

УДК 538.113+541

РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев

Рассмотрены методы исследования элементарных химических реакций и молекулярных движений по спектрам ЭПР радикальных пар. На основе результатов исследования стереохимии и кинетики процессов с участием радикальных пар обсуждена природа характерных особенностей элементарных реакций в твердой фазе: существование широкого спектра частот реакций и молекулярных движений, механизм реакций при низких температурах, влияние внутри- и межмолекулярных движений на скорость химических реакций.

Библиография — 92 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1018
II. Методика изучения радикальных пар	1019
III. Исследование первичных стадий радиоллиза и фотоллиза	1025
IV. Кинетика элементарных реакций в «клетке»	1030
V. Конформационная и молекулярная подвижность в твердых матрицах	1041

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются исследования элементарных химических процессов в твердых органических веществах, начало которым было в значительной степени положено работами академика В. В. Воеводского¹. Эти исследования в фундаментальном плане тесно связаны с такими проблемами современной науки, как физико-химия полимеров, молекулярная биология, радиационная химия. В отличие от элементарных реакций в газовой фазе, где наиболее существенными (ответственными за скорость химической реакции) являются процессы передачи энергии, возбуждения и релаксации возбужденных состояний, в твердой фазе, по-видимому, аналогичную роль играют явления совсем другого типа: поступательные и вращательные движения, конформационные перестройки молекул и т. п.

В исследовании реакционноспособных частиц в конденсированных средах наиболее важное значение имеют спектроскопические и радиоспектроскопические методы. Однако и эти методы трудно использовать для изучения элементарных процессов указанного типа, поскольку вращение и конформационные переходы обычно очень слабо влияют, а поступательное перемещение вообще не влияет на спектры индивидуальных частиц. Цель данного обзора — показать, что применительно к радикальным реакциям, играющим важную роль в химии органических твердых веществ, значительный прогресс может быть достигнут при использовании в качестве объектов исследования радикальных пар, т. е. радикалов, расположенных на «молекулярном» расстоянии (3—10 Å) друг от друга. Такие радикальные пары являются как бы «энтропийно-

возбужденными» промежуточными соединениями в реакциях диссоциации — рекомбинации и диспропорционирования. Наиболее существенной оказывается высокая чувствительность спектров ЭПР радикальных пар к относительному смещению реакционных центров, что позволяет в ряде случаев получать детальную информацию об элементарных процессах в твердых телах.

Сравнительно давно было показано, что если стабильные радикалы расположены рядом, то взаимодействие неспаренных электронов сильно изменяет спектр. Это позволяет определить расстояние между электронами². Интерес к «химическим» применениям данного явления возник после того, как была обнаружена возможность регистрации метастабильных радикальных пар, состоящих из активных радикалов, образующихся в результате распада молекул в твердой фазе³. С 1966—1967 гг. работы в этом направлении привели к обнаружению и изучению радикальных пар во многих химических системах; обзор этих исследований можно найти в монографиях^{4,5} и статьях^{6,7}. Однако указанные обзоры посвящены главным образом вопросам образования радикальных пар и анализа их спектров ЭПР. В данном обзоре сделана, насколько нам известно, первая попытка обобщить новые данные о кинетике элементарных физических и химических процессов, полученные при исследовании радикальных пар. Мы надеемся, что такое обобщение позволит более четко сформулировать возможности, которые открываются при разработке этого направления исследований.

II. МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР

Теория спектров ЭПР радикальных пар подробно изложена в обзорах^{8,9} и монографиях^{10,11}. Здесь мы остановимся на основных выводах теории, непосредственно применяемых при изучении элементарных реакций в конденсированной фазе.

1. Спектры ЭПР радикальных пар

Пара радикалов, находящихся на расстоянии $r \leq 10$ Å, представляет собой систему с двумя взаимодействующими электронами с суммарным спином $S=1$ и, следовательно, мультиплетностью $2S+1=3$. Диполь-дипольное взаимодействие между электронами снимает вырождение уровней в «нулевом поле». Энергию состояний и переходы в случае аксиальной симметрии, когда положения термов T_1 и T_{-1} в нулевом поле совпадают, иллюстрирует рис. 1. При сканировании магнитного поля H_0 на данной частоте удастся наблюдать два разрешенных перехода $\Delta M_s=1$, соответствующих перевороту одного спина в магнитном поле. Величина расщепления для этого случая равна

$$D = \frac{\xi g \beta}{r_{\text{cp}}^3} (3 \cos^2 \alpha - 1). \quad (1)$$

Здесь r_{cp} — длина соответствующим образом усредненного вектора, соединяющего неспаренные электроны свободных радикалов; α — угол, который составляет межэлектронный вектор \vec{r}_{cp} с направлением постоянного магнитного поля H_0 ; g — фактор спектроскопического расщепления, полагаемый изотропным; β — магнетон Бора, ξ — числовой коэффициент, равный $3/4$ для случая резонансных спинов (имеющих одинаковую ларморовскую частоту прецессии) и $1/2$ — для нерезонансных.

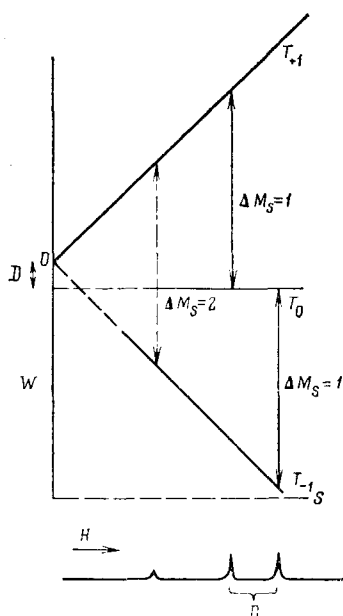


Рис. 1

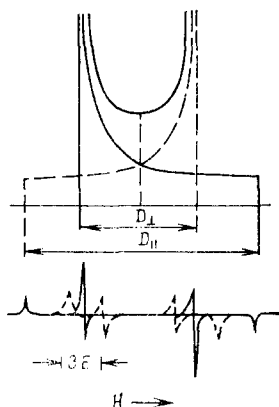


Рис. 2

Рис. 1. Энергии состояний и переходы, обуславливающие спектр ЭПР радикальной пары в монокристалле

Рис. 2. Теоретический спектр ЭПР полиориентированных радикальных пар (поглощение при бесконечно малой ширине линии и производная от кривой поглощения с учетом конечной ширины линии) для аксиально-симметричного тензора D . Внизу пунктиром показано дополнительное расщепление линий в отсутствие аксиальной симметрии ($D_{\parallel} = 2D_{\perp}$)

В отсутствие аксиальной симметрии вырождение в нулевом поле снимается полностью. При этом величины энергии принято записывать через два независимых параметра D и E :

$$T_1 = 1/3D - E + g\beta H_0,$$

$$T_{-1} = 1/3D + E - g\beta H_0,$$

$$T_0 = -2/3D.$$

Для радикальных пар в большинстве случаев $E \ll 1/3D$, и различием T_1 и T_{-1} в нулевом поле можно с достаточной степенью точности пренебречь¹².

2. Определение спектроскопических параметров

Определение параметров тонкой структуры. По зависимости величины тонкого расщепления в паре D от ориентации монокристаллов в магнитном поле можно определить величины D_{\parallel} (т. е. величину D при $\alpha = 0$), среднее расстояние между неспаренными электронами r_{cp} и ориентацию межэлектронного вектора радикальной пары относительно кристаллографических осей.

Величину D_{\parallel} можно измерить и по спектрам ЭПР беспорядочно ориентированных систем, реализуемых экспериментально в поликри-

сталлических и застеклованных образцах. Расчетная форма линии в случае аксиальной симметрии и в предположении малой ширины линии приведена на рис. 2. В случае большой ширины линии и плохо разрешенных спектров ЭПР при нахождении D_{\parallel} удобно пользоваться правилами, полученными с помощью модельных расчетов формы линии в работе¹³. При существенном отклонении от аксиальной симметрии происходит расщепление интенсивных «перпендикулярных» пиков, показанных на рис. 2, на величину $3|E|$. Это позволяет обычно определить оба спектроскопических параметра, D и E . Эти же параметры можно найти при вращении монокристалла вокруг двух перпендикулярных осей после нахождения главных значений и направляющих косинусов экспериментального тензора расщеплений в нулевом поле¹⁰. Переход $\Delta M_s=1$ в радикальных парах часто не наблюдается вследствие большой протяженности спектра, уширения линий, вызванного разбросом расстояния r_{cp} , либо (особенно часто) вследствие наложения интенсивного сигнала изолированных радикалов. В этом случае изучают слабый сигнал «запрещенных» переходов $\Delta M_s=2$ (см. рис. 1), формально соответствующих одновременному перевороту двух спинов. Конечная вероятность «запрещенного» перехода обусловлена смещением уровней T_0 и $T_{\pm 1}$ за счет диполь-дипольного взаимодействия; при обычной постановке эксперимента (ЭПР в перпендикулярных полях) она равна⁸:

$$\varphi = 2 \frac{D_{\parallel}^2}{H_0^2} \sin^2 2\alpha = 2 \left(\frac{3g\beta}{2r_{cp}^3 H_0} \right)^2 \sin^2 2\alpha; \quad (2)$$

при $D_{\parallel} \simeq 10^2$ э и $H_0 = 3 \cdot 10^3$ э величина $\varphi \lesssim 10^{-3}$.

Однако наблюдение «запрещенных» переходов становится возможным благодаря меньшей ширине линии и использованию большой СВЧ-мощности¹⁴. Положение центра перехода $\Delta M_s=2$ определяется условием

$$H^2 = 1/4 H_0^2 - 1/3 (D^2 - 3E^2),$$

т. е. при $d \ll H_0$ положение линии практически совпадает с $H_0/2$; сдвиг линии $\delta H \simeq D^2/6H_0$ можно использовать для определения D , но обычно его не удается измерить.

Другой способ определения D , предложенный в работе¹⁵, основан на измерении сдвига кривых насыщения, т. е. зависимости интенсивности сигнала I от амплитуды микроволнового поля H . Если времена спин-решеточной релаксации радикалов и радикальных пар одинаковы, то кривые насыщения в координатах $I - \lg H$, сдвинуты на величину $\Delta = \lg \varphi$ (для монокристалла), что позволяет быстро определить φ и D . В случае полиориентированных образцов анализ усложняется, однако одновременное измерение сдвига (Δ) относительной интенсивности сигнала $I_{\Delta M_s=2}/I_{\Delta M_s=1}$ часто позволяет определить φ и D ¹⁵.

Определение параметров сверхтонкой структуры. Сверхтонкое взаимодействие в радикальных парах приводит к дополнительному расщеплению уровней триплетного состояния ($S=1$; $M_s=1, 0, -1$):

$$T_1 = g\beta H_0 + 1/3D + \sum A_i M_{i1},$$

$$T_{-1} = -g\beta H_0 + 1/3D - \sum A_i M_{i1},$$

$$T_0 = -2/3D,$$

где суммирование проводится по всем взаимодействующим ядрам пары радикалов. Хотя электронный спиновый момент в триплетном состоянии является моментом двух связанных электронов ($S=1$), в среднем только половина этого момента эффективно взаимодействует с ядрами каждого отдельного радикала. Два электрона не могут находиться на одной орбитали и поэтому занимают разные нормированные молекулярные орбитали

$$\psi_1 = 1/\sqrt{2} \{ \psi(R_1) + \psi(R_2) \},$$

$$\psi_2 = 1/\sqrt{2} \{ \psi(R_1) - \psi(R_2) \},$$

образованные комбинацией орбиталей неспаренных электронов изолированных радикалов R_1 и R_2 . Следовательно, результирующая спиновая

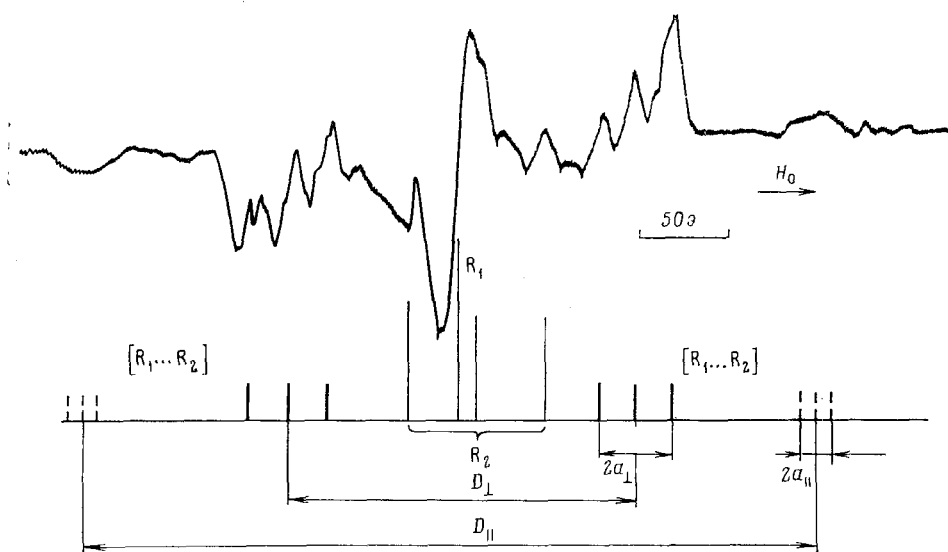


Рис. 3. Реальный спектр ЭПР радикальной пары «иминоксил — феноксил» и изолированных радикалов в γ -облученном поликристаллическом *o*-нитрофеноле и условная интерпретация спектра. Видно, что сверхтонкое расщепление в спектре радикальной пары вдвое меньше, чем в изолированных радикалах, и различно при параллельной и перпендикулярной ориентациях

плотность для каждого радикала в паре такая же, как и для изолированных радикалов. Поскольку расстояние между радикалами велико, перекрестное магнитное взаимодействие ядер R_1 с электронами на R_2 пренебрежительно мало. В итоге величина расщепления уровней энергии $M_s = \pm 1$ будет такая же, как в случае $M_s = \pm 1/2$. При разрешенном переходе при $\Delta M_s = 1$ константы СТВ в радикальных парах будут равны половине величины констант СТВ в изолированных радикалах (см. рис. 3). Такая же ситуация складывается для переходов $\Delta M_s = 2$, если константы СТВ выражаются в единицах магнитного поля⁸.

