

УДК 542.8:538.113

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Я. С. Лебедев

Применение ЭПР для изучения кинетики химических реакций с участием свободных радикалов и парамагнитных ионов является весьма перспективной и быстро развивающейся областью исследований. В первой части обзора обсуждаются некоторые теоретические аспекты и последние достижения в области изучения кинетики химических реакций методом ЭПР. Особое внимание уделено методам анализа спектров ЭПР свободных радикалов, методам расчета концентраций, а также новой методике определения локальных концентраций парамагнитных центров по диполь-дипольному вкладу в ширину линий ЭПР.

Во второй части обзора рассматриваются конкретные примеры использования ЭПР в химической кинетике, детально обсуждаются исследования реакций радикалов и клеточного эффекта в твердых матрицах, а также измерения стационарных концентраций активных радикалов непосредственно в ходе химических реакций.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	934
II. Анализ спектров ЭПР	936
1. Определение средних абсолютных концентраций	936
2. Измерение локальных концентраций парамагнитных центров	939
3. Формально-математический анализ спектров ЭПР	942
4. Квантово-химический анализ спектров ЭПР	945
III. Изучение кинетики и механизма химических реакций методом ЭПР	947
1. Газофазные реакции	947
2. Жидкофазные реакции	949
3. Реакции в твердых телах	954

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор написан по предложению покойного В. В. Воеводского, который одним из первых в мировой науке понял исключительную перспективность использования ЭПР в химических исследованиях и благодаря которому советская наука занимает сейчас ведущее место в области химической ЭПР спектроскопии.

Применение в химии радиоспектроскопических методов — ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) существенно продвинуло исследования фундаментальных проблем теоретической и прикладной химии. Радиоспектроскопические методы исследования позволяют получать, как правило, недоступную ранее информацию о строении вещества и динамике происходящих в нем процессов. В частности, ЭПР позволяет наблюдать сигналы (возникающие в результате поглощения энергии при переходе между зеемановскими подуровнями) от неспаренных электронов, причем конкретными носителями этих электронов могут быть самые различные парамагнитные центры (ПЦ) — атомы, осколки молекул — свободные радикалы, молекулярные ионы, индивидуальные парамагнитные ионы, дефекты твердого тела, молекулы в триплетном состоянии и т. д.

С другой стороны, реальные химические процессы обычно протекают через ряд элементарных промежуточных стадий, участниками которых являются химически активные валентно-ненасыщенные частицы — радикалы, ионы и т. д. Таким образом, метод ЭПР как бы специально предназначен для изучения механизма химических реакций, ибо изучение механизма и состоит в идентификации и количественном исследовании совокупности промежуточных процессов.

Одной из ценных особенностей метода ЭПР является принципиальная легкость количественного измерения эффекта: суммарная интенсивность линии поглощения в отсутствие насыщения пропорциональна числу поглощающих частиц, причем спектроскопические коэффициенты поглощения для большинства ПЦ одинаковы. Кроме того, метод ЭПР чувствует только ПЦ независимо от остальных частиц в системе, что приводит к высокой чувствительности метода, позволяющей обнаруживать ПЦ в концентрации 10^{-10} — 10^{-11} моль/л. Но ценность метода ЭПР заключается не только в возможности количественной регистрации сигналов от ПЦ. Взаимодействие неспаренного электрона с парамагнитными ядрами и соседними электронами, зависимость этих взаимодействий от геометрии частицы и внутренних движений — все это проявляется в спектре ЭПР в виде сверхтонкой структуры (СТС), тонкой структуры, релаксационного уширения линии, сдвига положения линий и т. д. Физические основы ЭПР и ЯМР сейчас широко известны, поэтому вряд ли стоит подробнее останавливаться на этих вопросах. Перечисленные выше особенности спектра ЭПР позволяют подойти к установлению истинной структуры сложных ПЦ, деталей их геометрии, распределения плотности неспаренного электрона между различными функциональными группами и даже некоторых сведений о взаимодействиях ПЦ с окружающей их средой и внутренних движениях в среде.

В настоящее время ежемесячно публикуется несколько десятков работ, посвященных изучению химических проблем методом ЭПР. Метод ЭПР используется в самых различных областях химии — в органической и электрохимии, радиационной химии и химии полимеров, квантовой химии и химической кинетике и катализе. Поэтому было бы неразумно пытаться осветить все аспекты применения ЭПР в химии. Однако есть одна проблема, которая объединяет все исследования в этой области — это проблема извлечения «химической» информации из спектров ЭПР. При существующей экспериментальной технике относительно легко регистрировать спектры ЭПР в самых различных химических системах, гораздо труднее обычно правильно интерпретировать эти спектры и извлечь из них необходимую для химика информацию, зашифрованную в различных особенностях СТС и формы линии сигнала. Поэтому в первой части обзора будут рассмотрены некоторые основные проблемы анализа спектров ЭПР с точки зрения получения «химической» информации.

Во второй части обзора будут рассмотрены, главным образом, возможности использования ЭПР для изучения кинетики и механизма химических реакций. Использование ЭПР для изучения кинетики и механизма реакций является одним из главнейших и интереснейших аспектов применения ЭПР.

Остающиеся вне пределов этой темы аспекты применения ЭПР в химии могут быть в первом приближении охарактеризованы как структурно-химические исследования. Этим исследованиям в литературе в последние годы посвящено гораздо больше обзоров и монографий, чем вопросу об изучении кинетики и механизма реакций.

II. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭПР

Анализ спектров ЭПР при использовании этого метода в химии должен чаще всего дать ответ на следующие вопросы¹: 1) какие ПЦ образуются в тех или иных условиях; 2) какова концентрация этих центров и как она изменяется в различных условиях; 3) каково распределение спиновой плотности неспаренного электрона в активном центре; 4) как взаимодействует неспаренный электрон с окружающей средой и т. д.

Для определения концентрации ПЦ нужно посчитать площадь под кривой поглощения и сравнить ее с площадью под эталонным сигналом (с известным числом ПЦ). Эталонными сигналами могут служить стабильные радикалы—дифенилпикрилгидразил, дифенилазотокись и др.—и ионы—соединения Mn^{2+} кристаллы $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и т. д. Здесь самой трудной задачей является вычисление площади и—в некоторых случаях—пересчет коэффициентов поглощения.

Для ответа на остальные вопросы требуется в общем случае провести анализ, состоящий как бы из двух последовательных стадий—формально-математического и затем квантово-химического анализа спектра.

На первой стадии нужно по экспериментальному спектру, который может состоять из большого числа слабо разрешенных линий, установить, какие взаимодействия определяют вид спектра, т. е. чаще всего установить, с какими ядрами взаимодействует неспаренный электрон, каковы константы взаимодействия, ширины линий и т. п.

На второй стадии можно, пользуясь квантово-химическими соотношениями, установить строение радикала, распределение спиновой плотности, характер движения некоторых функциональных групп. По этому вопросу сейчас имеется обширная литература, в том числе обзорного и учебного характера, поэтому я остановлюсь на нем лишь конспективно, зато более подробно рассмотрю проблемы формально-математического анализа спектров. Детальное исследование вопросов формально-математического анализа спектров развернулось лишь в самое последнее время, между тем создание эффективных методов математического анализа сложных спектров ЭПР совершенно необходимо для успешного использования этого метода.

1. Определение средних абсолютных концентраций

Это в принципе простой, но доставляющий много хлопот вопрос. Известно, что интегральная интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна числу ПЦ. Следовательно, в простейшем случае, когда есть эталон с известным числом неспаренных электронов $N_{эт.}$, то

$$N_{обр.} = N_{эт.} \frac{S_{обр.}}{S_{эт.}}$$

где $S_{обр.}$, $S_{эт.}$ —площадь под кривой ЭПР поглощения соответственно образца и эталона. Поскольку обычно сигнал записывается в дифференциальном виде, то расчет требует графического интегрирования. Можно воспользоваться соотношением:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) dx = \left[xI(x) - \int_{-\infty}^{\infty} xI'(x) dx \right]_{-\infty}^{\infty} \quad (1)$$

Поскольку и для лоренцевой, и для гауссовой форм линии первый член в правой части (1) равен 0, соотношение (1) позволяет заменить

двойное интегрирование однократным определением первого момента спектральной линии.

Последняя операция была еще дальше облегчена² введением номограмм, представляющих собою семейство гипербол $x \cdot I' = C_i$. После наложения номограмм на спектр интегрирование сводится к сложению значений C_i , соответствующих экспериментальной кривой (см. рис. 1). Точность такой обработки, как и при графическом интегрировании, составляет 20—30%. При этом оказывается³, что шаг интегрирования Δx не нужно брать слишком мелким, достаточным условием является $\Delta x < < 1/2 \Delta H_u$. Смазывание СТС за счет модуляции не отражается на значении S . Более того, величина S в принципе не зависит от выбора отсчета (но точность больше, если начало отсчета совпадает с истинным центром спектра). Однако большую ошибку может вносить наложение «паразитной» линии из-за дрейфа нуля или присутствия парамагнитного фона. Для учета этого наложения нужно восстановить фоновую линию, произвести над ней операцию определения первого момента и вычесть результат из $M_{1\text{эксп}}$. Если считать, что сдвиг нуля линейен, то, как легко показать:

$$M_{1\text{дрейф}} = 2 \int_0^{\infty} \frac{\Delta I'_0}{2 \Delta H_0} H dH = \frac{1}{3} \Delta I'_0 (\Delta H_0)^2 \text{ и}$$

$$S = M_{1\text{эксп.}} - \frac{1}{3} (\Delta H_0)^2 \Delta I'_0$$

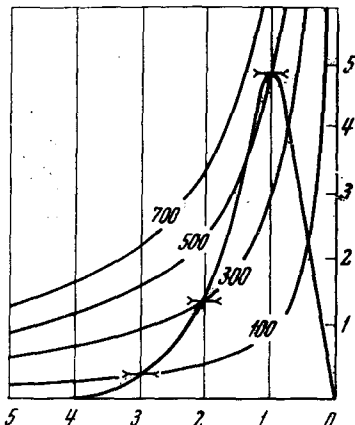


Рис. 1. Схема использования номограммы для вычисления первого момента линии ЭПР². $S = 2 \times (100 + 300 + 500) = 1800$ усл. ед.

где ΔH_0 — расстояние от 0 до последней точки интегрирования, $\Delta I'_0$ — общий сдвиг нуля (см. рис. 2). В некоторых случаях можно определить площадь проще, по формуле:

$$S = \alpha \Delta H_u^2 I'_m$$

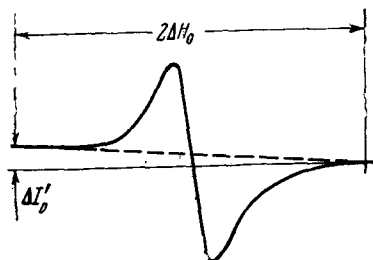


Рис. 2. Схема учета сдвига нулевой линии при вычислении первого момента

где $\alpha = \frac{\sum A_i}{A_m}$ (A_i — интенсивности компонент СТС), а коэффициент формы линии

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\pi/\sqrt{3}}{4} & \text{для лоренцевой формы линии} \\ \sqrt{\frac{\pi e}{2}} & \text{для гауссовой формы линии.} \end{cases}$$

Поскольку вопрос о форме и ширине индивидуальной линии обычно неясен, предпочитают использовать эмпирический коэффициент

$$\kappa_{\text{эфф.}} = S/I'_m \quad (2)$$

Если производится большая серия измерений, то можно лишь в нескольких опорных точках определить $\kappa_{\text{эфф.}}$, а в остальных измерять площадь S , исходя из I'_m и интерполированного в данную точку значения $\kappa_{\text{эфф.}}$ (рис. 3).

Дополнительные трудности возникают, если эталон и образец отличаются по эффективному спину S , температуре, g -фактору и т. д. Учет спина и температуры несложен, так как

$$S \sim N \frac{S(S+1)}{T}$$

При сильном различии g -факторов нужно учитывать различие вероятностей перехода.

Рассмотрим далее два практически важных примера расчета абсолютных концентраций ПЦ, для которых коэффициенты поглощения существенно отличаются от коэффициентов для свободных спинов.

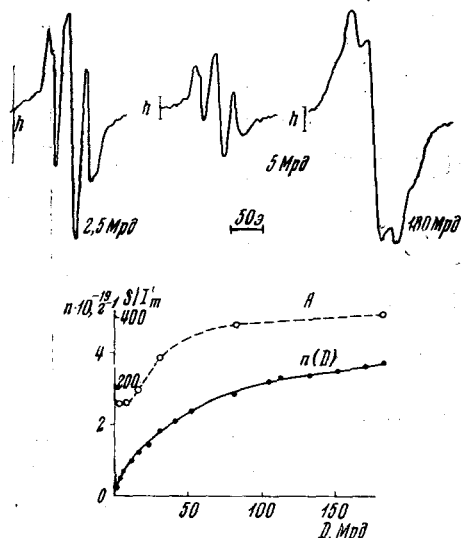
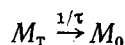
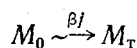


Рис. 3. Пример построения кинетической кривой по данным ЭПР (кинетика накопления свободных радикалов при низкотемпературном β -радиолизе глицина). A — калибровочная кривая для определения коэффициента формы линии ЭПР

существенно отличаются от коэффициентов для свободных спинов. В случае сигнала от триплетных молекул при $g = 4$ ($\Delta M_s = 2$) существующие теоретические формулы сложны и неточны. Алфимов, Бубен и др. предложили оригинальный кинетический метод определения числа триплетных центров⁴, основанный на регистрации методом ЭПР времени нарастания и спада сигнала от триплетов. Если исходить из простейшей кинетической схемы:



то кривая накопления триплетов под пучком электронов интенсивности j :

$$N_T = N_0 \frac{\beta j}{\beta j + 1/\tau} \{1 - \exp[-(\beta j + 1/\tau)t]\} \quad (3)$$

а стационарная концентрация после выключения пучка:

$$(N_T)_{ст} = \frac{\beta j N_0}{\beta j + 1/\tau}$$

Из уравнения (3) постоянная времени накопления

$$\tau_n = \frac{1}{\beta j + 1/\tau}$$

Исключая βj из последних двух уравнений, получим:

$$(N_T)_{ст} = N_0 \left(1 - \frac{\tau_n}{\tau}\right)$$

Наконец, специфические трудности возникают при идентификации и определении концентраций свободных атомов (кроме H) и радикалов в газовой фазе. Орбитальное движение электрона здесь, в отличие от конденсированной фазы, может быть незаморожено, поэтому g -факторы и спектроскопические коэффициенты поглощения соответственно мень-

ше и больше, чем в конденсированной фазе, и меняются от частицы к частице. Кроме того, в спектрах двух- и многоатомных радикалов проявляется вращательная структура, приводящая к очень сложной и пространственной на килоэрстеды системе линий ЭПР; регистрировать удается, как правило, только часть из этих линий. В связи с этим определение абсолютных концентраций частиц в газовой фазе каждый раз требует специального расчета. Первый такой расчет с целью калибровки О по O_2 был сделан Кронгебом и Стренбергом⁵. Позднее, независимо в работах Налбандяна, Гершензона и др.⁶ и Вестенберга⁷, были сделаны расчеты калибровки ОН по NO , а также атомов галоидов по O_2 . При этом учитывается еще то обстоятельство, что поглощение в ОН, NO и др. вызывается электрическими дипольными переходами. Резонатор обычно полностью заполняют газом, так что парамагнитные частицы ОН попадают в пучность электрического поля, а использование в качестве эталона NO позволяет автоматически учесть влияние конфигурации полей. Однако, если измерения проводятся при высоких температурах, в резонаторе всегда появляются значительные перепады температур, и окись азота использовать нельзя, так как у нее сигнал резко зависит от температуры. В этих случаях Налбандян, Гершензон и др.⁶ используют молекулярный кислород в качестве промежуточного эталона.

