальные комплексы типа $\text{Ni}(\text{II})-\cdot\text{OPh}$. Вид спектров ЭПР позволил авторам [128] утверждать, что полный спин системы ($\text{Ni}(\text{II}) S = 1$, радикал $S = 1/2$) равен $S_{\text{полн}} = 1/2$ и что феноксильный радикал координирован с ионом.

Аналогичные радикальные комплексы были обнаружены при окислении четырехвалентным церием комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с лигандом $t\text{buL}$ и его метильными производными [130, 131]. Полоса с максимумом на 418 нм отнесена к координированному феноксильному радикалу. При температуре 77 К в ацетонитриле радикальные комплексы не имеют спектров ЭПР, что объяснено значительным спин-спиновым взаимодействием между феноксильным радикалом и ионом $\text{Cu}(\text{II})$. Регистрация спектров ЭПР при сверхнизких температурах (~3 K) позволила оценить константу обменного взаимодействия между спинами величиной около -10 см^{-1} . При замене $\text{Cu}(\text{II})$ диамагнитным ионом $\text{Zn}(\text{II})$ в спектре ЭПР появляется линия с $g = 2,0$, принадлежащая феноксильному радикалу. Время жизни радикальных комплексов $\text{Cu}(\text{II})-\cdot\text{OPh}$ в охлажденном ацетонитриле (-20°C) составляет примерно 65 мин.

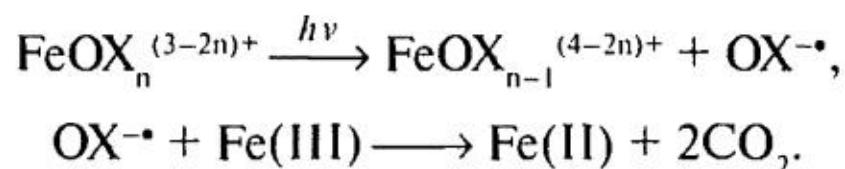
Таким образом, серосодержащие радикалы с высокими константами скорости образуют радикальные комплексы с плоскими координационными

соединениями. Комплексы $\text{Ni}-\cdot\text{SR}$ имеют интенсивные полосы оптического поглощения и во многих случаях исчезают в реакции диссоциации. Повторная координация увеличивает время жизни радикалов на 2–3 порядка по времени.

10. Фотохимия комплексов Fe(III) с органическими кислотами

(Поли)карбоксилаты (оксалат, малонат, цитрат и др.) образуют прочные комплексы с Fe(III), которые обладают интенсивными полосами поглощения в видимой и УФ-областях спектра [1]. Фотохимические реакции Fe(III)-(поли)карбоксилатных комплексов влияют на многие железозависимые биогеохимические процессы, а также ответственны за фотохимическую продукцию CO , CO_2 и поглощение кислорода в природных водах [132, 133].

На основе данных, полученных стационарными методами, был предложен механизм фотолиза Fe(III)-(поли)карбоксилатных комплексов, первой стадией которого является внутримолекулярный перенос электрона с органического лиганда на ион железа [1]. В отсутствие кислорода образовавшийся радикал окисляется невозбужденным комплексом с формированием конечных продуктов [1, 134]. Ниже приведена схема фотолиза оксалатных комплексов Fe(III) [135–139]



В работах [140–144] с помощью лазерного импульсного фотолиза с наносекундным временным разрешением был исследован ряд карбоксилатных комплексов Fe(III) с пировиноградной, винной, молочной, щавелевой и глиоксалевой кислотами. Показано, что первичным фотохимическим процессом при возбуждении в полосы переноса заряда действительно является внутрисферный перенос электрона с лиганда на ион. Однако для всех комплексов обнаружено, что появление Fe(II) и выход органического радикала в объем растворителя сразу после лазерного импульса является побочным фотопроцессом $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOC}-\text{R}]^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}-\text{COO}^{\cdot+}$, на долю которого приходится не больше 5–10% фотопревращения исходного комплекса. Основным первичным интермедиатом является долгоживущий комплекс Fe(II) с органическим радикалом в координационной сфере (радикальный комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}} \dots \text{R}-\text{COO}^{\cdot+}]^{2+}$). На рис. 22 показаны промежуточные спектры при импульсном фотолизе комплекса Fe(III) с глиоксалевой кислотой в присутствии метилвиologена. Поглощение в красной области спектра (500–750 нм) принадлежит радикальному комплексу.

Для многих комплексов иона Fe(III) с кислотами определены основные спектрально-кинетические параметры (спектры поглощения, квантовые вы-

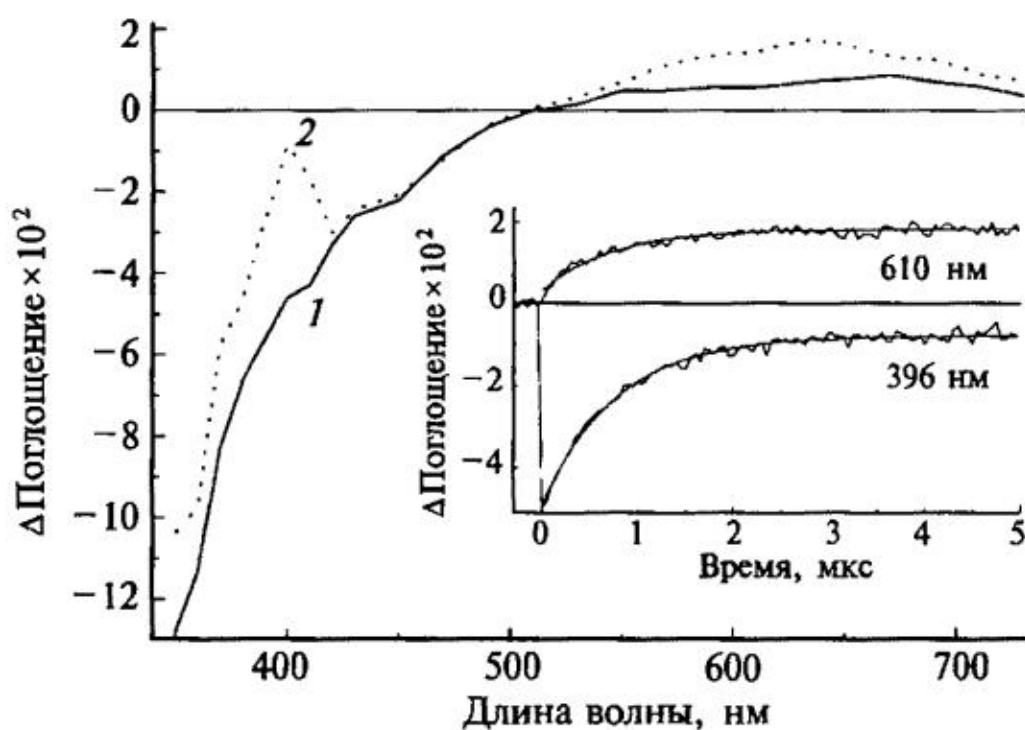


Рис. 22. Лазерный импульсный фотолиз обескислорожденных водных растворов ($\text{pH} 3,0$) комплекса Fe(III) ($5 \cdot 10^{-4}$ М) с глиоксалевой кислотой (10^{-3} М) в присутствии MV^{2+} ($5 \cdot 10^{-5}$ М): *a* — 1, 2 — спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0 и 4 мкс после лазерного импульса; *б* — кинетические кривые возникновения и гибели катион-радикалов $\text{MV}^{\bullet+}$ на 396 и 610 нм [142]

ходы, константы скорости реакций) радикальных комплексов (табл. 5). Показано, что основными каналами гибели радикальных комплексов являются мономолекулярный распад и реакция с кислородом:

Таблица 5

Фотохимические свойства комплексов Fe(III) с щавелевой (Ox), глиоксалевой (AG), пировиноградной (Pyr), молочной (Lact) и винной (Tart) кислотами [141, 143]. Квантовые выходы исчезновения Fe(III) ($\phi(\text{Fe(III)})$) и образования органического радикала $\phi(\text{R}^\bullet)$ и Fe(II) ($\phi(\text{Fe(II)})$, аргон); положение максимума поглощения λ_{\max} (PK) и коэффициент экстинкции в максимуме поглощения ϵ_{\max} (PK) для радикальных комплексов; времена жизни радикальных комплексов в обескислорожденных растворах τ_{PK} (мс) / аргон и на воздухе τ_{PK} (мс) / воздух

Комpleсы Fe(III)	Fe(Ox)_3^{3-}	Fe(AG)^{2+}	Fe(Pyr)^{2+}	Fe(Lac)^+	Fe(Tart)^+
$\phi(\text{R}^\bullet)$	$\leq 0,03$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	—	0,07
$\phi(\text{Fe(III)})$	0,6	0,7	0,5	0,2	0,5
$\phi(\text{Fe(II)}, \text{аргон})$	1,2	1,1	1,0	0,4	0,4
λ_{\max} (PK), нм	400, 640	650	650	670	620
ϵ_{\max} (PK), $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	800, 80	70	70	60	« 15
τ_{PK} (мс) / аргон	5,1	4,1	1,2	3,1	1,8
τ_{PK} (мс) / воздух	3,3	2,0	0,7	1,5	—



Для определения квантового выхода свободных некоординированных радикалов в первичном фотопроцессе в работах [140—144] использован известный акцептор органических радикалов — дикатион метилвиологена (MV^{2+}) [90, 91]. Оценки с измерением выхода $\text{MV}^{\bullet+}$ показывают, что общее количество органических радикалов в наносекундном диапазоне времени составляет не более нескольких процентов от числа исчезнувших исходных карбоксилатных комплексов Fe(III) (табл. 5). Таким образом, канал фотолиза

(15), рассматриваемый в литературе как основной [1, 135—137, 147—149], для данных комплексов является побочным. Основной первичный фотопроцесс в фотохимии многих карбоксилатных комплексов Fe(III) связан с образованием долгоживущих радикальных комплексов $[Fe^{II}...R-COO^{\cdot}]^{2+}$. Этот вывод представляет несомненный экологический интерес, так как позволяет по-новому взглянуть на представления о фотопревращениях в природной воде.

11. Заключение

В работах по определению природы промежуточных радикальных комплексов обнаружено несколько каналов фотовосстановления комплексов, связанных с переносом электрона на возбужденный комплекс с окружающих частиц — молекул растворителя, со свободных лигандов, находящихся во второй координационной сфере, со свободных и координированных радикалов. Исследование фотохимии в широком диапазоне концентраций комплексов (10^{-4} — 1 М) позволило обнаружить еще один существенный канал фотовосстановления — перенос электрона с радикалов на возбужденный комплекс. Расстояния такого туннельного переноса могут достигать величины 15—20 Å. Эти процессы ограничивают концентрацию радикалов в объеме матрицы на уровне $\approx 10^{-2}$ М, которую можно накопить, увеличивая содержание комплекса. Аналогичные эффекты и в радиационной химии могут объяснить известное явление запределивания накопленной концентрации радикалов при увеличении дозы облучения.

Особенно интересными оказались процессы переноса электрона с первичных радикальных центров на возбужденные хлоридные комплексы Cu(II). Они позволили в пленке поливинилового спирта (ПВС) создать центры скрытого изображения в виде сопряженных групп $-HC(=O)-CH_2-$. При нагреве облученной пленки развивается катализированный процесс дегидратации молекул ПВС и образования длинных сопряженных связей $-(HC=CH)_n-$, поглащающих в широком спектральном диапазоне и создающих контрастное фотографическое изображение.

Развитие импульсных методов позволяет проводить работы по исследованию самых быстрых процессов в фотохимии галогенидных комплексов Fe(III), Cu(II) и Pt(IV) в жидких растворах. В них был подтвержден первичный механизм фотовосстановления этих комплексов, связанный с окислением окружающих молекул растворителя возбужденным состоянием комплекса. Были исследованы процессы образования и гибели первичных активных промежуточных частиц. Для комплексов Cu(II) было показано, что радикальные комплексы типа $Cu(I)...R^{\cdot}$ чрезвычайно быстро диссоциируют на свободный радикал и ион Cu(I). В растворах, содержащих кислород, было обнаружено образование вторичных радикальных комплексов типа $Cu(I)...RO_2^{\cdot}$.

Показано, что при фотохимии комплекса $PtCl_6^{2-}$ первичный продукт — радикальный комплекс $Pt(III)-R^{\cdot}$ имеет несколько конкурирующих каналов

распада. В замороженной матрице доминирует двухэлектронное восстановление Pt(IV). В области средних температур (200 К) радикальный комплекс диссоциирует на свободный радикал R[•] и комплекс PtCl₆³⁻. Ближе к комнатной температуре в присутствии кислорода возникает вторичный радикальный комплекс Pt(III)-RO₂[•].

Получены и исследованы радикальные комплексы, образованные S-радикалами и плоскими дитиолатными комплексами двухвалентного никеля. Координация может увеличивать время жизни радикалов на 5–6 порядков. Показано, что для комплексов иона Fe(III) со многими оксикислотами основной промежуточной частицей является долгоживущий радикальный комплекс [Fe^{II}...R-COO[•]]²⁺.

Таким образом, радикальные комплексы играют значительную роль в фотохимии координационных соединений. Естественно, что при исследовании фотохимии новых супрамолекулярных систем с участием координационных соединений можно ожидать появления новых супрамолекулярных радикальных комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 09-03-00330, 11-03-00268, 11-03-92400 Укр, 11-03-605K0), Программы отделения химии и наук о материалах РАН на 2009–2011 гг. (грант № 5.1.6) и Программы международного интеграционного взаимодействия СО РАН (грант 70).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Balzani V., Carassiti V.* Photochemistry of Coordination Compounds. London; New York: Acad. Press, 1970. 432 p.
2. Concepts of Inorganic Photochemistry / Eds A.W. Adamson, P.D. Fleischauer. New York etc.: Wiley, 1975. 439 p.
3. *Balzani V., Scandola F.* Supramolecular Photochemistry. New York etc.: Ellis Horwood, 1991. 427 p.
4. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. Киев: Наук. думка, 1982. 239 с.
5. Крюков А.И., Кучмий С.Я. Фотохимия комплексов переходных металлов. Киев: Наук. думка, 1989. 238 с.
6. Крюков А.И., Кучмий С.Я. Основы фотохимии координационных соединений. Киев: Наук. думка, 1990. 279 с.
7. *Sykora J., Sima J.* Fotochemia Koordinacnych Zlucenin. Bratislava: SAV, 1986. 179 s.
8. *Henning H., Rehorek D.* Photochemische und Photokatalytische Reaktion von Koordinationsverbindungen. Berlin: Acad.Verl., 1987. 164 s.
9. Шагисултанова Г.А. Первичные процессы в фотохимии координационных соединений. Реакционная способность координационных соединений. М.: Наука, 1976. С. 91–132.
10. *Wehry E.L.* Photochemical Behavior of Transition Metal Complexes // Quart. Rev. 1967. **21**, N 2. P. 213–231.
11. *Adamson A.W.* Some Aspects of Photochemistry of Coordination Compounds // Coord. Chem. Rev. 1968. **3**, N 2. P. 169–188.
12. *Waltz W.L., Sutherland R.G.* The Photochemistry of Transition Metal Coordination Compounds // Chem. Soc. Rev. 1972. **1**, N 2. P. 241–258.
13. *Stasicka Z., Marchaj A.* Flash Photolysis of Coordination Compounds // Coord. Chem. Rev. 1977. **23**, N 2. P. 131–181.

14. Serpone N., Jamieson M.A. Picosecond Spectroscopy of Transition Metal Complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1989. **93**, N 1. P. 87—153.
15. Adamson A.W., Waltz W.L., Zinato E., Watts D.W., Fleischauer P.D., Lindholm R.D. Photochemistry of Transition Metal Coordination Compounds // *Chem. Rev.* 1968. **68**, N 5. P. 541—585.
16. Valentine D. The Photochemistry of Cobalt(III) and Chromium(III) Complexes in Solution // *Adv. Photochem.* 1968. **6**. P. 123—192.
17. Adamson A.W., Sporer A.H. Photochemistry of Complex Ions. I. Some Photochemical Reaction of Aqueous PtBr_6^{2-} , $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ and Various Co(III) and Cr(III) Complex Ions // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. **80**, N 15. P. 3865—3870.
18. Endicott J.F., Ferraudi G.J., Barber J.R. Charge Transfer Spectroscopy, Redox Energetics and Photoredox Behavior of Transition Metal Ammine Complexes. A Critical Comparison of Observation with Mechanisms and Models // *J. Phys. Chem.* 1975. **79**, N 6. P. 630—643.
19. Balzani V., Ballardini R., Sabbatini N., Moggi L. Photochemical Reaction of Nitropentaamminecobalt(III) Ion // *Inorg. Chem.* 1968. **7**, N 8. P. 1398—1404.
20. Endicott J.F., Hoffman M.Z. Photoreduction of Cobalt(III) Complexes at 2537 Å // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. **87**, N 15. P. 3348—3357.
21. Bergkamp M.A., Watts R.J., Ford P.C. Photophysical and Photochemical Properties of $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ in Nonaqueous Solvents. Solvent Control of the Photolabilization Pathways of the Ligand Field Excited States // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. **102**, N 8. P. 2627—2631.
22. Caspari G., Hughes R.G., Endicott J.F., Hoffman M.Z. Flash Photolytic, Isotope Tracer and Chemical Scavenging Studies of the Ultraviolet Photochemistry of Pentaamminecobalt(III) Chloride. Evidence for Excited-State Intermediates // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. **92**, N 18. P. 6801—6810.
23. Endicott J.F. Charge-Transfer Photochemistry. Concepts of Inorganic Photochemistry / Eds A.W. Adamson, P.D. Fleischauer. New York: Wiley, 1975. P. 81—142.
24. Крюков А.И., Ткаченко З.А., Бухтияров В.К., Кресс Е.Е. Фотоперенос электрона в трисацетиласетонате и бисацетилацетонатотрифторацетате марганца(II) // Теорет. эксперим. химия. 1983. **19**, № 2. С. 197—204.
25. Шагисултанова Г.А., Логинов А.В. Факторы, определяющие скорость фотолиза связи металлы-углерод в алкилкобалоксимах. Модель термализованной радикальной пары // Коорд. химия. 1984. **10**, № 12. С. 1675—1679.
26. Lilie J. Primary Processes in the Photochemistry of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. **101**, N 15. P. 4419—4420.
27. Natarajan P., Endicott J.F. Direct Observation of the Dibromide Radical Anion Oxidation of Tris(bipyridyl)ruthenium(II). Evidence for a Triplet-to-Triplet Energy Transfer Mechanism in the Photosensitized Redox Decomposition of Cobalt(III) Substrates // *J. Phys. Chem.* 1973. **77**, N 7. P. 971—972.
28. Natarajan P., Endicott J.F. An Investigation of the Mechanism of the Tris(bipyridyl)ruthenium(II). Photosensitized Redox Decomposition of Cobalt(III) Complexes and the Reactivity Patterns of Some Primary Radicals // *J. Phys. Chem.* 1973. **77**, N 15. P. 1823—1830.
29. Kelly T.L., Endicott J.F. Photochemistry of Iodoammine Complexes of Rhodium(III). A Case for Inefficient Internal Conversation between Charge Transfer and d-d Excited States // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. **94**, N 6. P. 1797—1804.
30. Natarajan P., Endicott J.F. Photochemical Behavior of Ethylenediaminetetraacetate Complexes of Co(III). Sensitization and Excited State Reaction Pathways // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. **95**, N 8. P. 2470—2477.
31. Ferraudi G., Muralidharan S. Photochemical Properties of Copper Complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1981. **36**, N 1. P. 45—88.
32. Kochi J.K. Photolysis of Metal Compounds. Cupric Chloride in Organic Media // *J. Amer. Chem. Soc.* 1962. **84**, N 11. P. 2121—2127.
33. Sykora J., Giannini I., Diomedi C.F. Pulsed Laser Photolysis of Chlorocopper(II) Complexes in Acetonitrile. Evidence for Chlororadical Formation // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1978. N 5. P. 207—208.
34. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Киселева О.Б. Природа промежуточного продукта фотолиза хлорида меди(II) // Химия высоких энергий. 1978. **12**, № 1. С. 87—88.
35. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Усов О.М. Фотохимия растворов Cu(II) при высоких концентрациях в спирте и диметилформамиде // Журн. физ. химии. 1979. **53**, № 10. С. 2673—2675.

36. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Киселева О.М. Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II) в растворах этанола // Журн. физ. химии. 1980. **54**, № 3. С. 672—675.
37. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Усов О.М. Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II) в растворах диметилформамида // Коорд. химия. 1980. **6**, № 6. С. 856—859.
38. Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Бессеребряный фотографический процесс в системе поливиниловый спирт — галогенид переходного металла // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. **25**, № 2. С. 90—95.
39. Хмелинский И.В., Плюснин В.Ф., Грицан Н.П., Бажин Н.М. Лазерный импульсный фотолиз замороженных этанольных растворов хлоридных комплексов Cu(II) // Хим. физика. 1985. **4**, № 12. С. 1666—1669.
40. Грицан Н.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Импульсный фотолиз хлоридных комплексов Cu(II) в органических растворителях // Теорет. эксперим. химия. 1986. **22**, № 1. С. 39—44.
41. Грицан Н.П., Усов О.М., Шохирев Н.В., Хмелинский И.В., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Исследование электронного строения комплексов Cu(I) с радикалами методом ЭПР, оптической спектроскопии и квантовой химии // Теорет. эксперим. химия. 1986. **22**, № 1. С. 31—38.
42. Позняк А.Л. О фотолизе замороженных спиртовых растворов хлорной меди // Химия высоких энергий. 1969. **3**, № 4. С. 380—381.
43. Freiberg M., Meyerstein D.J. Reactions of Aliphatic Free Radicals with Copper Cations in Aqueous Solution. Pt 2. Reactions with Cuprous Ions. A Pulse Radiolytic Study // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. **76**, N 9. P. 1825—1837.
44. Freiberg M., Mulac W.A., Schmidt K.H., Meyerstein D.J. Reactions of Aliphatic Free Radicals with Copper Cations in Aqueous Solution. Pt 3. Reactions with Cuprous Ions. A Pulse Radiolytic Study // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. **76**, N 9. P. 1838—1848.
45. Freiberg M., Meyerstein D.J. An Intermediate with Copper Carbon Bond Formed by the Reaction of Copper Ions with $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Radicals in Aqueous Solution // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977. N 4. P. 127—128.
46. Buxton G.V., Green J.C. Reaction of Simple α - and β -Hydroxyalkyl Radicals with Cu^{2+} and Cu^+ Ions in Aqueous Solution // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. **74**, N 3. P. 697—714.
47. Buitenhuis R., Bakker C.N.M., Stock F.R., Lovrier P.W.F. Pulse Radiolytic Study of $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ in Aqueous Solutions in the Presence of Alcohols // Radiat. Phys. Chem. 1980. **16**, N 1. P. 5—11.
48. Ермолаев В.Л. Триплет-триплетный перенос энергии и его применение для исследования люминесценции и фотохимических реакций // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. **29**, № 8. С. 1266—1270.
49. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
50. Королев В.В., Грицан Н.П., Бажин Н.М. Определение подвижности молекулярного кислорода в стеклообразных матрицах по тушению фосфоресценции фенантрена // Хим. физика. 1986. **5**, № 6. С. 730—736.
51. Judeikis H.S., Siegel S. Photolysis of low-temperature glasses. 2. Temperature and oxygen effects in ethanol and ether // J. Chem. Phys. 1965. **43**, N 10. P. 3638—3644.
52. Golubeva E.N., Lobanov A.V., Pergushov V.I., Chumakova N.A., Kokorin A.I. Copper(II) Organic Compounds as Intermediates of Photochemical Transformations of Quaternary Ammonium Tetrachlorocuprates // Dokl. Chem. 2008. **421**, N 2. P. 171—174.
53. Lobanov A.V., Golubeva E.N., Zubanova E.M., Mel'nikov M.Ya. Photochemistry of Tetraalkylammonium Tetrachlorocuprates in Low-Temperature Matrices // High Energy Chem. 2009. **43**, N 5. P. 384—390.
54. Golubeva E.N., Lobanov A.V., Kokorin A.I. Intermediate particles in the catalysis of radical reactions of chlorohydrocarbons // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. **3**, N 2. P. 179—184.
55. Бондарева Л.В., Эандарева З.А., Михайлов Н.В., Токарева Л.Г., Шаблыгин М.В. Спектроскопическое исследование термоокислительной деструкции поливинилового спирта // Спектроскопия полимеров. Киев: Наук. думка, 1968. С. 151—154.
56. Смирнов Л.В., Платонова Н.В., Попов К.Р. Изменение цвета поливинилового спирта при термообработке (дегидратация и образование полисновых участков) // Журн. прикл. спектроск. 1967. **7**, № 1. С. 94—99.
57. Rich R.L., Taube H. Catalysis by Pt(III) of exchange reactions of PtCl_4^{2-} and PtCl_6^{2-} // J. Amer. Chem. Soc. 1954. **76**, N 10. P. 2608—2611.
58. Cox L.E., Peters D.G., Wehry E.L. Photoaquation of hexachloroplatinate(IV) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. **34**, N 1. P. 297—305.

59. *Chanon M., Tobe M.L.* Ein Mechanistisches Konzept fur anorganische und Organische Chemie // *Angew. Chem.* 1982. **94**, N 1. P. 27–49.
60. *Шагисултанова Г.А.* Изучение методом ЭПР фотохимических реакций образования парамагнитных комплексов платины (III) // *Координатная химия*. 1981. **7**, N 10. С. 1527–1531.
61. *Балашев К.П., Блинов И.И., Шагисултанова Г.А.* Кинетика и механизм фотоиндуцируемых реакций галогенидных комплексов платины (III) в метиловом спирте // *Координатная химия*. 1987. **13**, № 12. С. 1674–1678.
62. *Goursot A., Chermette H., Penigault E., Chanon M., Waltz W.L.* X_a method as a tool for structure elucidation of short lived transient generated by pulse radiolysis or flash photolysis. I. Reductive reaction of PtCl₆²⁻ // *Inorg. Chem.* 1984. **23**, N 22. P. 3618–3625.
63. *Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F., Blinov I.I., Balashev K.P.* Photochemistry of the PtCl₆²⁻ Complex in Methanol Solution // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1990. **51**, N 1. P. 167–178.
64. *Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F.* Intermediates in the Photoreduction of PtCl₆²⁻ in Methanol // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1990. **51**, N 3. P. 379–389.
65. *Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F.* Primary Photochemical Processes of the PtCl₆²⁻ Complex in Alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1991. **59**, N 1. P. 153–161.
66. *Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Венедиктов А.Б., Коренев С.В.* Фотолиз комплекса PtBr₆²⁻ в замороженной метанольной матрице // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 6. С. 1234–1240.
67. *Ito H., Fujita J., Saito K.* Absorption Spectra and Circular Dichroisms of Metal Complexes. I. Platinum(II)-, Palladium(II)- and Gold(III)-Complexes Containing Optically Active Diamines // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1967. **40**, N 11. P. 2584–2591.
68. *Mason W.R., Gray H.B.* Electronic Structures of Square-Planar Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. **90**, N 21. P. 5721–5729.
69. *Дзюба С.А., Райцимринг А.М., Цветков Ю.Д.* Исследование парной функции пространственного распространения радикал — парамагнитный ион методом электронного спинового эха // *Теорет. эксперим. химия*. 1978. **14**, № 2. С. 193–200.
70. *Дзюба С.А., Райцимринг А.М., Цветков Ю.Д.* Масштаб пространственного перемещения свободной валентности в ходе низкотемпературных радикальных реакций в изопропаноле // *Теорет. эксперим. химия*. 1978. **15**, № 5. С. 541–549.
71. *Плюснин В.Ф., Бажин Н.М.* Фотолиз спиртовых матриц с большой концентрацией FeCl₃ // *Химия высоких энергий*. 1981. **15**, № 2. С. 142–146.
72. *Griffiths J., Owen J.* Complex hyperfine structures in the microwave spectra of covalent iridium compounds // *Proc. Roy. Soc.* 1954. **A219**, N 1. P. 96–111.
73. *Лидин Р.А., Андреев Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. С. 151–152.
74. *Jorgensen C.K.* Electron transfer spectra of hexahalide complexes // *Mol. Phys.* 1959. **2**, N 2. P. 309–332.
75. *Glebov E.M., Plyusnin V.F., Sorokin N.I., Grivin V.P., Venediktorov A.B., Lemmetyinen H.* Photochemistry of IrCl₆²⁻ complex in alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1995. **90**, N 1. P. 31–37.
76. *Glebov E.M., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Ivanov Yu.V., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H.* Photoreduction of IrCl₆²⁻ Complex in Alcohol Solutions and Its Reaction with Hydroxyalkyl Radicals // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1998. **30**, N 10. P. 711–720.
77. *Glebov E.M., Plyusnin V.F., Vyazovkin V.L., Venediktorov A.B.* Photochemistry of the IrCl₆²⁻ Complex in Methanol Matrices // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1997. **107**, N 1. P. 93–99.
78. *Vugman N.V., Muniz R.P.A., Danon J.* ESR studies of electron irradiated K₃[Ir(CN)₆] in KCl single crystals. I. Ligand hyperfine structure in Ir^{II}(CN)₆ species // *J. Chem. Phys.* 1972. **57**, N 3. P. 1297–1300.
79. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 540–543.
80. *Ермолаев В.К., Молин Ю.Н., Бубен Н.Я.* Рекомбинация радикалов в твердых органических веществах. I. Исследование методом размораживания // *Кинетика и катализ*. 1962. **3**, № 1. С. 58–64.
81. *Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Вязовкин В.Л.* Фотолиз комплекса IrCl₆²⁻ в замороженной этанольной матрице // *Химия высоких энергий*. 1999. **33**, № 6. С. 451–456.
82. *Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S.V.* Photochemistry of Fe(III), Fe(IV), Ru(III), Mo(VI), and Ni(IV) dithiocarbamate complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1997. **159**, N 1. P. 121–133.
83. *Jeliazkova B.G., Yordanov N.D.* Charge transfer photochemistry of Cu(Et₂dtc)₂ and Cu(dtp)₂ complexes // *Inorg. Chim. Acta*. 1993. **203**, N 2. P. 201–204.

84. Jeliazkova B.G., Sarova G.C. Effect of alcohols on the photochemical reaction of Cu(Et₂dtc)₂ in CHCl₃ // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1996. **97**, N 1. P. 5—9.
85. Bonamico M., Dessyt M., Mugnolit A. Structural Studies of Metal Dithiocarbamates. II. The Crystal and Molecular Structure of Copper Diethyldithiocarbamate // Acta Cryst. 1965. **19**, N 6. P. 886—891.
86. O'Connor B.H., Maslen E.N. A second analysis of the crystal structure of Cu(II)(dtc)₂ // Acta Cryst. 1966. **21**, N 6. P. 828—835.
87. Plyusnin V.F., Kolomeets A.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl₄ // J. Phys. Chem. A. 2011. DOI 10.1010.05755f.R2
88. Klassen N.V., Ross C.K. Pulse radiolysis of alkane/carbon tetrachloride glasses and liquids // J. Phys. Chem., 1987. **91**, N 13. P. 3668—3672.
89. Hogard G. Transition Metal Dithiocarbamates: 1978—2003 // Progr. Inorg. Chem. 2005. **53**. P. 138.
90. Lokaj J., Vrabel V., Kello E. Structure of bis(di-n-butylthiocarbamato)nickel(II) // Chem. Zvesti, 1984. **38**, N 3. P. 313—320.
91. Sokol'skii D.V., Bersuker I.B. The electronic structure of diethyl dithiocarbamate and its complex with Ni(II); redistribution of charges on coordination and electronic spectra // Teor. Exp. Chim. 1974. **8**, N 3. P. 306—310.
92. Tulyupa F.M., Usatenko Yu.I., Barkalov V.S. Electronic spectra of dithiocarbamates // Zhurn. Prikladn. Spektrosk. 1968. **9**, N 1. P. 27—32.
93. Kolomeets A.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. Photochemical processes for dithiocarbamate metal complexes. Photochemistry of Ni^{II}(n-Bu₂NCS)₂ complex in CCl₄ // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 2011. **220**, N 3. P. 164—172.
94. Ivanov Yu.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S.V. Photochromic Transformations of Thiuramdisulfide and Dithiocarbamate Ni(II) Complex in Acetonitrile // J. Photochem. Photobiolog. A.: Chem. 1998. **119**, N 1. P. 33—38.
95. Hermann A., Wing R.M. Synthesis, Stereochemistry, and Mechanism of Formation of Mixed Bis(dithiolato)nickel Dimers // Inorg. Chemistry. 1972. **11**, N 6. P. 1415—1420.
96. Kruger H.J., Holm R.H. Chemical and Electrochemical Reactivity of Nickel(II,I) Thiolate Complexes: Examples of Ligand-Based Oxidation and Metal-Centered Oxidative Addition // Inorg. Chem. 1989. **28**, N 6. P. 1148—1155.
97. Redin K., Wilson A.D., Newell R., Rakowski M., DuBois D.L. Studies of Structural Effects on the Half-Wave Potentials of Mononuclear and Dinuclear Nickel(II) Diphosphine / Dithiolate Complexes // Inorg. Chem. 2007. **46**, N 4. P. 1268—1276.
98. Huang D., Deng L., Sun J., Holm R.H. Cleavage of Ni-(μ₂-S)-Ni Bridges in Dinuclear Nickel(II) Dithiolate Pincer Complexes and Related Reactions // Inorg. Chem. 2009. **48**, N 13. P. 6159—6166.
99. Alvarez S., Vicente R., Hoffmann R. Dimerization and Stacking in Transition-Metal Bisdithiolenes and Tetrathiolates // J. Amer. Chem. Soc. 1985. **107**, N 22. P. 6253—6277.
100. Ooi S., Fernando Q. The crystall and molecular structure of the adduct of bis(O,O'-diethyldithiophosphato)nickel(II) with pyridine // Inorg. Chem. 1967. **6**, N 8. P. 1558—1561.
101. Francis H.E., Tincher G.L., Wagner W.F., Wasson J.R., Woltermann G.M. Complexes with sulfur and selenium donors. IV. Bis(O,O'-diisopropylthiophosphato)nickel(II) and its pyridine and picoline adducts // Inorg. Chem. 1971. **10**, N 11. P. 2620—2626.
102. Livingstone S.E., Mikhelson A.E. Metal chelates of biologically important compounds. II. Nickel complexes of dyalkyldithiophosphates and their adducts with nitrogen heterocycles // Inorg. Chem. 1970. **9**, N 11. P. 2545—2551.
103. Ang L., Graddon D.P., Lindoy L.F., Prakash S. Thermodinamic data for addition of bases to low-spin planar nickel(II) complexes with four sulfur-donor atoms // Aust. J. Chem. 1975. **28**, N 5. P. 1005—1010.
104. Plyusnin V.F., Kuznetzova E.P., Bogdanchikov G.A., Grivin V.P., Kirichenko V.N., Larionov S.V. Dithiocarbamate radicals in laser flash photolysis of thiuram disulfide and dithiocarbamate anion. Calculation of optical spectra // J. Photochem. Photobiolog. A.: Chem. 1992. **68**, N 3. P. 299—308.
105. Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Vorobjev D.Yu., Larionov S.V., Maksimov A.M., Platonov V.E., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Optical spectroscopy of perfluorothiophenyl, perfluorothionaphthyl, xanthate and dithiophosphinate radicals // Chem. Phys. Lett. 2000. **325**, N 1—3. P. 153—162.
106. Thyriion F.C. Flash photolysis of aromatic sulfur molecules // J. Phys. Chem. 1973. **77**, N 12. P. 1478—1482.
107. Ito O., Matsuda M. Formation and reactivity of the aminothiyl radicals by means of flash photolysis // Can. J. Chem. 1978. **56**, N 8. P. 1080—1086.