Следует отметить, что константы СТВ, измеряемые в «перпендикулярных» или «параллельных» компонентах спектра радикальных пар (рис. 3), могут относиться к совершенно другим ориентациям тензора СТВ в магнитном поле. Это позволяет устанавливать ориентацию радикальных фрагментов относительно оси пары.

Величина обменного взаимодействия. До сих пор при рассмотрении спектров ЭПР мы предполагали, что система находится в триплетном состоянии. В действительности в радикальных парах чаще всего триплетное состояние отделено от ближайшего синглетного всего-ма небольшим по сравнению с kT энергетическим промежутком. Все четыре уровня равнозаселены, так что $1/4$ радикальных пар не дают сигнала ЭПР. Еще один интересный случай возникает, когда синглет-триплетное расщепление $E_T - E_S = J$ больше kT , но достаточно мало, и триплет делается термически достижим без существенного смещения состояний. В этом случае по температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР триплетного состояния можно определить значение обменного интеграла, так как интенсивность сигнала $I_{\Delta MS=1} \sim 3 T^{-1} \exp(-J/kT)$. Последнее представляет особый интерес для химии, так как зависимость J от r_{cp} определяет магнитные эффекты в химических реакциях¹⁶. Величина J для различных r_{cp} в радикальных парах определялась в работах^{17, 18}. В работах^{19, 20} для этого использовали не зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры, а эффекты искажения СТС, вызванные смещением уровней T_{+1} (или T_{-1}) и S_0 .

3. Определение параметров структуры

В тех случаях, когда справедливо приближение точечных диполей, диполь-дипольное взаимодействие приводит к тонкому расщеплению D в спектре радикальной пары, описываемому формулой (1). Эту формулу можно заменить идентичным ей выражением, удобным для обработки экспериментальных данных:

$$D = \frac{1}{2} D_{\parallel} (3 \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \psi - 1), \quad (3)$$

где θ — угол между проекцией межэлектронного вектора и направлением магнитного поля H_0 ; ψ — угол, составленный межэлектронным вектором и осью вращения кристалла; $D_{\parallel} = 55\,600/r_{cp}^3$ (для резонансных спинов); D и D_{\parallel} выражены в эрстедах; r_{cp} — в ангстремах. В качестве осей вращения монокристаллов обычно выбирают кристаллографические оси. На рис. 4 приведены полученные экспериментально в работе²¹ зависимости D от угла θ для радикальных пар иминоксильных радикалов. Чтобы определить положение обнаруженных радикальных пар в элементарной ячейке кристалла диметилглиоксима, были рассчитаны параметры, характеризующие структуру всех возможных пар иминоксильных радикалов с $r_{cp} \leq 6$ Å. При этом предполагали⁸, что спиновая плотность локализована на связи NO, плотности электрона на атомах равны $\rho_0 = 0,67$, $\rho_N = 0,33$, и во всех радикальных парах приблизительно сохраняется такое распределение спиновой плотности.

Рассчитанные теоретически зависимости на рис. 4 сопоставлены с экспериментальными; их совпадение достаточно четко доказывает, что при облучении образуются все возможные типы пар, и расстояния между ними близки к значениям в неразрушенной кристаллической решетке. При установлении ориентации пар радикалов с делокализованными электронами необходимо учитывать степень делокализации. Так, для пары радикалов дифенилазота в тетрафенилгидразине¹⁸ учет делокализации дал значения r_{cp} , отличающиеся на ~ 1 Å от рассчитанных в приближении точечных диполей. Однако при этих расчетах не принималась во внимание форма орбиталей неспаренных электронов. Расчет величин

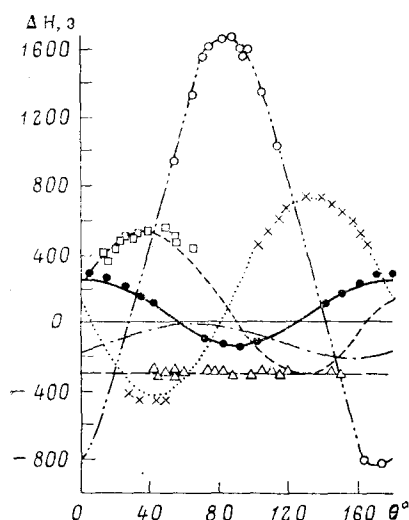


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линии) угловые зависимости константы тонкого расщепления D при вращении монокристалла диметилглиоксима вокруг кристаллографической оси a для пяти типов пар с $r_{\text{ср}} \leq 6$ Å. Сопоставление экспериментальных точек с расчетными кривыми позволяет идентифицировать положение радикальных пар в кристаллической ячейке²¹

$r_{\text{ср}}$ с учетом формы орбиталей сделан в работе²², что позволило установить строение комплекса, из которого в результате последующего фотопереноса протона образуются радикальные пары.

4. Измерение концентрации радикальных пар

Поскольку радикальные пары имеют эффективный спин $S=1$, а в качестве эталонов в ЭПР используются стабильные радикалы с $S=1/2$, необходимо учитывать разницу в вероятностях переходов для систем с разным спином. Интенсивность сигнала ЭПР (I) в отсутствие насыщения пропорциональна числу частиц N и квадрату магнитного момента $\mu^2 = g^2 \beta^2 S(S+1)$, т. е.

$$I \sim NS(S+1).$$

Если в образце имеется N радикальных пар, то только $3/4$ из них заселяют магнитные (триплетные) уровни T_0 и $T_{\pm 1}$ (см. рис. 1), поэтому при $S=1$ имеем $I \sim 3/2 N$. Для N_R изолированных радикалов при $S=1/2$ интенсивность $I \sim 3/4 N_R$. Таким образом, при стандартном определении концентрации по спектрам ЭПР получается удвоенное число радикальных пар, т. е. число радикалов, собранных в пары. Если этого не учитывать, можно вдвое ошибиться в расчете концентрации.

С учетом описанных различий в вероятности перехода определение концентраций по спектрам ЭПР не отличается от обычной процедуры, т. е. сопоставляются площади сигналов ЭПР изучаемого и эталонного образцов. Для оценки площади под линией поглощения (s), записанной в виде первой производной, в работе²³ получено полезное соотношение:

$$s = k I'_\perp (3/2 D_\perp)^{1/2} \delta_\perp^{3/2},$$

где I'_\perp , δ_\perp — интенсивность и видимая ширина «перпендикулярной» компоненты (см. рис. 5), а коэффициент формы $k \approx 1.2$ для гауссовой и $k \approx 2$ для лоренцевой формы индивидуальной линии. Такого же типа соотношение (но с другими коэффициентами) позволяет выразить площадь через интенсивность «параллельной» компоненты. Более точный, но громоздкий способ определения площади под сигналом ЭПР заключается в

двойном интегрировании или вычислении первого момента экспериментальной линии.

Если обычный переход $\Delta M_s = 1$ не наблюдается, и регистрируются только «запрещенные» сигналы $\Delta M_s = 2$, то задача определения концентрации радикальных пар становится существенно более трудной, поскольку для абсолютных расчетов необходимо знать величину вероятности перехода ϕ , определяемую формулой (2). В работе¹⁵ предложен метод измерения по сдвигу кривых насыщения. В действительности для

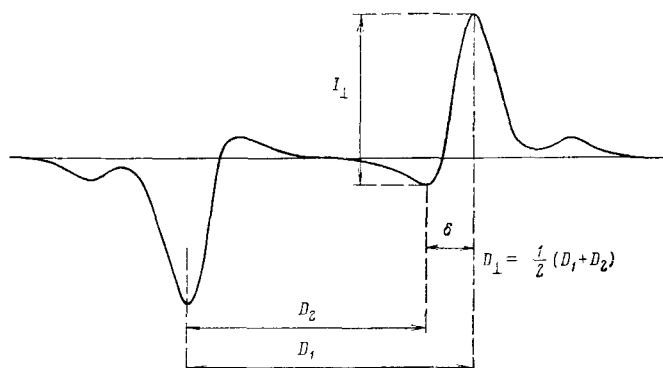


Рис. 5. Спектр ЭПР беспорядочно ориентированных радикальных пар при большой ширине индивидуальной линии и параметры, используемые для анализа плохо разрешенных спектров^{13, 23}

полиориентированных радикальных пар необходимо еще усреднение $\phi(r, \alpha)$ по всем ориентациям; тем не менее совместное измерение интенсивности сигнала $\Delta M_s = 2$ и сдвига его кривой насыщения относительно сигнала радикалов позволяет определить концентрацию радикальных пар и расстояние между несвязанными электронами¹⁵.

В заключение методической части обзора необходимо подчеркнуть, что одновременное определение констант СТВ и тонкой структуры, расстояния между радикалами (с точностью до 0,1 Å) и ориентации пары позволяет практически однозначно фиксировать структуру активного центра и его положение в матрице. Изучая изменение этих параметров в ходе превращения, мы получаем уникальную возможность исследовать «стереометрию» элементарного химического процесса в твердой матрице.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ РАДИОЛИЗА И ФОТОЛИЗА

В соответствии с принципом сохранения валентности любой процесс образования радикалов из нейтральных молекул должен проходить через стадию образования радикальных пар. Прямое детектирование радикальных пар, естественно, должно дать ценную информацию о механизме реакций, приводящих к образованию активных центров — свободных радикалов в твердых матрицах. В частности, структура метастабильных радикальных пар, их ориентация и другие характеристики могут быть использованы для выяснения механизма реакций, протекающих в твердых телах под действием света и ионизирующего излучения.

1. Фотодиссоциация в твердой фазе. Изучение первичных стадий фотолиза

Как уже отмечалось, при фотолизе ряда твердых органических соединений удается наблюдать метастабильные радикальные пары ^{3, 18, 24}. Интересные данные о механизме первичных стадий фотолиза удалось получить методом магнетофотоселекции радикальных пар. Эффект пространственной селекции триплетных молекул под действием поляризованного видимого света известен сравнительно давно ²⁵. В работах ²⁶⁻²⁸ впер-

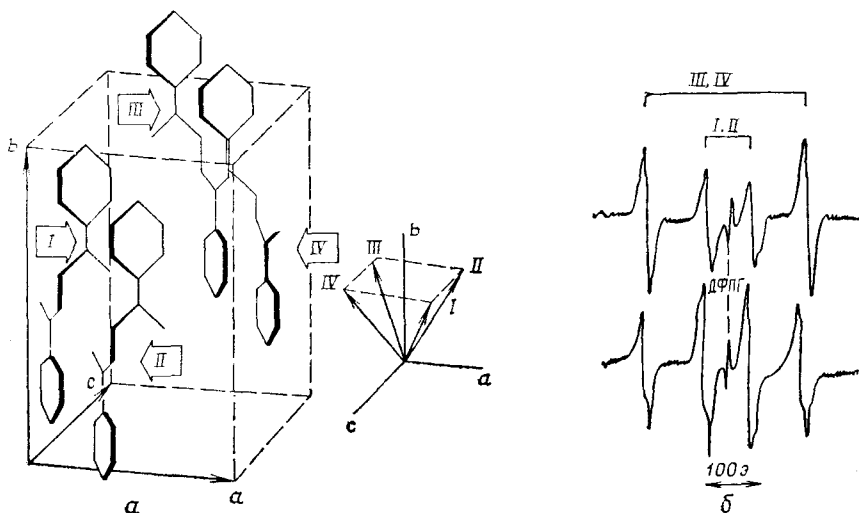


Рис. 6. *a* — Схема ориентации различных типов радикальных пар в кристаллической ячейке перекиси бензоила; стрелками показано положение CO_2 -групп, которые выделяются при фотолизе ²⁸; *b* — селективное накопление сигналов ЭПР радикальных пар при фотолизе линейно поляризованным светом: вверху — напряженность электрического поля $e \parallel (1, \bar{1}, 0)$, внизу $e \parallel (1, 1, 0)$.