2. Измерение локальных концентраций парамагнитных центров

Мы рассмотрели способы определения числа парамагнитных центров методом ЭПР. Разделив это число на объем образца, мы всегда можем определить среднюю концентрацию ПЦ в образце. Однако эту величину имеет смысл использовать в физико-химических расчетах только в том случае, если мы уверены в равномерности (равновероятности) распределения ПЦ по объему. Если мы имеем дело с газовой или жидкой фазой, то такой вопрос, как правило, не встает — там всегда активные центры распределены гомогенно. Однако в твердой фазе и в гетерогенных системах легко представить себе неравномерное расположение ПЦ, — источником такой неравномерности могут быть радиационные треки при облучении, разделение фаз при замораживании, активные места на поверхности и т. д. Здесь изучение интенсивности сигнала ничем нам не поможет и нужно искать другие пути оценки истинной плотности ПЦ. Можно в принципе воспользоваться тем, что при обычных регистрируемых методом ЭПР концентрациях среднее расстояние между ПЦ таково, что диполь-дипольное взаимодействие ПЦ должно уже сказываться на виде спектра (0,1—1 эрст). Согласно достаточно простым расчетам^{8, 9} между диполь-дипольным вкладом в ширину линии между точками максимального наклона и концентрацией ПЦ существует соотношение (при $n < 1\%$, что всегда выполняется в химических исследованиях):

$$\Delta H_n (\text{эрст}) = B \cdot n (\text{см}^{-3}) \quad (4)$$

где

$$B = \begin{cases} 5,4 \cdot 10^{-20} \text{ эрст} \cdot \text{см}^3 & (\text{случайное заполнение, форма линии лоренцева}) \\ 4,9 \cdot 10^{-20} \text{ эрст} \cdot \text{см}^3 & (\text{равномерное заполнение, форма линии гауссова}). \end{cases}$$

Если это взаимодействие определяет видимую ширину линии, то вопрос можно считать решенным. Уярд⁹ в облученных замороженных растворах перекиси водорода наблюдал непосредственно зависимость ширины линии от концентрации (т. е. площади сигнала). По оценке⁹ $B = 7,5 \cdot 10^{-20} \text{ эрст} \cdot \text{см}^3$. Сигнал ЭПР в этом случае представляет собою одиночную линию. Для сложных спектров ЭПР заметить уширение линий казалось вначале делом безнадежным, но при тщательном анализе кривых накопления, снятых до

больших доз, нам совместно с Михайловым¹⁰ удалось заметить уширение компонент СТС при средних концентрациях порядка 10^{19} см^{-3} (см. рис. 4). Мерой ширины индивидуальной компоненты $\Delta H_{\text{и}}$ служила величина $\sqrt{\kappa_{\text{эфф.}}}$,

где коэффициент формы линии $\kappa_{\text{эфф.}}$ определяли по формуле (2). В случае сложных спектров этот метод оказался более чувствительным, чем непосредственное измерение ширины линии или расчет второго момента. Определение неопределенного множителя в формуле $\Delta H_{\text{и}} = \beta \cdot \sqrt{\kappa}$

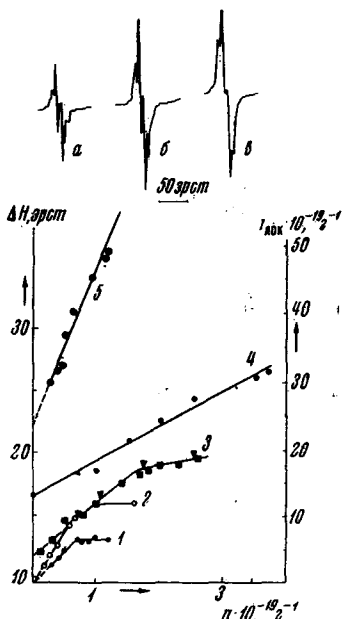


Рис. 4. Зависимость ширины компонент СТС спектров ЭПР облученных веществ от средней концентрации (т. е. дозы облучения) 1 — цитидин, 2 — гуанизин, 3 — тимин, 4 — глицин, 5 — ДНК

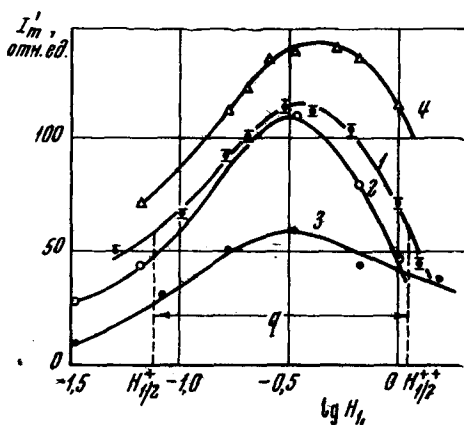


Рис. 5. Пример анализа кривых микроволнового насыщения: зависимость интенсивности сигнала ЭПР в облученных веществах от тока СВЧ детектора¹⁴ (77° K): 1 — α-аланин, 2 — гуанин · HCl, 3 — фенол, 4 — глицин

(На рис. 5 вместо q следует читать lg q)

проводили для наиболее разрешенного сигнала с помощью «Атласа спектров ЭПР». Как видно из рис. 4, $\Delta H_{\text{и}}$ линейно растет с увеличением средней концентрации n (что может служить доказательством преобладающего вклада спин-спинового взаимодействия в $\Delta H_{\text{и}}$), а $n_{\text{лок}}$ существенно превосходит n и растет вместе с ним. В данном случае, таким образом, компоненты СТС являются гомогенными. В наиболее сложном случае негомогенной линии, состоящей из большого числа неразрешенных спиновых пакетов, в формуле (4) вместо $\Delta H_{\text{и}}$ следует писать ширину спинового пакета ΔH_S . Для определения ΔH_S в последнее время начинают использовать релаксационные характеристики сигналов ЭПР, получаемые методом спинового эха или методом последовательного насыщения.

Использование метода спинового эха (по принципу Хана^{11,12}) для изучения свободных радикалов в твердых матрицах впервые описано в работе¹³. Несмотря на некоторые теоретические трудности интерпретации экспериментальных данных, этот метод представляется весьма перспективным. Из данных¹³, в частности, также видно, что измеренная по ΔH_S локальная концентрация радикалов растет симбатно со средней, оставаясь в ряде случаев выше нее.

Нами была налажена более простая (но менее чувствительная) методика оценки ΔH_S по ширине кривых СВЧ насыщения¹⁴, основанная на теории неоднородного насыщения Портиса¹⁵ и Кастнера¹⁶. Некоторые результаты¹⁴

показаны на рис. 5. При насыщении гомогенная линия уширяется из-за того, что центр ее насыщается сильнее, чем края, и в результате при больших мощностях интенсивность сигнала падает до нуля. В случае неомогенной линии, если ее эффективная ширина $\Delta H^* \gg \Delta H_S$, увеличение ΔH_S не скажется на ΔH^* и интенсивность сигнала перестает зависеть от амплитуды СВЧ поля H_1 , т. е. ширина кривой насыщения $\lg q$ в координатах $I'_m - \lg H_1$ становится бесконечной. Теоретический расчет кривых насыщения при разных $\frac{\Delta H^*}{\Delta H_S}$ позволя-

ет построить градуировочную кривую $\frac{\Delta H^*}{\Delta H_S} = f(q)$. Такой расчет был сделан

Кастнером¹⁵ и затем использован для оценки ΔH_S ^{17, 18}, однако расчет¹⁵ проведен для спектрометра ЭПР без магнитной модуляции, что оставалось незамеченным. В работе¹⁴ этот расчет был сделан применительно к обычным условиям эксперимента (модуляция магнитного поля с амплитудой $\Delta H_S \leq H_m < \Delta H^*$, из условия медленного прохождения частоты модуляции $\nu_m \ll 1/T_1$ — в экспериментах¹⁴ $\nu_m = 333$ гц).

При этом для $q < 50$ градуировочная зависимость описывается практически линейной функцией

$$\frac{\Delta H^*}{\Delta H_S} \simeq 0,72 q - 6,15$$

В работе наряду со случаями $n_{\text{лок}} \gg n$ для некоторых образцов получено и равенство $n_{\text{лок}} \simeq n_{\text{ср}}$, что может служить подтверждением правильности расчета. В общем случае теоретическая интерпретация кривых непрерывного насыщения также сталкивается с большими трудностями, поскольку расчеты проводили в предположении невзаимодействующих спиновых пакетов (т. е. отсутствия спектральной диффузии) и без учета вклада обменного взаимодействия. (Теперь показано, что при концентрациях меньше 10^{20} см⁻³ обменный вклад в ширину линии можно не учитывать).

В связи с измерением концентраций интересно коснуться еще такой проблемы. Резонатор СВЧ обычно представляет собою «датчик» с линейным размером ~ 30 мм (X-диапазон) или 8 мм (K-диапазон), поэтому если измерения проводят для протяженного объема (ПЦ в струе, в газовой смеси и т. п.), мы можем определить только усредненную по резонатору концентрацию. Интересные возможности для определения местной концентрации в «точке» с размером, на порядок меньше размера резонатора, открывает, на наш взгляд, обнаруженный нами совместно с Таранухой эффект локализации СВЧ мощности отрезком спирали¹⁹. Оказалось, что если поместить вдоль пучности силовых линий H_1 один-два витка проводящей спирали, то в месте расположения витка можно получить δ -образный всплеск СВЧ мощности, так что прибор начинает «видеть» практически только то, что находится в зоне витка (см. рис. 6). Измерения на модельных объектах подтвердили эту возможность, однако весьма неприятным обстоятельством является по необходимости малый диаметр витка (1—2 мм для 3 см-резонатора).

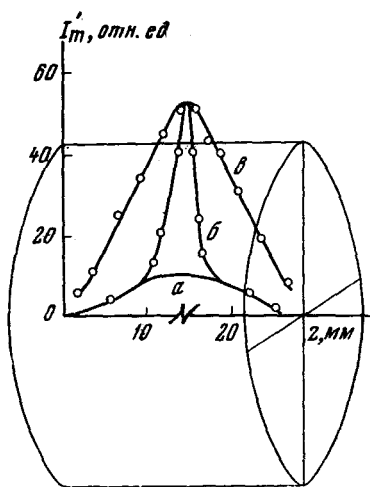


Рис. 6. Распределение чувствительности в резонаторе ЭПР: а — в обычном случае, б — в резонаторе с подвижной спиральной насадкой, в — в резонаторе с перемещающейся насадкой¹⁹

3. Формально-математический анализ спектров ЭПР

После записи спектра ЭПР мы имеем некую систему линий, извлечение химической информации из которой представляет собою специальную задачу. В случае химически активных частиц — свободных радикалов — сложность спектра чаще всего обусловлена сверхтонкой структурой (т. е. взаимодействием неспаренного электрона с ближайшими парамагнитными ядрами), а также анизотропией СТС и положения (g -фактора) линии. Далее для идентификации ПЦ нужно пройти 2 этапа: 1) установить, с какими ядрами (и с какими константами) взаимодействует неспаренный электрон; 2) исходя из этого и пользуясь методами квантовой химии, установить химическую структуру ПЦ, по возможности, его геометрическую структуру и распределение спиновой плотности неспаренного электрона.

Рассмотрим сначала спектр, состоящий из хорошо разрешенных линий (т. е. ширина линий $\Delta H_u < a_{\min}$). Этот спектр должен соответствовать системе уровней (в условиях сильного поля):

$$\Delta E = g\beta H + \sum_k a_k I_{zk}$$

где a_k — константы СТС, I_{zk} — значения проекций ядерных спинов.

В результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром k возникает $2I_k + 1$ линий, если же имеются N ядер, то число линий равно $\prod_{k=1}^N (2I_k + 1)$. Эти ли-

нии расположены таким образом, что расстояние от крайней линии до остальных равны $a_1, a_2, a_3 \dots$; $a_1 + a_2, a_2 + a_3 \dots$; $a_1 + a_2 + a_3 \dots$ и т. д. (см. рис. 7). Поэтому, как легко сообразить, СТС спектра ЭПР может быть описана многочленом

$$\prod_{k=1}^{k_m} (1 + z^{a_k})^{S_k} \quad \text{для } I = 1/2$$

$$\prod_{j=1}^{j_m} (1 + z^{a_j} + z^{2a_j})^{S_j} \quad \text{для } I = 1 \text{ и т. д.}$$

где a_k — расщепления, измеренные в относительных единицах ($a_k = a_k/a_{\min}$) S_k — число ядер, для которых $a = a_k$, т. е. кратность вырождения. После раскрытия произведения мы получим многочлен $\sum A_m z^m$, в котором коэффициенты A_m соответствуют относительным интенсивностям линий (кратность вырождения), а показатели степени — их расстояниям от первой линии слева в единицах a_{\min} . В частности, для n эквивалентных протонов характеристический многочлен будет $(1 + z)^n$, что соответствует $(n + 1)$ -ой линии с биномиальным распределением интенсивностей. Такое формализованное представление СТС позволяет поставить вопрос об анализе спектра. Из опыта нам известен многочлен $\sum A_m z^m$. Как восстановить по нему исходное произведе-

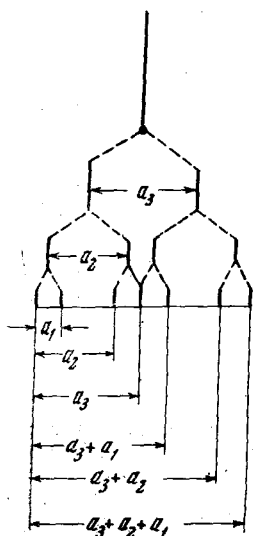


Рис. 7. Схема образования СТС (расщепление на трех протонах при $a_1 : a_2 : a_3 = 1 : 3 : 4$)

дение? Рассмотрим для простоты только ядра с $I = 1/2$. Общее число линий равно 2^N , где N — число ядер, поэтому

$$N = \log_2 \frac{\sum A_i}{A_0}$$

Далее, из структуры характеристического многочлена ясно, что $A_1/A_0 = S_1$ — числу ядер с наименьшим расщеплением. Наконец, отношение общего расщепления в спектре к наименьшему

$$\frac{a^*}{a_{\min}} = \sum_{k=1}^{k_m} \alpha_k S_k$$

В случае спектров с числом неэквивалентных групп ядер не больше 2 этих соотношений достаточно для определения всех α_k и S_k . В общем случае Добряков²⁰ получил рекуррентные соотношения, позволяющие найти все α_k , S_k по заданным A_m . Таким образом, задача (для $I = 1/2$) может считаться в принципе решенной, но из-за того, что во все формулы входят с необходимостью A_1 и a_1 — интенсивность самой слабой компоненты и минимальное расщепление — рассмотренный анализ применим практически лишь к сравнительно редко встречающимся идеальным «линейчатым» спектрам.

Реальные спектры, особенно в конденсированной фазе, чаще всего имеют ширины линий, сравнимые (или больше) с минимальным расщеплением. Для анализа таких спектров уже много лет используется метод проб и ошибок — строится спектр заданной структуры с учетом конечной ширины и формы (лоренцевой или гауссовой) индивидуальной линии, и полученная кривая сопоставляется с экспериментом, в случае совпадения теоретический спектр дает нам набор α_k , S_k . Такое построение — трудоемкая задача, и для ее облегчения в 1962 г. в ИХФ АН СССР был создан Атлас теоретически рассчитанных спектров ЭПР²¹, содержащий большой набор спектров с разными A_i и разными разрешенностями ($\Delta H_{\text{н}}/a_{\min}$). Атлас, как показал опыт, создает у исследователя довольно специфические навыки расшифровки плохо разрешенных сигналов, однако естественно, что в Атласе мы могли охватить лишь малую часть встречающихся на опыте комбинаций линий. В настоящее время имеются специализированные счетные машины которые можно, использовать также для синтеза теоретических спектров. Наконец, более совершенным вариантом метода «проб и ошибок» можно считать попытки нахождения параметров теоретического спектра путем подгонки его к экспериментальному на электронно-вычислительной машине^{22,23}. Однако все это относится лишь к симметричным многокомпонентным спектрам, для описания которых, помимо набора S_k , α_k , нужно задать лишь 2 параметра — a_{\min} и $\Delta H_{\text{н}}$. Форма линии, обусловленная аксиальной анизотропией g -фактора, также описывается только двумя параметрами (Δg и $\Delta H_{\text{н}}$), и их анализу посвящено несколько работ^{24–28}. В более сложных случаях, когда для описания теоретического спектра нужно задать 3–4 или более параметров, форму линии можно рассчитать только для заранее заданных определенных наборов параметров. Лефебр и Маруани опубликовали недавно весьма полную программу машинного расчета спектров с учетом сверхтонкого расщепления и трехосной анизотропии g -фактора и сверхтонкого взаимодействия²⁹. Используется для анализа слабо разрешенных спектров ЭПР и метод моментов³⁰. Однако наиболее последовательной мне представляется постановка задачи, аналогичная использованной Добряковым²⁰ для анализа линейчатых спектров. Нужно постараться построить функциональные преобразования, позволяющие найти исходные «физические» параметры спектра по его конечной форме линии.

Ниже мы покажем на простейшем примере, что по крайней мере для спектров с симметричной СТС это можно сделать.

Рассмотрим построение преобразования, обратного синтезу спектра со СТС, на примере дублета:

$$F(x) = f(x+b) + f(x-b) \quad (5)$$

где $b = 1/2 a_n$.

Очевидно, что

$$F(x+2b) = f(x+3b) + f(x+b)$$

$$F(x+4b) = f(x+5b) + f(x+3b)$$

где слева стоят известные функции. Если мы образуем бесконечный знакопередающийся ряд из $F(x+2kb)$, то справа все, кроме $f(x+b)$, уничтожится:

$$f(x+b) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k F(x+2kb) \quad (6)$$

т. е. по форме огибающей (видимой) линии мы в принципе можем найти форму индивидуальной линии (зная b). Смысл преобразования (6) легко уяснить из 8, из которого видно, что при достаточно боль-

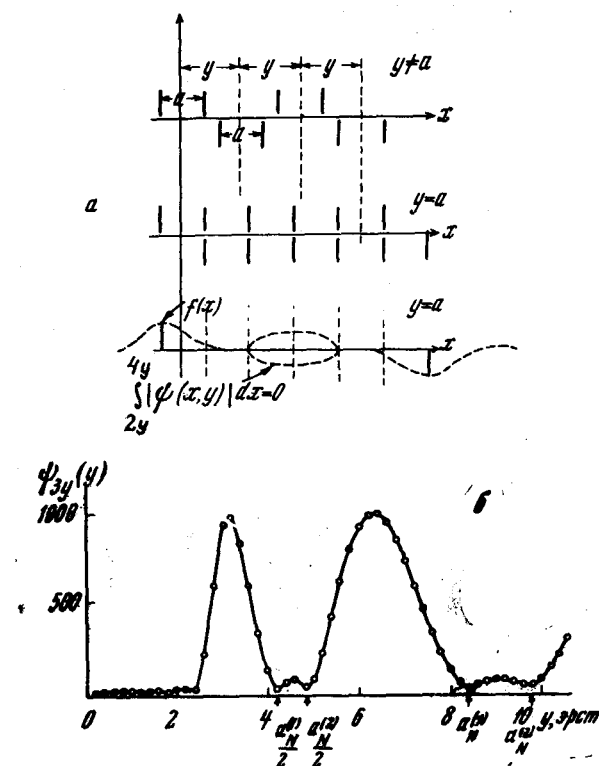


Рис. 8. а — Схема анализа спектра с симметричной СТС путем построения обратного преобразования; б — анализ экспериментального спектра ДФПГ в разбавленном растворе

шом k члены практически не влияют на картину вблизи $x = 0$.

Если b неизвестно (это и есть обычная постановка задачи об анализе спектров), то можно поступить следующим образом.

1. Рассмотрим правую часть (6) как функцию x и b , причем предварительно продифференцируем (5):

$$\Phi(x, y) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k F'(x+2ky)$$

Здесь y — переменное расстояние между центрами спектров при знакопеременном суммировании. Если $y=b$, то $\Phi(x, y) = f'(x+b)$. Но при $x=-b$ $\Phi(-b, b) = f'(0) = 0$, поэтому функция $\Phi(-y, y)$ будет обладать замечательным свойством: при $y=b$ она обращается в нуль. Отсюда можно найти b и далее $f(x)$, т. е. провести анализ спектра. Этот метод анализа был опубликован Ньютоном и др.³¹ В принципе такой же метод был независимо разработан Добряковым и Лебедевым³², но в нашем варианте анализ проводится следующим образом.

2. Из схемы (на рис. 8, а) ясно, что если распространить сумму (5) до $-\infty$, то на любом отрезке $0 \dots y_0$ модуль площади под $\Phi(x, y_0)$ будет

обращаться в нуль только при $y=b$. Поэтому введем функцию:

$$\psi_l(y) = \int_0^y \left| \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^k F(x+2ky) \right| dx$$

где l — целое число, которое можно брать равным 1 или 2, а суммирование по k можно вести практически от $-n$ до n , где $n \gg l$. Эта функция будет резко обращаться в нуль при $y=b$. Действительно, более строгие выкладки и модельные расчеты показывают³², что и для более сложных случаев $\psi_l(y)$ имеет вид, показанный на рис. 8, б, где a_N — расщепления азотного типа, имеющиеся в спектре ДФПГ. Аналогичного вида характеристические функции могут быть построены и для других l .

Интересные перспективы анализа спектров ЭПР открывает также метод Фурье-трансформаций^{20, 32}. В этом случае для расчета констант СТС используются значения корней интеграла Фурье от экспериментальной функции формы линии.

Некоторые специфические возможности анализа плохо разрешенных спектров дают опубликованные в последнее время «радиотехнические» приемы обострения спектров за счет графического дифференцирования или специальной магнитной модуляции^{33, 34}, а также, конечно, метод двойного электронно-ядерного резонанса³⁵. Однако все эти методы связаны со значительной потерей чувствительности при регистрации сигналов.

При идентификации спектров часто возникает также вопрос о том, сколько различных видов ПЦ обуславливает спектр. Вообще говоря, если система линий распадается на ряд подсистем, каждая из которых согласуется с закономерностями образования СТС, то логично эти системы приписывать различным ПЦ. Однако для плохо разрешенных сигналов таким путем трудно что-либо установить. Более перспективным (хотя далеко не всегда работающим) здесь является метод микроволнового насыщения линий. Например, если в системе присутствуют алкильные и перекисные радикалы, то сигнал от первых можно «подавить» большой мощностью СВЧ³⁶. Для количественного разделения двухкомпонентного сигнала, вообще говоря, достаточно получить два прямолинейных участка на кривой насыщения, так как наклоны этих прямых пропорциональны соответственно $n_1 + n_2$ и n_2 . Наконец, качественным указанием на присутствие более чем одного сигнала может служить изменение формы линии при насыщении. Дело в том, что при насыщении форма линии ПЦ либо должна не меняться (неоднородные линии), либо симметрично уширяться (узкие почти однородные линии при $H_1 > \Delta H_s$). Несимметричное искажение спектра, если есть уверенность в отсутствии примеси дисперсии, свидетельствует о наложении двух или нескольких сигналов с отличающимися T_1 , T_2 и g -факторами^{37*}.

4. Квантово-химический анализ спектров ЭПР

После проведения формально-математического анализа спектра мы знаем в общем случае все константы магнитных взаимодействий, приводящих к расщеплению или уширению линий ЭПР. Дальнейший анализ основывается на использовании соотношений между структурой (электронной и геометрической) ПЦ и магнитными взаимодействиями, даваемых теорией спектров ЭПР. Эта теория подробно изложена в ряде монографий и обзоров^{1, 38-43}.

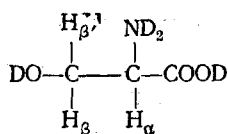
* Более подробное обсуждение методов анализа спектров ЭПР свободных радикалов содержится в работе³².

В дополнение к изложенному в ^{1, 38-43} материалу следует отметить только следующее:

1. В последнее время, после появления изящных теоретических работ Фрида и Френкеля ⁴⁴, все чаще для определения деталей электронной структуры радикалов в жидких растворах используют тонкие эффекты изменения ширины линий ⁴⁵.

2. Значения *g*-факторов, если они измерены с точностью до 4—5 знака, также могут давать информацию о химической природе и электронной структуре радикалов. В работе Томаса ⁴⁶, например, показано, что по значениям *g*-факторов можно различить перекисные, окси- и алкильные радикалы. В последнее время также показано, что *g*-фактор зависит от температуры и характера заместителей в радикале ^{37, 47}.

В качестве заключительного примера рассмотрим «полный» анализ сигнала, возникающего при γ -облучении α -замещенного серина:



Спектр приведен в гл. III, 3 настоящего обзора, он состоит из 7 линий с экспериментальными интенсивностями 12:16:21:31:25:18:20. Расстояние между линиями примерно одинаково и равно 13 эрст. Сумма коэффициентов:

$$\frac{\sum A_m}{A_0} = \frac{143}{16} = 9 (=3^2 \text{ или } 2^3)$$

Поскольку двух азотов быть не может, будем считать, что СТС обусловлена 3 протонами.

Далее

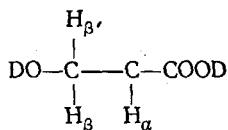
$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{18+16}{20+12} \simeq 1, \text{ т. е. } S_1=1; S_2+S_3=2,$$

поэтому $S_1=S_2=S_3=1$.

Значит, полное расщепление

$$6:13=1:13+(\alpha_2+\alpha_3) \cdot 13 \text{ (эрст)},$$

т. е. $\alpha_2+\alpha_3=5$, так что $\alpha_2 \neq \alpha_3$. Отсюда $\alpha_2=2$, $\alpha_3=3$. Мы приходим к выводу, что СТС обусловлена тремя неэквивалентными протонами с расщеплением $\sim 13,26$ и 39 эрст. Такая ситуация может сложиться только в радикале:



Расщепление на α -протоне обусловлено, очевидно, диполь-дипольным спин-ядерным взаимодействием. Для β -расщепления $a_{\beta} \simeq 45 \rho_C^{\gamma} \cos^2 \varphi$, причем $\varphi_1 - \varphi_2 = \angle \text{НСН}$. При благоприятной ориентации одно из β -расщеплений может достигать 40 эрст, тогда другое должно быть мало. Поэтому можно предположить, что $a_{\beta} = 39$, $a_{\beta'} = 13$, $a_{\alpha} = 26$ эрст. Эти цифры верны, конечно, с точностью до ширины линии, поэтому кратность расщеплений является только кажущейся. Далее с помощью Атласа ²¹ можно получить уточненные значения констант: 40, 14 и 23 эрст соответственно.

III. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ЭПР

1. Газофазные реакции

Механизм газофазных химических реакций, как известно, изучен лучше, чем для реакций в конденсированной фазе. Однако в смысле использования радиоспектроскопических методов положение является

обратным. Объясняется это, по-видимому, тем, что стабильных парамагнитных частиц в газовой фазе не существует (если не считать парамагнитных молекул типа O_2 и NO , не представляющих особого химического интереса), а получить большие концентрации активных атомов и радикалов трудно. Данные о регистрации спектров ЭПР атомов H , O , S , K , Na и др., полученных в высокочастотном разряде или термической диссоциацией, сами по себе существенного интереса для химии не представляли. Значительный сдвиг здесь произошел после того, как Воеводский, Цветков и Панфилов⁴⁸ показали возможность регистрации спектров ЭПР атомов H непосредственно в зоне разреженного пламени водорода в кислороде. Известно, что согласно теории цепных разветвленных процессов Семенова и Хиншельвуда реакция $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ при низких давлениях протекает через активные центры H , O и OH , которые должны давать сигнал ЭПР. Вытягивая пламя из зоны горения в резонатор, авторам⁴⁸ удалось зарегистрировать значительные (до 10^{15} см^{-3}) концентрации атомов H . Позднее исследования интенсивно продолжались в ИХКиГ СО АН СССР и в ИХФ АН СССР, где В. Н. Кондратьев и А. Б. Налбандян с сотр., применив специальную ячейку, смогли зарегистрировать сигналы от O и OH в пламени $H_2 + O_2$, а затем и сигналы от активных центров в ряде цепных разветвленных реакций горения: H , O и OH в пламени $CO + O_2$ с малыми добавками H_2 ; O и SO в пламени $S + O_2$, O в пламени $CS_2 + O_2$; H , O , OH и SO в пламени $H_2S + O_2$ ^{49, 50}. Для примера на рис. 9, а представлены полученные Налбандяном и др.⁴⁹ спектры ЭПР H , O и OH , возникающие при горении водорода в кислороде. С помощью рассмотренных ранее методов калибровки (по O_2 и NO) по этим спектрам рассчитаны абсолютные концентрации активных центров в опытах с различными скоростями струи (т. е. временами реакции) (рис. 9, б). На том же рисунке приведены рассчитанные на вычислительной машине, исходя из известных кинетических констант, зависимости H , O и OH от времени реакции; сопоставление экспериментальных и теоретических кривых блестяще подтверждает существующие представления о механизме процесса. Из-

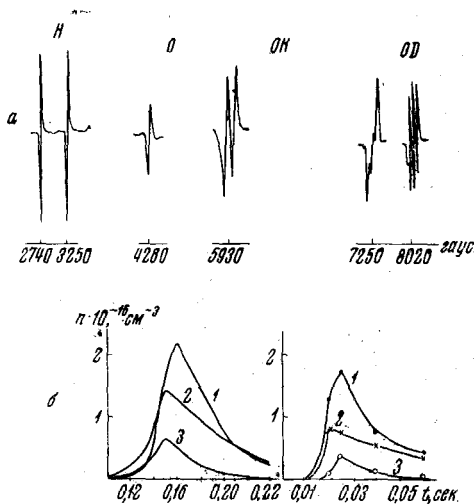


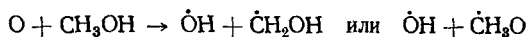
Рис. 9. Пример изучения механизма газофазной реакции: горение водорода в кислороде⁴⁹: а — спектры ЭПР активных центров H , O и OH , б — кинетические кривые зависимости концентрации активных центров от времени реакции (сопоставление расчета с экспериментом).

1 — $[O]$, 2 — $[H]$, 3 — $[OH] \cdot 10$

меня в расчетах исходные величины констант k_i , можно добиться полного совпадения с опытом и тем самым уточнить (или определить заново) значения элементарных кинетических констант.

Но метод ЭПР может применяться не только для подтверждения и уточнения существующих представлений. В том же Институте химической физики АН СССР ЭПР был использован для того, чтобы обосновать некоторые новые представления Семенова и Шилова о роли химической активации в разветвленных цепных реакциях⁵¹. Такая реакция должна быть источником сверхравновесных концентраций атомов (I и F). И действительно, проводя реакцию в резонаторе, Шилов, Чайкин и др.⁵² обнаружили спектры атомарного I (18 линий в диапазоне от 3000 до 6300 *эрс*). В реакции $F_2 + C_2Cl_4$ обнаружены сигналы F и Cl в реакции $F_2 + CH_3Br$ — спектр атомарного Br.

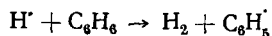
Не менее интересна возможность применения ЭПР для количественного изучения элементарных стадий газофазных реакций. Воеводский и Панфилов⁵³ провели исследование реакций H с различными углеводородами, добавляя последние в зону реакции $H_2 + O_2$ и следя за уменьшением интенсивности сигнала от H в зависимости от величины добавки и глубины ее выгорания. Они показали, что в условиях разреженных пламен 1 молекула углеводорода может вызвать цепь реакций исчезновения атомов H (от 2—3 для этана до 75 для бензола). Налбандян и др.⁵⁴ установили методом ЭПР, по какому пути идет реакция атома O с метиловым спиртом:



Для этого они добавляли к пламени $CO + O_2$, CH_3OD или CD_3OH и по сигналам ЭПР измеряли отношение $[OD]/[OH]$. Оказалось, что кислород атакует в основном метильную группу.

Источником активных частиц для изучения элементарных реакций, разумеется, не обязательно должны служить холодные пламена. Вестенберг и др. в США, например, количественно изучили методом ЭПР реакции гидроксила с OH, H_2 и CO, причем источником OH служила очень быстрая реакция $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$, а водород генерировался в разряде⁵⁵. В цитированном исследовании американских авторов с хорошей точностью определены константы скорости реакций $OH + OH$, H_2 и CO при комнатной температуре, а для последних двух реакций оценены и энергии активации (5,2 и 0,6 *ккал/моль*).

Активные частицы, получающиеся в газофазных реакциях, могут быть выморожены на охлажденных поверхностях с целью накопления их в больших концентрациях и детального изучения спектров ЭПР. Вытягивая, например, атом H из разряда, можно получить фенильный радикал по реакции⁵⁶:



Ценность такого получения радикалов состоит в том, что их химическая структура заранее известна, и полученные спектры ЭПР могут быть использованы для идентификации сигналов в других системах. Серия таких радикалов (пропил, бутил, гептил, аллил, фенил и др.) была получена Беннетом и Томасом⁵⁷ с помощью техники вращающегося криостата и натриевых пучков по реакции

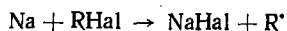
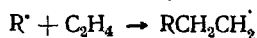
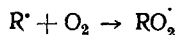


Схема экспериментальной установки⁵⁷ позволяет с помощью осаждения третьего пучка (помимо RHal и Na) изучать дальнейшие реакции

радикала R^\cdot например:

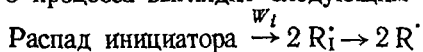


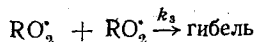
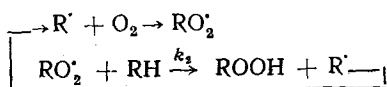
При этом оказалось, что кислород реагирует уже при $77^\circ K$, а этилен приходится подогреть до $90-500^\circ K$. Авторы⁵⁷ считают, что если учесть постепенное охлаждение этилена, то с помощью электронной вычислительной машины можно рассчитать истинную константу скорости реакции по степени конверсии R^\cdot в $RCH_2CH_2^\cdot$. Например, для $C_6H_5^\cdot + C_2H_4$ таким образом получили $E=0,15$ ккал/моль. Однако точность определения констант путем сравнения результатов очень громоздкого расчета с экспериментом представляется сомнительной. Панфилов⁵⁸ применил метод замораживания продуктов разреженных пламен вблизи зоны реакции для накопления больших количеств свободных радикалов. При этом чувствительность к атомам водорода повышается по крайней мере в 50 раз.

2. Жидкофазные реакции

Парамагнитные центры — свободные радикалы и ион-радикалы в жидкой и твердой фазах могут иметь самые различные времена жизни, и в дальнейшем нам будет удобно различать кинетически активные и стабильные радикалы. Применение ЭПР в химии началось, естественно, с изучения стабильных радикалов и ион-радикалов. На стабильных радикалах получены интереснейшие данные об электронной и геометрической структуре, делокализации неспаренного электрона, внутренних движениях в молекулах — данные, которые мы договорились здесь подробно не рассматривать. С точки зрения кинетики и механизма химических реакций стабильные радикалы, как правило, сами по себе не являются промежуточными центрами, которые могут вести реальные химические реакции, но они могут служить моделями для исследования важнейших вопросов кинетики и реакционной способности. Одной из первых работ по применению ЭПР в химии было изучение скорости диссоциации гексафенилэтана на стабильные трифенилметильные радикалы, позволившее определить теплоту этой реакции⁵⁹. Способность стабильных радикалов рекомбинировать с активными позволяет следить за последними по интенсивности сигнала ЭПР стабильных радикалов. Особенно часто в качестве такой метки используют дифенилпикрилгидразил. В работе Бучаченко и др.³⁹ исследована кинетика нескольких реакций передачи водорода типа три-трет.-бутилфеноксил + фенол, определены константы скорости реакций и их зависимость от физических свойств среды и природы реагирующих молекул; эти исследования позволили обнаружить сильное влияние водородных связей на константу скорости. Для ароматических радикалов типа дифенилазотокиси обнаружено также влияние π -комплексобразования на скорость реакции.

Насколько мне известно, первое ЭПР — исследование «живых» химически активных радикалов непосредственно в ходе реакции было проведено Шляпникоу и Цепаловым при участии автора на пример жидкофазного цепного окисления углеводородов⁶⁰ «Классическая» схема таякого процесса выглядит следующим образом:





Пока идет реакция, должна поддерживаться стационарная концентрация RO_2' (R' активнее и их гораздо меньше), равная

$$[RO_2']_{\text{стац.}} = \sqrt{\frac{W_i}{2k_3}}$$

Скорость окисления при этом

$$W = k_2 [RH] [RO_2'] = \frac{k_2}{\sqrt{2k_3}} \sqrt{W_i} [RH]$$

Поскольку W и W_i известны, комбинация констант $k_2/\sqrt{2k_3}$ была давно определена для многих реакций. Метод ЭПР позволил измерить стационарную концентрацию $[RO_2']$, что привело к определению обеих кинетических констант процесса.

Сигнал ЭПР перекисных радикалов RO_2' , представляющий собою синглет со смещенным $g=2,015$, был впервые зарегистрирован при окислении кумола. Реакцию при 60—100° проводили непосредственно в резонаторе, специальное устройство обеспечивало непрерывную подачу избытка кислорода (иначе написанные соотношения неверны). На рис. 10 приведены результаты измерения $[RO_2']_{\text{стац.}}$, сопоставленные с имевшимися для кумола данными, полученными методом прерывистого освещения. Хорошее совпадение результатов показало, что ЭПР можно использовать для определения констант k_2 , k_3 и как самостоятельный метод; так были определены константы для окисления дифенилметана, дифенилэтана и др. Несколько позже сигнал RO_2 при окислении кумола был независимо изучен в

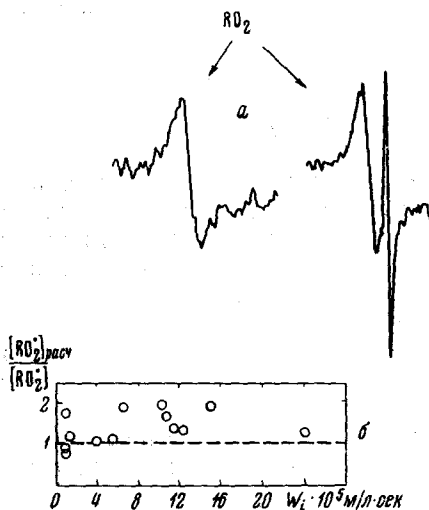


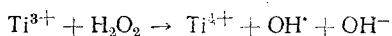
Рис. 10. Пример изучения жидкофазной реакции: цепное окисление кумола⁵⁹. *a* — спектры ЭПР кумильных перекисных радикалов, *б* — сопоставление расчетной и экспериментальной стационарной концентрации радикалов при различных скоростях иницирования

струе Томасом⁶¹, который показал, что радикалы могут стабилизироваться за счет комплексообразования с пиридином.

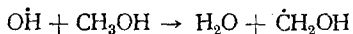
В настоящее время изучение активных радикалов в жидкой фазе (при чисто химическом зарождении) проводят почти всегда с помощью проточных систем. Проточные системы сейчас широко известны, конструкции их неоднократно приводились в литературе и проспектах. Скорости потока обычно составляют 10—100 см/сек, мертвое время (от смешения реагентов до резонатора) составляет сотые секунды. Преимущество проточных систем состоит в том, что можно в течение длительного времени поддерживать высокую скорость реакции (т. е. зарождения активных центров), не боясь расхода реагентов: если в статических условиях постоянная времени регистрации сигнала должна быть много меньше времени жизни радикала или времени расходования реагентов, то в

струевой установке лимитирует лишь время вытекания смеси. Можно показать, что в оптимальных условиях выигрыш чувствительности равен примерно $\sqrt{\frac{V_0}{V_c}}$, где V_0 — объем жидкости, прошедшей через резонатор за время регистрации сигнала, V_c — эффективный объем капилляра в резонаторе. В соответствии с экспериментом этот выигрыш реально достигает 10—20.

Как показано в последние годы, с помощью проточных систем удается получить при комнатной температуре достаточные для регистрации сигналов ЭПР концентрации активных радикалов и изучать реакции этих радикалов. В одной из первых (по использованию струи) работ — работе Диксона и Нормана⁶² получили гидроксильные радикалы OH^\cdot с помощью реакции, аналогичной реакции Фентона:



Добавляя в систему различные спирты, можно наблюдать переход спектра OH^\cdot в сигнал спиртового радикала, свидетельствующий о реакции типа



Анализ вторичных спектров ЭПР позволил установить, что в насыщенных спиртах всегда происходит отрыв атома H от α -атома углерода, а в случае ненасыщенных соединений наблюдали внедрение OH^\cdot по двойной связи.

Аналогичные ЭПР — исследования радикалов, полученных в струе с помощью реакции одноэлектронного переноса, проводятся сейчас в широких масштабах. Подробнее об этом можно узнать из обзора Уотерса⁶³. Эти исследования в основном посвящены выяснению структуры образующихся радикалов и отсюда — направления элементарных реакций, но, очевидно, та же техника позволяет проводить и количественные кинетические исследования.

В работе Блюменфельда с сотр.⁶⁴, например, исследованы кинетические закономерности реакций иона OH^\cdot (в струе) с тетрацианэтиленом, парабензохиноном и ортонафтохиноном, приводящих к образованию соответствующих ион-радикалов. Определены энергии активации, изучено влияние на эту реакцию ионной силы раствора, добавок кислорода, перекиси водорода и некоторых анионов. Показано, что действие H_2O_2 различно в зависимости от pH среды в соответствии с существованием при разных pH молекулярной и ионной (HO_2^-) формы перекиси водорода.

