

Спектроскопия и строение свободных радикалов, стабилизированных в криогенных матрицах

Э.Г.Баскир, Е.Я.Мисочко, О.М.Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135–8941

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 524–9676

Рассмотрены результаты спектроскопических (колебательная ИК-спектроскопия и спектроскопия ЭПР) исследований радикалов, стабилизированных в твердых матрицах инертных газов. Основное внимание уделено сопоставлению экспериментально полученных спектроскопических характеристик радикалов с характеристиками, рассчитанными с применением современных квантово-химических методов расчета, и использованию этих данных для установления структуры и электронного строения свободных радикалов. Обсуждены возможности и перспективы применения новых способов генерирования радикалов в криогенных матрицах для спектроскопических исследований. Проведено сравнение полученных в последние годы данных с результатами более ранних исследований.

Библиография — 394 ссылки.

Оглавление

I. Введение	742
II. Низкотемпературная матричная спектроскопия	743
III. Новые способы генерирования интермедиатов в матрицах	746
IV. Органические радикалы, содержащие непредельные и ароматические фрагменты	746
V. Азотсодержащие радикалы	751
VI. Кислородсодержащие радикалы	753
VII. Серосодержащие радикалы	763
VIII. Радикальные структуры, содержащие атомы металлов	764
IX. Заключение	769

I. Введение

Исследование механизмов реакций, протекающих с участием реакционноспособных интермедиатов, является важной задачей физической органической химии.^{1–3} Традиционный

метод изучения короткоживущих в обычных условиях промежуточных частиц состоит в их замораживании в матрицах инертных газов при криогенных температурах. Первыми, кто предложил использовать инертные газы в качестве твердых матриц для спектроскопических исследований радикальных частиц, были Пиментел с сотр.⁴ и Портер с сотр.⁵ (1954 г.). Исключительная универсальность метода матричной изоляции для обнаружения нестабильных в обычных условиях частиц и получения их спектроскопических характеристик позволяют рассматривать этот метод в качестве одного из основных методов исследования реакционноспособных интермедиатов в химии и химической физике. Именно с использованием метода матричной изоляции были получены спектроскопические данные для большинства известных свободных радикалов. Эти данные были проанализированы в ряде обзоров и монографий (см., например, работы^{1–3, 6–8}).

Индивидуальные спектроскопические характеристики реакционноспособных интермедиатов позволяют достаточно легко идентифицировать их в сложных химических процессах, в космическом пространстве, в биологических системах и живых организмах. До недавнего времени колебательная ИК-спектроскопия и спектроскопия ЭПР изотопозамещенных частиц одинакового стехиометрического состава были практически единственными объективными

Э.Г.Баскир. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН. Телефон: (499)135–8941, e-mail: bas@ioc.ac.ru
Область научных интересов: физическая химия, ИК-спектроскопия, строение молекул.

Е.Я.Мисочко. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией низкотемпературной спектроскопии ИПХФ РАН. Телефон: (49652)28–280, e-mail: misochko@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика и механизм химических реакций, строение молекул, радикальные интермедиаты, ИК- и ЭПР-спектроскопия.

О.М.Нефедов. Академик, заведующий лабораторией химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН. Телефон: (499)137–7390, e-mail: nefedov@ioc.ac.ru

Область научных интересов: физическая и органическая химия, химия карбенов, их аналогов и других нестабильных молекул, химия алифатических диазосоединений и малых циклов.

Дата поступления 24 апреля 2009 г.

методами идентификации новых частиц и установления их строения. Развитие вычислительной техники и совершенствование квантово-химических методов расчета открыли новые возможности для решения таких задач и внесли принципиальные изменения в методику изучения стабилизированных интермедиатов.

Начиная с 90-х годов прошлого века, точность расчетов спектроскопических констант (колебательных частот и констант СТВ) методами *ab initio* и функционала плотности достигла достаточно высокого уровня (см., например,^{9–12}), а сами расчеты стали доступны для широкого круга исследователей. Использование экспериментальных спектроскопических данных в сочетании с результатами теоретических расчетов позволило упростить процедуру интерпретации спектров и повысить надежность идентификации интермедиатов, что способствовало установлению их молекулярного строения и особенностей электронной структуры. Последнее особенно актуально для интермедиатов свободнорадикального типа, поскольку конфигурация открытых электронных оболочек таких частиц определяет реакционную способность и судьбу их дальнейших превращений. Такой комбинированный подход стал общепринятым методом изучения стабилизированных интермедиатов. Он не только позволил изучить строение новых более сложных многоатомных радикальных частиц, но и пересмотреть[†] структуры многих радикальных частиц, установленные ранее.