Спектры записаны при ориентации $\text{H}_0 \parallel (1, \bar{1}, 0)$

вые такой же эффект магнетофотоселекции наблюдали при образовании радикальных пар под действием линейно поляризованного ультрафиолетового света.

В работе ²⁷ методом ЭПР исследовано образование радикальных пар в монокристаллах акридин-акридан под действием линейно поляризованного света. По зависимости квантового выхода радикальных пар от угла между вектором электрической напряженности e и кристаллографическими осями найдены направления дипольных моментов переходов. В области 250—400 нм дипольный момент перехода лежит в плоскости молекулы акридина и направлен вдоль оси c , в области 380—540 нм составляющая дипольного момента перехода перпендикулярна плоскости молекулы и направлена по оси b . Эти результаты согласуются с данными об анизотропии поглощения поляризованного света молекулой акридина ²⁹ и иллюстрируют преимущества изучения методом ЭПР анизотропии поглощения света в монокристаллических образцах.

В случае перекиси бензоила ²⁸ переход в области 300—330 нм соответствует переносу электрона вдоль C—O -связи (где O — кислород перекисного мостика). Существование четырех неэквивалентных по ориентации радикальных пар в монокристалле перекиси бензоила (см. рис. 6),

а также величина расстояния между радикалами, равная 5,4 Å, указывают на образование при фотолизе радикалов PhCO_2^{\cdot} и Ph^{\cdot} . Поляризованным светом удается избирательно отщеплять одну из двух симметричных групп CO_2 , по-разному ориентированных в ячейке, т. е. первичное возбуждение локализуется на одном из двух симметричных бензокси-фрагментов. Это позволило сделать вывод об отсутствии быстрого переноса возбуждения между двумя эквивалентными фрагментами молекулы перекиси бензоила.

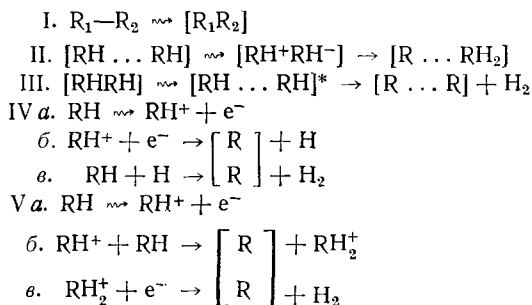
В случае полиориентированных систем анализ спектров ЭПР более сложен; тем не менее, исследуя угловое распределение первичных продуктов фотолиза — радикальных пар, можно определить направление момента перехода и природу акта фотодиссоциации. Так, при диссоциации тетрафенилгидразина²⁶ наилучшее согласие теоретически рассчитанных спектров ЭПР частично ориентированных радикальных пар с экспериментальными наблюдалось, если момент перехода составлял с направлением N—N -связи в молекуле угол $62 \pm 3^\circ$. В работе³⁰ аналогичным способом найдено, что вектор момента электронного перехода, возбуждаемого поляризованным светом в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноне, направлен под углом $70 \pm 5^\circ$ к плоскости молекулы. В обоих случаях поляризация перехода соответствует переносу электрона с гетероатома на бензольное кольцо ($l \rightarrow \pi^*$ -переход), и найденные направления векторов согласуются с представлениями о геометрии волновых функций в сложных органических молекулах.

Совокупность сведений о структуре радикальной пары и сведений о природе акта возбуждения позволяет предположить и механизм фоторождения радикальных пар. Так, в работах^{27, 30} показано, что избирательно возбужденные молекулы в синглетном состоянии отрывают атом водорода от соседних молекул, образуя радикальные пары.

2. Механизм радиолитического зарождения радикальных пар

Для химии элементарных радикальных реакций механизм радиолитического зарождения представляет особый интерес, поскольку он определяет начальное пространственное распределение радикалов.

Большой цикл работ по радикальным парам^{12, 31–36} позволил с новых позиций подойти к пониманию механизма образования радикалов при радиолитическом разложении. Однако окончательно сложившегося мнения по этим вопросам не существует. Параллельно стоит вопрос о том, одинаков ли механизм образования изолированных радикалов и радикалов, стабилизированных в матрице парами на малых расстояниях. Образование радикальных пар может протекать различными путями^{12, 31, 32}:



По данным работ ^{24, 31, 32, 37-43} видно, что радикальные пары в концентрациях, сравнимых или больших, чем концентрации изолированных радикалов, зарождаются в соединениях, способных к образованию комплексов в растворах и содержащих функциональные группы, образующие водородные связи. Вероятным механизмом образования радикальных пар может быть путь II—III, где происходит разложение комплекса с переносом заряда или возбужденного комплекса. Характерной чертой этого пути является стереоспецифичность в образовании пар, так как возможно образование комплекса только из молекул, ориентированных определенным образом относительно друг друга в твердой фазе.

Образование радикальных пар в концентрациях, на 1—2 порядка меньших, чем концентрации изолированных радикалов, происходит при радиолизе парафинов, полиолефинов и других полимеров, не содержащих активные функциональные группы (например, в полиэтилене ³², акриловых полимерах ⁴⁴, *n*-эйкозана ⁴⁵, в винильных мономерах ⁴⁶ и т. д.). При этом образуются несколько типов пар ^{12, 35, 47}. В данном случае следует рассматривать только механизмы IV, V, поскольку релаксация молекулярного возбуждения в конденсированной фазе очень эффективна, и основную роль будут играть ионно-молекулярные процессы. В работе ³² показано, что введение бромдекана в *n*-декан снижает выход радикальных пар. Аналогично влияет замена водорода в *n*-декане на дейтерий ³⁴. Это прямо указывает на механизм V. Реакция V_в может и не приводить к образованию алкильного радикала. Если при этом образуются RH и H, то будет наблюдаться стабилизация изолированного радикала по реакции IV_в.

В последних работах по низкотемпературному радиолизу олефинов и полимеров ^{12, 35} обнаружилось много новых закономерностей в механизме образования радикальных пар. Было найдено, что если радиолиз проводить при более низких температурах (1,5—4 К), то выход пар превышает выход изолированных радикалов, и практически образуются все типы радикальных пар, которые могут образоваться в кристаллической ячейке в концентрациях, пропорциональных их статистическому весу. Случайный характер образования пар плохо согласуется с механизмом V, в котором третья стадия, безусловно, стереоспецифична и чувствительна к расстоянию переноса H⁺ или D⁺. В пользу механизма IV свидетельствует также увеличение выхода радикальных пар при замене H на D и с ростом длины цепей нормальных углеводов, действующих как заграждающие линии, ограничивающие свободный пробег H(D). Однако непонятным остается механизм температурной зависимости миграции H и D при действии облучения. Видимо, по этой причине в ряде работ ^{12, 36} на основании того, что выход пар с малым расстоянием превышает случайный, делается вывод о специфическом механизме образования близких пар.

Как показано в ³⁶, облучение большими дозами при 77 К характеризуется еще одной интересной закономерностью. Несмотря на большую суммарную концентрацию радикалов, в системе отсутствуют случайно образованные радикальные пары. Концентрация пар увеличивается синхронно с ростом концентрации радикалов, в то время как за счет случайных пар должна наблюдаться квадратичная зависимость при больших концентрациях. Вступает в силу «защитный» механизм, предотвращающий образование нового радикала в радиусе 10 Å от уже стабилизированного. Если брать растворы стабильных радикалов той же концентрации, то в замороженных растворах стабилизируются случайно образованные пары в концентрациях, соответствующих нормальной статистике.

3. Пространственное распределение радикалов при радиолизе

Данные по образованию радикальных пар при радиолизе можно использовать для получения полной картины пространственного распределения радикалов в облученных твердых телах. Исследования роли трековых эффектов в пространственном распределении радикалов, проведенные методом электронного спинового эха^{47, 48}, показали, что при γ -радиолизе перекрывание треков начинается при очень малых дозах, $\sim 0,1$ Мрад. Следовательно, при обычно используемых дозах 1—100 Мрад ролью трековых эффектов можно пренебречь и распределение частиц по образцу считать равномерным. С другой стороны, данные предыдущего раздела указывают на значительную роль парной стабилизации в пространственном распределении активных центров. Более того, в^{12, 35} показано, что если радиолиз проводить при 1,5 и 4,2 К, то 91% радикалов в $C_{10}D_{10}$ стабилизируется в парах. Образуются равновероятно все возможные типы пар из 26 ближайших соседних молекул, т. е. распределение по расстояниям является практически прямоугольным.

$$\frac{dc}{dr} = \begin{cases} 0 & \text{при } r < 2,5 \text{ \AA} \text{ и } r > 30 \text{ \AA} \\ \frac{c}{r_{\text{макс}} - r_{\text{мин}}} & \text{при } 2,5 \text{ \AA} < r < 30 \text{ \AA} \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $r_{\text{мин}}$ и $r_{\text{макс}}$ определяют набор возможных расстояний $r_{\text{ср}}$ между произвольно взятыми ближайшими С—Н-связями. Иными словами, распределение — попарно-случайное. Форма и ширина распределения зависит от температуры облучения и от изотопного состава вещества: при увеличении температуры и при замене $C_{10}D_{10}$ на $C_{10}H_{10}$ ширина увеличивается. Кроме того, во всех случаях, помимо реакции образования пар, параллельно протекают реакции гибели и миграции валентности^{12, 35}, вносящие поправку в первоначальное распределение. Наблюдается уширение распределения в сторону больших значений $r_{\text{ср}}$ и частичный «отжиг» пар с малыми значениями. Интересно, что в полиэтилене и $C_{10}H_{10}$ форма распределения не зависит от дозы до 330 Мрад. Иначе обстоит дело при γ -радиолизе диметилглиоксима⁴⁹, где с ростом дозы меняется распределение изолированных радикалов, что проявляется в увеличении порядка реакции рекомбинации от первого до второго. Таким образом, начальное пространственное распределение радикалов при низкотемпературном радиолизе носит попарно-случайный характер.

4. Условия стабилизации радикальных пар в матрице

Образование пары радикалов — это прежде всего возникновение неравновесных дефектов. Относительная их стабильность обусловлена частичной перестройкой молекулы и матрицы. Рекомбинация радикалов в паре носит активационный характер даже в тех случаях, когда радикальные центры являются ближайшими соседями. Перестройка матрицы, стабилизирующая радикальные пары, казалось бы, должна вызывать разброс параметров радикальных пар (расстояние $r_{\text{ср}}$, ориентация). Однако описанные в литературе спектры ЭП радикальных пар свидетельствуют об удивительном постоянстве расстояния между радикалами. В случае пары $Ph \cdots \dot{C}H_3$ удается зарегистрировать сверхтонкое расщепление на β -протонах фенильного радикала с константой 3 э^{24} . Это

значит, что разброс параметров должен быть меньше 3 э, т. е. меньше 3%, а разброс $r_{\text{ср}}$ — меньше 1%, т. е. 0,06 Å. Аналогичная картина будет, если допустить и больший разброс $r_{\text{ср}}$, но с резким экстремумом при $r=6,2$ Å.

