

В. И. ТРОФИМОВ, И. И. ЧХЕИДЗЕ

РАДИКАЛЫ В γ -ОБЛУЧЕННЫХ ГИДРАТАХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 5 X 1970)

В последнее время значительное внимание уделяется изучению методом э.п.р. свободных радикалов, стабилизированных в полостях и каналах клатратных соединений, что связано с большой вращательной подвижностью радикалов в таких матрицах. Однако радикалы исследовались в основном в матрицах мочевины (1-3) и в меньшей мере тиомочевины (4), хотя известно большое число различных веществ, способных образовывать соединения

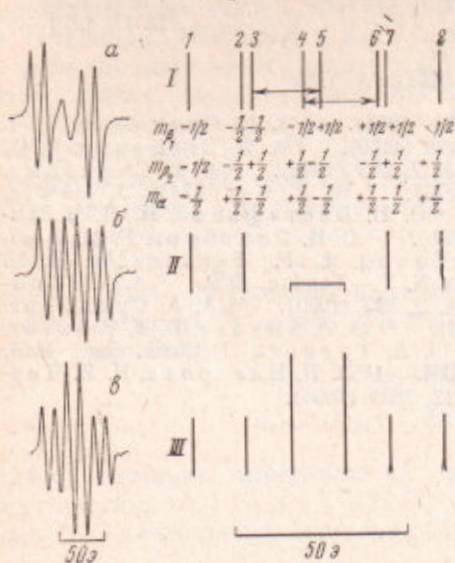


Рис. 1. Спектры э.п.р. γ -облученного при 77° К гидрата ТГФ (доза 3 Мрад). а — 77°; б — 130°; в — 230° К; г — схематичное представление спектра радикала R_1 : I — отсутствие инверсии, II — инверсия с частотой $\omega \sim \Delta_{3-2}$, III — инверсия с $\omega > (\Delta_{3-2})^2/a_\alpha$

включения. Варьируя матрицу, можно исследовать свойства радикалов разного строения. В данной работе изучались радикалы, образующиеся при γ -облучении гидратов двух циклических эфиров: тетрагидрофурана (ТГФ) и 1,3-диоксолана (ДО); из опубликованных ранее работ известно, что циклические эфиры образуют клатратные соединения с водой состава $M \cdot 17H_2O$ (7-9). Гидраты выгодно отличаются от соединений включения мочевины тем, что в последних включенные молекулы находятся в длинном канале, тогда как в гидратах они размещаются в отдельных полостях и таким образом полностью изолированы.

Гидраты ТГФ и ДО готовились по описанной ранее методике (7), а затем облучались при 77° К на установке Со-60 (дозы 1 и 3 Мрад при мощности дозы 0,06 Мрад/мин). Спектры э.п.р. регистрировались на спектрометре ЭПР-2 ИХФ при 77° К в сосуде Дьюара с жидким азотом, а при более высоких температурах — в струе холодного азота. Ошибка в определении констант сверхтонкой структуры составляла $\pm 0,5$ э. Спектр э.п.р. облученного гидрата ТГФ при 77° К (рис. 1а) существенно отличается от спектра э.п.р. в γ -облученном чистом льде; это указывает на то, что наблюдаемый сигнал принадлежит радикалам, образовавшимся из молекул ТГФ (радикал R_1). По краям основного интенсивного сигнала наблюдаются две слабые линии на расстоянии 105 э (рис 1б), обусловленные присутствием другого радикала (R_{11}). Вероятно, радикал R_1 имеет структуру $\underline{CH_2(CH_2)_2CHO}$, а R_{11} — $\underline{CH_2CH_2CHCH_2O}$, так как общая ширина спектра R_{11} больше, чем R_1 , а во второй структуре неспаренный электрон взаимодействует с большим числом протонов.

При повышении температуры образца происходит обратимое изменение спектра э.п.р. радикала R_1 : положение крайних линий остается неизменным, а вместо слабой центральной линии (рис. 1а) появляется дублет (с таким же, как и в крайних дублетах, расщеплением), относительная интенсивность которого растет с повышением температуры (рис. 1а — е). При 260—270° К спектр представляет собой триплет дублетов с $\Delta H_{\text{тр}} = 28,5 \pm 0,5$ э и $\Delta H_{\text{д}} = 13 \pm 0,5$ э и соотношением интенсивностей (1:1): (2:2): (1:1) (рис. 1е). В жидкой фазе для этого радикала получены величины констант с.т.с. $a_{\alpha} = 12,4$ э, $a_{\beta} = 28,2$ э⁽¹⁰⁾, практически совпадающие с приведенными выше данными. При 273—275° К радикалы полностью погибают (температура разложения гидрата ТГФ, по нашим измерениям, около 5° С, что согласуется с данными⁽⁸⁾).