Несмотря на значительный прогресс в развитии методов регистрации радикальных частиц и анализа полученных данных существуют интермедиаты, механизм и кинетика образования которых остаются неизученными. Перечислим факторы, усложняющие теоретическое моделирование и идентификацию таких интермедиатов:

- образование нековалентных связей в радикал-молекулярных комплексах;
- значительная делокализация неспаренного электрона в радикалах, содержащих кратные связи;
- спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские эффекты в интермедиатах, образующихся с участием тяжелых атомов;
- наличие множества структурных изомерных форм интермедиатов с близкими энтальпиями образования;
- малые различия в энергиях электронных состояний с различной мультиплетностью.

Надежность теоретического описания химических связей в таких интермедиатах требует экспериментального подтверждения.

В настоящем обзоре основное внимание уделено рассмотрению комбинированного подхода к изучению молекулярного и электронного строения свободнорадикальных интермедиатов с использованием экспериментальных спектральных данных и результатов квантово-химических расчетов. Учитывая, что результаты спектроскопических исследований карбеновых и нитреновых интермедиатов были суммированы в ряде недавно опубликованных обзоров и монографий (см., например,^{1, 13–18}), данные об этих интермедиатах не включены в настоящий обзор.

[†] Следует отметить, что развитие квантово-химических методов происходит настолько быстро, что расчеты, выполненные в конце 1990-х годов, выглядят в настоящее время неудовлетворительно из-за плохого соответствия экспериментальным данным.

II. Низкотемпературная матричная спектроскопия

1. Колебательная спектроскопия

Абсорбционная ИК-спектроскопия — наиболее распространенный метод изучения матрично-изолированных частиц. Получаемые в эксперименте наборы колебательных частот являются динамической характеристикой конкретных молекулярных структур, а измеренные частоты колебаний и их изменения при изотопных замещениях позволяют судить о наличии тех или иных химических связей. Надежность идентификации интермедиата и установления его молекулярной структуры на основе анализа экспериментальных колебательных спектров определяется тем, насколько экспериментальные колебательные частоты согласуются с частотами, рассчитанными квантово-химическими методами. Современные программные пакеты для квантово-химических расчетов спектральных характеристик молекул достаточно хорошо адаптированы к экспериментальной колебательной спектроскопии. С их помощью можно с высокой точностью рассчитывать гармонические колебательные частоты и интегральные интенсивности переходов. Однако для слабосвязанных молекулярных структур хорошее соответствие экспериментальных и расчетных колебательных спектров удается получить только при учете эффектов ангармонизма. Ряд характерных примеров критического влияния эффектов ангармонизма на отнесение колебательных частот рассмотрены в недавних работах^{19, 20}.

В матричных ИК-спектроскопических исследованиях наиболее широко используются твердые матрицы аргона и неона, в которых достигается спектральное разрешение $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-4} - 10^{-3}$. В последние годы в качестве матричного вещества для получения ИК-спектроскопических характеристик стабилизированных интермедиатов и изучения их реакций с молекулами H_2 было предложено использовать твердый водород. О перспективности применения твердого водорода свидетельствует уникально высокое спектральное разрешение $\Delta\nu/\nu < 10^{-6}$, достигаемое в таких матрицах.^{21, 22} Однако работа с твердым водородом из-за относительно высокого давления его насыщенных паров даже при 5 К требует специальной техники. Недавно была разработана специальная методика выращивания массивных кристаллов параводорода (pH_2), содержащих примесные молекулы изучаемого интермедиата, для использования в матричной ИК-спектроскопии.^{23–26} При этом основное внимание было сфокусировано на химических превращениях, индуцированных колебательным (ИК) возбуждением примесных молекул, и на влиянии возбужденных колебательных и вращательных состояний примесных молекул на скорость их реакций с молекулами водорода. Результаты этих исследований суммированы в обзорах^{27, 28}.

2. Спектроскопия ЭПР

Метод ЭПР широко применяется в различных областях физики, химии и биологии для изучения частиц, обладающих собственным магнитным моментом, и является одним из наиболее информативных методов изучения свободных радикалов в дублетном электронном состоянии. Измеряемые этим методом константы сверхтонких взаимодействий, характеризующие распределение спиновой плотности на различных магнитных ядрах, позволяют получать информацию об электронной структуре радикальных интермедиатов.