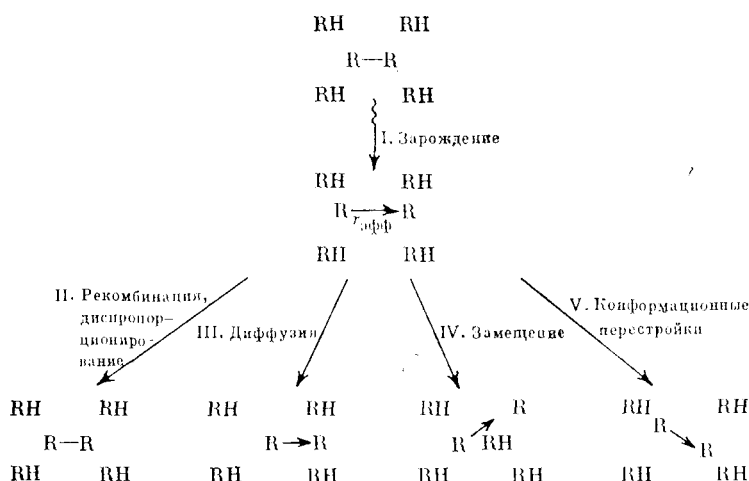
В монокристаллах диметилглиоксима возникающие при радиолизе при 77 К пары иминоксильных радикалов имеют параметры структуры, близкие к значениям в неповрежденной структуре кристалла²¹. Даже когда при реакции образования выделяется «большая» молекула воды⁵⁰, разброс в расстояниях меньше 1%. Однако в этом случае возникает широкая фоновая линия, которая, видимо, включает спектры радикальных пар, стабилизированных в дефектных областях на несколько различающихся расстояниях, т. е. наблюдается распределение по $r_{\text{ср}}$ с резким экстремумом. В застеклованных растворах условия стабилизации должны отражать неоднородность структуры матрицы. Так, в замороженных растворах некоторых ацильных перекисей⁵¹ спектры ЭПР разрешенных переходов более уширены, по-видимому, за счет возникновения распределения по $r_{\text{ср}}$. Интересным примером является тетрафенилгидразин, в котором радикальные пары на фиксированном расстоянии наблюдаются даже в замороженных растворителях. Вероятно, пространственно разветвленные молекулы тетрафенилгидразина структурируют вокруг себя растворитель. В случае же разложения «ленточных» молекул, которые хуже структурируют растворитель, возникает распределение по $r_{\text{ср}}$.

Промежуточным случаем между образованием пар при разложении одной молекулы и из двух соседних молекул является зарождение пар из «слабых» бинарных комплексов⁵². В этом случае наблюдается распределение по расстояниям между радикалами в паре, описываемое прямоугольным распределением (4) с $\Delta r = r_{\text{макс}} - r_{\text{мин}} = 0,2$ Å. Эта особенность стабилизации пар нашла применение при изучении геометрии образования бинарных комплексов — предшественников радикальных пар. В работе²² по спектрам ЭПР образующихся при фотолизе радикальных пар определена структура бинарного комплекса 3,6-ди-*трет*-бутил-о-хинона с 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом, возникающего при смешении этих соединений. Условия стабилизации пар определяют стереохимию и кинетику термических радикальных реакций, которым будет посвящена следующая глава обзора.

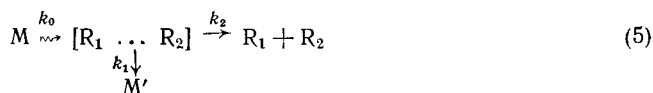
IV. КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В «КЛЕТКЕ»

Одной из наиболее существенных особенностей реакций в твердой фазе является ограниченная подвижность частиц, вступающих в реакцию или образующихся в результате нее. Поэтому с хорошим приближением твердое тело можно представить состоящим из включающих ближайшие соседние молекулы небольших объемов — «клеток», которые не взаимодействуют между собой и поэтому не усредняют свойства системы. Имеющийся в настоящее время материал по кинетике радикальных реакций в твердой фазе свидетельствует о том, что практически все особенности этих процессов проявляются уже в масштабе клетки. Радикальная пара, захваченная в клетке, служит идеальным зондом для непосредственного измерения кинетических констант элементарных реакций в твердой фазе. В настоящем разделе дается обзор результатов таких измерений и обсуждаются некоторые конкретные выводы о механизме реакций в твердой фазе, сделанные на их основе.

Общая схема процессов, происходящих в клетке при образовании радикальных пар, может быть представлена следующим образом:



В зависимости от соотношения констант скорости различных стадий в каждой конкретной системе реализуется определенный путь реакции. При фотолизе образующиеся радикальные пары в основном рекомбинируют или диспропорционируют в клетке, и упрощенная схема реакции выглядит следующим образом:



При радиолизе образующиеся радикальные пары обычно стабильны при температуре зарождения, и при разогреве можно независимо изучать процессы II, IV, V. При использовании пар стабильных радикалов удобно исследовать процессы диффузии III.

1. Рекомбинация и выход из клетки

Изучение «живых» метастабильных радикальных пар, образующихся при фоторазложении нестабильных органических соединений, представляет значительный интерес для понимания механизма инициирования в твердой фазе.

Исходя из самой простой схемы (5) фотодиссоциации молекул в клетке, легко получить следующие выражения для кинетики накопления радикальных пар (без учета последующих реакций изолированных радикалов):

$$c_{RR} = c_{\infty} \{1 - \exp [-(k_1 + k_2)t]\}, \quad (6)$$

$$c_R = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{\infty} [(k_1 + k_2)t - \{1 - \exp [-(k_1 + k_2)t]\}],$$

где $c_{\infty} = k_0 c_M / (k_1 + k_2)$. Из формул (6) следует, что в накоплении радикалов должен наблюдаться период индукции, примерно равный времени жизни радикальных пар, после чего устанавливается стационарная скорость накопления радикалов

$$\omega_R = k_0 c_M k_2 / (k_1 + k_2) = f k_0 c_M,$$

где f — вероятность выхода из клетки. Поскольку начальная скорость накопления радикальных пар $w_{R...R} = k_0 c_M$, то из отношения наклонов линейных участков экспериментальных кривых можно найти вероятность выхода из клетки f , а измерение абсолютных величин скоростей и анализ кривой накопления или гибели радикальных пар позволяют определить все кинетические константы, входящие в систему (5). Эксперименты такого типа проводились при фоторазложении твердых органических ини-

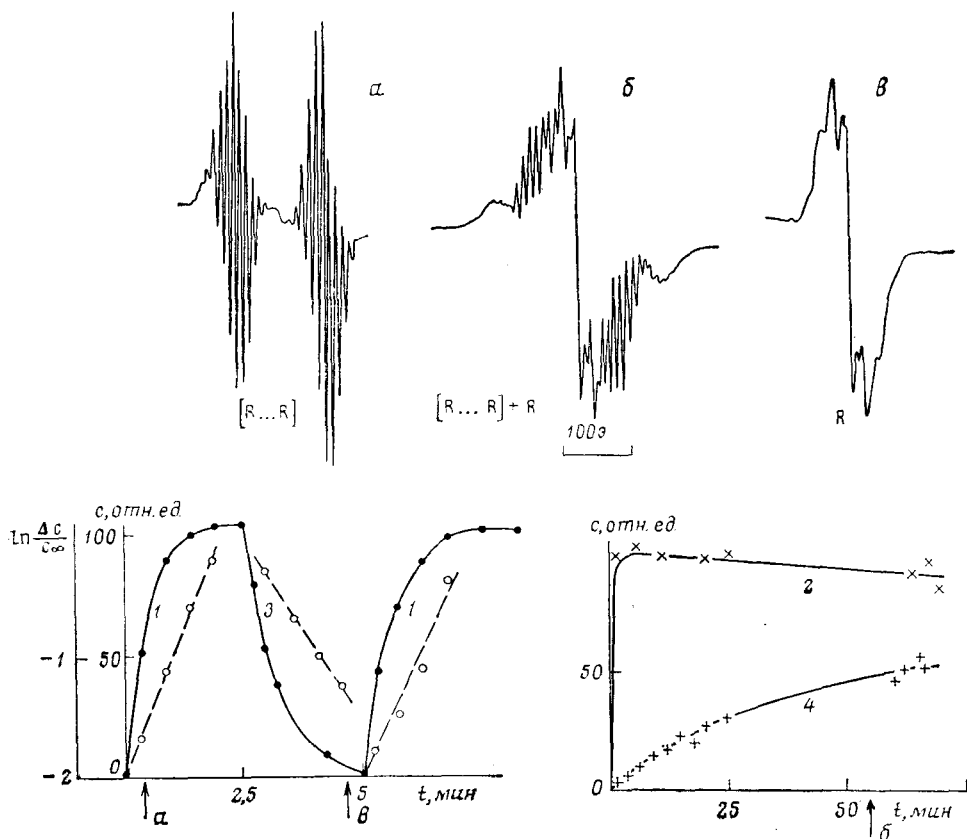


Рис. 7. Кинетика накопления (1, 2) и гибели (3) радикальных пар и накопления радикалов (4) при фотолизе азо-бис-изобутиронитрила (77 К). Пунктиром показано спрямление кинетических кривых в координатах, соответствующих экспоненциальному закону гибели пар. Вверху — спектры ЭПР в моменты времени, отмеченные стрелками на оси абсцисс

циаторов — азо-бис-изобутиронитрила ^{3, 53}, азо-бис-2-фенил-3-метилбутана ^{54, 55}, тетрафенилгидразина ^{18, 24} и ряда ацильных перекисей ^{24, 51}. При низких температурах (77—100 К, иногда до 150 К) спектры ЭПР удается регистрировать в кристаллических веществах и в замороженных растворах. Некоторые результаты кинетических исследований приведены на рис. 7. Интенсивности сигналов на рис. 7 приведены в относительных единицах, но с учетом коэффициентов формы спектров, так что величины c_R и $c_{R...R}$ пропорциональны истинным концентрациям. Поэтому из данных рис. 7 получаем, что $f = 2 \cdot 10^{-2}$ при 77 К для кристаллического азо-бис-изобутиронитрила. Эта величина значительно меньше, чем полученная из кинетических измерений в растворе ($f = 0,5$ согласно ⁵⁶),

однако хорошо согласуется с величиной $f=3 \cdot 10^{-3}$, рассчитанной по иницированию полимеризации в твердой фазе⁵⁷.

Как видно из рис. 7, кинетические кривые накопления и гибели радикальных пар хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах, т. е. гибель радикальных пар действительно является реакцией первого порядка. В работе⁵⁸ в интервале 63—77 К измерена константа скорости гибели радикальных пар в «клетке» в кристаллическом азо-бис-изобутиронитриле. Такие же измерения проведены в монокристаллах тетрафенилгидразина. Величины констант сведены в таблице.

В работе⁵¹ приведены кинетические кривые для радикальных пар и радикалов, образующихся при фотолизе перекиси ацетилбензоила. На кривой накопления радикалов виден четкий перегиб, связанный с запаздыванием образования радикалов в соответствии с (6). Это означает, что зарождение пар предшествует появлению изолированных (в данном случае — метильных) радикалов, однако период индукции явно меньше времени установления стационарной концентрации радикальных пар, т. е. механизм реакции является, по-видимому, более сложным, чем схема (5).

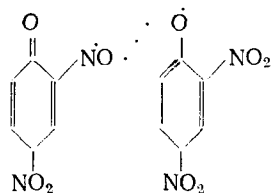
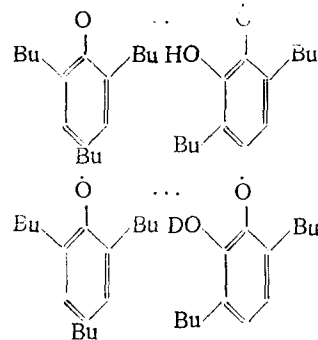
При исследовании процессов описанного типа возникает естественный вопрос о том, являются ли реакции рекомбинации и выхода из клетки термическими либо они также связаны с фотовозбуждением. В случае азо-бис-изобутиронитрила постоянные времени фотонакопления и гибели в темноте одинаковы (рис. 7), что свидетельствует о термической природе реакции рекомбинации. В случае ацильных перекисей, напротив, получены прямые данные о влиянии света на реакции выхода из клетки. Например, при облучении пероксидиантарной кислоты светом 240—400 нм быстро накапливаются радикалы и радикальные пары, однако в полосе 330—570 нм образуются только пары⁵¹. Радикальные пары в пероксидиантарной кислоте превращаются в радикалы даже под действием видимого света⁵¹. В работах^{59, 60} подробно изучена кинетика гибели радикальных пар, образованных при низкотемпературном фотолизе (77 К, 300—400 нм) моно- и поликристаллических образцов тетрафенилгидразина и замороженных растворов тетрафенилгидразина в толуоле. В монокристаллах гибель радикальных пар подчиняется уравнению кинетики первого порядка. В порошках и застеклованных растворах кинетика имеет «ступенчатый» вид, что соответствует набору кинетических констант (см. таблицу) с прямоугольным распределением по E с шириной $\Delta E=2,3 \pm 1$ ккал/моль, $\lg k_0=12,1 \pm 3$ сек⁻¹. Застеклованные растворы тетрафенилгидразина интересны близостью условий эксперимента к реально существующим при использовании соединений этого типа в качестве инициаторов. В работе⁶⁰ показано, что вероятность выхода радикалов из клетки и, следовательно, эффективность инициатора ничтожно мала в застеклованном кристаллическом состоянии и близка к единице в области расстеклования раствора.