Спектр э.п.р. облученного гидрата 1,3-диоксолана при 77° К представляет собой наложение дублетного спектра с $\Delta H_{\text{д}} = 21,5$ э и более широкого сигнала с $\Delta H_{\text{полн}} \approx 75$ э. Основной дублет принадлежит радикалу $\text{CH}_2\text{OCHNOCH}_2$ (R_1) (для этого радикала в жидкой фазе получена практи-

чески такая же величина сверхтонкого расщепления (21,6 э)⁽¹⁰⁾). В интервале температур 190—230° К вместо радикала R_1 появляется новый радикал, линии которого были заметны и при 77° К. Спектр радикала R_2 при 140° К является квинтетом с дополнительным расщеплением на центральных линиях (рис. 2а), а записанный при 77° К, он представляет собой четный спектр, состоящий из шести интенсивных и нескольких слабых линий (рис. 2б). При дальнейшем повышении температуры квинтет радикала R_2 пропадает, и при 260° К остается шесть линий третьего радикала R_3 (рис. 2г)*. Последний спектр является триплетом дублетов с $\Delta H_{\text{тр}} = 27 \pm 0,5$ э и $\Delta H_{\text{д}} = 11 \pm 0,5$ э и аналогичен спектру радикала $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$

в гидрате ТГФ, поэтому можно считать, что радикал R_3 имеет структуру $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{O}$. В жидкой фазе для такого радикала получены значения констант с.т.с. $a_{\alpha} = 10,9$ э, $a_{\beta} = 26,7$ э⁽¹¹⁾, что в пределах точности измерения совпадает с приведенными здесь данными для радикала R_3 в гидрате ДО. При понижении температуры записи, как и в спектре радикала R_1 в гидрате ТГФ, в спектре R_3 уменьшается интенсивность центрального дублета, однако в этом случае даже при 77° К он не уширяется до одиночной линии в центре спектра (рис. 2д).

Вид спектра радикала R_2 при 140° К и более высоких температурах свидетельствует о том, что в этом радикале неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя почти эквивалентными протонами. Наиболее вероятным радикалом такого строения является радикал $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$, который может образоваться из радикала R_1 в результате изомеризации $\text{CH}_2\text{OCHNOCH}_2 \rightarrow$

$\rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$.

Следует отметить, что выбранная система оказалась очень удобной для исследования, так как при облучении обоих гидратов образуются с большим радиационным выходом радикалы из включенных молекул, и на фоне их интенсивных сигналов совершенно не видно спектров э.п.р. радикалов из молекул матрицы, так что исследуемые спектры не искажены из-за наложения посторонних сигналов.

При облучении гидрата ТГФ в основном образуются те же радикалы, что и при облучении чистого ТГФ⁽¹¹⁾, а также при реакции атомов Н с ТГФ⁽¹²⁾, однако в их поведении есть два существенных различия. Первое состоит в том, что в чистом ТГФ радикалы рекомбинируют при 170° К, тогда как в гидрате радикалы не исчезают полностью даже при 273° К. Такое же увеличение стабильности имеет место и в ДО (соответственно 220

* Это, вероятно, не реакция $R_2 \rightarrow R_3$, а рекомбинация радикалов R_2 , так как $[R_2] \gg [R_3]$.

и 270° К). Подобная высокая стабильность радикалов, обусловленная жесткостью кристаллической решетки и, как следствие, отсутствием поступательных движений радикалов, свойственна и клатратным соединениям мочевины (4). Второе связано с большой вращательной свободой молекул и радикалов в полостях гидратов (это проявляется в сужении линий в гидратах в 2—3 раза) и существованием различных структурных переходов в радикалах, находящихся в полостях.