108. Ito O., Matsuda M. Flash photolysis study of solvent effects in addition reactions of thiyl radicals to styrene or α -methylstyrene. Interaction between p-chlorobenzenthyl radical and methylbenzenes // J. Phys. Chem. 1982. **86**, N 11. P. 2076–2078.
109. Ito O., Matsuda M. Solvent effect on rates of free-radical reactions. 2. Addition of the p-(dimethylamino) benzenethiyl radical to α -methylstyrene // J. Phys. Chem. 1984. **88**, N 5. P. 1002–1005.
110. Hirata Y., Niga Y., Okada T. Photodissociation of aminophenyl disulfide and aminophenylthiol in the liquid phase. Geminate recombination and the dimer formation of p-aminophenylthiyl radical // Chem. Phys. Lett. 1994. **221**, N 3–4. P. 283–287.
111. Yoshikawa Y., Watanabe A., Ito O. Laser photolysis study of naphthalene disulphides and naphthalene thiols; reactivities of naphtalenethio radicals // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1995. **89**, N 3. P. 209–213.
112. Ivanov Yu.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S.V. Photochromic Transformations of Thiuramdisulfide and Dithiocarbamate Ni(II) Complex in Acetonitrile // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1998. **119**, N 1. P. 33–38.
113. Ivanov Yu.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S.V. Transient Ni(dtc)₂(dtc[·]) complex in photochemistry of thiuram disulphide and dithiocarbamate Ni(II) complex solutions // Chem. Phys. Lett. 1999. **310**, N 3–4. P. 252–258.
114. Wertz J.E., Bolton J.R. Theory and Application of Electron Spin Resonance Method. M.: Mir, 1975. P. 315.
115. Vorobyev D.Yu., Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmettyinen H. Photochromic reactions of reversible coordination of perfluorthio-naphthyl radical with flat Ni(II) dithiolate complexes // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 2002. **149**, N 1–3. P. 101–109.
116. Bonamico M., Dessy G., Mariani C., Vaciago A., Zambonelli L. Structural studies of metal dithiocarbamates. I. The cristal and molecular structure of the α -form of nickel diethyldithiocarbamate // Acta Cryst. 1965. **19**, N 4. P. 619–626.
117. Fernando Q., Green C.D. The crystal and molrcular structure of bis-(O,O' — diethyldithiophosphato) nickel(II) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. **29**, N 2. P. 647–654.
118. Прсяжнюк А.И., Бельский В.К., Колчинский Е.В. Уточнение структуры этилксантогената никеля(II) // Коорд. химия. 1987. **13**, № 2. С. 119–120.
119. Прсяжнюк А.И., Бельский В.К., Колчинский Е.В. Кристаллическая и молекулярная структура н-бутилксантогената никеля(II) // Коорд. химия. 1987. **13**, № 11. С. 977–978.
120. Travnicek Z., Pastorek R., Marek J. The structure of bis(isopropylxanthato)nickel(II) // Collect. Czech. Chem. Commun. 1994. **59**. P. 616–619.
121. Vorobyev D.Yu., Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmettyinen H. Spectroscopy and Kinetics of Dithiophosphinate Radicals Coordinated with Dithiophosphinate Ni(II) Complex // Chem. Phys. 2003. **289**, N 2–3. P. 359–369.
122. Nanjo M., Yamasaki T. Stability of the adducts of NiS₄ type chelates with N-bases // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. **32**, N 7. P. 2411–2422.
123. Воробьев Д.Ю., Плюснин В.Ф., Иванов Ю.В., Гривин В.П., Ларионов С.В., Лемметянен Х. Фотохромные превращения в растворах 8,8 -дихинолил дисульфида и ди(меркаптохинолинато) никеля(II) // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2291–2300.
124. Печ Л.Я., Стурис А.П. О кристаллической структуре 8-меркаптохинолината (тиооксината) никеля Ni(C₉H₆NS)₂ // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 493–496.
125. Ohtani M., Ohkoshi S., Kajitani M., Aklyama T., Sugimori A., Yamauchi S., Ohba V., Iwaizumi M. Direct observation of the intermediate species in the photodissociation of bis(S-benzyl-1,2-diphenyl-1,2-ethylendithiolate)nickel by time-resolved EPR and UV-VIS absorption spectroscopy // Inorg. Chem. 1992. **31**, N 19. P. 3873–3874.
126. Sugimori A. Long-lived metal-complex-radicals in photoreaction of S,S'-alkanediyl derivatives of bis(1,2-ethenedithiolato)metal complexes // Coord. Chem. Rev. 1997. **159**, N 1. P. 397–406.
127. Sugimori A. Photochemistry of metalladichalcogenolene complexes // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000. **1**, N 1. P. 33–56.
128. Shimazaki Y., Huth S., Karasawa S., Hirota S., Naruta Y., Yamauchi O. Nickel(II)-phenoxy radical complexes: structure—radical stability relationship // Inorg. Chem. 2004. **43**, N 23. P. 7816–7822.
129. Shimazaki Y., Tani F., Fukui K., Naruta Y., Yamauchi O. One-electron oxidized Nickel(II)—(disalicylidene)diamine complex: temperature-dependent tautomerism between Ni(III)-phenolate and Ni(II)-phenoxy radical states // J. Am. Chem. Soc. 2003. **125**, N 35. P. 10512–10513.

130. Shimazaki Y., Huth S., Hirota S., Yamauchi O. Studies on galactose oxidase active site model complexes: effects of ring substituents on Cu(II)-phenoxy radical formation // Inorg. Chim. Acta. 2002. **331**, N 1. P. 168—170.
131. Shimazaki Y., Huth S., Hirota S., Yamauchi O. Chemical approach to the Cu(II)-phenoxy radical site in galactose oxidase: dependence of the radical stability on N-donor properties // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. **73**, N 6. P. 1187—1195.
132. Zuo Y., Jones R.D. Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters — production of carbon monoxide // Wat. Res. 1997. **31**, N 4. P. 850—885.
133. Miles C.J., Brezonik P.L. Oxygen Consumption in Humic-Colored Waters by a Photochemical Ferrous-Ferric Catalytic Cycle // Environ. Sci. Technol. 1981. **15**, N 9. P. 1089—1095.
134. Sima J., Makanova J. Photochemistry of iron(III) complexes // Coord. Chem. Rev. 1997. **160**, N 1. P. 161—189.
135. Feng W., Nansheng D. Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds // A minirev. Chemosphere. 2000. **41**, N 8. P. 1137—1142.
136. Zuo Y., Holdne J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes // Environ. Sci. Technol. 1992. **26**, N 5. P. 1014—1022.
137. Faust B.S., Zepp R.G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters // Environ. Sci. Technol. 1993. **27**, N 12. P. 2517—2522.
138. Brand N., Mailhot G., Sarakha M., Bolte M. Primary mechanism in the degradation of 4-octylphenol photoinduced by Fe(III) in water-acetonitrile solution // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 2000. **135**, N 2—3. P. 221—228.
139. Nadtochenko V., Kiwi J. Dynamics of light-induced excited state quenching of ferrioxalate complexes by peroxides. Fast kinetics events and interaction with toxic pollutants // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1996. **99**, N 2—3. P. 145—153.
140. Фенг Ву, Наншэнг Дэнг, Глебов Е.М., Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Кинетика и механизм фотолиза комплекса железа(III) с винной кислотой // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 866—869.
141. Pozdnyakov I.P., Kel O.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bazhin N.M. New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate // J. Phys. Chem. A. 2008. **112**, N 36. P. 8316—8322.
142. Поздняков И.П., Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Бундуки Е., Горячева Н.В., Гладкий В., Дука Г.Г. Фотохимия комплекса Fe(III) с глиоксалевой кислотой в водном растворе // Химия высоких энергий. 2009. **43**, № 5. С. 461—464.
143. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Zhang X., Wu F., Deng N. Intermediates in Photochemistry of Fe(III) Complexes with Carboxylic Acids in Aqueous Solutions // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. **10**, N 3. P. 425—430.
144. Чане С., Гонг Я., Ву Ф., Дэнг Н., Поздняков И.П., Глебов Е.М., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Фотохимия комплекса железа(III) с пищевым красителем в водных растворах // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 9. С. 1771—1779.
145. Mulazzani Q.G., Venturi M., Hoffman M.Z. Radiolytically Induced One-Electron Reduction of Methylviologen in Aqueous Solutions. Reactivity of EDTA Radicals toward Methylviologen // J. Phys. Chem. 1985. **89**, N 4. P. 722—728.
146. Togashi D.M., Costa S.M.B. Excited state quenching kinetics of zinc meso-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl) porphyrin by methyl viologen in AOT reverse micelles // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. **4**, N 7. P. 1141—1150.
147. Zuo Y., Hoigne J. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalyzed by iron in atmospheric waters // Atmospheric Environment. 1994. **28**, N 7. P. 1231—1239.
148. Zuo Y. Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. **59**, N 15. P. 3123—3130.
149. Nansheng D., Feng W., Fan L., Mei X. Ferric citrate induced photodegradation of dyes in aqueous solutions // Chemosphere. 1998. **36**, N 15. P. 3101—3112.

ФОТОХИМИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

М.Я. Мельников, И.Д. Сорокин

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, НОЦ «Химия высоких энергий»
e-mail: melnikov46@mail.ru

1. Введение

Катион-радикалы (КР) — первичные продукты одноэлектронного окисления органических молекул — в большинстве случаев обладают высокой реакционной способностью. Роль этих частиц в качестве интермедиатов различных химических процессов в конденсированной фазе (радиационно-химических, фотохимических, электрохимических, каталитических) широко обсуждается в литературе. Прямое исследование спектральных и кинетических характеристик широкого класса КР, образующихся из молекул с достаточно высокими потенциалами ионизации, стало возможным благодаря развитию оригинальных экспериментальных подходов, основанных на использовании специально подобранных низкотемпературных матриц для стабилизации КР [1—3].

Наиболее распространенным способом генерации КР в твердых матрицах является радиационно-химический способ, основанный на косвенной ионизации органических молекул, изолированных в жестких инертных средах с высокими потенциалами ионизации. При этом важно, чтобы матрица обладала способностью эффективно захватывать электроны для предотвращения катион-электронной рекомбинации. Это достигается либо за счет использования в качестве матриц соединений с электроноакцепторными свойствами, либо путем допирования инертных матриц небольшими количествами акцепторов электронов. Наиболее простым и эффективным решением оказалось проведение экспериментов во фреоновых матрицах, в которых исследуемые органические соединения растворяются во фторхлоруглеводородах и замораживаются. Прогресс в изучении структуры и свойств КР, достигнутый в последние 25 лет, в значительной мере связан именно с этим подходом [1, 2]. Вместе с тем, выполненные исследования показали ограничения, возникающие при использовании метода фреоновых матриц для определения структуры и реакционной способности органических КР в твердой фазе.

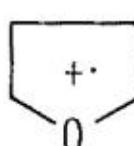
Информация о реакционной способности КР органических соединений в электронно-возбужденном состоянии немногочисленна и неоднозначна [4—6]. Парадоксально, но для КР многих классов органических соединений в литературе нет даже сведений об их спектрах поглощения. Практически от-

существует информация о квантовых выходах реакций КР органических соединений, хотя только эти величины позволяют говорить об эффективности протекающих процессов и дают надежную информацию о влиянии свойств матрицы на реакционную способность электронно-возбужденных КР.

При рассмотрении фотохимических превращений КР первый вопрос, требующий решения, связан с получением спектральных характеристик изучаемых КР (таких, как максимум поглощения, коэффициент экстинкции, сила осциллятора). Методика сопоставления результатов, получаемых методами ЭПР- и УФ-спектроскопии на одном и том же образце в твердой фазе при низких температурах, хорошо зарекомендовавшая себя для нейтральных свободных радикалов, оказалась эффективной и для КР. В табл. 1 приведены некоторые из полученных нами данных, которые показывают, что КР исследованных органических соединений обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра. Из табл. 1 видно, что спектральные характеристики КР малочувствительны к природе матрицы, а полученные описанным выше методом спектральные характеристики близки к тем, что были определены, например, методом импульсного радиолиза в жидкой фазе.

Таблица 1

Спектральные характеристики катион-радикалов некоторых органических соединений в различных матрицах при 77 К

Катион-радикал	Матрица	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}, M^{-1}cm^{-1}$	f	Литература
$\text{Me}_2\text{CO}^{\cdot\cdot}$	СФ	435	$3,6 \pm 0,6$	$\approx 0,1$	[7, 8]
	СФ CFCl ₃ CFCI ₂ CF ₂ Cl SF ₆	430	$2,1 \pm 0,5$	$\approx 0,07$	[9]
$\text{C}_7\text{H}_{16}^{\cdot\cdot}$	СФ	≈ 550	≈ 8	$\approx 0,15$	[10]
	гептан	550 ± 10	8,8	—	[11]*
$\text{Me}_2\text{NCONMe}_2^{\cdot\cdot}$	СФ	515	$2,3 \pm 0,5$	$\approx 0,06$	[12]
$\text{Me}_2\text{NCOH}^{\cdot\cdot}$	СФ	415	$2,6 \pm 0,8$	$\approx 0,06$	[13]
$\text{Me}_2\text{O}^{\cdot\cdot}$	СФ	435	$2,5 \pm 0,5$	$\approx 0,07$	[14]
$(\text{Me}_2\text{CO})_2^{\cdot\cdot}$	СФ	715	$9,4 \pm 1,2$	$\approx 0,25$	[7, 8]
$(\text{MeCOOH})_2^{\cdot\cdot}$	СФ	420	10 ± 2	$\approx 0,3$	[15]
$(\text{CH}_2)_3\text{O}^{\cdot\cdot}$	CFCl ₃	450	$\approx 3,2$	$\approx 0,1$	[16]
$(\text{CH}_2)_3\text{S}^{\cdot\cdot}$	CFCl ₃	460, 370	$\approx 0,52$	$\approx 0,01$	[16]

Примечание. СФ — смесь фреона CFCl₃ и CF₃BrCF₂Br объемного состава 1:1; * измерения выполнены при 293 К.

Казалось бы, приведенные в таблице спектральные характеристики КР (удобная для использования различных источников света спектральная область, интенсивное поглощение) открывают хорошие возможности для исследования их фотохимических реакций во фреоновых матрицах. Единствен-

ное неудобство, связанное с тем, что подавляющее большинство фреонов при замораживании образуют непрозрачные поликристаллические или (значительно реже) стеклообразные образцы, также казалось легко преодолимым, поскольку смесь фреона-11 (CFCl_3) и фреона-114B2 ($\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$) в этих условиях дает прозрачные стекла и широко используется для получения спектров поглощения КР.

Поскольку генерация КР в твердых матрицах, в том числе и фреоновых, осуществляется радиационно-химическим способом в результате косвенной ионизации органических молекул, то вполне естественным является вопрос об образовании в этих условиях различных интермедиатов из вещества матрицы, их спектральных характеристиках, возможных фотохимических реакциях при действии света в области поглощения КР, т.е. процессах, которые могут значительно осложнить получение информации о механизме и эффективности фотопревращений КР.

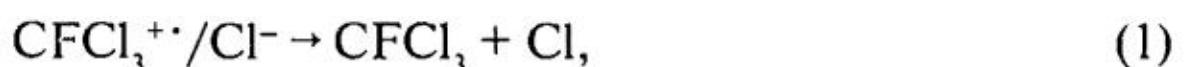
2. Фотохимия «матричных» дефектов

При действии ионизирующего излучения на замороженные растворы органических соединений во фреонах происходит образование не только КР добавки, но и различных ионных и ион-радикальных продуктов радиолиза фреонов, обладающих поглощением в широком спектральном диапазоне. Эксперименты по влиянию добавок органических соединений (простых и циклических эфиров) с более низкими по сравнению с фреонами потенциалами ионизации позволяют отнести полосы поглощения, интенсивность которых снижается или же становится близкой к нулю в присутствии добавки, к молекулярным КР соответствующих фреонов, а также к ионным и ион-радикальным парам с их участием.

На этом основании широкие полосы с максимумами в области 570, 580 и 550 нм, наблюдаемые в облученных фреонах-11, -113 и -113а, были отнесены к этому типу интермедиатов [17]. Можно отметить, что максимальная относительная интенсивность поглощения для этих частиц наблюдается во фреоне-113, а минимальная — во фреоне-11. Тот факт, что образование во фреонах КР органических соединений сопровождалось ростом интенсивности полос поглощения с максимумами в области 310 и 325 нм, позволил отнести их к спектрам анион-радикалов соответствующих фреонов или продуктов их превращения, концентрация которых заметно возрастала в результате более эффективного разделения зарядов.

В табл. 2 приведены спектральные характеристики интермедиатов, образующихся во фреонах при облучении.