В тех случаях, когда реакции протекают в области, далекой от температур фазовых переходов, реакция в клетке становится сильно стереоспецифичной. Цикл работ в этом направлении был предпринят МакБрайдом^{53—55, 61}. При рекомбинации несимметричных фрагментов состав продуктов является не случайным, а зависящим от структуры клетки. Так, в случае кристаллического азо-бис-изобутиронитрила 95% продуктов фотолиза образуются через радикальные пары в неразрушенных участках кристалла и только ~5% может образовываться на дефектах, давая другие соединения⁶¹. В жидкой фазе отношение выходов продуктов меняется на обратное. При изучении фотолиза перекиси ацетилбензоила показано, что даже при низких температурах образуется не толь-

Константы скорости элементарных радикальных процессов, измеренные по спектрам ЭПР радикальных пар

Строение радикальных пар	$r_1, r_2, \text{Å}$	Фазовое состояние	Элементарный процесс	Параметры	$\Delta T, \text{K}$	Ссыл-ки
$R \dots N \equiv N \dots R,$ где $R = (CH_3)_2C(CN)$ » »	Азо-бис-изобутиронитрил					
	$r_1=5,6$	монокристалл	рекомбинация	$E=3,5 \pm 0,6, \lg k_0=8$	63—77	3
	$r_1=5,6$	монокристалл	рекомбинация	$E=5,0; \lg k_0=11$	72—77	35
	$r_1=5,6$	монокристалл	выход из клетки	$f=(2 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	77	3
$Ph_2\dot{N} \quad \dot{N}$	Тетрафенилгидразин					
	$r_1=4$	монокристалл	рекомбинация	$E=7,0 \pm 0,5;$ $\lg k_0=8,4 \pm 0,8$	130—150	58
	$r_1=4$	закристаллизо- ванный раствор в толуоле	рекомбинация	$E_{\text{мин}}=5,4 \pm 1,5;$ $E_{\text{макс}}=7,7 \pm 2,2;$ $\lg k_0=12,1 \pm 3$	77—130	59
	$r_1=4$	застеклованный раствор в толу- оле	рекомбинация	$E_{\text{мин}}=5,2 \pm 1,5;$ $E_{\text{макс}}=7,5 \pm 2,0;$ $\lg k_0=11,6 \pm 3$	77—110	60
»	$r_1=4$	область рассте- клования	выход из клетки	$E \approx 30; \lg k_0 \approx 70;$ $f \geq 0,1$	110—120	60
$HONPNO^* \dots ^*ONPNOH,$ где $P = C_2H_2(CH_3)_2$ $DONPNO^* \dots ^*ONPNOD$ $HONPNO^* \dots ^*ONPNOH$ $DONPNO^* \dots ^*ONPNOD$ $HONPNO^* \dots ^*ONPNOH$	Диметилглиоксим					
	$r_1=5,4$	монокристалл	$RH + R \rightarrow R + RH$	$E=1,40 \pm 0,07;$ $\lg k_0=0,10 \pm 0,16$	77—110	31
	$r_2=5,5$	монокристалл	$RD + R \rightarrow R + RD$	$E=7,4 \pm 0,1;$ $\lg k_0=4,5 \pm 0,1$	190—200	31,62
	$r_1=5,4$	монокристалл	$RH + R \xrightarrow{k_{12}} R + RH$	$E=17,7 \pm 0,7;$ $\lg k_0=10,5 \pm 0,6;$ $k_{12}/k_{21}=1,4 \pm 0,2$	270—310	31,62
	$r_2=5,6$	монокристалл	$RD + R \xrightarrow{k_{12}} R + RD$	$E=24,2 \pm 0,4;$ $\lg k_0=13,2 \pm 0,3;$ $k_{12}/k_{21}=1,4 \pm 0,2$	310—340	31,62
	$r_1=5,6$	монокристалл	$RH + R \xrightarrow{k_{21}} R + RH$	$E=21,5 \pm 0,9;$ $\lg k_0=10,8 \pm 0,6$	300—340	31,62
	$r_2=6,1$	монокристалл	$RD + R \xrightarrow{k_{21}} R + RD$			
	$r_1=5,6$	монокристалл	диспропорциониро- вание			
	$r_2=6,1$	монокристалл				
	$r_1=5,6$	монокристалл				

DCNPNO' ... 'ONPNOD



»
»
»

$r_1=5,6$
 $r_1=6,1$

монокристалл

диспропорционирова-
ние

Комплекс 2,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона
и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола

$E=22,1 \pm 0,9$;
 $\lg k_0=11,3 \pm 0,6$

300—340

31,6°

$r_1=5,15$
 $r_1=6,25$

застеклованный
раствор в вазе-
лине

диспропорционирова-
ние

$E_{\text{мин}}=6,7 \pm 1$;
 $E_{\text{макс}}=10 \pm 1$;
 $\lg k_0=8 \pm 2$

130—200

5°

$r_1=5,15$
 $r_1=6,25$

застеклованный
раствор в вазе-
лине

диспропорционирова-
ние

$E_{\text{мин}}=11 \pm 1$;
 $E_{\text{макс}}=17 \pm 1$;
 $\lg k_0=13 \pm 2$

130—200

52

2,4-Динитрофенол (ОН) 2,4-динитрофенол
(OD)

$r_1=5,18$
 $r_2=4,8$

поликристалл
(ОН)

перестройка
CNO-фрагмента

$E=9,4 \pm 0,2$;
 $\lg k_0=8,7 \pm 0,2$

160—190

81

$r_1=5,18$
 $r_2=4,8$
 $r_1=4,8$
 $r_2=4,68$
 $r_1=4,8$
 $r_2=4,68$

поликристалл
(OD)
поликристалл
(ОН)
поликристалл
(OD)

перестройка
CNO-фрагмента
поворот радикала,
как целого
поворот радикала,
как целого

$E=9,5 \pm 0,7$;
 $\lg k_0=8,1 \pm 0,8$
 $E=9,8 \pm 1,5$;
 $\lg k_0=6,6 \pm 1,6$
 $E=9,7 \pm 1,3$;
 $\lg k_0=6,7 \pm 1,3$

160—190

81

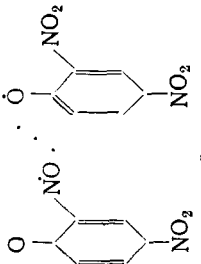
200—240

81

200—240

81

(Продолжение табл.)

Строение радикальных пар	$r_1, r_2, \text{Å}$	Фазовое состояние	Элементарный процесс	Параметры	$\Delta T, \text{K}$	Ссылки
	$r_1 = 4,68$	поликристалл (OH)	рекомбинация	$E_1 = 18,7 \pm 0,8;$ $\lg k_{01} = 12,0 \pm 0,6$ $E_3 = 22,4 \pm 0,5;$ $\lg k_{02} = 13,4 \pm 0,5$	270—310	81
	$r_1 = 4,68$	поликристалл (OD)	рекомбинация	$E_1 = 27,5 \pm 2,5;$ $\lg k_{01} = 17,2 \pm 1,9$ $E_3 = 29,6 \pm 6,5;$ $\lg k_{02} = 18,3 \pm 4,8$	270—310	81

Обозначения: r_1 и r_2 —расстояния между радикалами до и после процесса; E , ккал/моль, k_0 , сек⁻¹, арениусовские параметры константы скорости, f —вероятность выхода из клетки; ΔT —температурный интервал; E_1, k_{01} и E_3, k_{02} —параметры для малых и больших степеней превращения соответственно.

ко пара бензоилокси- и метильного радикалов, но и (в результате декарбоксилирования) пара «фенил-метильный радикал». Это дает большой набор продуктов рекомбинации, которые могут образовываться в клетке. Однако структура клетки облегчает взаимодействие метильного радикала с кислородом, входившим до распада в перекисную цепочку, что приводит к селективному образованию продуктов⁵¹.

2. Реакции замещения и диспропорционирования в клетке

При низких температурах, когда заморожена диффузионная подвижность больших молекул, особое значение приобретают реакции типа



способные обеспечить миграцию валентности на значительные расстояния. Реакции такого типа могут протекать как при нагревании, так и под действием света. Однако непосредственное измерение кинетических констант реакции (7) стало возможным только при использовании радикальных пар, поскольку в ходе реакции не изменяется химическая структура, а меняется только координата активного центра. Впервые реакции типа (7) подробно изучены в γ -облученном диметилглиоксиде и диметилглиоксиде- d_2 ^{31, 62}. Измерены константы скорости, изотопные кинетические эффекты, направление миграции, расстояния переноса водорода. Экспериментальные результаты приведены на рис. 8 и в таблице. Характерная особенность термических реакций миграции валентности — их стереоспецифичность, анизотропия направлений миграции валентности. Не менее интересной особенностью является чувствительность реакций к слабым меж-

молекулярным взаимодействиям. Так, в ³¹ обнаружено, что при низких температурах (77—120 К) наблюдается внутримолекулярная миграция водорода по одному из двух путей, эквивалентных по направлению в кристалле, расстоянию переноса и химическому строению радикальных фрагментов. Причиной, видимо, является способность иминоксильных радикалов образовывать водородные связи с молекулами среды или между собой.

В тех случаях, когда такие взаимодействия отсутствуют, либо энергия их мала по сравнению с энергией активации реакции миграции,

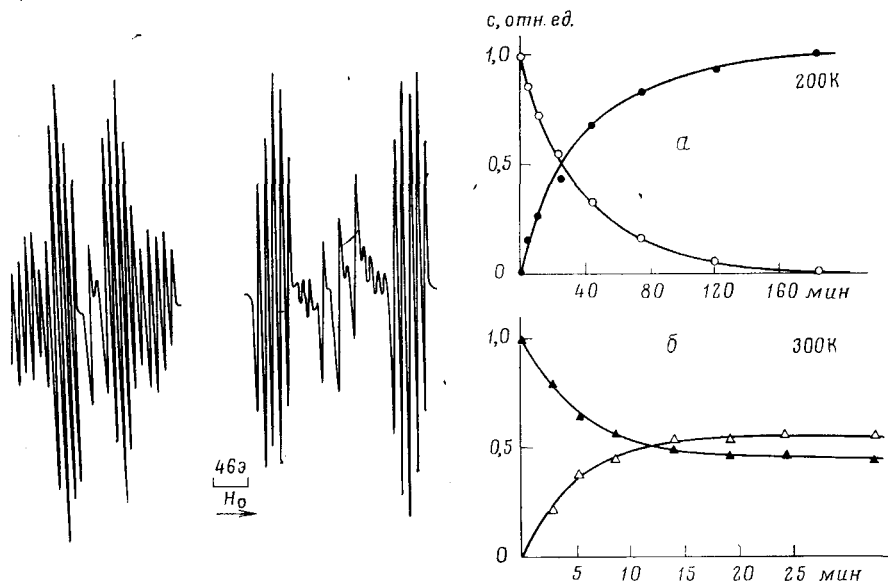


Рис. 8. Кинетика внутри- (а) и межмолекулярной (б) реакций замещения $(R...HR) \rightarrow (RH...R)$ в γ -облученном диметилглиоксиме- d_2 (а) и $-h_2$ (б). Слева — трансформация спектров ЭПР радикальных пар в ходе внутримолекулярного замещения ³¹

наблюдается динамическое равновесие между двумя положениями активного центра. В диметилглиоксиме ³¹ такие реакции миграции наблюдаются при более высоких температурах (270—320 К). Происходит межмолекулярная миграция атома водорода (дейтерия), который почти равновероятно находится в двух близких положениях, что проявляется в регистрации спектров ЭПР двух типов радикальных пар. Аналогичную картину наблюдали в работах ^{30, 52} при изучении фотолиза замороженных растворов 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, образующих слабый комплекс (см. главу III). Перенос атома водорода от фенола к хинону приводит к образованию радикальных пар двух типов, которые возникают вследствие внутримолекулярного обмена между двумя карбонильными группами *о*-хинона.