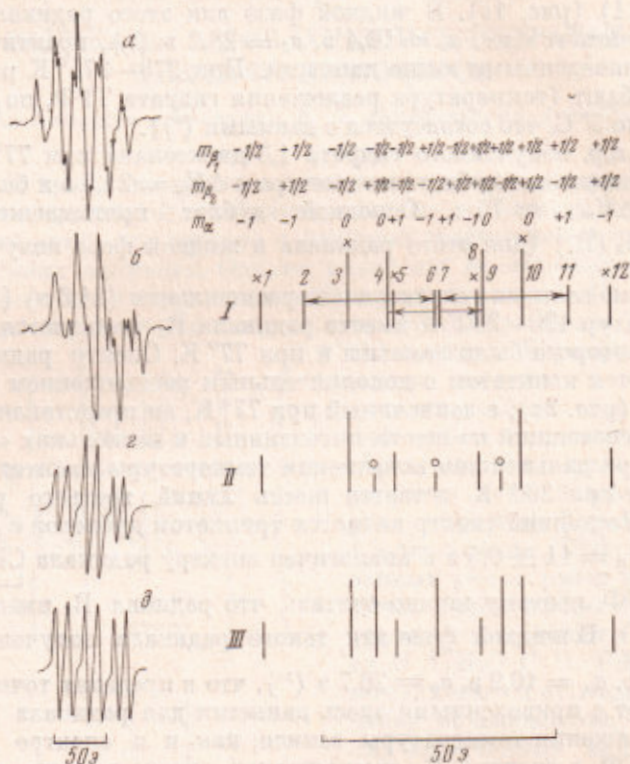


Рис. 2. Спектры э.п.р. а — радикал R_2 при 140° К (точки — положение линий радикала R_3); б — радикал R_2 при 77° К; в — схематическое представление спектра радикала R_2 : I — при отсутствии инверсии и при $a_{\beta_2} < a_{\alpha} < a_{\beta_1}$ (крестиком отмечены линии, не меняющие места при инверсии), II — инверсия с частотой $\omega \sim \Delta_{2-6}$ (отмечены компоненты предположительно малоинтенсивные), III — инверсия с частотой $\omega > (\Delta_{2-6})^2 / \Delta H_{\pi}$; з — радикал R_2 при 260° К; в — радикал R_2 при 77° К

Очевидно, наблюдаемые в гидрате ТГФ обратимые изменения спектра радикала $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ (рис. 1а — в) аналогичны изменениям с температурой спектров радикалов $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$ в облученном этилене (13) и $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$ в облученном циклогексане (14). Спектр радикала $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ при отсутствии любых движений в общем виде должен состоять из восьми линий с.т.с., возникающих из-за взаимодействия неспаренного электрона с тремя неэквивалентными протонами. В том случае, если имеются изменения конфигурации радикала, приводящие к обмену местами двух неэквивалентных β -протонов (связанные, например, с «псевдовращением» в пятичленном кольце), линии с.т.с., отвечающие переходам с различными значениями магнитных квантовых чисел (это линии 3 и 5; 4 и 6), будут уширяться. При частоте инверсии, равной расстоянию между обменивающимися компонентами, вместо двух линий наблюдается одна широкая (15). Это, видимо, и происходит в радикале R_1 при 77° К, когда вместо линий 3; 4; 5; 6 наблюдается одна широкая линия (рис. 2, II). Оценка показывает, что частота

обмена составляет $\omega_{77} \sim (6 \div 9) \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$. При повышении температуры частота инверсии возрастает, что приводит к обменному сужению этой результирующей компоненты (рис. 2, III). При частоте обмена, удовлетворяющей условию $\Delta H_{\alpha} = (\Delta_{\beta-\alpha})^2 / \omega_{\alpha} < a_{\alpha}$ (¹⁵), где ΔH_{α} — ширина линии, должно проявиться дублетное расщепление центральной компоненты из-за взаимодействия неспаренного электрона с α -протоном. Поскольку это происходит при $120\text{--}130^\circ \text{ K}$, $\omega_{130} \geq 10^9 \text{ сек}^{-1}$. Если предположить, что зависимость частоты инверсии от температуры имеет аррениусовский вид $\omega = \omega_0 e^{-E/RT}$ и принять разумное значение $\omega_{\alpha} \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, то можно получить энергию активации инверсии $E = 2 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$.

Тот факт, что в гидрате ДО в радикале $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{R}_3)$ при 77° K центральный дублет не уширяется до одиночной линии (рис. 2д), свидетельствует о более высокой частоте инверсии этого радикала. Приближенная оценка показывает (при тех же предположениях), что величина энергии активации в радикале R_3 примерно на $0,2 \text{ ккал/моль}$ меньше, чем в R_1 .