Наиболее вероятными путями фотопревращений некоторых из приведенных в табл. 2 интермедиатов по данным [17] являются:



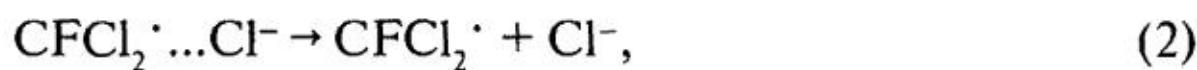


Таблица 2

Спектральные характеристики интермедиатов, образующихся во фреонах при облучении

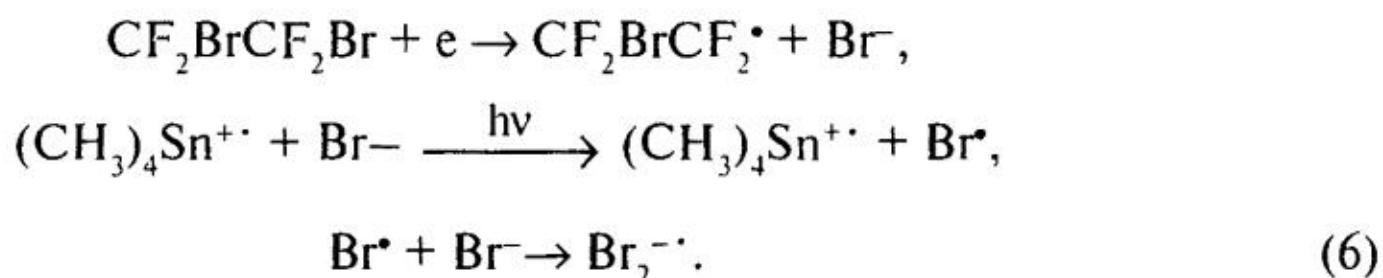
Матрица	Условия получения	$\lambda_{\text{макс}}$	Отнесение полосы поглощения	Литература
CFCl_3	ИР, 298 К	305	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}$	[11]
		430	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}/\text{Cl}^-$	[11]
	ИР, 298 К	305	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}$	[18]
		430	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}/\text{Cl}^-$	[18]
	ИР, 143 К	435	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}/\text{Cl}^-$	[19]
	Р, 77 К	310	$\text{CFCl}_2 \cdot \dots \text{Cl}^-$	[17]
		385	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}$	[17]
		570	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}/\text{Cl}^-$	[17]
CFCl_3 в МЦГ	ИР, 143 К	435	$\text{CFCl}_2^{+\cdot}/\text{Cl}^-$	[19]
CFCl_3 в СФ	Р, 77 К	310, 535	—	[20]
	ИР, 77 К	530	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}$	[21]
CFCl_3 в Ar	Р, 20 К	365	$\text{CFCl}_3^{+\cdot}$	[22]
$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	ИР, 239 — 298 К	380	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}^{+\cdot}$	[23]
		440	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}^{-\cdot}$	[23]
	Р, 77 К	390	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}^{+\cdot}$	[24]
		325, 580	$\text{Cl}^-/\cdot \text{CFCICF}_2\text{Cl}/\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}^{+\cdot}$	[17]
		390	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}^{+\cdot}$	[17]
		390, 600	—	[25]
CF_3CCl_3	Р, 77 К	360, 600	—	[26]
		365	$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{+\cdot}$	[17]
		415, 550	$\text{CF}_3\text{CCl}_3^{+\cdot}/\text{CF}_3\text{CCl}_3^{-\cdot}$	[17]
		360	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}^{+\cdot}$	[12]
СФ	Р, 77 К	370		[20]
		585		[12]
		571	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}^{+\cdot}/\text{Br}^-$	[20]

Примечание. Р — радиолиз, ИР — импульсный радиолиз, МЦГ — метилциклогексан, СФ — смесь фреона CFCl_3 и $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ объемного состава 1:1.

Если реакции (3 и 5) в конечном итоге представляют собой фоторекомбинацию заряженных частиц, приводящую к молекулярным продуктам и сказывающуюся, прежде всего, на оптических характеристиках изучаемых

систем, то результатом реакций (1, 2 и 4) является образование радикалов и атомов хлора. Последнее может оказывать влияние на интерпретацию экспериментальных данных, получаемых методом ЭПР-спектроскопии.

Аналогичная ситуация реализуется и в наиболее удобной для проведения спектроскопических измерений матрице смеси фреонов (СФ). Так, при действии света с $\lambda = 365$ нм на КР $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}^{+\cdot}$, стабилизированные в этой матрице, наряду с гибелю КР в спектрах оптического поглощения наблюдалось появление полос с максимумами при 375 и 730 нм, интенсивность которых в ходе фотолиза проходила через максимум [27]. Повышение температуры образцов, предварительно облученных светом с $\lambda = 365$ нм, от 77 до 85 К приводит к увеличению интенсивности этих полос, однозначно отнесенных к анион-радикалам $\text{Br}_2^{-\cdot}$ [28], образующимся в результате протекания следующих реакций:



Повышение температуры матриц, предварительно подвергнутых фотолизу, приводит к увеличению интенсивности этих полос в спектрах поглощения, поскольку реакция (6) облегчается за счет увеличения диффузационной подвижности стабилизированных при 77 К атомов брома.

Важно отметить, что действие света как в наиболее длинноволновой, так и в наиболее коротковолновой области спектра вызывает гибель всех приведенных в табл. 2 частиц с квантовыми выходами, порядок величины которых можно оценить из сопоставления с данными, полученными для СФ (табл. 3). Это может существенным образом сказываться на интерпретации результатов (прежде всего кинетических) фотопревращений различных типов КР, изучаемых во фреоновых матрицах. Во-первых, сама матрица в условиях эксперимента обладает наведенным оптическим поглощением в широком диапазоне длин волн; во-вторых, продукты превращения «матричных» интермедиатов могут вступать в дальнейшие химические реакции.

Во многих случаях кинетика фотопревращения «матричных» интермедиатов во фреонах определяется так называемой кинетической неэквивалентностью реагирующих частиц. Часто для описания кинетики фотопревращений интермедиатов в твердой фазе используют модель, предложенную в [29] и позволяющую получить параметры бимодального распределения по реакционной способности (в рассматриваемых нами случаях это квантовые выходы превращения интермедиатов с относительно высокой и низкой реакционной способностью и β — доля наиболее реакционноспособных интермедиатов). Параметры такого распределения для одной из фреоновых матриц (СФ) приведены в табл. 3.

При исследовании фотопревращений КР в других матрицах, обладающих высокими потенциалами ионизации (тетрахлориды кремния, германия), воз-

Квантовые выходы (Φ_{λ}) превращения интермедиатов, образующихся в облученной СФ при 77 К [12]

Интермедиат	$\text{CFCI}_3^{\cdot\cdot}$	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}^{\cdot\cdot}$	$\text{CFCI}_3^{\cdot\cdot}/\text{Cl}^-$	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}^{\cdot\cdot}/\text{Br}^-$
Φ_{λ}	$0,7 \pm 0,1$ $(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$\approx 6 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \pm 0,1$ $(3 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ $(8 \pm 2) \cdot 10^{-3}$
β	$0,5 \pm 0,1$	—	$0,50 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,15$
$\lambda, \text{ нм}$	313	365	405	578

никают такие же проблемы из-за появления наведенного поглощения собственных «матричных» дефектов, их собственной фотохимии. Например, при исследовании фотохимических реакций $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}^{+ \cdot}$ в матрице тетрахлорида кремния помимо полосы оптического поглощения, принадлежащей этим КР, регистрируются полосы с максимумами при ≈ 380 и ≈ 510 нм [27]. Авторы отнесли полосу поглощения с максимумом ≈ 510 нм к ионным парам $\text{SiCl}_4^{+\cdot \cdot -}\text{Cl}^-$, а полосу с максимумом ≈ 380 нм — к анион-радикалам $\text{SiCl}_4^{- \cdot \cdot}$. Важно, что наблюдаемая в этой системе реакция гибели КР может быть объяснена как фотостимулированной передачей заряда с КР на SiCl_4 , так и реакциями, инициированными фотопревращениями анион-радикалов $\text{SiCl}_4^{- \cdot \cdot}$.

По существу, отмеченные недостатки лишены лишь матрицы инертных газов, требующие проведения экспериментов в специальных криостатах при температурах значительно ниже 77 К, и, частично, матрица гексафторида серы, в которой, к сожалению, удается стабилизировать лишь некоторые из КР.

В любом случае отмеченные выше осложнения требуют специальной методики исследования фотохимических реакций КР в низкотемпературных матрицах и учета поведения «матричных» интермедиатов — особенно при проведении количественных измерений.

3. Фотостимулированная передача заряда

Одной из основных реакций электронно-возбужденных КР во фреоновых матрицах при 77 К является передача заряда на молекулы среды. Результаты исследований показали, что во многих случаях гибель КР сопровождается появлением в спектрах полос поглощения «матричных» интермедиатов. Квантовые выходы этих процессов для различных типов КР, впервые измеренные в наших работах, приведены в табл. 4.

Анализ величин квантовых выходов процессов передачи заряда (табл. 4) позволяет сделать следующие выводы.

1. Эффективность процессов передачи заряда не коррелирует с величиной разницы потенциалов ионизации матричного вещества и органической добавки (ΔI_p).

2. Наибольшая эффективность процессов передачи заряда наблюдается в поликристаллической матрице CFCI_3 , где в процессах фотопревращения

Таблица 4

Квантовые выходы (Φ) процессов фотостимулированной передачи заряда для некоторых КР при 77 К

Катион-радикал	Матрица	Энергия фотона E_{hv} , эВ	$E_{hv} - \Delta I_p$, эВ	$\Phi \cdot 10^2$	Литература	
$\text{Me}_2\text{O}^{+..}$	CFCI_3	2,84	1,07	15 ± 3	[14] [9]	
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	2,84	1,4	4 ± 1		
	CFCI_3	3,06	0,73	40 ± 20		
		2,84	0,51	30 ± 10		
$\text{O}^{+..}$	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	2,84	0,8	≈ 10	[9]	
	$\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$	2,84	0,28	≈ 10		
	CF_3CCl_3	2,84	0,5	≈ 10		
	$\text{C}\Phi$	3,06	1,02	28 ± 13		
		2,84	0,8	30 ± 10		
	CFCI_3	2,84	1,07	≈ 11	[30,31]	
$\text{Me}_2\text{CO}^{+..}$	$\text{C}\Phi$	2,84	0,8	4 ± 1	[7] [10]	
$n-\text{C}_7\text{H}_{16}^{+..}$		2,27	0,4	$0,26 \pm 0,04$		
		2,14	0,27	$0,06 \pm 0,01$		
		2,27	0,73	$0,05 \pm 0,01$		
		2,14	0,6	$0,007 \pm 0,002$		
$\text{MeCHO}^{+..}$	CFCI_3	3,06	1,51	35 ± 5	[32]	
	SF_6	3,4—3,06	$1,93 - 1,59^*$	2—4		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5^{+..}$	CFCI_3	3,4	0,39	60 ± 20	[33]	
		2,84	-0,17	60 ± 20		
	$\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$	3,4	0,17	20 ± 5		
		2,84	-0,33	4 ± 2		
	CF_3CCl_3	3,4	0,38	15 ± 5		
		2,84	-0,18	< 0,1		

* Передача заряда предположительно происходит на продукт радиолиза SF_4 .

КР различных типов наблюдается их эффективная гибель без стабилизации каких-либо парамагнитных частиц.

3. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых величин квантовых выходов является их связь с эффективностью миграции положительного заряда («дырки») во фреоновых матрицах, которая максимальна во фреонах, имеющих поликристаллическую структуру при 77 К, например в CFCI_3 . В свою очередь, в стеклообразных фреонах «дырка» стабилизируется, и при последующем поглощении фотонов она может либо восстановить исходный КР, либо мигрировать до рекомбинации с отрицательно заряженным интермедиатом (в большинстве фреонов в такой роли выступает Cl^-).

4. Особого внимания заслуживает обнаружение процесса передачи заряда для фотохимических реакций КР в матрице SF_6 . Поскольку передача заряда на вещество матрицы энергетически невозможна, то, очевидно, заряд передается на продукты радиационного превращения матричного вещества (в рассматриваемом случае это могут быть, например, молекулы SF_4 , обладающие заметно более низким по сравнению с SF_6 потенциалом ионизации). Такого рода реакции могут происходить и в других используемых для стабилизации КР матрицах.

5. Полученные данные не позволяют говорить о влиянии энергии фотона на эффективность процессов передачи заряда от КР на вещество матрицы (такая зависимость наблюдается лишь для отдельных систем). Очевидно, что измеряемая величина квантового выхода не относится к элементарному процессу и зависит от многих факторов, включая эффективность миграции заряда в матричном веществе.

Представленные данные показывают, что исследование фотопревращений различных типов КР в матрице $CFCl_3$ может служить своеобразным тестом: гибель парамагнитных частиц в таких реакциях, по нашему мнению, однозначно указывает на относительно высокую эффективность процессов передачи заряда по сравнению с другими каналами фотопревращения КР.

Следует иметь в виду, что реакции передачи заряда могут имитировать другие процессы, в частности фотодиссоциацию КР. Так, при действии света с $\lambda = 365$ нм на образцы, содержащие КР Me_4Sn^{+} в матрице $CFCl_3$, в спектре ЭПР появляется сигнал, принадлежащий метильным радикалам CH_3^{\cdot} ($a(3H) = 2,2$ мТ). В процессе фотолиза кинетика накопления метильных радикалов быстро достигает предельного значения при конверсии КР менее 1% (рис. 1, б), тогда как практически линейное уменьшение концентрации последних в поликристаллической матрице $CFCl_3$ от дозы поглощенного света продолжается до конверсии около 40% (рис. 1, а). Низкое предельное значение

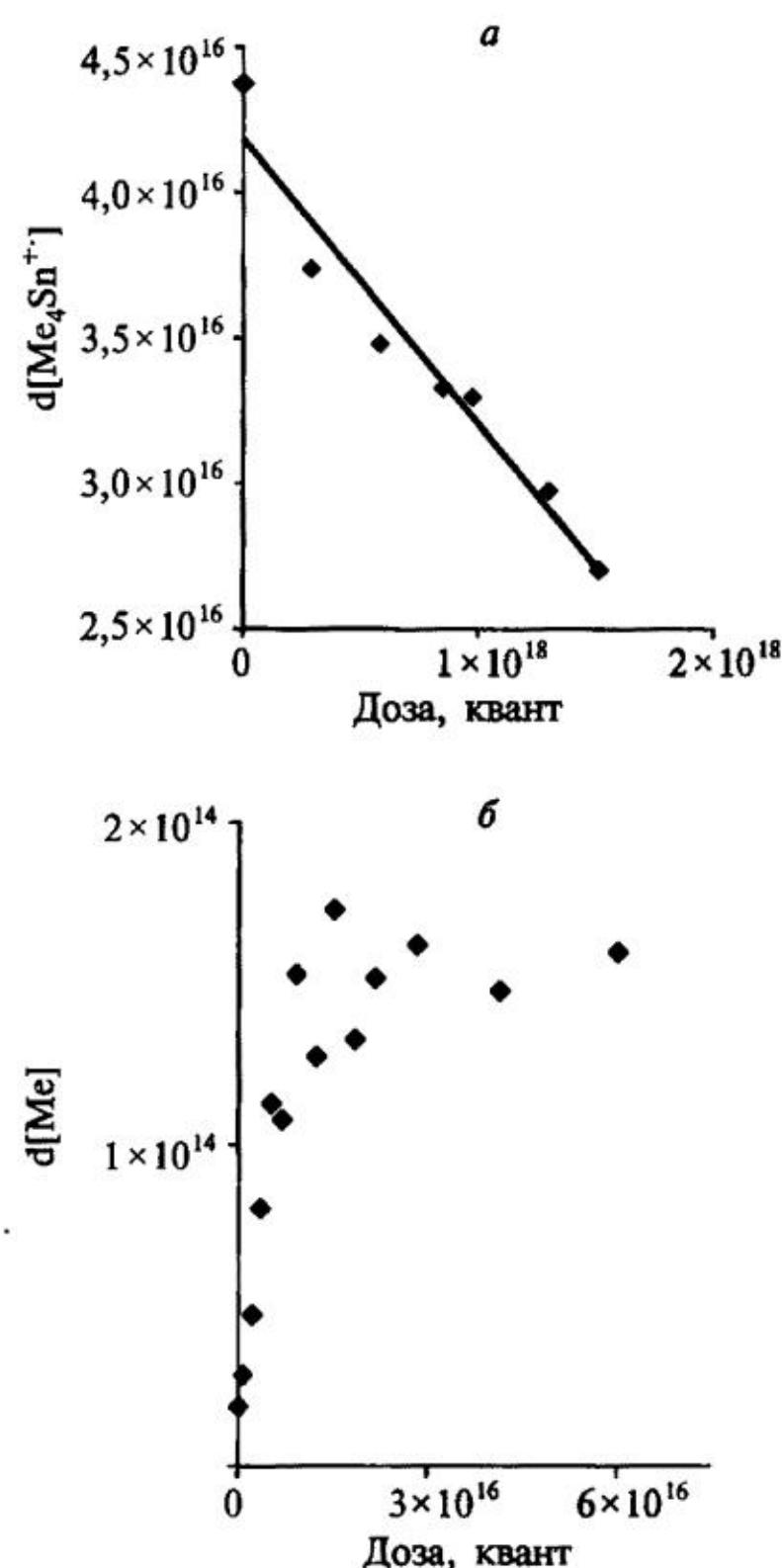


Рис. 1. Кинетические кривые расходования КР Me_4Sn^{+} (а) и накопления радикалов CH_3^{\cdot} (б) при действии света с $\lambda = 365$ нм на облученные растворы $SnMe_4$ во фреоне-11 при 77 К

концентрации метильных радикалов нельзя объяснить их термической гибелью в ходе фотолиза, так как они стабильны в матрице CFCI_3 , при 77 К. Можно также исключить и эффект ускорения термической гибели радикалов $\cdot\text{CH}_3$, в результате возможного локального разогрева образца при фотолизе, поскольку при действии видимого света ($\lambda \geq 420$ нм) при 77 К радикалы в исследуемой системе остаются стабильными. Необходимо отметить, что в других фреоновых матрицах ($\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$, СФ) действие света с $\lambda = 365$ нм на КР $\text{Me}_4\text{Sn}^{+\bullet}$, вызывая уменьшение их концентрации, не приводит к образованию метильных радикалов.

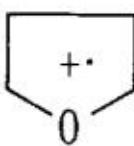
Таким образом, образование метильных радикалов при действии света с $\lambda = 365$ нм на образцы фреона-11, содержащие $\text{Me}_4\text{Sn}^{+\bullet}$, не связано с фотодиссоциацией последних по весьма слабой в основном состоянии (33–71 кДж/моль) [34, 35] связи Sn—C, а является результатом распада колебательно-возбужденных (нерелаксированных) $\text{Me}_4\text{Sn}^{+\bullet}$, образующихся в результате фотостимулированного переноса заряда с КР фреона на молекулы Me_4Sn , находящиеся в дефектных областях поликристаллической матрицы, в которых релаксационные процессы протекают менее эффективно.

4. Фотохимическое депротонирование катион-радикалов

При исследовании фотохимических реакций КР в матрице гексафторида серы, в которой процессы передачи заряда наблюдаются исключительно редко (табл. 4) и только на продукты радиационного превращения матричного вещества, выступающие в роли акцептора заряда, удалось обнаружить реакции переноса протона (табл. 5). К сожалению, имеющиеся данные не позволяют надежно различать два возможных пути осуществления этого процесса: внутри- и межмолекулярный. В первом случае продуктом реакции будет выступать дистонический КР, а во втором — нейтральный радикал органической добавки, однако их спектры ЭПР и УФ-поглощения будут идентичны.