При действии ультрафиолетового света в γ -облученных кристаллах диметилглиоксима при 77 К также наблюдаются реакции миграции ⁶³. Однако они нестереоспецифичны и протекают по нескольким направлениям одновременно. Облучение светом, по-видимому, приводит к электронному возбуждению радикалов, которые в возбужденном состоянии реагируют либо с соседним радикалом (гибель пары), либо с соседней молекулой (миграция валентности).

Много общего с реакциями миграции валентности типа (7) имеют реакции диспропорционирования. В них, как правило, наблюдается изотопный кинетический эффект^{31, 52, 62}. В работе⁵⁷ рассмотрена стереохимия диспропорционирования радикальных пар и показано, что путь переноса водорода от радикала хинона к радикалу фенона при «отжиге» не совпадает с каналом фотопереноса при образовании. При этом скорость реакции крайне чувствительна к расстоянию переноса, и наличие распределения по расстояниям приводит к распределению по константам скорости.

3. Особенности кинетики элементарных реакций в клетке

Значения кинетических констант, измеренные по спектрам ЭПР радикальных пар, сведены в таблице. Видно, что даже в тех случаях, когда реакция элементарна, т. е. кинетика удовлетворяет уравнению первого порядка, значения аррениусовских параметров резко отличаются от «привычных» величин для аналогичных реакций в газовой и жидкой фазах. В застеклованных и порошкообразных матрицах кинетика реакций — «полихроматическая» и описывается спектром кинетических констант. Эти особенности характерны вообще для кинетики радикальных реакций в твердых телах^{59, 64–67} и являются, по-видимому, ключевыми в понимании их механизма. В случае радикальных пар удастся наиболее близко подойти к элементарным стадиям процесса. Ниже будет показано, что в ряде случаев это позволило понять природу наблюдаемых явлений.

Туннельный перенос водорода. С кинетической точки зрения особый интерес представляют быстрые термически активированные реакции миграции, протекающие в диметилглиоксime при низких температурах. Измеренная зависимость констант скорости от температуры удовлетворяет уравнению Аррениуса. Однако значения предэкспоненциальных множителей мономолекулярных реакций меняются в широком интервале от нескольких обратных секунд (для реакции, идущей при температуре жидкого азота) до нормальных значений 10^{13} сек^{-1} при 300 К, и между $\lg k_0$ и E имеется линейная компенсационная зависимость. Изученные реакции миграции характеризуются значительными кинетическими изотопными эффектами. Низкие значения предэкспоненциальных множителей низкотемпературных реакций и аномально большая величина кинетического изотопного эффекта указывают на туннельный механизм реакции. Если оценить скорость переноса по реакции $[\text{RH} \dots \text{R}] \rightarrow [\text{R} \dots \text{HR}]$ для случая непрерывного распределения колебательных уровней рвущейся связи, то при полуширине барьера $d_{1/2} = 0,6 \text{ \AA}$ и $E_{\text{H}} = 15 \text{ ккал/моль}$, $E_{\text{D}} = 16 \text{ ккал/моль}$ экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретические кривые (рис. 9). На рис. 9 для иллюстрации связи между истинной и кажущейся энергиями активации через экспериментальные значения констант скоростей проведены «аррениусовские» прямые. Как видно, необоснованная линейная экстраполяция в этом случае дает заниженные значения E и k_0 , причем в дейтерированном диметилглиоксime большим значениям E соответствуют и большие значения предэкспоненциального множителя, т. е. наблюдается компенсационный эффект. Впоследствии протекание туннельных реакций переноса водорода при низких температурах было подтверждено многочисленными экспериментальными исследованиями (см. обзор⁶⁸).

Полихроматические реакции. В большинстве радикальных реакций, протекающих в твердой фазе при низких температурах, наблюдается кинетическая остановка (т. е. резкое замедление скорости)

реакции на некоторой глубине превращения. Ступенчатый характер рекомбинации обычно объясняют тем, что реагирующие центры неэквивалентны, и имеется набор скоростей реакции. Предложено несколько гипотез, объясняющих такое распределение свойств^{64-67, 69}: а) структурная неоднородность образца, б) наличие распределения по расстояниям между реагирующими частицами, в) повышенная локальная концентрация радикалов в дефектных местах, г) тепло-цепочечная рекомбинация*. Последние две возможности для радикальных пар можно заведомо не

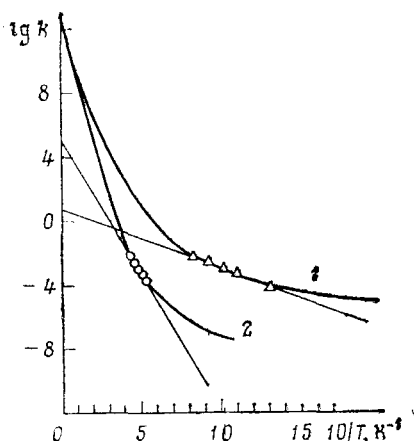


Рис. 9

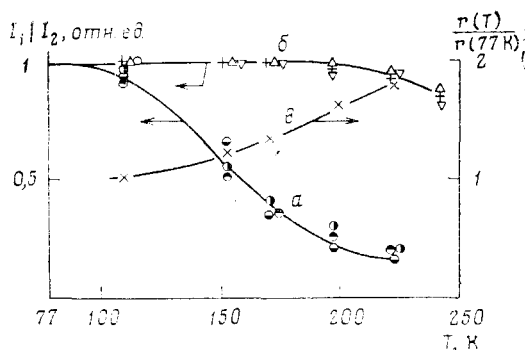


Рис. 10

Рис. 9. Расчетные и экспериментальные зависимости констант скорости от температуры для реакции $(R...RH) \rightarrow (RH...R)$ в диметилглиоксиде (1) и диметилглиоксиде- d_2 (2). Расчет проводился с учетом туннельных переходов для квазинепрерывного распределения колебательных уровней рвущейся связи при полуширине барьера $d_{1/2} = 0,6 \text{ \AA}$ и высоте E , равной 15 и 16 ккал/моль соответственно⁶². Видно, что в интервале температур измерения через экспериментальные точки можно провести прямые, наклон которых дает кажущуюся энергию активации $E_{эф} \ll E$

Рис. 10. «Отжиг» сигналов ЭПР радикальных пар (а) и изолированных радикалов (б) в γ -облученном поликристаллическом n -декане; в — изменение минимального расстояния между радикалами в ходе «отжига». Анализ кривых а и б показывает, что эффективная энергия активации рекомбинации линейно растет с расстоянием³⁶

учитывать. Распределение свойств в рассматриваемом нами случае может быть вызвано либо структурной неоднородностью образца, либо стабилизацией радикалов с различными расстояниями.

В работе³⁴ наблюдали корреляцию между расстоянием в паре радикалов, полученных при γ -радиолизе $C_{10}D_{22}$ и температурой их гибели. В работе⁵² удалось прямо установить зависимость между константой скорости (энергией активации) реакции и расстоянием между реагирующими радикалами в клетке. В замороженных растворах хинонов и фенолов в ходе ступенчатого «отжига» радикальных пар, связанного с диспропорционированием радикалов в клетке, наблюдалось изменение параметра D , т. е. расстояния между радикалами. Увеличение D на 0,2 \AA соответствовало увеличению энергии активации реакции на 3,3 ккал/моль. В поликристаллическом n -декане методом насыщения запрещенных переходов исследовалось изменение расстояния между радикалами в ходе их рекомбинации (рис. 10). Было показано³⁶, что энер-

* Теплоцепочечная рекомбинация — это цепная гибель свободных радикалов, активируемая энергией, выделяющейся в элементарном акте рекомбинации.

гия активации рекомбинации растет примерно линейно с расстоянием в диапазоне 6—8 Å.

Однако дисперсия по расстояниям не является единственной причиной существования набора констант скорости для реакций в клетке. Во многих случаях ступенчатое протекание реакции не сопровождается изменением параметра D . Это означает существование кинетически неэквивалентных клеток, обусловленных каким-то различием в ближайшем окружении реагирующих молекул. Непосредственное влияние неоднородности матрицы на кинетику реакции продемонстрировано в работах^{67, 70}.

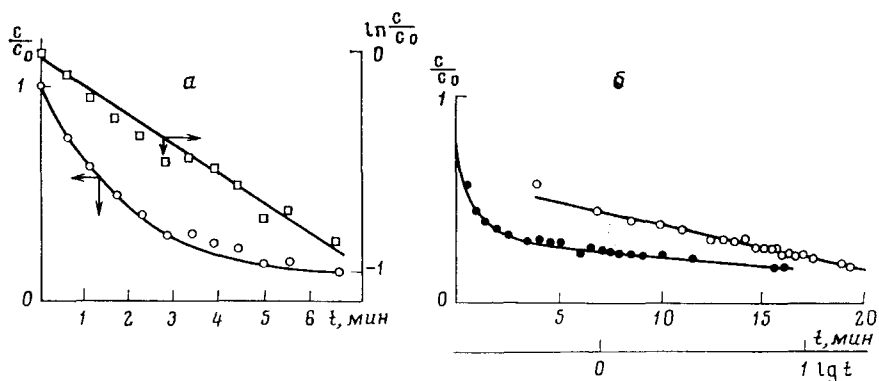


Рис. 11. Кинетика «схлопывания» радикальных пар в монокристаллах (а) и в поликристаллическом растворе тетрафенилгидразина в толуоле (б). В первом случае кинетическая кривая описывается экспонентой, во втором — линейной зависимостью от $\lg t$, что свидетельствует о существовании широкого спектра констант скорости⁵⁹

Показано, что в ориентированном полиэтилене кинетика гибели радикальной пары с $r_{cp}=5,3$ Å, изученная по спектру разрешенного перехода, имеет ярко выраженный «ступенчатый» характер, причем распределение по константам очень широкое. Наблюдаемая закономерность последовательно прослежена в экспериментах с тетрафенилгидразином^{59, 60}, где для пар с одинаковым расстоянием в монокристаллах реакция рекомбинации подчиняется простому первому порядку, а в застеклованных и закристаллизованных растворах и кристаллическом порошке тетрафенилгидразина кинетика гибели становится ступенчатой (рис. 11). Изложенные результаты, пожалуй, впервые однозначно продемонстрировали, что ступенчатая кинетика реакций в твердых телах обусловлена дисперсией свойств среды на уровне кинетической клетки.

Существование клеток с неодинаковым ближайшим окружением в застеклованных растворах не вызывает особого удивления. Однако ступенчатый характер гибели радикальных пар в порошкообразных образцах требует особого рассмотрения. Четыре типа радикальных пар, образованных при распаде четырех по-разному ориентированных молекул, магнитно неэквивалентны в монокристаллах тетрафенилгидразина. В поликристаллических образцах пары оказываются спектрально тождественными, однако экспоненциальная кинетика гибели радикальных пар каждого типа характеризуется различными константами скорости⁵⁹. Измеряя суммарную концентрацию пар всех типов, мы наблюдаем кинетику сложного первого порядка — ступенчатую гибель. Аналогичная картина наблюдалась при «отжиге» радикальных пар в 2,4-динитрофеноле. При анализе спектров было обнаружено два комплекта магнитно неэквивалентных радикальных пар, а кинетика гибели в порошках

удовлетворительно спрямлялась в предположении о двух константах экспоненциальной гибели. Таким образом, спектры ЭПР радикальных пар в кристаллических твердых телах позволяют разрешать кинетически неэквивалентные состояния радикальных пар (с фиксированным расстоянием). Это дает возможность исследовать связь между структурой клетки и ее динамическими свойствами.

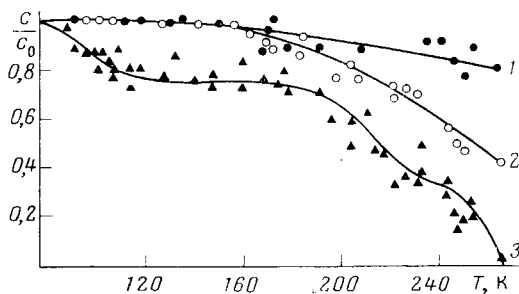
V. КОНФОРМАЦИОННАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

Изложенный выше материал подтверждает, что реакции в твердых матрицах контролируются или, по крайней мере, сильно зависят от локальных молекулярных движений в клетке. Поэтому параллельное исследование элементарных молекулярных движений (поступательное смещение, вращение, реориентация, конформационные перестройки) и химических реакций является очень важной задачей. Метод спинового зонда⁷¹⁻⁷³ для этих целей оказывается не очень эффективным, так как в большинстве случаев реакции размораживаются при низких частотах молекулярных движений, когда еще не наблюдаются изменения в спектрах ЭПР парамагнитной метки или зонда. Рекомбинационно-кинетический метод⁶⁵ позволяет почувствовать медленные молекулярные движения, однако он дает лишь косвенную информацию об элементарных движениях, так как основан на измерении скорости брутто-рекомбинации радикалов. Использование радикальных пар в качестве двухспинового зонда в матрице открывает возможность непосредственного изучения динамики и стереометрии медленных молекулярных движений.