Другая возможность кинетического и структурного изучения активных радикалов в жидкой фазе была показана Фессенденом и Шулером⁶⁵ в США, авторы с помощью специально приспособленной аппаратуры в 1960 г. смогли зарегистрировать радикалы C_2H_5 (концентрация $\sim 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, мощность дозы 10^8 мрд/час) непосредственно при радиоллизе жидкого этана. К настоящему времени им удалось изучить спектры ЭПР ряда активных радикалов от CH_3 , C_2H_5 , FO_2 до 1-метил-2,2-диэтилбутила. Показано, что во всех случаях гибель радикалов определяется, по-видимому, их диффузией, поскольку изменение вязкости растворов (добавлением глицерина) существенно изменяет стационарную концентрацию радикалов.

Возможности изучения короткоживущих частиц значительно расширяются также в связи с применением метода накопления полезного сигнала⁶⁶. Смысл этого метода, как известно, заключается в n -кратной синхронизированной записи сигнала, с последующим суммированием, в результате чего чувствительность возрастает в \sqrt{n} раз. Метод накопления

позволяет как бы более эффективно использовать большие времена записи, не боясь дрейфа нулевой линии и т. п.; насколько можно судить по опубликованным данным, при этом получают выигрыш чувствительности на порядок. При изучении короткоживущих частиц этот метод может быть эффективным только в сочетании с проточной системой, позволяющей давать большие времена регистрации. С другой стороны, можно синхронизировать накопитель с источником активных частиц, как это сделал Пьетт (США) ⁶⁷. Одновременно со вспышкой фотоисточника или через определенное время после нее включали прибор и регистрировали величину сигнала (в 1-й точке): в каждой точке по времени от начала вспышки регистрацию проводили 25 раз. Это позволило получить кинетическую кривую гибели кумилокисильного радикала (полученного фотолизом гидроперекиси кумола) при комнатной температуре, когда постоянная времени реакции составляет $\sim 0,03-0,05$ сек. Автор ⁶⁷ надеялся таким образом получить константу скорости реакции отрыва водорода от молекул растворителя, однако совпадение констант в кумоле, этилбензоле и толуоле показывает, что даже при 20° реакции лимитируется диффузией. Описанная методика позволила бы, по-видимому, исследовать быстрые реакции в любом фазовом состоянии («активные» радикалы изучаются как «стабильные»), однако нужно отметить, что после сообщения Пьетта в 1963 г. нам неизвестны другие публикации по этому вопросу, если не считать приведенных в обзоре ⁴⁰ данных об изучении быстрых ($\tau=0,01$ сек.) окислительно-восстановительных реакций энзимов с помощью малоинерционной струевой системы фирмы Varian. Метод, правда, достаточно сложен в экспериментальном отношении и не всегда (только при $\tau > 0,1$ сек.) позволяет записывать весь спектр ЭПР, так что правильные данные о кинетике могут быть получены лишь когда коэффициент формы линии не изменяется.

Кинетика быстрых процессов изучается не только по интенсивности сигналов ЭПР, но и исходя из изменений формы линии. Если в результате быстрой реакции обмена происходит переход неспаренного электрона с одной молекулы на другую, причем частота переходов ν больше ширины линии (в единицах частоты), то в спектре наблюдается уширение линий, а затем (когда $\nu > \gamma a$) и смазывание СТС. Это явление еще в 1954 г. использовал Вейсман ⁶⁸ для изучения электронного обмена между парамагнитными молекулами. Однако скорость реакции при этом должна быть не менее 10^7-10^8 сек⁻¹.

Аналогичным образом можно изучать скорости электронного обмена в парамагнитных комплексах. Такой обмен в водных растворах комплексов Cu^{II} с этилендиамином, аммиаком и т. п. был подробно изучен Воеводским и Замараевым ⁶¹. Экспериментальный эффект заключается в уширении всех компонент квадруплетного сигнала ионов Cu^{2+} с уменьшением концентрации меди $(\text{Cu})_0$, причем

$$\Delta H_n = \Delta H_n^\circ + \frac{k_1}{[\text{Cu}]_0}$$

В работе ⁶⁹ показано, что в области обменного сужения основной вклад в переменную часть ширины линии ΔH_n^* дает изотропное сверхтонкое взаимодействие, причем

$$\gamma \Delta H_n^* = \frac{5 a_{\text{Cu}}^2}{4 \omega_l}$$

Таким образом, $\omega_l = k_l [\text{Cu}]_0$ и можно определить константу скорости обмена при комнатной температуре

$$k_l \simeq 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

Наконец, уширение линии ЭПР можно использовать и для изучения такого быстрого кинетического процесса, как столкновения в жидкости³⁹. При больших концентрациях стабильных радикалов наблюдается уширение линии δH_i , связанное, как полагает Бучаченко, с обменной релаксацией при столкновениях. Если p — вероятность такой релаксации при столкновении, то частота обмена

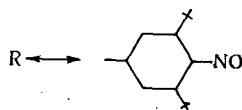
$$\nu_i = \gamma \delta H_i = p k_2 \frac{Z n_r}{n_s}$$

где k_2 — число столкновений в единицу времени, n_r и n_s — концентрации молекул растворенных радикалов и растворителя, Z — координационное число клетки.

Считая $p \simeq 1$ и измеряя уширение δH_i при разных n_r , можно таким образом определить k_2 , а проводя измерения при различных температурах — и энергию активации столкновений. Для 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила в бензоле и этилбензоле

$$k_2 = 3,5 \cdot 10^{10} \exp \left(\frac{-2200}{RT} \right) \text{ см}^3/\text{сек}$$

В последнее время Бучаченко и др. смогли также подойти к изучению столкновений между концами одной и той же молекулы, изучая изменение формы линии в спектрах ЭПР бирадикалов и полирадикалов⁷⁰. Авторам⁷⁰ удалось изучить спектры ЭПР азотокисных радикалов вида $R-\dot{R}$, $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOR}$ и др., где



Оказалось, что СТС соответствует расщеплению на всех атомах азота. Поскольку в данном случае возможность делокализации электрона исключается, было выдвинуто предположение об электронном обмене в результате столкновений парамагнитных концов молекулы по принципу «клешни». Действительно, частота «усреднения» СТС оказалась зависящей от температуры и строения центрального мостика. Основываясь на модели частной модуляции изотропного СТС взаимодействия, развитой Фридом и Френкелем⁴⁴, можно далее вычислить частоту обменного взаимодействия по формуле:

$$\Delta H_i(\pm 1) - \Delta H_i(\pm 2) = \frac{1}{8} \gamma a_N^2 / \nu_i$$

где $\Delta H_i(\pm 1)$ — ширина линий для компонент с $\Delta m_N = \pm 1$ и ± 2 , a_N — константа СТ расщепления на азоте. Найдено, что для бирадикалов с сильным обменом значение ν_i лежит в интервале $10^7 - 10^8 \text{ сек}^{-1}$, при этом $\nu_i^0 \simeq 10^8 - 10^9 \text{ сек}^{-1}$, а $E_i \simeq 1 - 3,5 \text{ ккал/моль}$.

Таким образом, применение ЭПР для изучения реакций в газовой и жидкой фазах развивается по следующим направлениям (с точки зрения методики использования ЭПР):

1. Изучение механизма сложных реакций, исходя из анализа (по спектрам ЭПР) структуры образующихся в ходе процесса радикалов.

2. Определение констант скоростей различных радикальных реакций, исходя из изменения интенсивности сигналов ЭПР. В этом случае метод

ЭПР используется как весьма чувствительный и селективный аналитический метод.

3. Определение механизма и кинетических констант элементарных реакций, исходя из величины стационарной концентрации парамагнитных центров, генерируемых за счет химической реакции или внешнего излучения (при известной скорости зарождения).

4. Количественное изучение быстрых химических и физико-химических процессов (обменные реакции, соударения), исходя из изменений в ширине и форме линий ЭПР в результате вызванной этими процессами парамагнитной релаксации.

3. Реакции в твердых телах

На изучении химических процессов в твердой фазе методом ЭПР следует остановиться подробнее, так как здесь ЭПР сейчас является наиболее универсальным методом изучения элементарных реакций. Применение метода ЭПР позволило открыть новую весьма интересную область радикальной химии, ранее недоступную эксперименту, — изучение радикальных реакций, инициируемых светом, жесткой радиацией и химическими реакциями в твердой фазе.

Рассмотрение специфических вопросов, связанных с использованием ЭПР в фотохимии и радиационной химии (так называемой химии высоких энергий), не входит в задачу настоящего обзора. Здесь лишь будут кратко изложены наиболее интересные достижения в этой области (см. обзор Воеводского⁷¹).

Вследствие явления стабилизации радикалов при низких температурах образовавшиеся при облучении первичные радикалы оказываются настолько стабильными, что методом ЭПР удается идентифицировать их химическое строение, а иногда и получить сведения о геометрической структуре и положении в матрице. Изучение химического характера радиационного поражения в тот момент, когда повреждению подверглось лишь 10^{-8} — 10^{-10} от всех молекул, позволяет, конечно, совершенно по-новому подойти к выяснению механизма этого действия.

Существенный шаг в этих исследованиях был сделан в Советском Союзе в 1958—60 гг., когда было осуществлено изучение образования радикалов в ходе облучения УФ светом и быстрыми электронами. Последовавшие за этим работы позволили четко разделить первичные процессы от вторичных, гораздо более надежно, чем раньше, определить радиационные выходы химических повреждений (т. е. число разрывов связи на 100 eV поглощенной энергии) и установить, что преобладающим химическим актом при радиоллизе углеводородов является разрыв C—H-связей. Эти же измерения позволили однозначно доказать наличие миграции энергии, предшествующей первичному разрыву, и сформулировать общие представления о зависимости радиационной стойкости углеводородов от строения (см. напр.^{72, 73}). Исследование структуры спектров ЭПР показало, что разрушение химических соединений происходит с образованием одинаковых радикалов практически независимо от вида воздействия на систему — от ионизирующего и фотооблучения до высокочастотного разряда⁷⁴ и механической деструкции⁷⁵. Показано также, что эти воздействия могут сами по себе инициировать и дальнейшие реакции образующихся радикалов^{76–78}.

В области чисто фотохимических исследований в качестве интереснейших достижений, полученных с помощью ЭПР, можно указать на установление механизма ряда сенсibilизированных фотохимических реакций⁷⁹, обнаружение и изучение сигналов от триплетных состояний мо-

лекул⁸⁰, изучение двухквантовых реакций⁸¹. Однако использование ЭПР для изучения «стабилизированных» радикалов отнюдь не ограничивается только первичными актами. Изучая изменение спектра ЭПР при разогреве образца, влиянием различных добавок, при повторном облучении системы светом различных длин волн и т. д., можно получать исключительно интересные (как для радиационной химии, так и для химической кинетики вообще) данные о направлении и скоростях элементарных реакций в твердой фазе примерно в том же плане, как это было сформулировано выше для жидкофазных реакций. Один из наиболее эффективных примеров раскрытия механизма реакций — это однозначное доказательство существования так называемых радикалов «прилипания», образующихся по реакции типа: $\text{H} \cdot + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7 \cdot$.

Спектр ЭПР радикала $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot$, естественно, должен резко отличаться по СТС (3 линии с $a \approx 46$ эрст × квинтет с $a \approx 10$ эрст) от спектра, получающегося по обычной реакции фенильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$ (4 линии с $a = 18$ эрст × 3 по 8 эрст).

Радикал $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot$ в облученном твердом бензоле был идентифицирован (почти одновременно) в 1961 г. Бубеном, Чхеидзе и др.⁸², Фишером⁸³ и несколько позднее двумя группами исследователей в США^{84, 85}. Затем прямыми опытами по взаимодействию $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ в газовой фазе и по проведению такой же реакции в твердой фазе в специально подготовленной твердой матрице, содержащей в начале опыта стабилизированные при 77° К атомы Н и молекулы ароматических соединений, было показано, что атом Н действительно прилипает к ароматическим молекулам. Анализ СТС спектров ЭПР радикалов, образующихся при взаимодействии атомов Н с различными фенолами, позволил даже установить место прилипания Н в каждом отдельном случае⁸⁶.

Одно из первых количественных изучений кинетики радикальных реакций было предпринято Воеводским, Цветковым и Лебедевым⁸⁵, которые для фторалкильного радикала в облученном политетрафторэтилене определили константы скорости реакций $\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 \cdot$, $\text{RO}_2 \cdot \rightarrow \text{R} \cdot + \text{O}_2$ и др., а также измерили коэффициенты диффузии O_2 , H_2 и NO в тефлоне и константы скорости рекомбинации радикалов. При этом также была измерена теплота обратимой реакции отрыва кислорода: $\Delta H_{\text{R}-\text{O}_2} = -6$ ккал/моль. В самое последнее время Янсен и др.⁸⁸ сообщили об измерении теплоты реакции трифенилметильного радикала с кислородом: $\Delta H_{\text{R}-\text{O}_2} = -9$ ккал/моль.

Радикал получали γ -облучением трифенилуксусной кислоты.

В принципе, при использовании описанных выше методов измерений концентраций, снятие кинетических кривых (изменение интенсивности сигнала во времени) и обработка их обычными способами формальной кинетики не

представляет особого труда: для мономолекулярной реакции $\ln \frac{[\text{R}]}{[\text{R}]_0} = -k_1 t$,

для бимолекулярной реакции $1/[\text{R}] - 1/[\text{R}]_0 = k_2 t$ и т. д. Принципиальную трудность, однако, представляет дальнейшая интерпретация этих данных. Дело в том, что если мы методом ЭПР измеряем, скажем, скорость исчезновения радикала $\text{R} \cdot$ по реакции $\text{R} \cdot + \text{R} \cdot \rightarrow \text{M}$ в конденсированной фазе, то измеренная константа скорости в общем случае не является элементарной. Обозначим через k_m некую среднюю частоту перемещения радикала из одной клетки в другую (коэффициент диффузии $D = 1/6 \lambda^2 k_m$), тогда число столкновений радикалов в одной клетке объема V^* будет $k_m V^*$. Однако вероятность реакции при этом равна в простейшем случае $k_i/(k_i + k_m)$, где k_i — константа скорости собственно химической реакции $|\text{R} \dots \text{R}| \rightarrow \text{M}$ в клетке.