Таблица 5

Квантовые выходы (Φ) процессов фотопереноса протона для КР некоторых органических соединений при 77 К

Катион-радикал	Матрица	λ , нм	$\Phi \cdot 10^4$	Литература
$(\text{CH}_3)_2\text{O}^{+\bullet}$	SF_6	436	$6 \pm 0,4$	[14]
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^{+\bullet}$	SF_6	436	13 ± 3	[7]
$\text{n-C}_5\text{H}_{12}^{+\bullet}$	SF_6	546	27 ± 5	[10]
$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2^{+\bullet}$	СФ	578	150 ± 50	[12]
 0	SF_6	436	600 ± 100	[9]
	СФ	436	600 ± 100	

	CF ₂ ClCFCI ₂	436	≈ 800	[30,31]
[(CH ₃) ₂ CO] ₂ ⁺⁺	СФ	752	700 ± 200	[7]
(CH ₃) ₂ NCOH ⁺⁺	СФ	436	(2,5 ± 1,0) · 10 ³	[8]
[CH ₃ COOH] ₂ ⁺⁺	СФ	546	(5 ± 1) · 10 ³	[15]
	CFCI ₃	546	≈ 10 ⁴	
	CF ₂ ClCFCI ₂	365	≈ 200	[31]
	CF ₂ ClCFCI ₂	365–436	≈ 200	[31]

В связи с этим высказываемые соображения о возможном механизме реакций фотопереноса протона носят гипотетический характер. Так, в частности, для КР диметилового эфира полагают [14], что перенос протона осуществляется не внутримолекулярно с образованием дистонического КР, а межмолекулярно: матрица в этом случае играет роль своеобразного катализатора, способствующего межмолекулярному переносу протона. Возможность образования протонированных кластеров рассматривалась для матриц инертных газов (криптон [36] и аргон [6]). Результаты квантовохимических расчетов [37] показывают, что барьер внутримолекулярного переноса протона с образованием, в частности, оксониевых ионов заметно понижается за счет образования промежуточного комплекса с поляризовыми атомами.

В некоторых системах (например, в облученных растворах ацетальдегида в гексафториде серы) [32] наблюдавшиеся фотопревращения КР в дистонические КР обусловлены не реакцией переноса протона, а переносом атома водорода. Депротонирование КР ацетальдегида должно приводить к образованию ацильных радикалов, и такой процесс экспериментально наблюдается непосредственно при облучении при температуре 15 К в матрице ксенона в присутствии фреона [38]. В работе [39] при исследовании кето-енольной изомеризации КР ацетальдегида в газовой фазе было обнаружено, что молекулы многих веществ катализируют это превращение, происходящее, по данным квантово-химических расчетов, в результате 1,3-переноса атома водорода.

Следует отметить, что в матрице гексафторида серы при 77 К не удалось наблюдать стабилизированные димерные КР ацетона (очевидно, вследствие того, что они превращаются в ацетонильные радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$ в момент образования) [7].

Проведенные измерения квантовых выходов процессов переноса протона в фотохимических реакциях КР показывают, что для реакций межмолекулярного переноса протона на матрицу и продукты ее превращения харак-

терны величины $\leq 10^{-3}$, для процессов межмолекулярного переноса протона на молекулы органических соединений — величины $\approx 10^{-2}$, а для процессов внутримолекулярного переноса протона — величины $\approx 10^{-1}$. Сопоставление данных, приведенных в табл. 4 и 5, показывает, в каких случаях процессы передачи заряда и переноса протона имеют сравнимую эффективность и когда можно рассчитывать на одновременное образование соответствующих продуктов реакции в низкотемпературных матрицах.

5. Фотоизомеризация катион-радикалов

Возможность направленного отбора тех или иных каналов превращения КР при варьировании свойств матрицы, набора конформационных состояний для КР и других эффектов «настройки» реакционной способности представляет несомненный интерес.

В связи с этим важно проанализировать возможное влияние конформационных состояний, в которых стабилизируются КР, на эффективность и направление их фотохимических реакций. Интересным объектом для такого исследования оказались КР этилбензола (ЭБ), для которых было обнаружено [40, 41], что изменение природы замороженной фреоновой матрицы (CFCl_3 , $\text{CF}_2\text{CICFCI}_2$, CF_3CCl_3) позволяет регулировать конформационное состояние, в котором КР ЭБ стабилизируются после облучения при температуре 77 К. При этом один из стабилизирующихся конформеров (I) наиболее энергетически выгоден из-за сопряжения этильной группы с ароматическим кольцом, а другой (II) соответствует оптимальной конформации исходной нейтральной молекулы ЭБ.

Известно [42], что в матрице твердого аргона при 20 К действие света в области 370—455 нм вызывает изменения в спектрах УФ-поглощения, для объяснения которых был предложен механизм фотопревращения КР ЭБ, связанный с 1,3-миграцией атома водорода и образованием КР метилзамещенного метиленциклогексадиена, способных вступать в дальнейшие фотохимические реакции.

Результаты квантово-химических расчетов показывают (рис. 2), что величина энергетического барьера между различными конформерами КР ЭБ в газовой фазе составляет около 2 кДж/моль. Следовательно, в отсутствие эффектов сольватации во всех исследованных фреонах при 77 К должно было бы наблюдаться динамическое равновесие между конформерами.

Тем не менее, при облучении растворов ЭБ в CFCl_3 при 77 К в спектрах ЭПР наблюдается характерный сигнал (рис. 3) — триплет дублетов ($a_{\beta-\text{H}}(2\text{H}) = 2,9 \text{ мT}$, $a_{\rho-\text{H}} = 1,2 \text{ мT}$ [43]), принадлежащий конформеру (I) КР ЭБ [40, 41]. Одновременно с этим в спектрах поглощения регистрируется появление полосы поглощения, практически идентичной наблюдаемой для КР ЭБ в СФ. Последующее действие света с длиной волны $\lambda = 365, 436 \text{ нм}$ на облученные образцы при 77 К приводит к исчезновению КР ЭБ без образования каких-либо парамагнитных частиц, т.е. к осуществлению реакции передачи заряда на матрицу. Важно отметить, что в процессе гибели КР ЭБ в CFCl_3 не про-

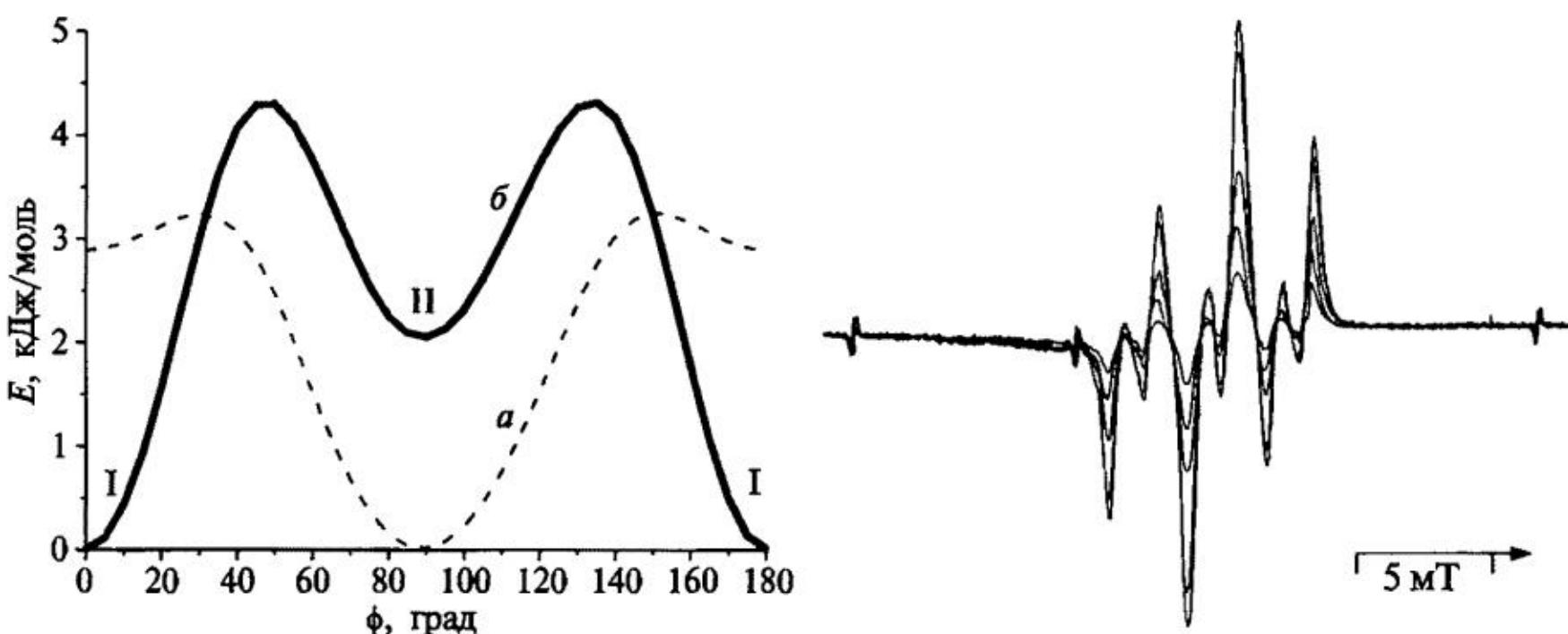


Рис. 2. Зависимость полной энергии молекулы (а) и энергии КР (б) этилбензола от угла поворота ϕ этильной группы относительно ароматического кольца, рассчитанная методом DFT (PBE0) [32]

Рис. 3. Изменение спектров ЭПР КР этилбензола в матрице CFCI_3 , в процессе фотолиза (в интервале времен 0—660 с) светом с $\lambda = 436$ нм при 77 К [32]

исходит изменения формы их спектра ЭПР (рис. 3), что однозначно свидетельствует об отсутствии переходов (I) \leftrightarrow (II) между конформерами в процессе фотолиза в этой матрице.

При облучении растворов ЭБ в CF_3CCl_3 при температуре 77 К в спектрах ЭПР наблюдается плохо разрешенный дублет триплетов, отнесенный ранее к конформеру (II) КР ЭБ [40, 41]. Спектр хорошо согласуется с модельным при следующих параметрах моделирования: $a_{\beta-\text{H}}(2\text{H}) = 0,95$ мТл, $a_{\text{p}-\text{H}} = 1,25$ мТл, $\Delta H \approx 0,6$ мТл. Последующее действие света с длиной волны $\lambda = 365$ нм на облученные образцы при 77 К приводит к исчезновению КР ЭБ без образования каких-либо парамагнитных частиц (при этом форма спектра ЭПР в ходе фотолиза, так же как и в случае использования CFCI_3 , не изменяется). В то же время действие света с длиной волны $\lambda = 436$ нм на КР ЭБ в течение длительного времени не вызывает каких-либо изменений в спектрах ЭПР, что позволило в этом случае лишь оценить возможную верхнюю границу величины квантового выхода их фотопревращений (см. табл. 4).

При облучении растворов ЭБ (1,0 об. %) в $\text{CFCI}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ при 77 К в спектрах ЭПР наблюдается сигнал, отнесенный в [40, 41] к смеси конформеров КР ЭБ, причем модельный спектр дает наилучшее согласие с экспериментальным при соотношении конформеров (I) и (II), равном 1:2, что близко к соотношению, определенному в [36, 41] ($[\text{II}]/[\text{II}] = 2:3$). Последующее действие света с длиной волны $\lambda = 365, 436$ нм на облученные образцы при 77 К приводит к исчезновению КР ЭБ без образования каких-либо парамагнитных частиц. При этом соотношение конформеров (I) и (II) остается неизменным в ходе фотолиза и соответствует исходному, наблюдаемому после рентгеновского облучения. Полученный результат показывает, что и в этой матрице фотопревращения КР ЭБ не сопровождаются взаимными переходами конформеров (I) и (II).

По мнению авторов [33], стабилизация конформера (II) в матрице CF_3CCl_3 предопределена природой интермедиата — предшественника пары $\text{CF}_3\text{CCl}_3^{+\bullet}/\text{CF}_3\text{CCl}_3^{-\bullet}$, образующейся в этом фреоне по данным [17], стабильной при 77 К и обеспечивающей эффективную сольватацию КР ЭБ в момент его образования в конформации исходной нейтральной молекулы. В матрице $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ близкий по структуре интермедиат-предшественник $[\text{Cl}^{-}/\text{CFCICF}_2\text{Cl}/\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}^{+\bullet}]$ [17] претерпевает превращения уже при 77 К, и этим может определяться возможность стабилизации как одного, так и другого конформера КР ЭБ. В матрице CFCl_3 , преимущественно образующийся при облучении интермедиат-предшественник $\text{CFCl}_3^{+\bullet}$ [17] не может обеспечить эффективной сольватации КР ЭБ в момент его образования, и последний успевает принять наиболее энергетически выгодную конформацию (I), в которой и сольвтируется за счет поляризации молекул матрицы.

Таким образом, стабилизация того или иного конформера КР ЭБ определяется природой фреоновой матрицы, а их возбуждение при поглощении света не может изменить их конформационное состояние.

Можно отметить, что для КР линейных алканов, которые могут находиться в различных конформациях (зигзагообразная, *гош*) и различаться своими спектрами оптического поглощения (у *гош*-конформеров он должен быть сдвинут в коротковолновую область спектра), не удается наблюдать селективного фотолиза одного из возможных конформеров. Конечный продукт фотопревращения один и тот же вне зависимости от используемого спектрального состава излучения (в пределах полосы поглощения КР). Например, для КР *n*-пентана продуктом является КР 2-метилбутана, а для КР *n*-гексана и *n*-гептана — КР *цис*-бутена-2 [10].

Авторами [44] обнаружено, что при действии света в области 400–600 нм на облученные растворы метилоксирана и *цис*-2,3-диметилоксирана в CFCl_3 при 77 К происходят обратимые изменения спектров ЭПР и оптического поглощения, которые были объяснены авторами *цис*-*транс*-изомеризацией открытых форм КР оксиранов.

Действительно, в [45, 46] было подтверждено наличие обратимых изменений спектров ЭПР и оптического поглощения (рис. 4) при действии света на КР метилоксирана, *транс*- и *цис*-2,3-диметилоксирана в CFCl_3 и CF_3CCl_3 при 77 К.

Однако в других метилзамещенных оксиранах (2,2,3- trimетилоксиран, тетраметилоксиран) такого рода обратимые фотоиндуцированные превращения не имели места, хотя в них и происходила стабилизация после облучения открытых форм КР оксиранов. Природу образующихся в метилоксиранах КР, характер их взаимных фотохимических и термических превращений целесообразно рассмотреть на примере КР *транс*- и *цис*-2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО). Нужно отметить, что природа парамагнитных центров, образующихся при облучении растворов *цис*- и *транс*-2,3-ДМО во фреонах при 77 К и наблюдавшихся методами ЭПР и оптической спектроскопии, характер их взаимных термических и фотохимических превращений одинаковы.

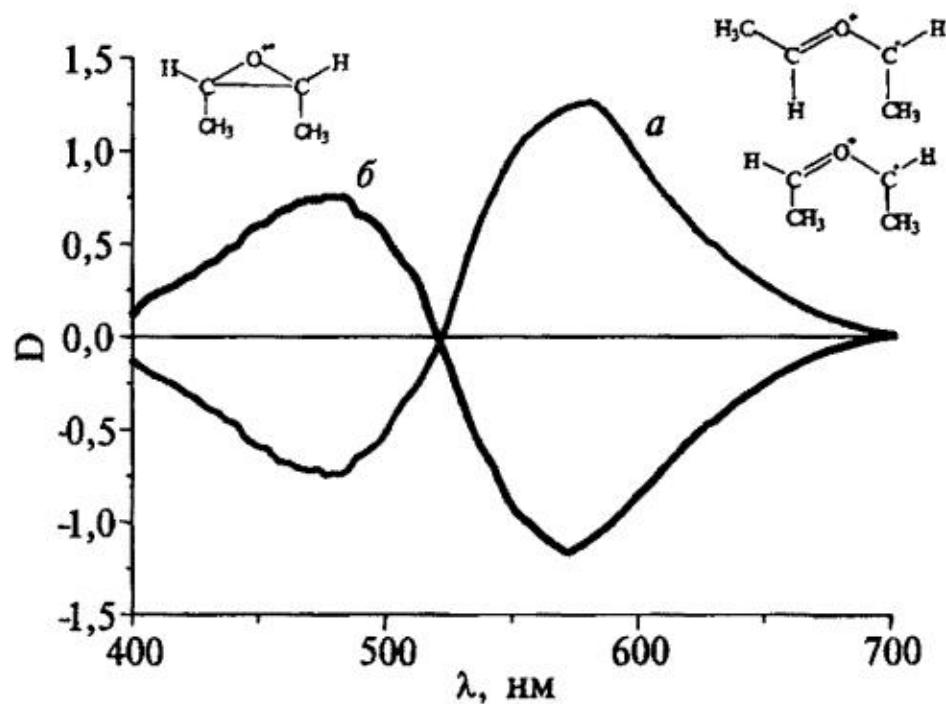


Рис. 4. Разностные спектры оптического поглощения, наблюдаемые при действии света с $\lambda = 578$ (а) и 436 (б) нм на облученные растворы 2,3-ДМО во фреоне-11 при 77 К

Рентгеновское облучение замороженных при температуре 77 К растворов 2,3-ДМО в CF_3CCl_3 приводит к появлению спектра ЭПР (рис. 5, а), который представляет собой наложение двух сигналов, состоящих из 9 и 8 эквидистантных линий. Первый из них с близким к биномиальному соотношением интенсивностей может являться результатом взаимодействия неспаренного электрона с восемью магнитно эквивалентными протонами и характеризоваться величиной константы СТВ $\approx 1,9$ мТ. Данные квантово-химических расчетов показывают, что наиболее близкие к экспериментальным величины констант имеют *цис-цис-цис-* и *цис-цис-транс-*-изомеры открытой формы КР, хотя и для *цис-транс-*-изомера открытой формы КР отличия расчетных констант от экспериментальных не имеют принципиального характера. В то же время расчетные величины констант СТВ для *транс-транс-*-изомера открытой формы КР исключают его присутствие среди интермедиатов, стабилизирующихся после радиолиза. Результаты моделирования второго сигнала, состоящего из восьми эквидистантных линий, обеспечивают оптимальное соответствие модельного спектра экспериментальному при следующих величинах констант СТВ: а (3Н) $\approx 2,1$ мТ; а (3Н) $\approx 1,8$; а (1Н) $\approx 1,6$ мТ (при ширине линии $\approx 0,6$ мТ). Шесть протонов с константами СТВ, близкими к 2,1 и 1,8 мТ, принадлежат двум метильным группам, а оставшийся протон — к одной из метиновых групп. Полученные при моделировании константы СТВ весьма близки к значениям, полученным при квантовохимическом расчете циклического *транс*-изомера КР с удлиненной связью С—С. Заметное различие в результатах расчета и моделирования — величина константы СТВ на метиновом протоне — может быть уменьшено при незначительном искажении геометрии КР, приводящем к заметному росту этой величины при слабом изменении других констант СТВ.