К сверхтонким взаимодействиям в молекулах в $^2\Sigma$ -электронном состоянии относятся контактное Ферми-взаимодействие и электрон-ядерное диполь-дипольное взаимодействие, которые определяют соответственно изотропную ($A_{\text{изо}}$) и анизотропную ($A_{\text{дип}}$) составляющие тензора СТВ:

$$A_{\text{изо}} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3},$$

$$A_{\text{дип}} = g_e \beta_e g_n \beta_n \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2r^3} \right\rangle = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3},$$

где g_e и g_n — g -факторы электрона и ядра соответственно; β_e и β_n — электронный и ядерный магнетоны Бора соответственно; $|\psi(0)|^2$ — плотность спиновой волновой функции на ядре; r — радиус-вектор, соединяющий электрон и ядро; θ — угол между направлением магнитного поля и вектором r .

Константа изотропного взаимодействия ($A_{\text{изо}}$) пропорциональна спиновой плотности на ядре магнитного атома. Величина этой константы определяется спиновой заселенностью сферических s -орбиталей атомов. Величина константы магнитного диполь-дипольного взаимодействия ($A_{\text{дип}}$) определяется спиновой заселенностью несферических электронных орбиталей p - и d -типов. Стандартные пакеты программ для квантово-химических расчетов, как правило, содержат специальные опции, позволяющие рассчитывать константы СТВ изучаемых частиц. Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные, можно определять качество и достоверность квантово-химических расчетов, а также проводить анализ распределения спиновой плотности на магнитных атомах радикальных интермедиатов и оценивать спиновые заселенности различных атомных орбиталей.

Спектроскопия ЭПР матрично-изолированных интермедиатов имеет, по крайней мере, два несомненных преимущества по сравнению со спектроскопией ЭПР этих интермедиатов в жидких растворах. Эти преимущества связаны с большим временем жизни матрично-изолированных интермедиатов и отсутствием у них вращательной подвижности при криогенных температурах. Увеличение времени жизни позволяет использовать стандартную технику ЭПР для измерений спектров, а отсутствие вращательной подвижности — получать информацию об анизотропных параметрах тензоров СТВ и g -фактора изучаемых частиц, которые невозможно зарегистрировать при измерениях в жидкости из-за быстрого молекулярного вращения.

Определенные трудности при анализе спектров и установлении магнитных параметров радикальных частиц связаны с тем, что спектры ЭПР, получаемые в условиях низкотемпературной матричной изоляции, так называемые порошковые спектры, отвечают, как правило, набору случайно-ориентированных частиц. Появление компьютерных программ расчета порошковых спектров на основе точных решений магнитного спин-гамильтониана значительно облегчило эту задачу. Более того, анализ экспериментальных спектров в сочетании с компьютерной симуляцией спектров ЭПР, соответствующих различным положениям образца относительно вектора напряженности магнитного поля, позволяет получать дополнительную информацию об ориентационной функции распределения частиц, обладающих значительной анизотропией тензоров СТВ и g -фактора.^{29–31} Наиболее высокое спектральное разрешение в спектрах ЭПР матрично-изолированных интермедиатов, равное $\sim 10^{-2}$ мТл, достигается в твердом неоне и параводороде. Для малоатомных радикалов, стабилизированных в этих матрицах, удается получить разрешенную сверхтонкую структуру, отвечаю-

щую ненулевым вращательным квантовым состояниям радикальных частиц.^{32–34}

Установление анизотропных параметров магнитных взаимодействий особенно важно для радикальных частиц, у которых неспаренный электрон преимущественно локализован на внешних несферических атомных p -орбиталях. К таким интермедиатам относятся, например, фуллереновые радикалы типа $C_{60}R$, образующиеся при присоединении радикала R (или атома) по одной из двойных связей фуллеренового кластера. Константы изотропного СТВ в радикалах такого типа определяются главным образом эффектами спиновой поляризации внутренних s -оболочек и содержат только косвенную информацию о спиновой заселенности атомов. До последнего времени электронная структура таких интермедиатов обсуждалась исходя из значений констант изотропного СТВ в жидких растворах.^{35–38} Недавно был получен анизотропный спектр ЭПР радикала $C_{60}F$ в твердом аргоне путем присоединения мигрирующего в твердой матрице атома фтора к изолированной в этой матрице молекуле C_{60} .^{39,40}

Проведенные квантово-химические расчеты⁴⁰ радикала $C_{60}F$ показали, что метод функционала плотности (DFT) с корреляционными базисными наборами трехэкспоненциального типа и поляризационными функциями на внутренних оболочках обеспечивает хорошее соответствие измеренных и рассчитанных магнитных параметров (табл. 1). Наилучшее описание тензора СТВ достигнуто в квантово-химических расчетах с использованием методов B3LYP/L2'2'#5 и PBE0/L2'2'#5, дающих близкие результаты: расчет всего на 5–7% занижает изотропную часть СТВ и на 12–13% завышает анизотропную часть. Соответствие рассчитанных и экспериментальных параметров демонстрирует достаточно высокую степень точности квантово-химических расчетов. На рис. 1 приведено рассчитанное методом PBE0/L2'2'#5

Таблица 1. Рассчитанные константы СТВ на атоме фтора (^{19}F) в радикале $C_{60}F$.