Таким образом, измеряется эффективная константа

$$k_2 = \frac{k_i k_m V^*}{k_i + k_m} \quad (4)$$

Следовательно, для быстрых реакций, когда $k_i \gg k_m$, измеряется по существу константа скорости диффузии $k_m V^* \sim D\lambda$ и только для медленных реакций, где $k_i \ll k_m$, можно измерять скорость самой реакции. Эти соображения необходимо учитывать при использовании ЭПР для изучения кинетических процессов в твердой и жидкой фазах. Для реакции стабилизированных радикалов с подвижными молекулами обычно $k_m \gg k_i$, однако, если в реакции участвуют только стабилизированные радикалы, то измеряется, как правило, «диффузионная» кинетика^{88,90}. Аналогичный учет эффекта клетки справедлив и для мономолекулярных реакций распада в конденсированной фазе: если k_i — истинная скорость распада, k_t — скорость обратной реакции в клетке, то вероятность выхода из клетки $f = \frac{k_m}{k_m + k_t}$, а измеряемая скорость распада

$$k_1 = \frac{k_i k_m}{k_m + k_t} = f k_i \quad (5)$$

Вооружившись этими простыми представлениями, рассмотрим более подробно несколько примеров использования ЭПР для изучения элементарных реакций в твердой фазе.

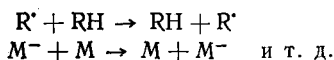
а. Кинетика рекомбинации и пространственное распределение парамагнитных центров в твердой фазе

При нагревании образцов с накопленными в них при низкой температуре (обычно 77° К) свободными радикалами концентрация этих радикалов при некоторых температурах начинает уменьшаться, и по уменьшению интенсивности сигнала ЭПР можно изучать кинетику реакции рекомбинации. Из высказанных выше соображений следует, что при этом можно измерять константу k_m , т. е. получать сведения о подвижности свободных радикалов.

Так, Бубен с сотр.⁹¹ измерили скорость рекомбинации радикалов в облученном циклогексане вблизи температуры перехода в газокристаллическое состояние; кинетика реакции описывалась уравнением второго порядка:

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (6)$$

и измеренная константа подвижности радикалов k_m хорошо совпала с известным из данных ЯМР значением коэффициента самодиффузии. Аналогичные измерения проводили на ряде более сложных органических веществ и полимеров при температурах, близких к температуре плавления или фазового перехода^{87, 89, 92}; эти измерения позволили выдвинуть гипотезу о том, что в большинстве случаев подвижность активных центров определяется не диффузией молекул в обычном смысле, а передачей активного центра по реакциям типа:



Однако в очень большом числе случаев гибель ПЦ не подчиняется простым закономерностям типа (5). При этом наблюдается двоякого рода отступления.

1. При больших начальных концентрациях радикалов после разогрева вначале наблюдается резкое падение интенсивности спектра ЭПР на некоторую величину, и только затем начинается «стационарная» гибель, описываемая уравнением (6) ⁹³.

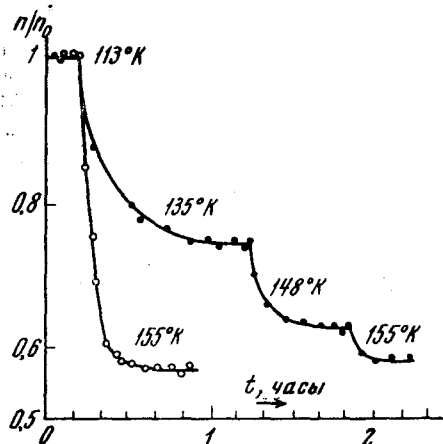


Рис. 11. Ступенчатообразная кинетика рекомбинации свободных радикалов в β -облученном феноле ⁹⁴

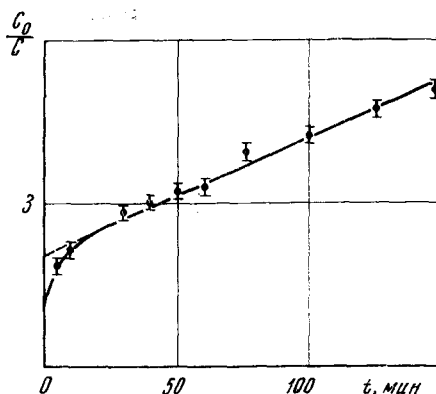


Рис. 12. Кинетика рекомбинации свободных радикалов в γ -облученном полиэтилене (по данным А. Арви и др., см. ⁹³)

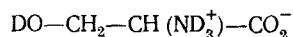
2. Гибель радикалов при температурах, далеких от температуры плавления или фазового перехода второго рода, в большинстве случаев носит «ступенчатообразный» характер, т. е. при каждой температуре остается определенная концентрация ПЦ ⁹⁴. Экспериментальные кривые, иллюстрирующие эти явления, приведены на рис. 11, 12. При этом поведение кривых гибели в широком интервале начальных концентраций не зависит от начальной концентрации n_0 , т. е. кривые совмещаются в координатах $n/n_0 - t$. Между тем скорость обычной рекомбинации (6) должна существенно зависеть от n_0 .

Оба эти кинетические явления можно объяснить, если сделать предположение о том, что ПЦ распределены по твердому веществу не равномерно, а группами или парами ^{93, 94}. Следовательно, измеряемая по сигналам ЭПР концентрация ПЦ не отражает истинной плотности их в образце. Таким образом, мы вернулись к вопросу, поставленному в гл. II, 2 — вопросу об измерении локальных концентраций парамагнитных частиц. Попытки таких оценок были сделаны на основе измерения диполь-дипольного вклада в ширину линии ЭПР непосредственно ¹⁹, либо методом последовательного насыщения ^{14, 17, 18} и методом электронного спин-эхо ¹³. Эти измерения в общем (пока полуколичественно) подтвердили вывод о возможности неравномерного распределения радикалов в облученных твердых телах. Аналогичный неравномерный характер распределения ПЦ был зарегистрирован в замороженных растворах стабильного радикала — дифенилпикрилгидразила ⁹⁵ и в нерадикальной системе ⁹⁶ — замороженных растворах ионов Mn^{2+} и Gd^{2+} , где неравномерность вызывается сегрегацией. Изучение этого эффекта также представляется очень важным для химии. (В настоящее время методом ЭПР получены новые данные, подтверждающие неравномерный характер распределения «тяжелых» радиационных дефектов, а также растворенных ПЦ в кристаллизующихся системах).

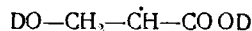
6. Н — D обменные реакции свободных радикалов в облученных монокристаллах аминокислот

Изучение реакции изотопного обмена является одним из прямых методов исследования механизма и реакционной способности, поэтому нам представляется весьма интересными появившиеся в последнее время

данные о протекании твердофазной реакции Н — D обмена в свободных радикалах, стабилизированных в облученных монокристаллах аминокислот — аланина⁹⁷, аминоянтарной кислоты⁹⁸ и (косвенные данные) глицина⁹⁹. Никаких попыток выяснить детальный химический механизм реакций в цитированных работах не предпринимали, однако показано, что метод ЭПР позволяет наблюдать последовательное замещение атомов Н в алифатической цепи в частично дейтерированных (по подвижным протонам) аминокислотах, причем детальное изучение кинетики превращений спектров ЭПР дало возможность для аминоянтарной кислоты определить кинетические константы реакций. Нами совместно с Алмановым проведено аналогичное исследование¹⁰⁰ возможности Н — D обмена в неизлученных ранее монокристаллах *d*, *l*-серина (моноклинная сингония, кл. C_{2h} угол моноклинности 106°), выращенных из раствора в 90% D_2O :



После облучения при комнатной температуре на γ -источнике Co^{60} дозой ~ 20 мрад спектр ЭПР имеет вид, показанный на рис. 13, а и соответствующий (см. гл. II, 4) радикалам типа



причем в ориентации $H_0 \parallel b$ $\Delta H_\alpha = 23$ эрст, $\Delta H_\beta = 40$ эрст, $\Delta H_{\beta'} = 14$ эрст. При дальнейшем прогреве монокристалла до 50—100° спектры ЭПР, как видно из рис. 13, в, существенно изменяются, причем общая концентрация радикалов падает не более чем на 20%. Анализ структуры спектров ЭПР, приведенный на рис. 13, свидетельствует о протекании последовательных превращений

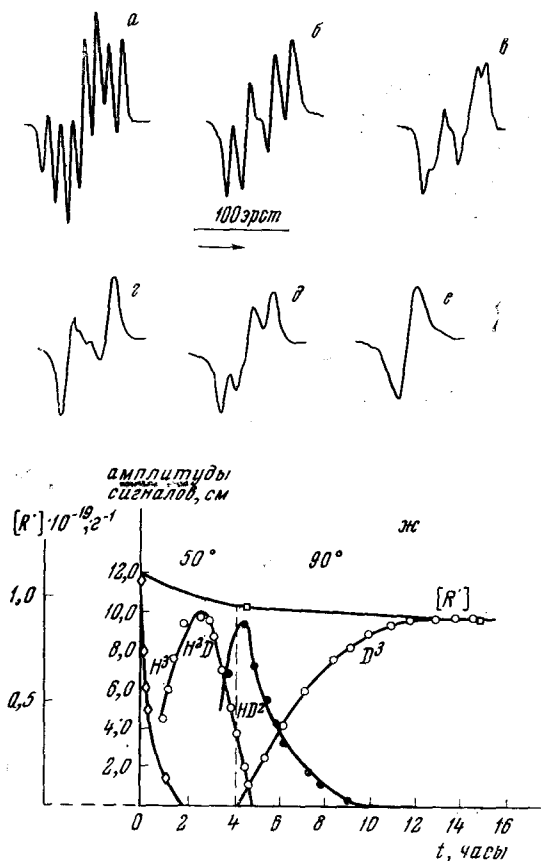
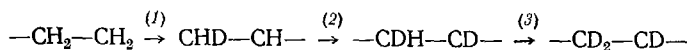


Рис. 13. Пример изучения Н—D обмена в твердой фазе: обмен на свободных радикалах в γ -облученном *d,l*-серине⁹⁸, а — спектр ЭПР, полученный после γ -облучения дейтерированного монокристалла при комнатной температуре; б—е — изменение спектра в результате последовательного прогрева в течение 2 час. при 50° (б), 4 часа, 50° (в), 2 часа 90° (г), 4 часа, 90° (д), 10 час. 90° (е); ж — кинетика изменения общей концентрации $[R]$ и концентрации радикалов с различной степенью D-замещения α - и β -протонов

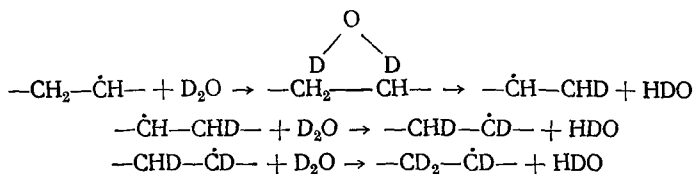


На рис. 13, ж приведены измеренные по интенсивности соответствующих компонент сверхтонкой структуры кинетические кривые, также свидетельствующие о протекании необратимых последовательных превращений $\text{H}^3 \rightarrow \text{H}^3\text{D} \rightarrow \text{HD}^2 \rightarrow \text{D}^3$. Зависимость кинетики реакции от температуры соответствует $E_1 \approx 25$ ккал/моль, $k_1^0 \approx 5 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹, для процессов 2 и 3, по предварительным данным, E несильно отличается от E_1 , а k^0 существенно меньше k_1^0 . Описанные здесь закономерности, таким образом, практически полностью согласуются с результатами, полученными ранее для аланина и аминоксантиновой кислоты^{97, 98}.

На основании данных⁹⁷⁻¹⁰⁰ можно отметить следующие интересные закономерности Н—D обменных реакций в твердой фазе:

1. Реакция происходит только на свободных радикалах.
2. Реакция стереоспецифична, т. е. протоны, находящиеся в различных положениях относительно свободной валентности, замещаются в определенной последовательности. При этом из двух β-протонов вначале замещается тот, на котором константы сверхтонкого расщепления меньше.
3. В облученной метилксантиновой кислоте реакция практически не протекает, хотя образующийся радикал полностью аналогичен (H^3).
4. Реакции идут необратимо до полного замещения всех Н в радикале.

Последнее обстоятельство сразу исключает предположение о том, что обмен происходит в пределах одной молекулы или кристаллической ячейки: вследствие $\Delta G \approx 0$ при этом должно было бы установиться равновесие между дейтерированными и исходными радикалами. Необходимо предположить, что реакция обмена имеет кинетический второй порядок, причем концентрация доноров Н много больше концентрации радикалов, т. е. что существует возможность передачи атомов D(H) на большие расстояния, — возможность, которая неоднократно постулировалась для объяснения кинетических закономерностей радикальных реакций в твердой фазе^{74, 90}. В данном конкретном случае перенос D может, как мы предполагаем, осуществляться через молекулы кристаллизационной D_2O , которая, как известно¹⁰¹, захватывается в кристаллических аминокислотах в количестве, примерно равном числу молекул кислоты, и при 50—100°, вероятно, приобретает диффузионную подвижность. Тогда механизм обмена можно представить следующим образом:



Предлагаемая схема реакций объясняет в общих чертах экспериментальные закономерности 1—4, но является, конечно, только предварительной гипотезой. В принципе роль D_2O могут выполнять D_2 или ND_3 (однако концентрации $[\text{D}_2]$ и $[\text{ND}_3] \approx [\text{R}]$, в то время как $[\text{D}_2\text{O}] \gg [\text{R}]$). Общий же вывод о возможной твердофазной обменной бимолекулярной реакции, в которой лимитирующей стадией является передача водорода, представляется достаточно обоснованным. Дальнейшее изучение кинетики таких реакций может дать ценные сведения об элементарных химических процессах в твердой фазе.

в. Кинетика полимеризации олигомеров эфиракрилатов

Применение ЭПР для изучения реакций полимеризации могло бы составить солидную часть настоящего обзора *. Можно сослаться на изучение радикалов растущей цепи^{102, 103}, изучение сшивания полимеров под облучением¹⁰⁴ и т. д. Однако здесь этот вопрос рассматривается лишь как часть общего вопроса об изучении реакций в твердой фазе на одном конкретном примере.