В спектре оптического поглощения облученных образцов при 77 К наблюдается появление наведенной полосы в области длин волн $\lambda > 380$ нм. После использования стандартной процедуры отбеливания матричных ионных продуктов радиолиза светом с $\lambda > 690$ нм действие света с $\lambda = 578$ нм при 77 К приводит к практически полному переходу девятилинейного сигнала в спек-

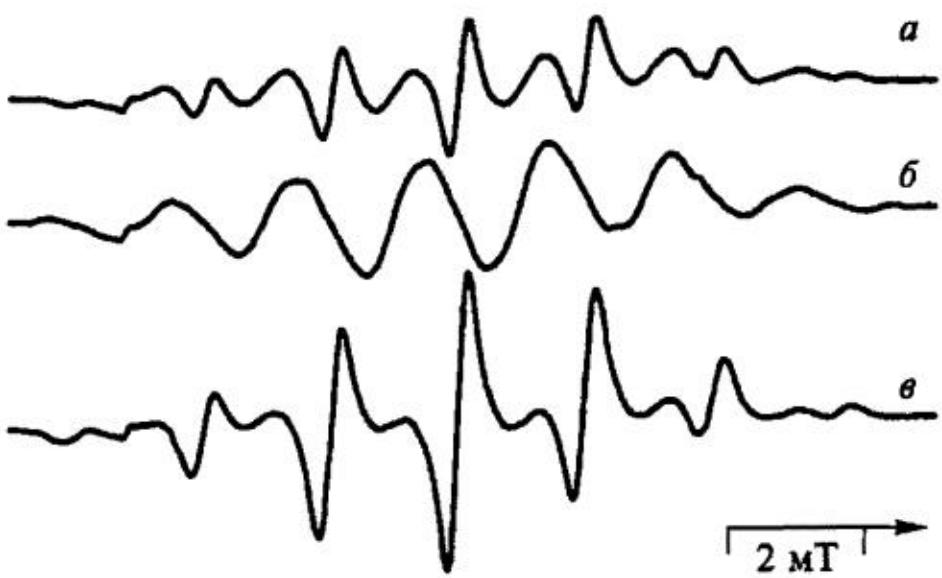


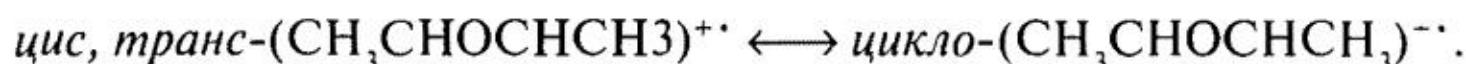
Рис. 5. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облученных растворах 2,3-ДМО во фреоне-113а непосредственно после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с $\lambda = 578$ нм на облученный образец при 77 К (б), после действия света с $\lambda = 436$ нм на образец б (в)

трёх ЭПР в восьмилинейный при практически полном сохранении общего числа парамагнитных центров в образце (рис. 5, б).

Одновременно с этим в спектрах оптического поглощения исчезает полоса с максимумом при 575 нм и возрастает интенсивность полосы с максимумом при 465 нм (см. рис. 4). Последующее действие света с $\lambda = 436$ нм при 77 К вызывает обратный процесс, регистрируемый по изменениям как спектров ЭПР (рис. 5, в), так и спектров оптического поглощения (рис. 4). Эти взаимные превращения можно осуществлять многократно, поскольку потеря интегральной интенсивности спектров ЭПР и интенсивности полос в спектрах поглощения в ходе одного цикла превращений не превышает 10%.

Из сопоставления изменений, происходящих при действии света с $\lambda = 578$ и 436 нм в спектрах ЭПР и оптического поглощения, были определены коэффициенты экстинкции взаимно превращающихся частиц, составившие соответственно $\epsilon_{578} \approx 5,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($f \approx 0,56$) и $\epsilon_{436} \approx 2,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($f \approx 0,30$). На основании экспериментальных и литературных [44] данных авторы работ [45, 46] отнесли девятилинейный спектр ЭПР (а (8Н) = 1,9 мТ) и полосу поглощения с максимумом при 575 нм к открытой форме КР 2,3-ДМО, образующейся при разрыве С—С связи, изоэлектронной аллильному радикалу и стабилизирующейся в виде *цис-цис-цис-*, *цис-цис-транс-* и *цис-транс-*изомеров.

Восьмилинейный спектр ЭПР и полоса поглощения с максимумом при 465 нм были отнесены к КР 2,3-ДМО в циклической форме. Возможность образования циклического КР оксирана с удлиненной связью С—С обсуждалась в [47]. Кроме того, наблюдаемый для этой частицы спектр поглощения близок спектру КР триметиленоксида, зарегистрированному во фреоновых матрицах при температуре 77 К и имеющему максимум при 450 нм [16, 48]. Согласно выполненным в [44, 46] квантово-химическим расчетам, *цис-* и *транс-*изомеры открытой формы КР 2,3-ДМО должны обладать близкими спектрами оптического поглощения и магнитно-резонансными параметрами, которые не могут описать наблюдаемые в эксперименте изменения. Поэтому наблюдаемые фотокинетические превращения КР 2,3-ДМО нельзя интерпретировать как переходы между *цис-* и *транс-*изомерами открытой формы КР. В действительности они обусловлены переходами между *цис-* и *транс-*изомерами открытой формы и циклической формой КР:



Дополнительным аргументом в пользу протекания фотоциклизации изомеров открытой формы КР является известная [16, 50–52] фотохимическая реакция изоэлектронных рассматриваемым нами КР аллильных радикалов в циклопропильные радикалы.

Аналогичным образом ведут себя в фотохимических реакциях и КР метилоксирана. Квантовые выходы фотохимических превращений КР оказались высокими: $\phi_1 \approx 0,39$ и $0,15$ для процесса циклизации КР 2,3-ДМО и метилоксирана соответственно при 77 K ; $\phi_2 \approx 0,07$ и $0,02$ для процесса раскрытия цикла.

Еще одна система, для которой авторы [53, 54] наблюдали при действии света и последующем выдерживании при низких температурах изменения в спектрах оптического поглощения, вызванные, по их мнению, конформационной изомеризацией соответствующих КР, — это облученные растворы 1,4-дитиана во фреонах. КР 1,4-дитиана в разных конформационных состояниях сильно различаются своими спектрами поглощения (максимумы поглощения находятся соответственно в ближней ИК-области для КР в конформации «кресло» и в области 650 nm в конформации «ванна», стабилизирующейся за счет образования так называемой «трехэлектронной» связи S—S) [55]. Действие света вызывает переход КР из конформации «ванна» в конформацию «кресло», а термически при 77 K протекает обратный процесс.

Проведенные нами измерения квантовых выходов фотоиндуцированных (действие света с $\lambda_{\max} \approx 630\text{ nm}$) переходов для КР 1,4-дитиана в $\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$ и СФ дали следующие значения квантовых выходов: $0,80 \pm 0,04$ и $0,40 \pm 0,02$. При этом, как отмечалось ранее (раздел 3), матрица СФ оказалась неоптимальной для изучения фотохимических реакций КР, поскольку в ней одновременно с фотоиндуцированными переходами наблюдалась и гибель парамагнитных частиц с квантовым выходом $\approx 0,14$, хотя малая величина энергии фотонов, используемых при фотолизе, делает процесс передачи заряда на матрицу энергетически невозможным. Иной выглядит ситуация для матрицы CFCI_3 , где по данным ЭПР- и оптической спектроскопии при действии света, так же как и в рассмотренном выше случае КР этилбензола, не удалось изменить состав конформеров КР 1,4-дитиана, стабилизирующихся при облучении.

6. Матричные эффекты в фотохимии КР

Особый интерес представляет рассмотрение фотохимических реакций КР в тех случаях, когда изменение природы матрицы, в том числе и фреоновой, приводит к изменению не только эффективности, но и направления процесса. Прежде всего, этот интерес обусловлен открывающейся возможностью влиять на состав продуктов фотопревращения КР. Кроме того, заслуживают дополнительного внимания и те случаи, когда близкие, казалось бы, по своей природе КР при действии света реагируют с образованием разных продуктов.

Рассмотрение этих реакций позволяет лучше понять возможные механизмы протекающих при фотовозбуждении КР процессов, а также выяснить, как на эти механизмы влияет природа матрицы.

Известно, что КР линейных алканов обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра. Для σ -делокализованных КР линейных алканов происходит уменьшение энергии перехода при увеличении длины углеводородной цепи: например, для КР *n*-гептана в CFCI_3 при 77 К $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм, а для КР *n*-октана $\lambda_{\text{макс}} = 650$ нм [56]. При действии света во фреоновых матрицах эти КР преимущественно вступают в реакции передачи заряда на матрицу [56]. В то же время для КР $\text{C}_{2n} \text{H}_{2n+2}^{+•}$ ($n = 5-7$) и только в матрице CF_3CCl_3 были обнаружены необычные фотопревращения, приводящие во всех случаях, по мнению авторов [57–60], к образованию КР бутена-2. Следует отметить, что в других работах [61, 62] в той или иной форме было высказано сомнение о возможности протекания таких фотохимических реакций.

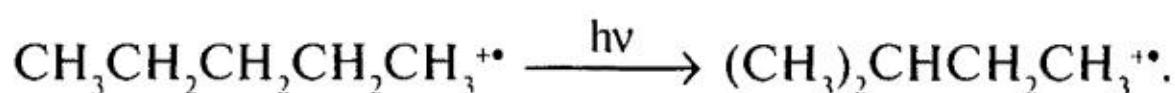
Изучение фотохимических реакций КР *n*-пентана и *n*-гептана при 77 К в разных фреоновых матрицах (CFCI_3 , $\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$, CF_3CCl_3) показало, что в них с разной эффективностью могут осуществляться процессы передачи заряда, мономолекулярного распада и изомеризации (табл. 6).

Таблица 6

Направление и квантовые выходы (Φ) фотохимических превращений ($\lambda = 546$ нм) КР *n*-гептана и *n*-пентана во фреоновых матрицах при 77 К

Катион-радикал	Матрица	Направление (продукт) реакции	λ , нм	$\Phi \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_7\text{H}_{16}^{+•}$	CFCI_3	Передача заряда	546	250 ± 40
	CF_3CCl_3	Мономолекулярный распад (КР бутена-2)	546	≈ 1
	$\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$	Мономолекулярный распад (КР бутена-2)	546	2 ± 1
$\text{C}_5\text{H}_{12}^{+•}$	$\text{CF}_2\text{ClCFCI}_2$	Изомеризация (КР 2-метилбутана)	546	200 ± 40
	CF_3CCl_3	Изомеризация (КР 2-метилбутана)	546	—
	СФ	Передача заряда	546	5 ± 1

Авторы [10] предполагают, что механизм фотохимических реакций исследованных КР *n*-алканов в матрице CF_3CCl_3 , на первой стадии включает в себя изомеризацию, т.е. 1,3-миграцию метильной группы и образование соответствующих изомерных КР:



При образовании из КР *n*-пентана они стабилизируются, а при образовании из КР *n*-гептана — распадаются без стабилизации. Возможно, подобное различие связано с тем, что для КР *n*-гептана промежуточные продукты не успевают релаксировать из колебательно-возбужденного состояния и, как следствие, диссоциируют. На возможность подобного механизма превращения КР *n*-алканов C_5-C_7 , указывают данные квантово-химических расчетов, проведенных в работе [10] и показывающих, что по сравнению с исходной

молекулой в КР алкана происходит значительное удлинение связи C_1-C_2 (с 0,15 до 0,175 нм), облегчающее ее разрыв, сопровождающий процесс 1,3-миграции метильной группы.

Таким образом, для КР *n*-пентана и *n*-гептана показано, что в поликристаллической матрице $CFCI_3$, происходит фотостимулированная резонансная рекомбинация зарядов с квантовыми выходами порядка 10^{-2} . В относительно жесткой стеклообразной матрице $C\Phi$, которая значительно ограничивает молекулярную подвижность, происходит фотостимулированная рекомбинация зарядов с квантовыми выходами порядка 10^{-4} . В случае КР *n*-пентана в поликристаллической CF_3CCl_3 и стеклообразной матрице $CF_2ClCFCI_2$, которые не так сильно, как $C\Phi$, влияют на молекулярную подвижность и, в то же время, препятствуют фотостимулированной резонансной рекомбинации зарядов, происходит последовательная фотохимическая реакция образования КР 2-метилбутена-2 с промежуточной стабилизацией КР 2-метилбутана. В случае КР *n*-гексана и *n*-гептана происходит фотохимическая изомеризация за счет 1,3-миграции метильной группы и дальнейший распад колебательно-возбужденного изомерного КР, приводящий к стабилизации КР *цис*-бутена-2.

Исследования оптических характеристик и фотохимических превращений КР 1,3-диоксолана под воздействием света в матрице SF_6 при 77 К [30] показали, что спектр оптического поглощения этого КР имеет максимум при 440 нм и широкую полосу в длинноволновой области $\lambda > 650$ нм (рис. 6). Действие света с $\lambda = 700$ нм на КР 1,3-диоксолана (рис. 6) приводит к раскрытию цикла с образованием радикального центра типа I (см. схему). Дальнейший фотолиз при 436 нм приводит к перегруппировке I в II (рис. 7). Обратное превращение происходит при выдерживании образца в темноте при 77 К в течение ≈ 30 часов, что говорит о меньшей относительной термодинамической устойчивости II. По мнению авторов [30], устой-

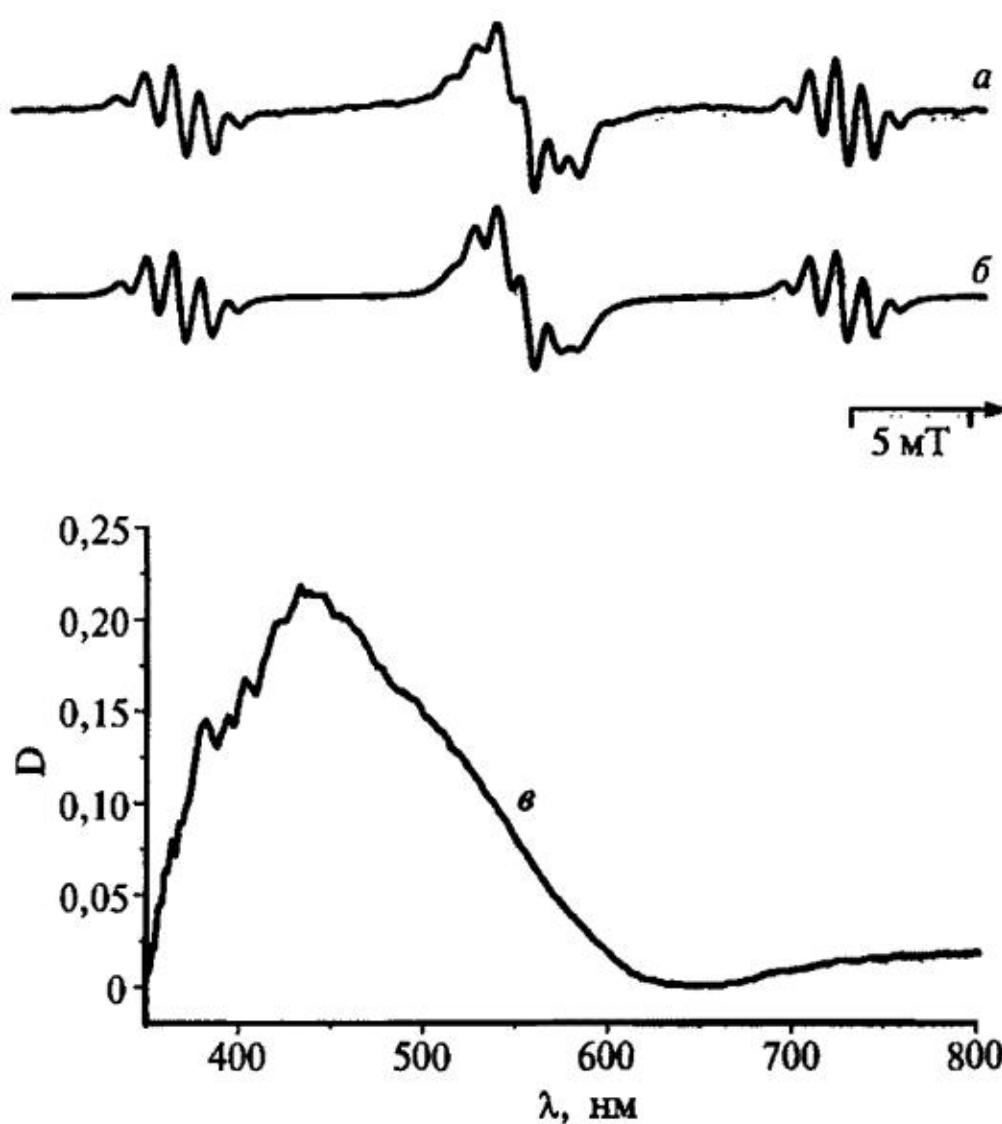


Рис. 6. Спектр ЭПР облученного раствора 1,3-диоксолана в SF_6 при 77 К (а); моделирование суперпозиции сигналов ЭПР КР 1,3-диоксолана ($a(1H) = 14,90$ мТ, $a(1H) = 15,75$ мТ, $a(4H) = 1,17$ мТ, 60%) и 1,3-диоксанцикlopент-2-ильного радикала, 40% (б); спектр оптического поглощения КР 1,3-диоксолана в матрице $CFCI_3$ при 77 К (в) [30]