Метод функционала плотности		$A_{\text{изо}}$, мТл	$A_{\text{дип}}$, мТл
функционал	электронный базис		
PBE	L1	5.04	2.06
PBE	L11	4.86	2.11
PBE	L2'	5.30	2.11
PBE	L2'2'	5.76	2.13
PBE	L2'2'#5	5.90	2.13
PBE	L22	5.70	2.16
PBE	L33	5.98	2.18
PBE	L33#5	6.03	2.17
PBE0	L1	5.89	2.15
PBE0	L11	5.73	2.18
PBE0	L2'	6.20	2.16
PBE0	L2'2'	6.70	2.16
PBE0	L2'2'#5	6.86	2.17
PBE0	L33#5	6.99	2.21
B3LYP	L1	5.85	2.12
B3LYP	L11	5.70	2.16
B3LYP	L2'	6.22	2.17
B3LYP	L2'2'	6.79	2.17
B3LYP	L2'2'#5	6.94	2.18

Примечание. Экспериментальное значение $A_{\text{изо}}$, полученное методом ЭПР в растворе *трет*-бутилбензола при 325 К, равно 7.30 мТл,³⁶ а значения $A_{\text{изо}}$ и $A_{\text{дип}}$, полученные в твердом аргоне при 15 К, составляют 7.21 и 1.85 мТл соответственно.⁴⁰

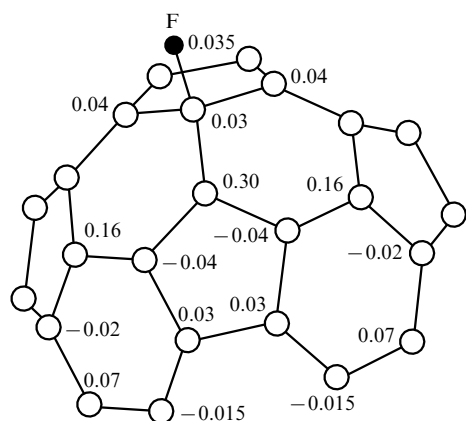


Рис. 1. Распределение спиновой плотности на атомах радикала $C_{60}F$ (по данным расчета PBE0/L2'2'#5).⁴⁰

распределение спиновой плотности на атомах C и F радикала $C_{60}F$. Расчет демонстрирует значительную делокализацию неспаренного электрона, сосредоточенного преимущественно на внешних р-орбиталях атомов углерода и фтора.

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к соединениям радикального типа, содержащим тяжелые атомы (прежде всего атомы металлов), что потребовало разработки соответствующих методов расчета констант СТВ, адекватно учитывающих влияние различных внутренних корреляций, спин-орбитальных и релятивистских эффектов. В настоящее время используется несколько различных теоретических подходов к расчету констант СТВ (см., например, работы^{41–47}), причем программные пакеты для таких расчетов постоянно совершенствуются.

Анализ анизотропных спектров ЭПР радикала XeF в твердом аргоне, обогащенном различными изотопами атомов ксенона, и сопоставление измеренных констант СТВ с рассчитанными квантово-химическими методами позволили установить влияние релятивистских эффектов на электронную структуру основного состояния $^2\Sigma$ этого радикала.⁴⁸ Полученные параметры СТВ на магнитных ядрах атомов ^{19}F и ^{129}Xe приведены в табл. 2. Константы магнитного диполь-дипольного взаимодействия ($A_{дип}$) отвечают 60%-ной спиновой заселенности атомной орбитали F(2p) и 40%-ной заселенности атомной орбитали Xe(5p), т.е. спиновая плотность практически равномерно распределена на внешних р-орбиталях обоих атомов радикала XeF . Измеренные характеристики основного электронного состояния XeF удается удовлетворительно описать с использованием квантово-химических методов, учитывающих релятивистские эффекты в электронной структуре радикала. Эти эффекты можно обнаружить по значительному возрастанию изотропной составляющей СТВ на атоме ксенона ($A_{изо}$). Релятивистский характер движения электронов тяжелого атома ведет к значительному (более чем в два раза!) возрастанию спиновой плотности на ядре атома Xe. Установлено также, что параметры тензоров СТВ и g-фактора для радикалов XeF , изолированных в твердом аргоне при 5 K, значительно отличаются от параметров тех же радикалов, генерированных γ -облучением анизотропных молекулярных кристаллов XeF_2 и XeF_4 при 77 K.^{49, 50}