Королев, Смирнов и Берлин¹⁰⁵ провели серию работ по исследованию методом ЭПР процессов инициирования полимеризации и кинетики полимеризации на глубоких стадиях. Они изучали сигналы ЭПР от радикалов, захваченных в ходе термо- или фотоинициированной трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов — таких как диметилакрилат бутилглицероля и др. В качестве инициаторов они использовали перекись бензола, азобисизобутиронитрил и др. Типичная кривая накопления радикалов при термоинициированной полимеризации, согласно¹⁰⁵, представляет собой кривую с максимумом. Спад сигнала ЭПР при больших временах связан, очевидно, с расходом инициатора. В соответствии с выведенной выше формулой (5) скорость распада:

$$W_i = f k_i [I]_0 e^{-k_i t}$$

где f — эффективность инициирования, $[I] = [I]_0 e^{-k_i t}$ — концентрация инициатора.

Уравнение накопления радикалов:

$$\frac{d[R']}{dt} = W_i - k_2 [R']^2$$

отсюда

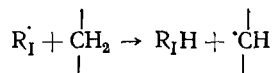
$$[R'] = \sqrt{\frac{W_i}{k_2}} \operatorname{th}(\sqrt{W_i k_2} t)$$

при малых t , т. е. в начале кривой

$$[R'] \simeq W_i t = f k_i [I]_0$$

При больших t можно считать, что $\operatorname{th}(\sqrt{W_i k_2} t) \simeq 1$, тогда $\ln[R'] = \text{const} - 1/2 k_i t$.

Отсюда ясно, что из экспериментальной кривой можно оценить очень важную для химии величину — эффективность инициирования. При этом, правда, делается предположение, что не вышедшие из клетки радикалы образуют ту же самую молекулу инициатора I. Аналогичным образом можно изучать и кинетику фотоиницирования. В работе¹⁰⁵ сделан, в частности, вывод, что инициирование полимеризации в изученных системах осуществляется по радикально-акцепторному механизму типа:



Этот вывод подтвержден регистрацией спектра ЭПР радикалов (дублет с расщеплением 22,5 эрст) при -10° ; при повышении температуры до 80° он переходит в сигнал радикала растущей цепи, который затем и захватывается в полимере.

* См., например, обзор по ЭПР в полимерах¹¹⁴.

г. Регистрация радикальных пар и изучение клеточного эффекта

Особенности протекания химических реакций в конденсированной фазе в значительной мере могут быть связаны с клеточным эффектом Франка — Рабиновича, о котором до сих пор судили только по кинетическим данным, поскольку не существует прямых методов обнаружения частиц в «клетке». Между тем метод ЭПР в принципе дает возможность отличить находящиеся «в клетке» свободные радикалы от изолированных, так как при сближении парамагнитных центров на расстоянии до 5—10 Å в спектре ЭПР должно проявляться диполь-дипольное и обменное взаимодействие электронных спинов. В последнее время появились данные о наблюдении спектров ЭПР, стабильных при температуре измерения радикальных пар в случае больших концентраций радикалов, захваченных в монокристаллах^{106, 107} и стеклах¹⁰⁸. Радикальные пары, образующиеся в клетке в ходе реального химического процесса, конечно, не могут быть стабильными, но если их стационарная концентрация не слишком мала, то из сказанного выше вытекает принципиальная возможность их обнаружения методом ЭПР. В последнее время нам удалось показать¹⁰⁹, что действительно можно регистрировать «активные» радикальные пары непосредственно в ходе реакции низкотемпературного фотораспада азобисизобутиронитрила (АИБН), и измерять вероятность выхода радикалов из «клетки» методом ЭПР. Известно, что АИБН легко распадается на 2 радикала с выделением молекулы азота, так что благодаря большой скорости зарождения пар и относительно большому расстоянию между радикалами в клетке здесь могут быть достигнуты сравнительно высокие концентрации пар. Ранее мы совместно с Шуваловым и Журавлевой¹¹⁰ обнаружили, что при фотоллизе АИБН, кроме спектра ЭПР радикалов $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}(\text{CN})$, который представляет собой септет ($a_{\text{H}} = 21$ эрст) триплетов ($a_{\text{N}} = 7$ эрст) (см. анализ этого спектра на рис. 14), в первые минуты облучения появляется необычный для данной системы сигнал — дублет с расщеплением ~160 эрст и дополнительной сверхтонкой структурой. Далее мы предположили, что этот сигнал обусловлен радикалами, не вышедшими из клетки, и провели спектроскопические и кинетические исследования, подтверждающие это предположение.

Образцы АИБН, полученные в виде кристаллического порошка, подвергали фотолизу светом лампы ДРШ в резонаторе спектрометра ЭПР-2 ИХФ при 77° К, для предотвращения разогрева светом ампулу с образцом заполняли жидким азотом. При включении света (спектр действия

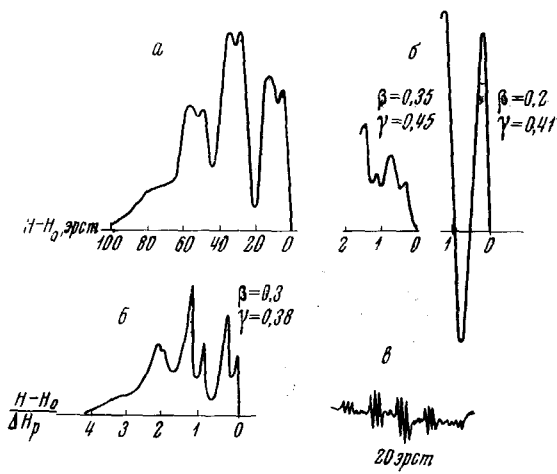


Рис. 14. Анализ спектра ЭПР цианизопропильного радикала путем сопоставления с расчетной формой линии: а — спектр ЭПР радикалов, возникающих при фотоллизе азобисизобутиронитрила, б — расчетные спектры при различных соотношениях, $\beta = \frac{\Delta H_n}{a_N}$ и $\gamma = \frac{a_N}{a_H}$, в — спектр, полученный при термическом распаде АИБН в жидкой фазе¹¹⁰

$\lambda < 330$ мкм) появляется сигнал I, показанный на рис. 15, а — дублет с расщеплением 160 эрст и дополнительной СТС из 11 линий с соотношением интенсивностей (примерно) 1 : 5 : 20 : 45 : 75 : 90 : 75 : ... В ходе дальнейшего фотолиза наряду с этим спектром появляется спектр (рис. 15, б), который стабилен при 77° К, в то время как дублетный сигнал исчезает через 30 сек. после выключения света (рис. 15, в). При проведении опытов с изолированными кристаллами в спектре I появлялась еще одна аналогичная система линий II, дублетное расщепление в которой при вращении кристаллика изменялось от 0 до 300 эрст. Спектры I, II можно отнести к радикальной паре ($R \cdots R$), поскольку в этом случае как раз должно наблюдаться спин-спиновое расщепление, изменяющееся при вращении монокристалла от $D_{\perp} = D_0$ до $D_{\parallel} = -2D_0$ по закону $D = D_0(1 - 3 \cos^2 \Theta)$. Не зависящий от ориентации сигнал в монокристалле может быть обусловлен примесью аморфной фазы или другими причинами, которые здесь не обсуждаются, поскольку мы не имели в распоряжении «истинных» монокристаллов с идентифицированными кристаллографическими осями. Поэтому основные выводы были сделаны при изучении сигналов I в полиориентированных образцах.

На первый взгляд возможность наблюдения сильно анизотропного сигнала в поликристаллических образцах кажется странной. Однако дело в том, что в случае аксиальной анизотропии расщепления, которая здесь имеет место, вероятность перпендикулярных ориентаций резко повышается, и в спектре практически наблюдаются только линии, соответствующие этой ориентации. На рис. 16, б приведен расчетный спектр ЭПР, синтезированный (без учета дополнительной СТС) из «асимметричных» линий²⁵. Этот спектр хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемым в порошке АИБН, если последний записать в широком диапазоне развертки магнитного поля и искусственно «смазать» СТС (рис. 16, а). Анализ экспериментальных спектров показал, что наблюдаемое при работе с порошком АИБН расщепление 160 эрст соответствует D_{\perp} , что, в свою очередь, соответствует диполь-дипольному взаимодействию электронных спинов на расстоянии 5,6 Å, примерно совпадающем с расстоянием между радикалами в исходной молекуле. Наконец, дополнительная СТС может быть обусловлена расщеплением на 12 протонах, имеющих в паре (видно только 11 линий, так как 2 крайние компоненты на порядок менее интенсивны, расчетное соотношение интенсивностей наблюдаемых нами 11 компонент — 12 : 66 : 220 : 495 : 792 : 924 : 792 : ... находится в согласии с опытом). Интересно, что расщепление на протонах вдвое меньше, чем в изолированных радикалах, и все протоны эквивалентны — это соответствует теоретическим представлениям¹⁰⁷, согласно которым структура спектра радикальной пары описывается соотношением (с учетом $a_N \ll a_H$):

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} \pm \frac{D}{2} - \frac{1}{2} \sum a_H m_H$$

В отличие от работы¹⁰⁷, где изучали стабильные радикальные пары в диметилглиоксиде, нам не удалось наблюдать сигналов, соответствующих $\Delta M_S = 2$, что обусловлено, по-видимому, недостаточно высокой концентрацией пар и тем обстоятельством, что интенсивность сигнала $\Delta M_S = 2$ примерно на 3 порядка ниже интенсивности основного спектра.

Интересно также отметить, что в работе¹¹¹ при низкотемпературном фотолизе АИБН был получен спектр ЭПР, который авторы интерпретировали как квинтет с расщеплением 60—70 эрст и отнесли к радикалу $R-N=N$. Эта интерпретация представляется нам недостаточно одно-

значной, так как спектр, записанный при небольшом превышении сигнала над шумом, может представлять собою сумму спектров «пары» $|R \cdots R|$ и изолированных цианизопропильных радикалов (см. рис. 15, в).

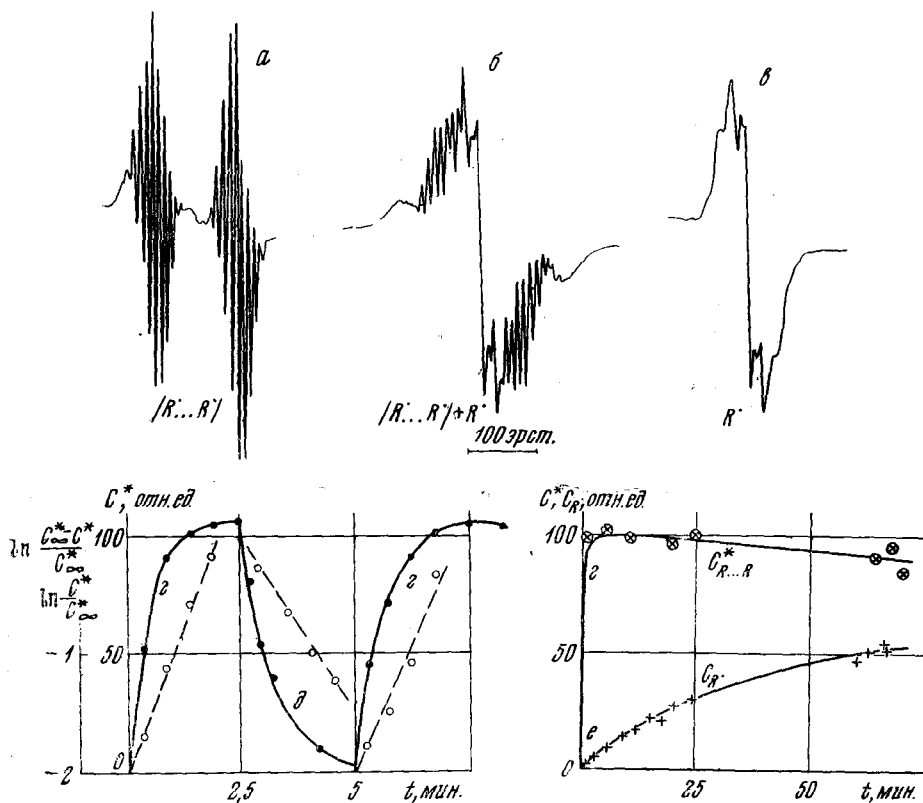
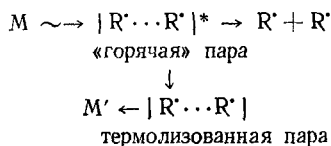


Рис. 15. Спектры ЭПР (а, б), кинетика образования (2) и гибели (3) радикальных пар и радикалов (в — спектр, д — кинетика накопления) при фотолитическом распаде азобисизобутиронитрила¹⁰⁹

На рис. 15 приведены результаты изучения кинетики накопления и гибели «пар», а также накопления радикалов; эти результаты согласуются с вышеуказанными представлениями. Как видно из анаморфоз на рис. 16, д — е, накопление «пар» при освещении и исчезновение их в темноте соответствует гибели по реакции первого порядка с примерно одинаковой константой скорости $k_1 = 0,03 \pm 0,01 \text{ сек}^{-1}$. Исходя из обычной кинетической схемы «клеточного» распада (5), нетрудно получить, что отношение начальных выходов индивидуальных радикалов и радикальных пар равно вероятности выхода радикалов из клетки. Не исключено при этом, что фотораспад АИБВ происходит по схеме:



которая несколько отличается от «классической», однако на определение величины f такое изменение схемы не влияет. Из данных рис. 15, г — е

можно оценить, что $f = (1 \div 3) \cdot 10^{-2}$ и это удовлетворительно согласуется с величиной f , полученной Смирновым и др.¹⁰⁵ для распада АИБН в полимерных матрицах (правда, для гораздо более высоких температур).