1. Изучение фазовых и структурных переходов

Для близких радикальных пар рекомбинация активных центров не требует поступательных диффузионных перемещений, и можно ожидать, что парные метки окажутся весьма чувствительными к молекулярным движениям локального характера. В работе⁷⁴ показано, что разная стабильность радикальных пар в полимерах представляет инте-

Рис. 12. Кривые размораживания алкильных радикалов (1), смеси алкильных и перекисных радикалов (2) и радикальных пар (3) в полиэтилене. Точки перегиба в области 160—260 К соответствуют структурным переходам в кристаллической фазе⁷⁴



рес с точки зрения выявления фазовых и структурных переходов (рис. 12). Из рис. 12 видно, что кривая размораживания для сигналов $\Delta M_s = 2$ имеет перегибы, свидетельствующие о структурных изменениях полимера, т. е. фазовые переходы слегка «модулируют» кривую распределения по энергиям активации рекомбинации пар. О структурных и фазовых переходах можно судить, измеряя расстояние между радикалами r_{cp} в широком интервале температур для какого-либо типа пар, стабильного при высоких температурах. При отсутствии переходов будет получена зависимость, просто отражающая линейное расширение кристалла⁷⁵.

2. Изучение поступательной подвижности

По спектрам ЭПР радикальных пар можно непосредственно измерять частоту поступательных движений, так как выход радикала из клетки, перемещение его на один параметр ячейки, приведет к исчезновению спектра радикальной пары и к появлению сигналов изолированных радикалов. В работе⁶⁰ изучена кинетика выхода радикала дифенилазота из клетки при расстекловании замороженных растворов в толуоле. Характеристические времена выхода радикала из клетки

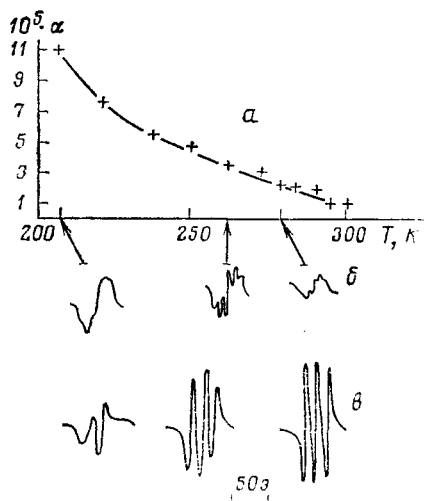


Рис. 13. Зависимость от температуры относительной интенсивности (а) и вида спектра ЭПР (б) перехода $\Delta M_s=2$ для стабильных радикальных пар в вазелине; б — спектры ЭПР монорадикалов ($\Delta M_s=1$). Падение интенсивности сигнала $\Delta M_s=2$ без увеличения ширины линии свидетельствует о наличии широкого спектра частот поступательных смещений радикалов⁷⁶

$\tau \approx 10$ сек позволили оценить частоту поступательного движения в жидкой фазе $\nu_{tr} \geq 10^{-1}$ сек⁻¹. Для уточнения оценки сняли спектры ЭПР замороженных растворов стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилокси-пиперидин-1-оксида в толуоле. Поскольку при расстекловании не наблюдалось изменения формы спектра, то верхняя граница для частоты вращения будет $\nu_{tr} < 10^8$ сек⁻¹.

Еще одна интересная возможность изучения элементарных поступательных движений возникает при использовании стабильных радикальных пар, которые образуются за счет случайного попадания радикалов в одну клетку при растворении в больших концентрациях (10^{-2} — 10^{-1} М) радикалов азотокисного типа⁷⁶. Переходы $\Delta M_s=2$ в половинном поле (см. главу II) при этом отчетливо наблюдаются, несмотря на существование гораздо более интенсивного сигнала $\Delta M_s=1$ от изолированных радикалов.

При размораживании поступательной подвижности число пар химически стабильных радикалов остается неизменным и определяется статистикой, однако время жизни индивидуальной пары уменьшается, поскольку оно определяется средним временем существования радикала в «оседлом» положении, т. е. временем корреляции поступательного движения τ_{tr} . Это приводит к модуляции величин r_{cp} и α и, в соответствии с формулой (2), — к модуляции интенсивности перехода $\Delta M_s=2$ с частотой, равной τ_{tr}^{-1} . В результате линия ЭПР должна уширяться на величину $1/\gamma\tau_{tr}$, т. е. появляется возможность измерения частот поступательных скачков радикала⁷⁶. Строгий расчет формы линии полностью подтверждает эту простую картину⁷⁷.

В работе⁷⁶ изучали ЭПР-спектры растворов радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в вазелиновом масле и толуоле концентрации

$(1 \div 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Изменение сигнала ЭПР с температурой показаны на рис. 13. Видно, что происходит уменьшение интенсивности запрещенного перехода, однако ширина линии практически не увеличивается. Такое поведение линии не объясняется в рамках релаксационной теории⁷⁷ и свидетельствует о существовании набора очень разных частот поступательных движений τ_t^{-1} . В этом случае сигнал $\Delta M_s = 2$ представляет собою как бы наложение линий с очень разной шириной; регистрируются только самая узкая из них, соответствующая сигналу от тех клеток, где частота прыжков минимальна. Таким образом, полихроматическая кинетика характерна не только для химических реакций, но и для элементарных движений в твердом теле. Это хорошо согласуется с моделью кинетически неэквивалентных клеток, которая привлекается в настоящее время для интерпретации самых различных процессов в твердой фазе^{65-67, 69}.

3. Исследование вращательной подвижности

Если двухспиновая система является достаточно жесткой (бирадикалы, триплетные молекулы, радикальные пары, образованные из комплексов), то эффекты, полностью аналогичные описанным выше, будут наблюдаться в результате вращательной подвижности⁷⁶. Здесь особенный интерес представляет метод ориентированного спинового зонда⁷⁸. С помощью эффекта магнетофотоселекции, описанного в главе III, или за счет сильных магнитных полей⁷⁹, иногда удается выделить сигналы частиц, у которых ось тензора D ориентирована преимущественно в одном направлении. Это в принципе позволяет изучать кинетику вращательной дезориентации частиц с очень длинными временами корреляции⁷⁶. Проведенные таким методом измерения также показали, что в застеклованных растворах и полимерах вращательные движения молекул являются полихроматическими, т. е. происходят с разными частотами в разных клетках. Одна из важных проблем, которую исследователи пытаются решить таким образом, состоит в выборе между двумя типами элементарных движений: вращение маленькими случайными скачками (вращательная диффузия) или вращение большими нескоррелированными скачками. Этим двум типам движений соответствуют две разные модели элементарных процессов в твердой фазе: квазикристаллическая или свободно-объемная⁸⁰. Однако окончательный выбор (на основании экспериментальных данных) до настоящего времени сделать не удалось.

4. Исследование конформационных перестроек

Поскольку ориентация реакционных групп молекул задается структурой матрицы, изучение динамики внутри- и межмолекулярных перестроек в кристалле является необходимым этапом изучения механизма элементарных реакций в твердой фазе. Принципиально новые возможности открываются при изучении спектров ЭПР радикальных пар. В этом случае второй радикал играет роль парамагнитной метки и изменение ориентации радикала (или его фрагмента) приводит к изменению радиус-вектора радикальной пары $r_{\text{эфф}}$ и к сильному изменению магнитных параметров спектра ЭПР.

Нами были подробно изучены структурные превращения иминоксильных радикалов и матрицы в γ -облученном при 77 К 2,4-динитрофеноле^{41, 81} (рис. 14). Показано, что радикалы и радикальные пары образуются в неравновесных конформациях с различными магнито-релаксационными характеристиками и термической стабильностью. При

разогреве образцов наблюдается структурная релаксация двух типов. В первом — структурном переходе происходит заметное изменение геометрии CNO-фрагмента, вызванное различием в значениях угла C—N—O в молекуле нитрофенола и иминоксильного радикала. При этом наблюдается изменение констант СТВ, и возникает два типа радикальных пар с $r_{\text{ср}} = 4,8 \text{ \AA}$, различающихся по ориентации межэлектронного

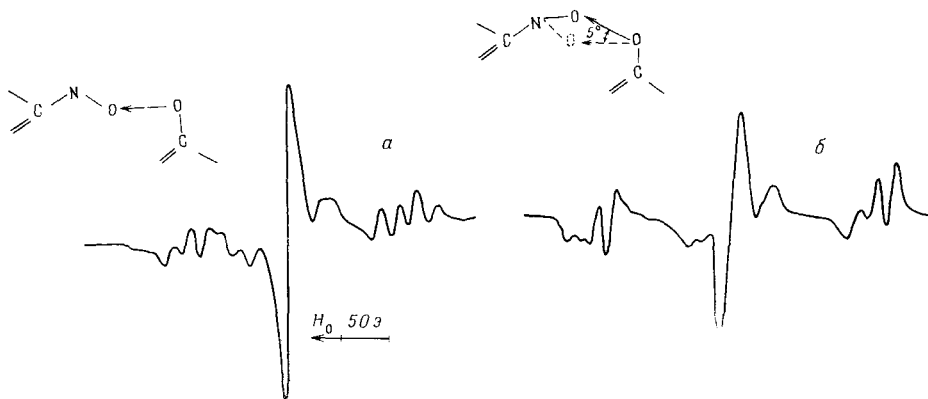


Рис. 14. Изменение спектра ЭПР радикальной пары «иминоксил — феноксил» в γ -облученном 2,4-динитрофеноле, обусловленное релаксацией структуры CNO-фрагмента. Спектр *a* записан при 77 К, спектр *б* — через 10 мин прогрева при 190 К. Интерпретация спектра аналогична приведенной на рис. 3. В случае *a* угол C—N—O соответствует структуре неповрежденной молекулы, в случае *б* — равновесной структуре иминоксильного радикала⁸¹

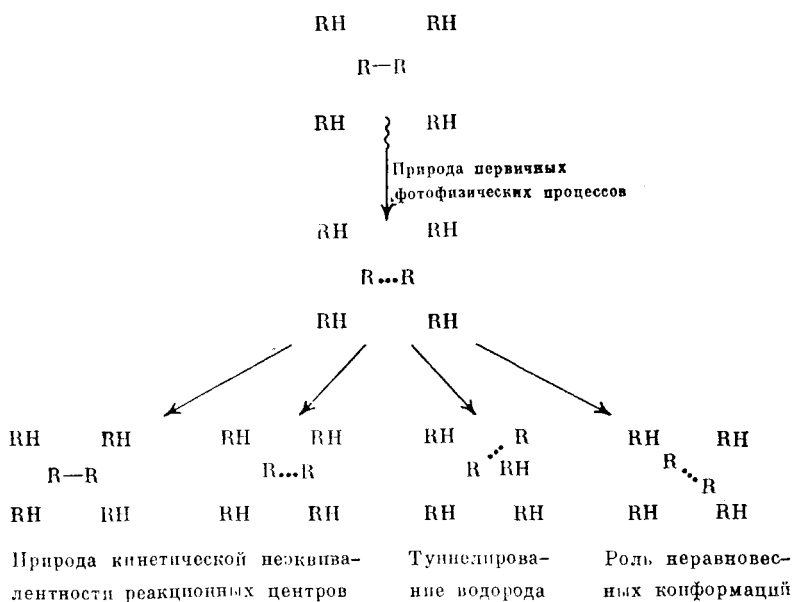
вектора в ячейке на 5° . При дальнейшем разогревании радикал слегка меняет свою ориентацию в кристаллической ячейке, сохраняя структуру фрагмента. Кинетика структурных переходов радикалов соответствует реакции первого порядка. Смещение реакционных групп происходит скачком на небольшие расстояния ($\sim 0,2 \text{ \AA}$). В результате перестроек возникают неэквивалентные по структуре состояния. Это влияет на кинетику рекомбинации радикалов в парах. Она происходит по более сложному кинетическому закону — кинетическая кривая в порошках аппроксимируется двумя экспонентами (см. таблицу).