Спектроскопия ЭПР служит основным инструментом для идентификации высокоспиновых ($S > 1/2$) органических радикалов. В большинстве работ свободнорадикальные органические интермедиаты изучали в стеклообразных органических матрицах при 77 K. Недавно было показано, что

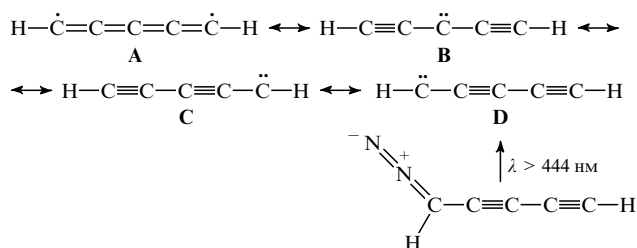
Таблица 2. Рассчитанные и измеренные в матрице твердого аргона константы СТВ (МГц) атомов ^{129}Xe и ^{19}F радикала XeF .⁴⁸

Метод	^{129}Xe				^{19}F			
	$A_{ }$	$A_{\perp}$	$A_{изо}$	$A_{дип}$	$A_{ }$	$A_{\perp}$	$A_{изо}$	$A_{дип}$
<i>Расчетные данные</i>								
DFT (нерелятивистский)			– 581	– 499			373	1040
DFT (релятивистский)			– 1420	– 586			361	1045
<i>Экспериментальные данные</i>								
ЭПР	– 2217	– 969	– 1385	– 416	2935	– 814	435	1249
	(– 1340) ^a				(– 485) ^a			

^a С учетом спин-орбитального взаимодействия.

спектры ЭПР таких интермедиатов в матрицах благородных газов обладают более высоким спектральным разрешением. Так, впервые полученные спектры ЭПР высокоспиновых пиридиновых нитренов в септетном ($S = 3$)^{51, 52} и квинтетном ($S = 2$)^{53, 54} электронных состояниях, стабилизированных в твердой матрице аргона, значительно отличались от спектров этих интермедиатов в твердых органических матрицах. Отсутствие неоднородного уширения линий в спектрах ЭПР, зарегистрированных в твердом аргоне, позволило достичь более высокого спектрального разрешения и благодаря этому измерить параметры тензора расщепления в нулевом поле с гораздо более высокой точностью.

Интересный пример комбинированного использования спектральных и расчетных методов описан в работе⁵⁵, авторы которой впервые генерировали триплетный интермедиат с линейной углеводородной цепью $H-C\equiv C=C=C-C\equiv N$ облучением ($\lambda > 444$ нм) 1-дiazопентан-2,4-диина в матрице Ar или N_2 . Этот радикал был охарактеризован методами ИК- и ЭПР-спектроскопии.



Измеренный параметр расщепления в нулевом поле $|D|$ оказался равным 0.6157 см^{-1} , что типично для карбеновых молекул с аксиально-симметричной структурой.⁵⁶ Полученные экспериментальные данные в совокупности с результатами квантово-химических расчетов позволили сделать заключение, что основное триплетное электронное состояние интермедиата HC_5N представляет собой гибридную комбинацию из нескольких резонансных структур, в которую основной вклад вносит структура B. Недавно⁵⁷ методом матричной ИК-спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами методом DFT PBE/TZ2P был детально исследован еще один близкий по структуре карбен с сопряженными связями $(CH_3)_2C=CH\dot{C}\equiv CH$.

III. Новые способы генерирования интермедиатов в матрицах

На протяжении последних 20 лет для получения атомов различных элементов и их внедрения в низкотемпературные матрицы широко используется метод лазерного испарения. На начальных этапах развития существовала определенная доля пессимизма в оценке эффективности этого метода из-за возможности осаждения в матрице не только изолированных атомов, но и их многочисленных агрегатов и кластеров. Тем не менее в последнее время были получены надежные свидетельства эффективности метода лазерного испарения для генерирования изолированных атомов, что было подтверждено как их идентификацией в низкотемпературной матрице, так и их дальнейшими превращениями в процессе отжига исходного конденсата. Использование метода лазерного испарения и колебательной спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химических расчетов позволило установить молекулярное строение множества уникальных продуктов взаимодействия атомов металлов с органическими и неорганическими соединениями.

В последние годы метод лазерного испарения стал широко применяться для низкотемпературной стабилизации и структурных исследований наноразмерных частиц (малые кластеры, агрегаты и т.п.). Так, в работах^{58–60} проанализированы колебательные спектры различных кластеров углерода C_n , генерированных лазерным испарением графита и стабилизированных в твердом аргоне. Оказалось, что преобладающим соединением, стабилизированным в твердом аргоне, является интермедиат C_3 с линейной конфигурацией. Авторы разработали методологию анализа ИК-спектров линейных и циклических структур состава C_n при $n \leq 12$ и установили строение синглетных и триплетных электронных состояний, реализующихся в двух альтернативных структурах C_4 (см.⁶¹) — кумуленовой ($C=C=C=C$) и ацетиленовой ($C \equiv C-C \equiv C$).