Аналогично объясняются и температурные изменения спектра предполагаемого радикала $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSNO}$. Общая ширина этого спектра одинакова и при 77° и при 140° K , поэтому наблюдаемые изменения могут быть связаны только с исчезновением при 77° K некоторых линий из-за обменного уширения. Из представленной на рис. 2в расшифровки спектра радикала видно, что при инверсии β_1 - и β_2 -протонов (которая может происходить, например, при маятниковом колебании или вращении по C—C-связи) должны меняться местами и, следовательно, уширяться линии 2 и 6; 4 и 9; 7 и 11. Компоненты 1; 3; 5; 8; 10; 12 должны остаться на месте (они отмечены крестиком на рис. 2в, Г). При частоте инверсии $\omega \sim \Delta_{\beta-\alpha} \sim 8 \cdot 10^7 \div 10^8 \text{ сек}^{-1}$ спектр, как это видно на рис. 2в, III, будет состоять из шести основных и трех слабых линий, что наблюдается при 77° K (остальные линии на рис. 2б относятся к радикалу R_3); таким образом, $\omega_{77} \sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$. При увеличении частоты обмена линии, отмеченные кружком, сужаются, их интенсивность растет, и при условии $\Delta H_{\alpha} \approx (\Delta_{\beta-\alpha})^2 / \omega_{\alpha} \leq 3a$ должен наблюдаться спектр рис. 2в, III, совпадающий с экспериментальным спектром при 140° K (рис. 2а); отсюда $\omega_{140} \geq 10^9 \text{ сек}^{-1}$, что приводит к величине энергии активации вращения (или колебания) CH_2 -группы относительно $\text{C}_{\alpha} - \text{C}_{\beta}$ -связи $E = 2 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$.

Для этого радикала R_2 из спектра, записанного при температурах выше 140° K , можно определить величины констант с.т.с. $a_{\alpha} = 19 \pm 0,5 \text{ э}$ и $a_{\beta} = 22 \pm 0,5 \text{ э}$. Поскольку $a_{\beta} = Q_{\beta} \rho_{\alpha} \langle \cos^2 \theta \rangle$ (¹²) со значением $Q_{\beta} = 58,6 \text{ э}$, то плотность неспаренного электрона на атоме C_{α} $\rho_{\alpha} = 0,745$. Если $a_{\alpha} = Q_{\alpha} \rho_{\alpha}$ (¹⁶), тогда в радикале $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSNO}$ $Q_{\alpha} = 25,5 \text{ э}$.

При 77° K в этом радикале $a_{\alpha} = 19 \text{ э}$, $a_{\beta_1} = 9 \text{ э}$, $a_{\beta_2} = 29 \text{ э}$.

Авторы выражают благодарность Н. Я. Бубену и Р. Г. Костяновскому за обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Н. Griffith, H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci., 48, 1877 (1962).
- ² О. Н. Griffith, J. Chem. Phys., 41, 1093 (1964). ³ О. Н. Griffith, M. H. Malloy, J. Chem. Phys., 47, 837 (1967).
- ⁴ А. П. Кулешов, В. В. Трофимов, И. И. Чхеидзе, Хим. высоких энергий, 4, 543 (1970).
- ⁵ А. Л. Карасев, В. А. Ларин, Хим. высоких энергий, 4, 56 (1970).
- ⁶ G. A. Helcke, R. Fantechi, Mol. Phys., 18, 1 (1970).
- ⁷ S. Brownstein, D. W. Davidson, D. Fiat, J. Chem. Phys., 46, 1454 (1967).
- ⁸ R. E. Hawkins, D. W. Davidson, J. Phys. Chem., 70, 1889 (1966).
- ⁹ T. C. W. Mak, R. K. McMullan, J. Chem. Phys., 42, 2732 (1965).
- ¹⁰ T. Shiga, A. Bounkhors, P. Douzon, J. Phys. Chem., 71, 4264 (1967).
- ¹¹ В. И. Трофимов, И. И. Чхеидзе, Химия высоких энергий, 1, 324 (1967).
- ¹² В. Д. Шагров, Кандидатская диссертация, МФТИ, 1969.
- ¹³ R. W. Fessenden, R. H. Shuler, J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
- ¹⁴ Н. Я. Бубен, Ю. Н. Моллин и др., ДАН, 152, 352 (1963).
- ¹⁵ А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, М., 1970.
- ¹⁶ H. M. McConnell, D. V. Chesnut, J. Chem. Phys., 28, 407 (1958).