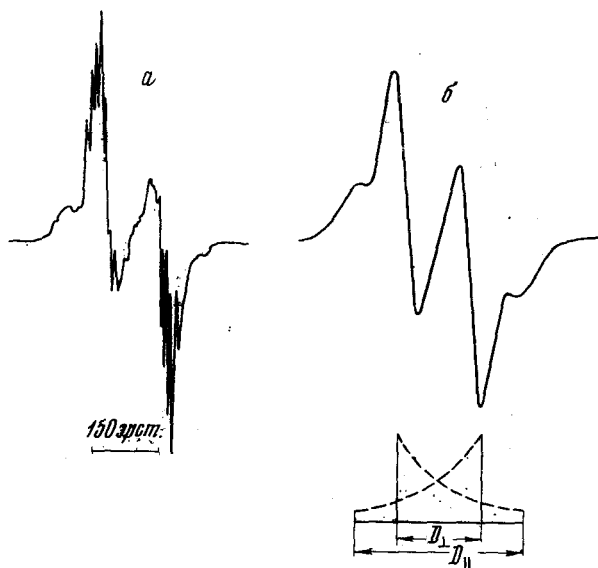


Рис. 16. Экспериментальная и расчетная (без СТС) форма линии сигнала ЭПР от полиориентированных радикальных пар

Для константы скорости гибели цианизопильных радикалов в клетке АИБН в области температур 63—77° К получено¹¹²:

$$k \approx 10^8 \exp(-3500/RT) \text{ сек}^{-1}$$

Таким образом, на примере АИБН удалось провести непосредственное изучение клеточного эффекта методом ЭПР*. Возможность прямого определения вероятности выхода из клетки и констант распада и «захлопывания» пар может оказаться чрезвычайно полезной для выяснения детального механизма клеточного эффекта. В равной мере интересно изучение структуры спектров радикальных пар, кото-

рые в смысле электронного строения, имеют много общего как с молекулами в триплетном состоянии, так и с активированными комплексами реакций рекомбинации-диссоциации.

* *
*

Мы рассмотрели возможности использования ЭПР для изучения кинетики и механизма химических процессов. При этом мы охватили достаточно широкий круг вопросов, но совсем не касались таких специфических проблем, как изучение катализа и реакций на поверхности, изучение электрохимических реакций, биологических процессов и др. Нужно понимать, что отделение вопросов, связанных с изучением кинетики и механизма реакций, от структурно-химических исследований является чисто условным. Чаще всего эти исследования ведутся параллельно. В частности, одним из самых интересных вопросов химической физики является сопоставление данных по строению и кинетике (реакционной способности) свободных радикалов. ЭПР является весьма подходящим для этого методом, поскольку, например, он дает возможность измерять спиновую плотность неспаренного электрона ρ_s на различных центрах (а спиновая плотность в какой-то мере обычно связана и с электронной плотностью) и одновременно измерять константы скоростей реакции отрывааемых атомов. В принципе можно надеяться обнаружить между этими величинами корреляцию, которая позволила бы предсказать химическую активность,

* В настоящее время радикальные пары изучены также при распаде тетрафенилгидразина и некоторых органических перекисей¹¹⁵.

исходя из данных по СТС. Однако для проверки такой корреляции пока не хватает достаточно точных количественных данных. Так, в работах по Н — D обмену⁹⁷⁻¹⁰⁰, которые излагались в конце гл. III, для трех веществ измерены константы СТС и скорости Н — D обмена для всех протонов (α , β и β') алифатической цепи. Однако различие в скоростях обусловлено различием предэкспоненциальных множителей и связано, вероятно, с геометрическими факторами. Что же касается величин энергии активации E (для которых прежде всего можно ожидать корреляции с ρ_s), то они неразличимы из-за большой ошибки в определении. Правда, в последнее время появились и более обнадеживающие результаты. Например, в работах Солодовникова и др.¹¹³ методом ЭПР изучено распределение спиновой плотности в 2,6-ди-трет-бутил-4-арилфенокисильных радикалах параллельно с изучением реакционной способности этих радикалов в реакции с перекисями и кислородом. Измеренные энергии активации изменяются от 9,9 до 11,9 ккал/моль при точности 0,2 ккал/моль. Для измерения спиновой плотности на реакционном центре — третичном углероде связи Ph—Ph—использовали C^{13} . В этой работе получена довольно четкая корреляция между ρ_s и E .

Даже тот искусственно ограниченный круг вопросов, который удалось здесь рассмотреть, по-видимому, достаточно убедительно показывает, что метод ЭПР уже нашел широкое применение в химических исследованиях, но его возможности пока раскрыты далеко не полностью. Дальнейшее развитие применения ЭПР в химии будет связано, по-видимому, как с тщательным и разносторонним использованием информации, заключенной в спектрах ЭПР, так и с разумным сочетанием метода ЭПР и других физических и химических методов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Новосибирск, 1962.
2. А. И. Михайлов, В. А. Толкачев, Приборы и техника exper., 1964, № 6, 95.
3. Ю. Н. Молин, В. М. Чибрикин, В. Ф. Шувалов и др., Зав. лаб., 32, 933 (1966).
4. М. Алфимов, Н. Я. Бубен, А. И. Приступа, В. Н. Шамшев, Оптика и спектроскоп., 20, 424 (1966).
5. S. Kronge b b, M. Strenberg, J. Chem. Phys., 31, 1196 (1959).
6. Ю. М. Гершензон, В. И. Балахнин, О. Н. Глебова, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН, 168, 851 (1966).
7. A. A. Westenberg, J. Chem. Phys., 43, 1544 (1965).
8. C. Kittel, E. Abrahams, Phys. Rev., 90, 238 (1953).
9. S. J. Wyard, Proc. Phys. Soc., 86, 587 (1965).
10. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Химия высоких энергий, 1, 397 (1967).
11. E. Hann, Phys. Rev., 80, 580 (1950).
12. I. Klander, P. Anderson, Там же, 125, 912 (1962).
13. А. М. Райцмиринг, Ю. Д. Цветков, Г. М. Жидомиров, В. Г. Хмельницкий, А. Г. Семенов, ДАН, 172, 895 (1967).
14. О. П. Жидков, Я. С. Лебедев, А. И. Михайлов, Б. Н. Проворотов, Теорет. и эксперим. химия, 3, 240 (1967).
15. A. Portis, Phys. Rev., 91, 1071 (1953).
16. F. Castner, Там же, 115, 1506 (1959).
17. A. Bullock, L. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., 60, 2112 (1964).
18. H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, Ark. Kemi, 23, 177 (1965).
19. Я. С. Лебедев, О. М. Тарануха, Теорет. и эксперим. химия, 1, 261 (1965).
20. С. Н. Добряков, Ж. структ. химии, 6, 39 (1965).
21. Атлас спектров ЭПР, I, II, «Наука», М., 1962—1963.
22. M. Chen, K. Save, R. Walter, J. Weil, J. Phys. Chem., 65, 713 (1961).
23. D. Marquart, R. Bennet, E. Burrell, J. Molec. Spectr., 7, 269 (1961).
24. F. Kneubuhl, B. Natterer, J. Chem. Phys., 31, 1074 (1960); Helv. Phys. Acta, 34, 710 (1961).
25. Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 3, 151 (1962); 4, 22 (1963).

26. В. С. Корольков, А. К. Потапович, Оптика и спектроскоп., **16**, 460 (1964).
27. M. Malley, J. Molec. Spectr., **17**, 210 (1965).
28. T. Johnston, H. Necht, Там же, **17**, 98 (1965).
29. R. Lefebvre, J. Mariani, J. Chem. Phys., **42**, 1480 (1965).
30. G. Vincow, P. Johnson, Там же, **39**, 1143 (1963).
31. R. Newton и др., Canad. J. Chem., **44**, 752 (1966).
32. С. Н. Добряков, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, **8**, 838 (1967).
33. L. Allen, H. Gladney, S. Clarm, J. Chem. Phys., **40**, 3135 (1964).
34. Glarum, Rev. Sci. Instrum., **36**, 46 (1965).
35. G. Feher, Phys. Rev., **105**, 1122 (1957).
36. S. Ohnishi, S. Sugimoto, I. Nitta, J. Polymer Sci., **A1**, 605, 624 (1963).
37. В. И. Муромцев, А. К. Пискунов, И. В. Верейн, ДАН **171**, 389 (1966).
38. R. Rample, в кн. NMR and EPR spectroscopy, Pergam. Press, 1960.
39. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, «Наука», М., 1964.
40. M. Soutif, J. Chim. Phys. et Phys.-chim. biol., **61**, 1549 (1964).
41. G. Berthier и др., Theoret. Chim. Acta, **3**, 213 (1965).
42. H. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 632, 764 (1956).
43. H. Fischer, Naturforsch., **20a**, 428 (1965).
44. T. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **39**, 326 (1963); **41**, 949 (1964); J. Am. Chem. Soc., **86**, 3477 (1964).
45. I. R. Bolton, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **41**, 944 (1964).
46. I. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **86**, 959 (1964).
47. R. Norman, R. Pritchett, Chem. a. Ind., **50**, 2040 (1965).
48. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **2**, 340 (1961).
49. А. Б. Налбандян, Усп. химии, **35**, 588 (1966).
50. Ю. М. Гершензон, В. И. Балахнин, А. Б. Налбандян, ДАН, **172**, 375 (1967).
51. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **6**, 3 (1965).
52. Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Там же, **5**, 1121 (1964).
53. В. В. Воеводский, В. Н. Панфилов, Там же, **6**, 577 (1965).
54. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян, ДАН **157**, 931 (1964).
55. G. Dixon-Lewis, W. Wilson, A. Westenberg, J. Chem. Phys., **44**, 2877 (1966).
56. Л. И. Авраменко и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2079.
57. I. Bennet, A. Thomas, Proc. Roy. Soc., **280**, 123 (1964).
58. В. Н. Панфилов, Кинетика и катализ, **5**, 60 (1964).
59. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН, **122**, 629 (1958).
60. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпнотх, ДАН, **139**, 1409 (1961); Кинетика и катализ, **5**, 67 (1964).
61. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1446 (1964).
62. W. Dixon, R. Norman, J. Chem. Soc., **1963**, 3119.
63. У. А. Уотерс, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 178 (1966).
64. Г. В. Фомин, Р. М. Давыдов, Л. А. Блюменфельд, Тезисы докл. на II Всес. конф. по исследованию строения и реакционной способности, Фрунзе, 1962, стр. 73.
65. R. Fessenden, R. Schuler, J. Chem. Phys., **33**, 935 (1960).
66. L. Allen, L. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2668 (1964).
67. L. Piette, VI-th Internat. Sympos. on Free Radicals Cambridge, 1963. AB.
68. S. Weissman, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3612 (1954); **79**, 2086 (1957).
69. К. И. Замарев, В. В. Воеводский, ДАН, **169**, 385 (1966).
70. А. Л. Бучаченко, Л. В. Рубан, Сб. Радиоспектроскопические и квантово-химические методы исследования, «Наука», М., 1968.
71. В. В. Воеводский, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 126 (1966).
72. V. V. Vojevodsky, Yu. N. Molin, Radiation Res., **17**, 366 (1962).
73. Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен и др., Кинетика и катализ, **3**, 674 (1962).
74. А. И. Михайлов, И. С. Гапонова, Я. С. Лебедев, ДАН, **164**, 140 (1965).
75. П. Ю. Бутягин, ДАН, **140**, 145 (1961).
76. Л. А. Тихомиров, Н. Б. Бубен, Кинетика и катализ, **6**, 329 (1965); Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 594.
77. Э. Л. Жужгов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **6**, 56, 329 (1965).
78. Е. Н. Судьбина, Я. С. Лебедев, М. К. Пулатова, А. П. Каюшин, Химия высоких энергий, **1**, 286 (1967).
79. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН, **144**, 596 (1962).
80. C. A. Hutchison, W. W. Mangum, J. Chem. Phys., **29**, 952 (1958); **34**, 908 (1961).

81. В. Л. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин, ДАН, **149**, 142 (1963).
82. В. А. Толкачев, И. Л. Чхеидзе, Н. Я. Бубен и др., ДАН, **141**, 911 (1961).
83. H. Fischer, Koll. Ztschr., **180**, 64 (1962).
84. S. Ohnishi и др., J. Chem. Phys., **37**, 2402 (1962).
85. R. Fessenden, R. Schuler, Там же, **38**, 773 (1963).
86. Л. И. Авраменко, Н. Я. Бубен, Р. В. Колесникова, В. А. Толкачев, И. И. Чхеидзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2079.
87. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомол. соедин., **1**, 1519, 1634 (1959); **3**, 882 (1961); **5**, 1500, 1608 (1963).
88. E. Janzen, G. Ayers, F. Johnston, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2610 (1966).
89. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **6**, 522 (1965); в сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966.
90. Ya. S. Levedev, A. I. Michailov, XX Congress UPAC Abbrev. transl. of papers В 40, М., 1965.
91. Н. Я. Бубен, А. И. Приступа, В. Н. Шамшев, Кинетика и катализ, **5**, 196 (1964).
92. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков и др., Физика твердого тела, **5**, 675 (1963).
93. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **8**, 245 (1967).
94. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **5**, 1020 (1964); **6**, 48 (1965).
95. P. Auscough, H. Evans, A. Cann, Nature, **203**, 1378 (1964).
96. R. Ross, J. Chem. Phys., **42**, 3919 (1965).
97. K. Itoh, I. Miyagawa, Там же, **40**, 3328 (1964).
98. I. Miyagawa, K. Itoh, Там же, **43**, 2915 (1965).
99. J. R. Morton, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2325 (1964).
100. Я. С. Лебедев, Г. А. Алманов, Биофизика **12**, 345 (1967).
101. Ю. Н. Чиргадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», М., 1966.
102. G. Adler, I. Petropoulos, J. Phys. Chem., **69**, 3712 (1965).
103. R. Marx, J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., **62**, 767 (1965).
104. А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман, Г. С. Федосеева, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, В. Ф. Черткова, ДАН, **146**, 611 (1962).
105. Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, **7**, 990 (1966).
106. P. Atkins, M. Symons, P. Trevalion, Proc. Chem. Soc., **1963**, 222; S. Barnes, M. Symons, J. Chem. Soc., **1966A**, 66.
107. Y. Kurita, J. Chem. Phys., **41**, 3926 (1964); Y. Kurita, M. Kashiwagi, **44**, 1727 (1966).
108. S. Wyard, в кн. Magnet. and Electr. Resonance and Relaxat. Amsterdam, 1963, стр. 386.
109. Я. С. Лебедев, ДАН, **171**, 378 (1966).
110. Т. С. Журавлева, Я. С. Лебедев, В. Ф. Шувалов, Ж. структ. химии, **5**, 786 (1964).
111. P. Auscough и др., J. Phys. Chem., **68**, 3889 (1964).
112. Я. С. Лебедев, О. Я. Гринберг, VIII Междунар. симп. по свободным радикалам, тезисы докл., Новосибирск, 1967, стр. 206.
113. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Г. Н. Богданов, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Тезисы докл. на II Всес. конф. по исследованию строения и реакцион. способности, Фрунзе, 1966, стр. 81.
114. А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, М. Б. Нейман, в сб. Физика и химия полимеров, «Химия», М., 1968.
115. А. В. Зубков, А. Т. Корицкий, Я. С. Лебедев, ДАН, 1968 (в печати).

Институт химической физики
АН СССР, Москва