При одновременном лазерном испарении графита с кремнием, германием или каким-либо металлом реакционноспособный интермедиат C_3 образует смешанные соединения, такие как SiC_3Si , GeC_3Ge ,^{62,63} CrC_3 ,⁶⁴ TiC_3 (см.⁶⁵) и др., стабилизированные в твердой инертной матрице.

Ряд перспективных способов генерирования высокореакционноспособных интермедиатов в криогенных матрицах был детально описан в недавних обзорах^{66–69} и монографии⁷⁰. Так, в обзорах^{66,67} рассмотрена миграция активных атомов (водорода, кислорода и фтора) в криогенных матрицах инертных газов и описаны возможности использования трансляционной подвижности этих атомов для инициирования атом-молекулярных реакций непосредственно в твердых матрицах с целью спектроскопического изучения образующихся при этом радикалов. В последние годы активно разрабатываются методики спектроскопического изучения радикал-молекулярных комплексов, внедренных в наноклапты жидкого гелия. Искрывающий обзор достижений в этой области исследований опубликован в 2007 г.⁶⁸ Методы низкотемпературного синтеза частиц, содержащих атомы и кластеры редкоземельных и переходных металлов, рассмотрены в обзоре⁶⁹ и монографии⁷⁰.

Среди новых методов получения стабилизированных интермедиатов следует отметить метод, основанный на использовании матричного вещества в качестве химически активного реагента. Успешным примером применения химически активной твердой матрицы для генерирования реакционноспособных интермедиатов могут служить эксперименты Чертихина и Эндрюса⁷¹ по генерированию различных металлгидридов в матрице твердого водорода (см. раз-

дел VIII). Другим ярким примером реализации химической активности твердой матрицы являются работы по синтезу новых соединений $XRgH$ (X — электроотрицательный атом или радикальный фрагмент; $Rg = Xe, Kr, Ar$).^{72–74} Общий метод получения соединений $HRgX$ включает диссоциацию молекул HX (HF, HBr, H_2O, HCN и др.) в матрице твердого инертного газа и последующее образование линейных соединений $HRgX$ ($H-Ar-F, H-Xe-Br, H-Xe-OH, H-Kr-CN$ и др.). Идентификация молекул $HRgX$ облегчается тем, что полосы поглощения в ИК-спектре, отвечающие валентным колебаниям $Rg-H$, характеризуются исключительно высокой интенсивностью (коэффициент поглощения $10^3 \text{ км} \cdot \text{моль}^{-1}$) и легко регистрируются ИК-спектроскопически.

Недавно появились сообщения о синтезе радикалов $HXeCC$ ^{75,76} и $HXeO$ ⁷⁷ и их ИК-спектроскопической идентификации. Квантово-химические расчеты⁷⁷ молекулярной и электронной структуры радикала $HXeO$ показали преимущественно ионный характер связи $Xe-O$, обусловленный частичным переносом электрона с атома ксенона на атом кислорода (в радикале $HXeO$ заряд на атоме ксенона равен $+0.88$, а на атоме кислорода -0.90). Для радикала $HXeCC$ квантово-химические расчеты^{75,76} также предсказывают ионный характер связи $Xe-C$ с зарядом $+0.89$ на атоме ксенона и -0.86 на атоме углерода и нелинейную структуру радикала с углом $XeCC$, равным 123° (в отличие от линейной молекулы $HXeC \equiv CH$, изученной в работах^{75,76,78}). Согласно расчетам,⁷⁶ длина связи углерод–углерод в радикале $HXeCC$ равна $1.267 \text{ \AA}$, т.е. имеет промежуточную величину между значениями, характерными для двойной и тройной связей углерод–углерод. Частота валентного колебания ν_{CC} , равная 1748 см^{-1} , ближе к частоте валентного колебания двойной углерод–углеродной связи.