Таким образом, уже небольшое различие в структуре приводит к сильному изменению константы скорости рекомбинации. Эта закономерность интересна прежде всего тем, что наличие большого числа промежуточных элементарных перестроек может быть причиной появления полихроматической кинетики реакций рекомбинации. Особенностью изученных процессов является наличие изотопных кинетических эффектов во всей цепи превращений, хотя конформационные переходы и рекомбинация происходят с радикалами, не содержащими H или D. Это указывает на большую роль матрицы и, в частности, водородных связей в механизме радикальных превращений в 2,4-динитрофеноле. Так, при замене гидроксильного протона на дейтрон увеличивается скорость второго перехода, заключающегося в повороте молекулы как целого. Возможно, это объясняется уменьшением прочности кристалла, симбатным с падением энергии водородных связей при замене гидроксильного атома H на D в нитрофеноле. Большой изотопный эффект в реакции рекомбинации (см. таблицу) может быть обусловлен образованием промежуточных комплексов радикалов с молекулой воды, выделившейся при радиолизе и захваченной матрицей.

Следует обратить внимание на существование определенной аналогии между рассмотренными здесь процессами конформационной релаксации и механизмом функционирования сложных молекулярных систем — белковых ферментов⁸². В случае белковых ферментов предполагается, что после образования субстрат-ферментного комплекса происходит быстрая релаксация непосредственно активного центра, а затем медленная релаксация макромолекулы. Можно предположить, что поведение связанных водородными связями молекул в кристалле нитрофенола в некоторой степени аналогично поведению макромолекул белков. Поскольку молекулярный кристалл является существенно более простой системой, чем белок, здесь удастся детально интерпретировать релаксационные переходы.

* *
*

За одно десятилетие, прошедшее со времени обнаружения метастабильных радикальных пар, кинетические исследования в этой области в значительной степени расширили наши представления о физико-химических основах кинетики реакций в твердой фазе. Исходя из приведенной в начале главы IV схемы превращений радикальных пар, можно следующим образом сформулировать наиболее важные результаты этих исследований:



Наибольшую ценность, на наш взгляд, представляет доказательство существования кинетической неэквивалентности радикалов на уровне клетки, демонстрация роли туннельных переходов и конформационных изменений в реакциях в твердой фазе и создание методики исследования «стереометрии реакций», основанной на уникальной чувствительности спектров ЭПР радикальных пар к изменению межрадикального вектора. Можно надеяться, что дальнейшие исследования в этих направлениях помогут сформулировать основные закономерности химических процессов в твердых органических веществах по крайней мере на уров-

не, уже достигнутом для реакций в газовой фазе и разбавленных растворах.

Совершенно новое направление в изучении короткоживущих радикальных пар начато недавно в работах^{83, 84}. Данные о последних исследованиях в области структуры и спектроскопии радикальных пар, которые специально не рассматривались в настоящем обзоре, можно найти в публикациях⁸⁵⁻⁹².

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», М., 1969.
2. Y. Kurita, J. Chem. Phys., 41, 3926 (1964).
3. Я. С. Лебедев, ДАН СССР, 171, 378 (1966).
4. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов, «Химия», М., 1972.
5. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972.
6. Я. С. Лебедев, сб. Свободно-радикальные состояния в химии, «Наука», Новосибирск, 1971, стр. 48.
7. B. G. Ershov, A. K. Pikajev, Radiation Research Review, 2, 1 (1969).
8. Y. Kurita, J. Chem. Soc. Japan, 85, 833 (1964).
9. Г. М. Жидомиров, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 8, 111 (1967).
10. Дж. Вертц, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», М., 1975, гл. 10.
11. Г. М. Жидомиров, Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков, Н. Я. Штейншнейдер, В. Л. Губанов, А. К. Чирков, Интерпретация сложных спектров ЭПР, «Наука», М., 1975, гл. 3.
12. M. Iwasaki, K. Toriyama, H. Muto, K. Nunome, Chem. Phys. Letters, 39, 90 (1976).
13. С. Н. Добряков, Г. Г. Лазарев, Я. С. Лебедев, М. В. Сердобов, Ж. структ. химии, 17, 814 (1976).
14. Л. П. Белькова, О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Б. В. Ожерельев, Я. С. Лебедев, в сб. Исследование свободно-радикальных состояний в связи с их ролью в регуляции биологических процессов, т. 2, Пушкино, 1972, стр. 177.
15. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Б. В. Ожерельев, А. А. Чистота, Я. С. Лебедев, Физ. тв. тела, 14, 3422 (1972).
16. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, «Наука», М., 1974.
17. T. Cenoud, M. C. Schouler, M. Decors, Chem. Phys. Letters, 26, 414 (1974).
18. D. Wiersma, J. H. Lichtenbelt, J. Kommandeur, J. Chem. Phys., 50, 2794 (1969).
19. I. Itoh, H. Hayashi, S. Nagakura, Molec. Phys., 17, 561 (1969).
20. W. Flossmann, E. Westhof, A. Müller, Phys. Rev. Letters, 34, 959 (1975).
21. О. Е. Якимченко, Г. П. Дорошина, Я. С. Лебедев, Химия высоких энергий, 3, 242 (1969).
22. S. N. Dobryakov, G. G. Lazarev, M. V. Serdobov, Ya. S. Lebedev, Molec. Phys., в печати.
23. С. Н. Добряков, Г. Г. Лазарев, Я. С. Лебедев, М. В. Сердобов, Ж. структ. химии, в печати.
24. А. В. Зубков, А. Т. Корицкий, Я. С. Лебедев, ДАН СССР, 180, 138 (1968).
25. E. Wasserman, W. A. Yager, J. Phys. Chem., 71, 201 (1967).
26. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, ДАН СССР, 193, 848 (1970).
27. Г. П. Воскерцян, Я. С. Лебедев, Химия высоких энергий, 6, 490 (1972).
28. V. I. Barchuk, A. A. Dubinsky, O. Ya. Grinberg, Ya. S. Lebedev, Chem. Phys. Letters, 34, 476 (1975).
29. V. Zanker, P. Dreyer, Z. angew. Phys., 24, 151 (1968).
30. Г. Г. Лазарев, Я. С. Лебедев, М. В. Сердобов, Изв. АН СССР. сер. хим., 1977, 325.
31. О. Ye. Yakimchenko, Ya. S. Lebedev, Int. J. Rad. Phys. Chem., 3, 17 (1971).
32. M. Iwasaki, T. Ichikawa, T. Ohnori, J. Chem. Phys., 50, 1984, 1991 (1968).
33. T. Gillbro, P. O. Kinne, A. Lund, J. Phys. Chem., 73, 4167, (1969).
34. T. Gillbro, A. Lund, J. Chem. Phys., 61, 1469 (1974).
35. M. Iwasaki, K. Toriyama, H. Muto, K. Nunome, Там же, 65, 596 (1976).
36. А. А. Дубинский, О. Я. Гринберг, А. А. Табачник, Я. С. Лебедев, Химия высоких энергий, 11, 156 (1977).
37. M. Kashiwagi, Y. Kurita, J. Phys. Soc. Japan, 21, 558 (1966).
38. Y. Kurita, M. Kashiwagi, J. Chem. Phys., 44, 1727 (1966).
39. M. Iwasaki, I. Ichikawa, Там же, 47, 4693 (1967).
40. G. Moulton, S. Cernawsky, D. Straw, Там же, 46, 4292 (1967).

41. О. Е. Якимченко, Н. И. Богуславская, Ф. И. Дубовицкий, Я. С. Лебедев, *Химия высоких энергий*, 10, 373 (1976).
42. Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, А. А. Володькин, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, *ДАН СССР*, 210, 100 (1973).
43. А. И. Александров, Н. Н. Бубнов, Г. Г. Лазарев, Я. С. Лебедев, А. И. Прокофьев, М. В. Сердобов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 515.
44. P. Hess, H. Heusinger, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 7, 1 (1975).
45. K. Hamanous, V. Kamartauskas, Y. Tabata, J. Silverman, *J. Chem. Phys.*, 61, 3439 (1974).
46. T. Gillbro, P. O. Kinnel, A. Lund, *J. Polymer Sci.*, A-2, 9, 1495 (1971).
47. T. Fujitima, N. Tamura, *J. Phys. Chem.*, 79, 1859 (1975).
48. К. М. Салихов, А. Г. Семенов, Ю. Д. Цветков, *Электронное спиновое эхо и его применение*, «Наука», Новосибирск, 1976, гл. 6.
49. О. Е. Якимченко, Канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1970.
50. О. М. Романова, Дипломная работа, МФТИ, М., 1977.
51. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Я. С. Лебедев, *Химия высоких энергий*, 3, 387 (1969).
52. Г. Г. Лазарев, Я. С. Лебедев, М. В. Сердобов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 2358.
53. A. B. Jaffe, D. S. Malamant, E. P. Slisz, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8515 (1972).
54. P. D. Bartlett, J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.*, 15, 89 (1967).
55. R. J. Skinner, R. J. Blaskiewicz, J. M. McBride, *Israel J. Chem.*, 10, 457 (1972).
56. Э. Н. Кулици, Л. М. Терман, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1963, 253.
57. Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, А. А. Берлин, *Высокомолекулярные соединения*, 5, 641 (1964).
58. Я. С. Лебедев, О. Я. Гринберг, VIII Междунар. симпозиум по свободным радикалам, Тезисы докл., Новосибирск, 1967, стр. 206.
59. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, *Кинетика и катализ*, 8, 660 (1972).
60. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, Там же, 8, 850 (1972).
61. J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6302 (1971).
62. О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев, *Проблемы гетерогенного катализа*, т. XV, «Наука», М., 1973, стр. 212.
63. О. Е. Якимченко, Я. С. Лебедев, *Химия высоких энергий*, 5, 271 (1971).
64. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, *Кинетика и катализ*, 6, 48 (1965).
65. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, *Физ. тв. тела*, 14, 1172 (1972).
66. В. М. Анисимов, О. Н. Карпунин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 1914.
67. В. А. Радциг, *Высокомолекулярные соединения*, 18A, 1899 (1976).
68. В. И. Гольданский, *Успехи химии*, 44, 2121 (1975).
69. Я. С. Лебедев, Л. П. Белькова, И. С. Гапонова, О. Я. Гринберг, в сб. *Проблемы кинетики элементарных химических реакций*, «Наука», М., 1973, стр. 80.
70. T. Fujitima, N. Tamura, *J. Polymer Sci.*, B10, 469 (1972).
71. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, *Стабильные радикалы*, «Химия», М., 1973.
72. Г. И. Лихтенштейн, *Метод спиновых меток в биологии*, «Химия», М., 1974.
73. А. Н. Кузнецов, *Метод спинового зонда*, «Наука», М., 1976.
74. Л. П. Белькова, Я. С. Лебедев, *Высокомолекулярные соединения*, 17A, 324 (1975).
75. W. Flossmann, A. Müller, E. Westhof, *Molec. Phys.*, 29, 703 (1975).
76. А. А. Дубинский, О. Я. Гринберг, А. А. Табачник, Я. С. Лебедев, *ДАН СССР*, 215, 631 (1974).
77. J. H. Freed, C. V. Bruno, C. F. Polnaszek, *J. Chem. Phys.*, 55, 5270 (1971).
78. А. А. Дубинский, В. И. Барчук, О. Я. Гринберг, Я. С. Лебедев, *Физ. тв. тела*, 19, 169 (1977).
79. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Л. Г. Оранский, В. Ф. Шувалов, В. И. Курочкин, Я. С. Лебедев, *ДАН СССР*, 230, 884 (1976).
80. Ya. S. Lebedev, A. I. Burshtein, *Chem. Phys.*, 12, 259 (1976).
81. О. Е. Якимченко, О. М. Романова, Я. С. Лебедев, *Ж. физ. химии*, в печати.
82. L. A. Blumenfeld, *J. Theor. Biol.*, 58, 269 (1976).
83. Е. Л. Франкевич, А. И. Приступа, Письма в ЖЭТФ, 24, 397 (1976).
84. E. L. Frankevich, A. I. Pristupa, V. J. Lesin, *Chem. Phys. Letters*, 47, 304 (1977).
85. N. I. Karsh, E. T. Koh, B. L. Whitsel, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6729 (1975).
86. А. П. Кулешов, В. И. Трофимов, *Химия высоких энергий*, 7, 143 (1973).
87. М. В. Сердобов, А. И. Александров, Я. С. Лебедев, Там же, 7, 439 (1973).
88. A. Dulcis, J. N. Herak, *Biochim. et biophys. acta*, 319, 109 (1973).
89. D. P. Lin, J. E. Willard, *J. Phys. Chem.*, 78, 2233 (1974).
90. A. B. Jaffe, R. W. Kreilick, *Chem. Phys. Letters*, 32, 572 (1975).
91. S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.*, 62, 956 (1975).
92. F. P. A. Zwegers, C. A. Varma, *Chem. Phys.*, 12, 231 (1976).