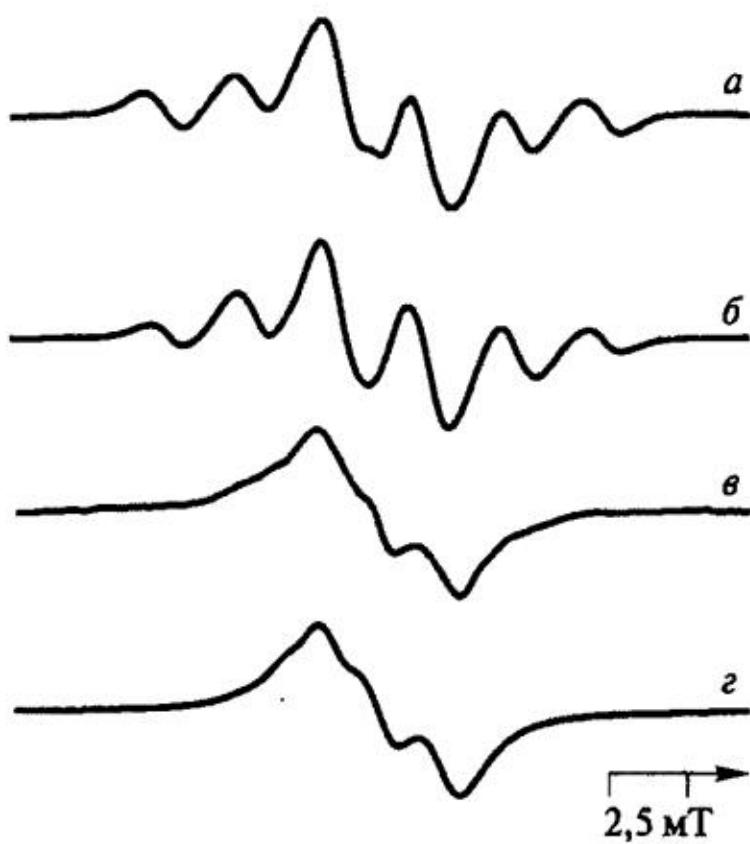
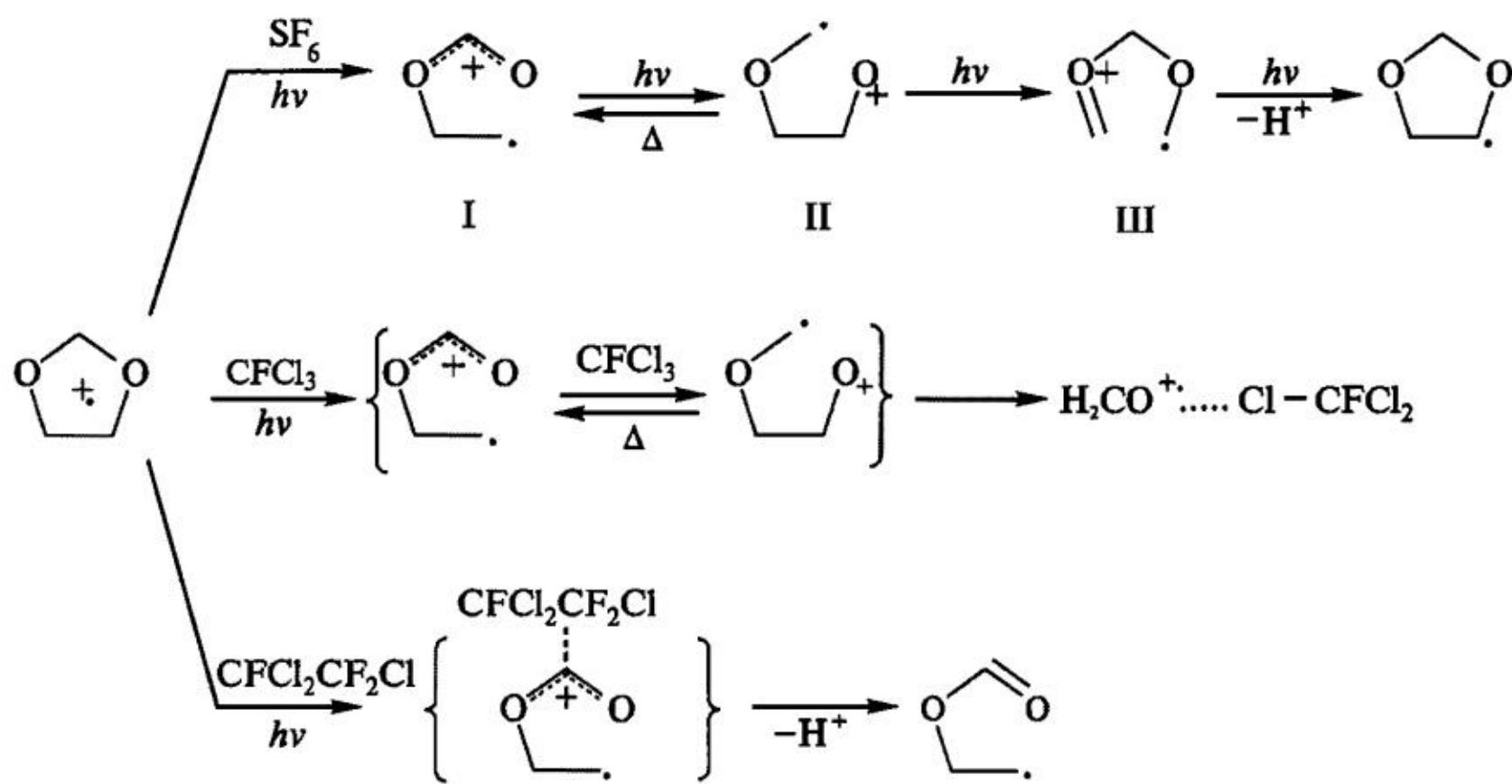


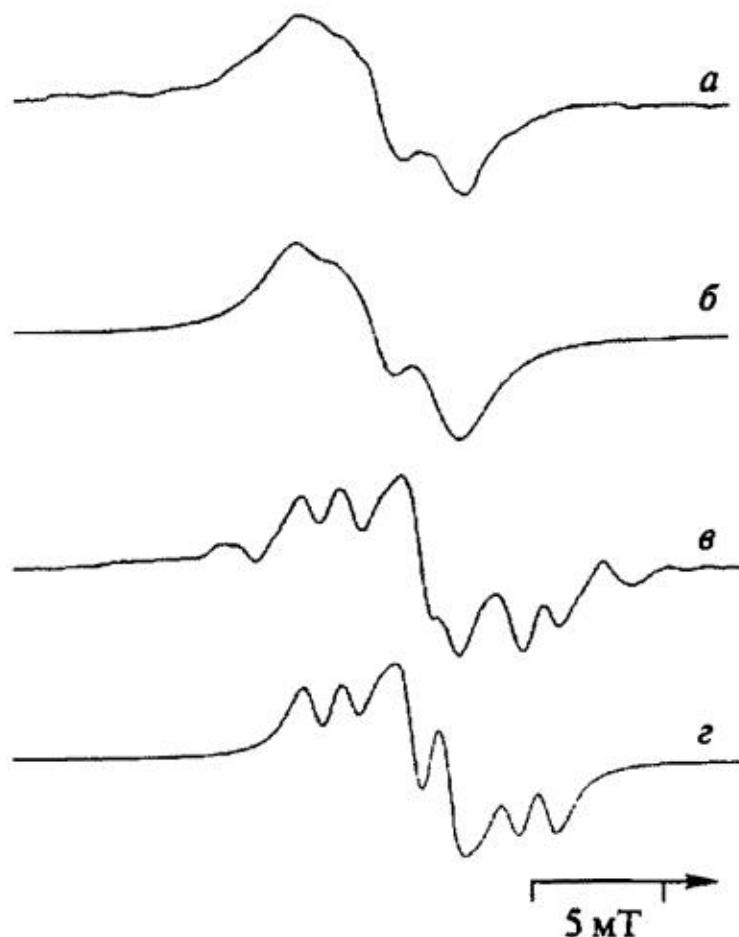
Рис. 7. Спектр ЭПР, наблюдаемый после фотолиза облученного раствора 1,3-диоксолана в SF_6 светом с $\lambda = 700$ нм при 77 К (а), и моделирование суперпозиции сигналов ЭПР продукта I (а (1Н) = 14,90 мТ, а (1Н) = 15,75 мТ, а (4Н) = 1,17 мТ, 60%) и 1,3-диоксациклопент-2-ильного радикала, 40% (б); спектр ЭПР, наблюдавшийся после фотолиза образца, содержащего интермедиат I, светом с $\lambda = 436$ нм при 77 К (в), и моделирование суперпозиции сигналов ЭПР интермедиата II, 60%, и 1,3-диоксациклопент-2-ильного радикала, 40% (г) [30]

чивость первой структуры определяется возможностью делокализации заряда по атомам кислорода и метиленовому мостику. Действие света с $\lambda = 578$ нм на II приводит к образованию дистонического КР III. В этом случае обратной темновой реакции не наблюдается. Длительный (6 ч) фотолиз светом с $\lambda = 436$ нм приводит к образованию нейтрального циклического радикала с центром на атоме углерода C_4 (рис. 8).



В матрице SF_6 магнитно-резонансные параметры различных КР, в том числе КР простых эфиров и альдегидов [14, 63, 64], близки к величинам, зарегистрированным в матрицах инертных газов. Это указывает на отсутствие сильных специфических взаимодействий КР, стабилизированных в матрице SF_6 , с молекулами окружения. В связи с этим данные о механизме фотолиза КР 1,3-диоксолана в этой матрице и о структуре образующихся при этом интермедиатов можно рассматривать, как наименее подверженные различным матричным эффектам. Это дает основания полагать, что первичным актом

Рис. 8. Спектр ЭПР, наблюдаемый после фотолиза облученного раствора 1,3-диоксолана в SF_6 , содержащего интермедиат II, светом с $\lambda = 578$ нм при 77 К (а), и моделирование суперпозиции спектров ЭПР интермедиата III ($a(2H) = 1,90$ мТ, 60%) и 1,3-диоксациклогепт-2-ильного радикала, 40% (б); спектр ЭПР, наблюдаемый после фотолиза образца, содержащего интермедиат III, светом с $\lambda = 436$ нм при 77 К (в), и моделирование суперпозиции сигналов ЭПР 1,3-диоксациклогепт-4-ильного, 60% и 1,3-диоксациклогепт-2-ильного радикалов, 40%, (г) [30]



фотопревращения КР 1,3-диоксолана в различных матрицах, в том числе и фреоновых, является реакция (см. схему), приводящая к образованию открытой формы. При этом если в матрице SF_6 интермедиат I термически стабилен при 77 К и вступает в дальнейшие фотохимические реакции, то во фреоновых матрицах, в разной степени взаимодействующих с КР, I или его изомер II могут претерпевать превращения уже при 77 К и приводить к образованию соответствующих продуктов превращения.

Исходя из состава парамагнитных продуктов, можно полагать, что при использовании $CFCI_3$, возможно образование комплексов с I или II, которые, распадаясь, приводят, предположительно, к появлению комплексов КР формальдегида (в качестве возможного диамагнитного продукта такой реакции может образовываться оксид этилена). В случае $CF_2ClCFCI_3$ можно предполагать наличие сильной сольватации катионного центра, приводящей к разрушению псевдоциклической структуры без полного переноса протона на матрицу или другой акцептор.

Если фотохимические реакции КР 1,3-диоксана в различных матрицах идентичны процессам, наблюдавшимся для КР 1,3-диоксолана (табл. 7), то универсальный механизм фотохимических реакций КР другого циклического ацетала, 1,3,5-триоксана, в различных фреоновых матрицах заключается в их диссоциации с раскрытием цикла и образованием дистонического КР, в котором спин преимущественно локализован на атоме кислорода ($a(1H) = 9,60$ мТ, $a(1H) = 8,20$ мТ, $g_{xx} = 2,005$, $g_{yy} = 2,009$, $g_{zz} = 2,028$) (рис. 9). Выполненные квантовохимические расчеты показали, что образующийся первоначально дистонический КР неустойчив и может распадаться с отщеплением молекулы формальдегида, координация с которой предотвращает дальнейший распад дистонического КР состава $CH_2 = O^+CH_2O^\bullet$.

Наиболее вероятной причиной различия в поведении КР циклических ацеталей (1,3-диоксолан, 1,3-диоксан, 1,3,5-триоксан) при действии света является разная структура интермедиатов, образующихся в первичном акте их фотохимических реакций. Эта структура может быть в большой степени пред-

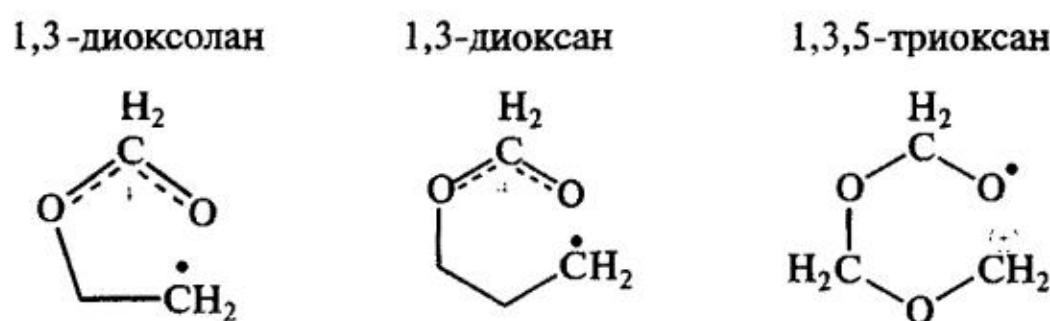


Рис. 9. Спектры ЭПР парамагнитных продуктов, образующихся при действии света с $\lambda = 546$ нм на КР 1,3,5-триоксана в матрицах различных фреонов при 77 К: *a* — в CFCl_3 , *b* — в $\text{CF}_3\text{ClCFCl}_3$, *c* — модельный спектр с величинами магнитно-резонансных параметров, измеренных в матрице CF_3CCl_3

определенены различиями в распределении спиновой и зарядовой плотности в основном состоянии этих КР. Так, по данным расчетов, выполненных в [66], в КР 1,3-диоксолана наибольший положительный заряд локализован на метиленовой группе фрагмента $-\text{OCH}_2\text{O}-$, в то время как максимальные спино-

вые заселенности принадлежат двум атомам кислорода. В свою очередь, для КР 1,3-диоксана при сохранении области локализации максимального положительного заряда спиновая заселенность двух атомов кислорода кардинально отличается (соответственно 0,67 и 0,03). Для КР 1,3,5-триоксана спиновая заселенность атомов кислорода также заметно отличается [67] (соответственно 0,56, 0,05 и 0,05). Если для КР 1,3,5-триоксана с достаточной уверенностью можно говорить об образовании и стабилизации в различных фреоновых матрицах дистонического КР $^+\text{CH}_2=\text{OCH}_2\text{O}^\bullet$, то в случае КР 1,3-диоксолана и 1,3-диоксана для объяснения наблюдаемых в матрице CFCl_3 эффектов необходимо предполагать образование дистонических КР иного строения, идентичных наблюдавшимся экспериментально в матрице SF_6 [30].

Наблюдаемые различия в поведении КР циклических ацеталей скорее всего связаны с тем, что в результате фотохимической реакции в них образуются разные по структуре дистонические КР:



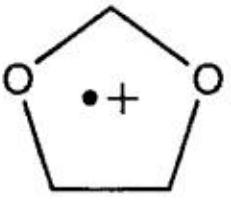
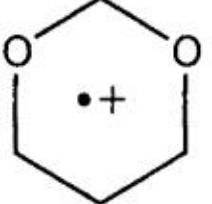
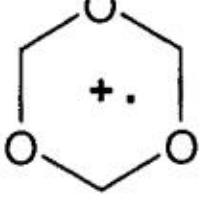
Первые два, отщепляя от себя молекулу формальдегида, способны образовывать парамагнитные комплексы с молекулами матрицы, а последний претерпевает мономолекулярный распад.

Из приведенных в табл. 7 данных видно, что, варьируя природу матрицы и энергию фотона, можно существенным образом менять направление превращений КР.

Интересными представляются и данные, полученные при изучении ме-

Таблица 7

Квантовые выходы реакций КР циклических ацеталей в различных матрицах при 77 К

КР	Матрица	λ , нм	Реакция/продукт реакции	Φ	Литература
	SF_6	436	Дистонический КР	0,02	[30]
	$CFCl_3$	436	Передача заряда	0,1	[30, 31]
		546		0,07	
		578, 700		0	
	$CFCl_3$	436	Парамагнитный комплекс	$\approx 0,02$	[30, 31]
		578		0,1	
		700		0,4	
	$CF_2ClCFCl_2$	436	Депротонирование	0,08	[30, 31]
		546		0,07	
	CF_3CCl_3	436	Передача заряда	0,1	[30, 31]
		546		0,06	
	$CFCl_3$	546	Парамагнитный комплекс	0,44	[31]
	$CF_2ClCFCl_2$	436	Депротонирование	0,02	
		546		0,02	
	CF_3CCl_3	546	Передача заряда	0,02	
		546	Дистонический КР	0,24	[65]
		546		0,26	
		546		0,36	
		365	Депротонирование	$\approx 0,02$	
		365	Передача заряда	$\approx 0,04$	
	CF_3CCl_3	365	Передача заряда	$0,08 \pm 0,04$	

ханизма фотохимических реакций КР четырехчленных циклических соединений, содержащих гетероатомы O, S, N (триметиленоксида, триметиленсульфида, азетидина) [16, 48, 68]. В замороженных растворах этих соединений в различных фреонах стабилизируются КР циклического строения (рис. 10), обладающие спектрами поглощения в видимой области спектра (см. табл. 1). Действие света на КР триметиленоксида и триметиленсульфида и в том, и в другом случае приводит к образованию дистонических КР, но различного строения: $\cdot CH_2CH_2CH=OH^+/\cdot CH_2CH_2O^+=CH_2$ (в матрице $CF_2ClCFCl_2$ — к образованию триметиленоксид-2-ильных радикалов) и $\cdot CH_2SH^+CHCH_3$, т.е. для фотохимических реакций КР триметиленоксида наблюдается матричный эффект. Величины квантовых выходов (табл. 8) превращения достаточно велики для процессов образования дистонических КР в случае КР триметиленоксида и относительно невысоки для КР триметиленсульфида, где они сравнимы с эффективностью процессов передачи заряда и практически не зависят от природы матрицы.

Таблица 8

Квантовые выходы расходования
КР триметиленоксида и триметиленсульфида [16]

Матрица	КР три- метилен- оксида	КР триметиленсуль- фида	
	Φ_{546}	Φ_{436}	Φ_1/Φ_1^*
CFCl_3	0,4	$0,023 \pm 0,007$	$1/2$
CF_3CCl_2	0,5	$0,022 \pm 0,007$	$1/1$
$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	0,07	$0,010 \pm 0,003$	$1/1$

* Φ_1 — квантовый выход реакции передачи заряда, Φ_1^* — квантовый выход образования дистонического КР.

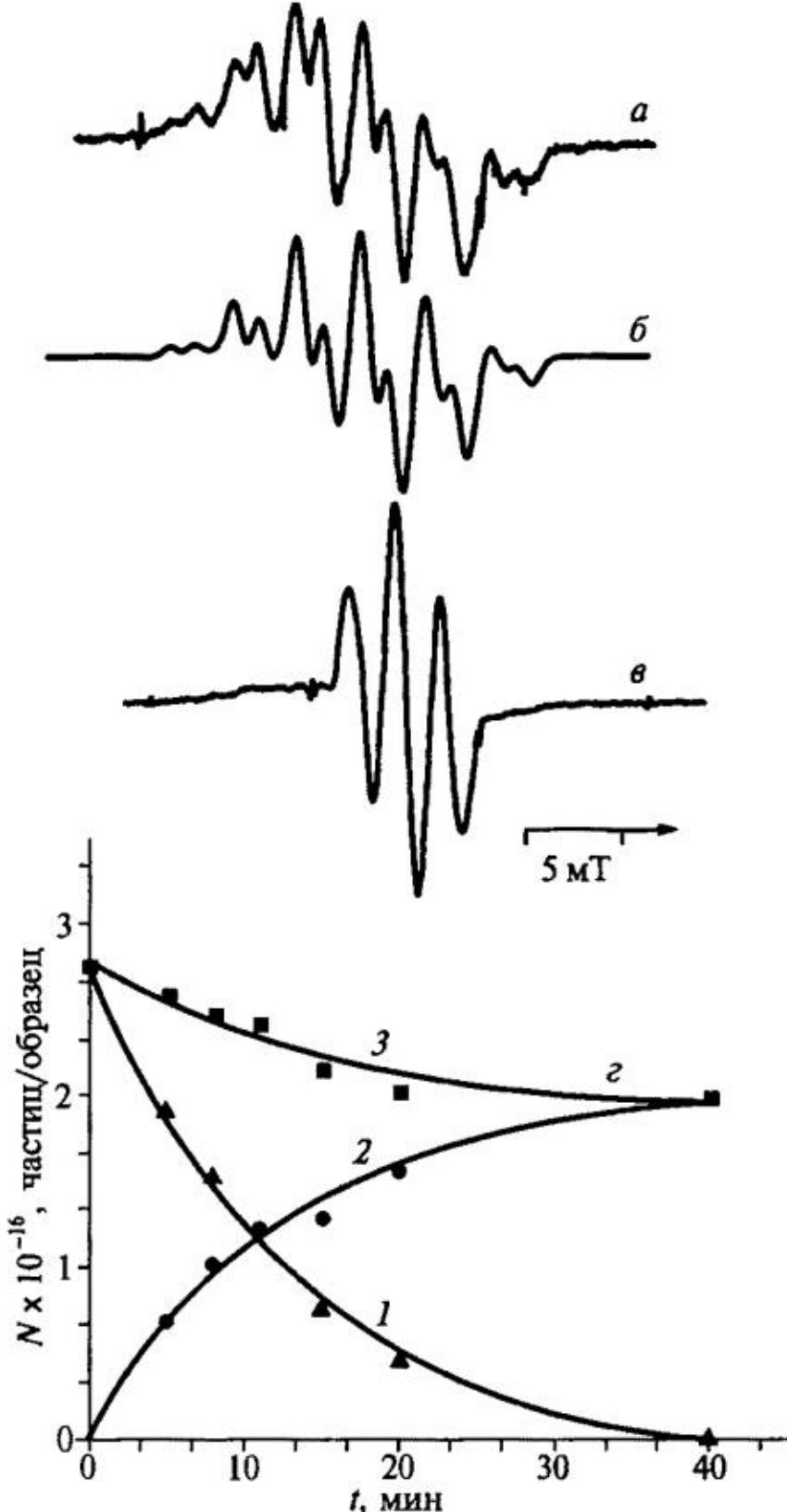


Рис. 10. Спектры ЭПР облученных рентгеновским излучением растворов триметиленсульфида в CFCl_3 при 77 К (а), б — модельный спектр КР триметиленсульфида (а (4H) = 3,20 мТ, а (1H) = 1,20 мТ, $g_1 > g_2$, $\Delta g = 0,022$) после фотолиза светом с $\lambda = 436 \text{ нм}$ (в) и кинетика гибели КР триметиленсульфида (1), образования дистонических КР (2) и изменения суммарного числа парамагнитных частиц (3) в ходе фотолиза КР (г) [16]

превращения КР триметиленоксида в основном состоянии при использовании различных методов расчета процесса, протекающий через удлинение связи C_3-C_4 , имеет заметно меньшую энергию активации по сравнению с процессом, протекающим через удлинение связи C_2-O . Высокая кислотность протонов в КР триметиленоксида определяет и наблюдаемый в матрице $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ процесс фотохимического депротонирования на «дефекты», характерный для этой матрицы и приводящий к образованию нейтральных радикалов (КР те-

Рассматривая строение исследуемых КР, нельзя не отметить гораздо более высокую кислотность протонов в КР ТМО по сравнению с КР ТМС (табл. 9).

В разделе 4 отмечалось, что процессы внутримолекулярного переноса протона при действии света на КР осуществляются с квантовыми выходами, лежащими в диапазоне 0,1—1. Поэтому, предполагая, что при действии света на КР триметиленоксида в них первоначально происходит внутримолекулярный перенос протона, а затем — диссоциация связи C_2-OH , можно объяснить структуру образующегося при этом дистонического КР $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+/\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+=\text{CH}_2$ и высокие квантовые выходы его образования в матрицах фреонов-11 и -113а. Такой механизм образования дистонических КР позволяет избежать кажущегося противоречия с данными [69], где для асинхронного механизма

Таблица 9

Величины полного заряда Q_z и спиновой заселенности ρ_z атомов Z КР триметиленоксида и триметиленсульфида [16]

КР триметиленоксида			КР триметиленсульфида		
Тип и номер атома Z	Q_z	ρ_z	Тип и номер атома Z	Q_z	ρ_z
O ₁	0,1358	0,5997	S ₁	0,4401	0,7958
C ₂	0,0993	0,0649	C ₂	0,0126	0,0370
C ₃	0,0993	0,0649	C ₃	0,0126	0,0370
C ₄	-0,0167	0,0150	C ₄	-0,0131	0,0096
H ₅	0,1252	0,0588	H ₅	0,0977	0,0228
H ₆	0,1252	0,0588	H ₆	0,0993	0,0356
H ₇	0,1252	0,0588	H ₇	0,0993	0,0356
H ₈	0,1252	0,0588	H ₈	0,0977	0,0228
H ₉	0,0907	0,0100	H ₉	0,0762	0,0045
H ₁₀	0,0907	0,0100	H ₁₀	0,0774	-0,0008

трагидрофурана вступают в реакцию депротонирования в этой матрице с таким же квантовым выходом, см. табл. 5). Причина того, что процесс внутримолекулярного переноса протона и последующий распад образующегося при этом КР не наблюдается в этой матрице, может быть связана с положительным объемом активации ΔV^* в процессе переноса протона, снижающим его эффективность в стеклообразной матрице, которая, согласно косвенным данным, характеризуется меньшей по сравнению с фреонами-11 и -113а величиной свободного объема.

Для КР триметиленсульфида причина отсутствия «матричных» эффектов в их фотохимии заключается в невозможности протекания реакций внутри- и межмолекулярного переноса протона, а природа образующегося с невысокой эффективностью дистонического КР определяется тем, что диссоциация, протекающая через удлинение связи C₃—C₄, имеет заметно меньшую энергию активации [70].

7. Заключение

В отличие от реакций электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе, для которых существует гораздо больший массив экспериментальных данных [4], позволивший не только выявить основные типы химических реакций с их участием, но и прогнозировать квантовую эффективность этих процессов в твердой фазе, фотохимия КР изучена в меньшей степени. Ограниченные данные о квантовой эффективности фотохимических реакций КР не позволяют сегодня говорить об общих закономерностях их протекания и корреляции «структура—свойства». Тем не менее,

даже такой относительно небольшой объем количественных данных, рассмотренных выше, позволяет сделать некоторые выводы.

Радикалы, генерируемые в твердой фазе различными способами, в меньшей степени взаимодействуют с веществом матрицы, и эффективность их фотохимических реакций (например, процессов диссоциации) достаточно хорошо описывается свободно-объемной моделью. В случае КР мы сталкиваемся с фотохимией интермедиатов, сильно взаимодействующих с матричным веществом и с возникающими в нем лабильными интермедиатами.

Эти различия ярко проявляются в том, что, например, процессы фотоизомеризации применительно к переходам различных конформеров друг в друга легко осуществляются для радикалов и оказываются невозможными для большинства из исследованных КР.

Очевидно, что матричные эффекты начинают проявляться тогда, когда фотохимические реакции КР могут протекать по конкурирующим каналам (например, процессы внутри- и межмолекулярного переноса протона) или когда интермедиаты, возникающие в первичном акте фотолиза, обладают различной реакционной способностью в разных матрицах и могут, например, стабилизироваться в некоторых из них в виде парамагнитных комплексов.

И последнее: очевидно, что для выяснения механизма фотохимических реакций одной из наиболее перспективных матриц, позволяющих работать при 77 К, является матрица гексафторида серы, в которой достигается минимальное взаимодействие образующихся КР с матрицей и обеспечивается возможность их стабилизации в удобном для проведения исследований диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00195).

ЛИТЕРАТУРА

1. Symons M.C.R. // Chem. Soc. Rev. 1984. **13**. P. 393.
2. Radical Ionic Systems / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991.
3. Feldman V.I. // Acta Chem. Scand. 1997. **51**. P. 181.
4. Mel'nikov M.Ya., Smirnov V.A. Handbook of Photochemistry of Organic Radicals: Absorption and Emission Properties, Mechanisms and Ageing. N.Y.: Begell House Publ., 1996. 336 p.
5. Bally T. // Radical Ionic Systems / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 3.
6. Фельдман В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 279.
7. Mel'nikov M.Ya., Seropagina E.N., Belevskii V.N., Belopushkin S.I., Baskakov D.V. // Mendeleev Comm. 1996. **3**. P. 183.
8. Мельников М.Я., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. **46**. С. 1302.
9. Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Химия высоких энергий. 1998. **32**, С. 39.
10. Тюрин Д.А., Мельников М.Я., Белевский В.Н. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 266.
11. Mehnert R. // Radical Ionic Systems / Eds. A. Lund, M. Shiotani. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 231.
12. Мельников М.Я., Серопегина Е.Н., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. P. 281.

13. Мельников М.Я., Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Мельникова О.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. **46**. С. 1302.
14. Mel'nikov M.Ya., Baskakov D.V., Baranova I.V., Belevskii V.N., Mel'nikova O.L. // Mendeleev Comm. 1998. **1**. Р. 2.
15. Мельников М.Я., Пергушов В.И., Вайнштейн Ю.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. **46**. С. 168.
16. Мельников М.Я., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А. // Химия высоких энергий. 2009. **43**. С. 303.
17. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 346.
18. Sumiyoshi T., Tsugaru T., Katayama M. // Chem. Lett. 1982. **9**. Р. 1431.
19. Domazou A.S., Quadir M.A., Buhler R.E. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. Р. 2877.
20. Grimison A., Simpson G.A. // J. Phys. Chem. 1968. **72**. Р. 1776.
21. Kira A., Imamura M., Tagawa S., Tabata Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. **59**. Р. 593.
22. Andrews L., Prochazka F.T. // J. Phys. Chem. 1979. **83**. Р. 368.
23. Hurni B., Buhler R.E. // Radiat. Phys. Chem. 1980. **15**. Р. 231.
24. Wolput G., Neyens M., Strobbe M., Ceulemans J. // Radiat. Phys. Chem. 1984. **23**. Р. 413.
25. Van den Bosch A., Luyckx G., Kinnaes A., Stienlet D., Ceulemans J. // J. Molec. Struct. 1990. **318**. Р. 13.
26. Strobbe M., Ceulemans J. // Spectroscopy Lett. 1982. **15**. Р. 201.
27. Белоконь Е.А., Пергушов В.И., Тюрин Д.А., Егоров М.П., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2005. **39**. С. 267.
28. Devonshire R., Weiss J.J. // J. Phys. Chem. 1968. **72**. Р. 3815.
29. Vorob'ev A.Kh., Gurman V.S. // J. Photochem. 1982. **20**. Р. 123.
30. Мельников М.Я., Баскаков Д.В., Мельникова О.Л., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2002. **36**. С. 130.
31. Мельников М.Я., Белоконь Е.А., Белевский В.Н., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Егоров М.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. **63**. С. 153.
32. Мельников М.Я., Баранова И.А., Мельникова О.Л. // Докл. РАН. 2001. **381**. С. 214.
33. Мельников М.Я., Марушкевич К.И., Баранова И.А., Мельникова О.Л., Тюрин Д.А. // Химия высоких энергий. 2003. **37**. С. 128.
34. Borosky G.L., Pierini A.B. // J. Molec. Structure (Theochem.). 1999. **466**. Р. 165.
35. Dewar M.J.S., Grady G.L., Kuhn D.N. // Organometallics. 1985. **4**. Р. 1041.
36. Kunttu H., Seetula J., Rasanen M., Apkarian V.A. // J. Chem. Phys. 1992. **96**. Р. 5630.
37. Fridgen T.D., Parnis J.M. // Int. J. Mass Spectrom. 1999. **190/191**. Р. 181.
38. Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Орлов А.Ю., Шмакова Н.А. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 352.
39. Van der Rest G., Nedev H., Chamot-Rooke J., Mourguet P., McMahon T.B., Audier H.E. // J. Mass Spectrom. 2000. **202**. Р. 161.
40. Зезин А.А., Фельдман В.И. // Докл. РАН. 2000. **370**. С. 481.
41. Егоров А.В., Зезин А.А., Фельдман В.И. // Химия высоких энергий. 2001. **35**. С. 438.
42. Kelsall B.J., Andrews L. // J. Phys. Chem. 1984. **88**. Р. 5893.
43. Ramakrishna Rao D.N., Chandra H., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. Р. 1201.
44. Ushida K., Shida T., Shimokoshi K. // J. Phys. Chem. 1989. **93**. Р. 5388.
45. Sorokin I.D., Feldman V.I., Mel'nikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Mel'nikov M.Ya. // Mendeleev Commun. 2011. **3**. Р. 153.
46. Сорокин И.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А., Фельдман В.И., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2012. **46** (в печати).
47. Clark T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. **10**. Р. 666.
48. Melnikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A. // Mendeleev Commun. 2008. **18**. Р. 305.
49. Holtzhauer K., Cometta-Morini C., Oth J.F.M. // J. Phys. Org. Chem. 1990. **3**. Р. 219.
50. Getty J.D., Burmeister M.J., Westre S.G., Kelly P.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **113**. Р. 801.
51. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 212.
52. Radzig V.A., Ustyryuk L.Yu., Osokina N.Yu., Pergushov V.I., Mel'nikov M.Ya. // J. Phys. Chem. A. 1998. **102**. Р. 5220.
53. Momose T., Suzuki T., Shida T. // Chem. Phys. Lett. 1984. **107**. Р. 568.
54. Shida T., Momose T. // J. Molec. Struct. 1985. **126**. Р. 159.
55. Asmus K.-D., Bonifacic M. // S-Centered Radicals / Ed. Z.B. Alfassi. N.Y.: John Wiley&Sons, 1999. Р. 141.

56. Shida T., Takemura Y. // Radiat. Phys. Chem. 1983. **21**. P. 157.
57. Tabata M., Lund A. // Radiat. Phys. Chem. 1984. **23**. P. 545.
58. Lund A., Lindgren M., Dolivo G., Tabata M. // Radiat. Phys. Chem. 1985. **26**. P. 491.
59. Dolivo G., Lund A. // Z. Naturforsch. 1985. **40**. P. 52.
60. Lindgren M., Lund A., Dolivo G. // Chem. Phys. 1985. **99**. P. 103.
61. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 6836.
62. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. 1986. **5**. С. 510.
63. Feldman V.I. // Radiat. Phys. Chem. 1999. **55**. P. 565.
64. Knight L.B., Gregory B.W., Cobruchi S.T., Williams F., Qin X-Z. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. **110**. P. 327.
65. Белоконь Е.А., Белевский В.Н., Голубева Е.Н., Пергушов В.И., Егоров М.П., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2006. **40**. С. 303.
66. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Чувылкин Н.Д. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 202.
67. Rhodes C.J., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1988. **84**. P. 4501.
68. Mel'nikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Pergushov V.I., Tyurin D.A. // Mendeleev Commun. 2008. **18**. P. 67.
69. Izquierdo M.A., Domingo L.R., Miranda M.A. // J. Phys. Chem. A. 2005. **109**. P. 2602.
70. Lee H.-L., Li W.-K., Chiu S.-W. // J. Mol. Struct. 2003. **620**. P. 107.