В работе⁷⁶ представлены предварительные экспериментальные и расчетные магнито-резонансные параметры радикала $HXeCC$ и обсуждены возможности регистрации спектра ЭПР этого интермедиата в твердом ксеноне. Основная проблема в изучении радикала $HXeCC$ методом ЭПР заключается в ненадежности идентификации спектра ЭПР этого радикала на фоне спектров других радикальных частиц, образующихся в твердых смесях ксенон–ацетилен, облученных ускоренными электронами. Квантово-химический расчет констант изотропного СТВ предсказывает, что в спектре ЭПР радикала $HXeCC$ должен присутствовать дублет с расщеплением 8.7 мТл на изотопе ^{129}Xe с магнитным ядром $I = 1/2$. В спектрах ЭПР радикалов $HXeCC$ наблюдается дублет с расщеплением 13 мТл . Основываясь на том, что изменение интенсивностей линий этого дублета со временем коррелирует с изменением интенсивностей линий радикала $HXeCC$ в ИК-спектре, авторы предположительно отнесли его к радикалу $HXeCC$.⁷⁶

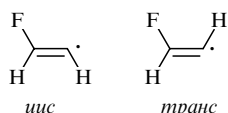
IV. Органические радикалы, содержащие непредельные и ароматические фрагменты

В последние годы много внимания уделяется исследованию органических радикалов, содержащих непредельные и ароматические фрагменты. Для некоторых зарегистрированных ранее частиц такого типа были проведены новые исследования на более высоком уровне, позволившие пересмотреть полученные ранее результаты.

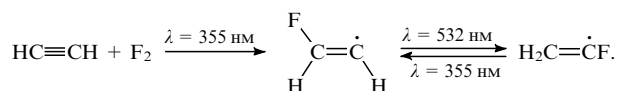
Информация о структуре и σ -характере простейшего винильного радикала $CH_2=C^{\bullet}H$ получена из его спектра ЭПР, впервые зарегистрированного при УФ-облучении молекул HI и C_2H_2 в матрицах Ar и Ne .^{79–81} В ИК-спектре винильного радикала, генерированного⁸² при УФ-фотолизе

($\lambda = 121.6$ нм) этилена, наблюдалась полоса при 900 см^{-1} , сдвигающаяся в низкочастотную область в изотопозамещенных дейтеро- и ^{13}C -аналогах. По появлению этой полосы был сделан вывод об образовании радикала $\text{CH}_2=\text{C}^\bullet\text{H}$ при взаимодействии возбужденных атомов Ne^* с C_2H_2 (см.⁸³), а также при отогреве продуктов фоторазложения ($\lambda = 193$ или 250 нм) C_2H_2 в матрице Xe .^{75,78} Позже⁸⁴ в ИК-спектре винильного радикала, генерированного фотолизом этилена под действием синхротронного излучения с $\lambda = 120$ нм в неоновой матрице при 3 K , были обнаружены семь новых полос при 3141.0 , 2953.6 , 2911.5 , 1357.4 , 677.1 , 895.3 и 857.0 см^{-1} , отнесенных к колебаниям $\nu_{\text{сим}}(\text{CH})$, $\nu_{\text{сим}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{асим}}(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{cis-НСН})$, $\omega(\text{CH}_2)$ и $\omega(\text{CH})$ соответственно. Такие отнесения были сделаны на основании сдвига полос в изотопозамещенных дейтеро-, ^{13}C -аналогах и на основании сопоставления этих частот с частотами, рассчитанными методами B3LYP и PW91PW91/aug-cc-pVTZ.

Реакция атомарного фтора, генерированного фоторазложением ($\lambda = 355$ нм) F_2 , с ацетиленом в матрице аргона приводит к образованию 2-фторвинильного радикала $\text{CHF}=\text{C}^\bullet\text{H}$. Этот радикал был зарегистрирован методами ЭПР⁸⁵ и ИК-спектроскопии.⁸⁶ Однако установить изомерную форму этого радикала, для которого возможны *цис*- и *транс*-конфигурации, авторам работ^{85,86} было затруднительно из-за близкого расположения основных колебательных линий в спектре поглощения.



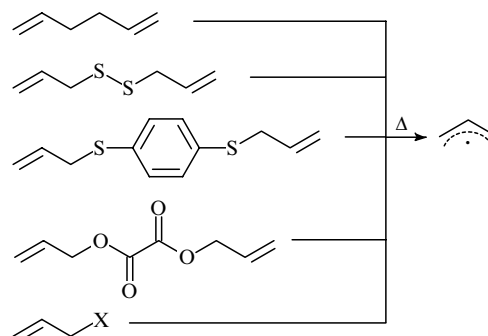
Позже было проведено комбинированное исследование этого радикала методами ЭПР- и ИК-спектроскопии.⁸⁷ На основании комплексного анализа ЭПР- и ИК-спектров радикала $\text{CHF}=\text{C}^\bullet\text{H}$ и его дейтерозамещенных аналогов, а также из сопоставления экспериментальных колебательных частот с рассчитанными методом B3LYP/6-311++G(3df,2p) наблюдаемые в ИК-спектре полосы были отнесены к 2-фторвинильному радикалу с *цис*-конфигурацией, а не *транс*-, как предполагалось ранее.⁸⁶ Облучение этого радикала в Ar -матрице лазером с $\lambda = 532$ нм инициировало его изомеризацию в радикал $\text{CH}_2=\text{C}^\bullet\text{F}$, для которого были впервые получены спектры ЭПР и ИК-поглощения.⁸⁷ Повторное облучение радикала $\text{CH}_2=\text{C}^\bullet\text{F}$ светом с длиной волны 355 нм приводило к обратной реакции:



Следует отметить, что для надежной идентификации различных изомерных и структурных форм радикала $\text{CHF}=\text{C}^\bullet\text{H}$ лучше использовать данные спектроскопии ЭПР, поскольку константы СТВ чрезвычайно чувствительны к изменениям молекулярной структуры. Наблюдаемые константы СТВ для *цис*-2-фторвинильного радикала ($a_{\text{F}} = 6.50$, $a_{\text{H}} = 3.86$, $a_{\text{H-1}} = 0.25$ мТл) и 1-фторвинильного радикала ($a_{\text{F}} = 13.71$, $a_{\text{H-1}} = 4.21$, $a_{\text{H-2}} = 1.16$ мТл) существенно различаются и хорошо совпадают с результатами квантово-химического расчета. В то же время ИК-спектроскопические характеристики для этих радикалов различались незначительно, и провести их корректную интерпретацию удалось только благодаря совместному использованию методов ЭПР- и ИК-спектроскопии.⁸⁷

Перфторированный винильный радикал C_2F_3 , генерированный фотолизом $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ под действием УФ-облучения в матрице Ar , впервые был зарегистрирован методом ЭПР.⁸⁸ Согласно данным ЭПР, он является σ -радикалом с неплоской структурой, в котором около 70% электронной плотности неспаренного электрона локализовано на α -атоме углерода. В ИК-спектре этому радикалу, полученному из газовой фазы разложением $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$ или C_2F_4 под действием импульсного электрического разряда^{89,90} и изолированному в матрице Ar , были приписаны четыре полосы при 1780.4 , 1282.4 , 1216.9 и 900.0 см^{-1} , при этом к валентному колебанию $\nu(\text{C}=\text{C})$ отнесена⁹⁰ полоса при 1780.4 см^{-1} .

Аллильный радикал, генерированный вакуумным пиролизом различных соединений, был зафиксирован в матрице Ar и подробно исследован ИК-спектроскопически сначала группой Мальцева,^{91–93} а затем группами Майера⁹⁴ и Ота.⁹⁵



$\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{SiMe}_3$.

Полученные данные указывали на π -структуру радикала и значительную делокализацию его электронной плотности, что было подтверждено данными электронографического исследования.⁹⁶ Однако в отнесении полос, выполненном Мальцевым, Майером и Отом, имелись некоторые расхождения (табл. 3).

В 2001 г. появилась работа⁹⁷, в которой интерпретация ИК-спектра ориентированного аллильного радикала[‡] и его дейтерозамещенных аналогов была проведена с учетом поляризации полос поглощения. На основании сопоставления рассчитанных методом UB3LYP/6-311G(dp) и экспериментальных колебательных частот аллильных радикалов, замороженных в матрице аргона и облученных поляризованным светом лазера ($\lambda = 351$ нм), авторы работы⁹⁷ сделали новое отнесение наблюдаемых в ИК-спектре полос поглощения. При этом им удалось выявить несколько новых полос и пересмотреть некоторые сделанные ранее в работах^{91–93} отнесения полос с учетом симметрии колебаний.⁹⁷ Например, полосы при 3109 (a_1) и 3107 см^{-1} (b_2) были отнесены ими к антисимметричным валентным колебаниям группы CH_2 (ν_1 и ν_{13}) (см. табл. 3). Устранено противоречие в отнесении полос при 1478 и 1464 см^{-1} (в работе⁹⁷ они отнесены к ножничным деформационным колебаниям группы CH_2 (ν_4 и ν_{15}) типа a_1 и b_2 соответственно, в то время как в работах^{91–93} их приписывали колебаниям типа b_2 и a_1) и подтверждено отнесение полосы при 1242 см^{-1} к симметричному валентному колебанию углеродного остова $\text{C}-\text{C}$ типа a_1 . К антисимметричному колебанию (ν_{17}) типа b_2 была отнесена слабая полоса при 1182 см^{-1} (вместо полосы при 1284 см^{-1} ,

[‡] В работе⁹⁷ аллильный радикал был генерирован высокотемпературным термоллизом соединений $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S})_2$ и $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2$ в ультразвуковой струе.

Таблица 3. Отнесение колебательных частот аллильного радикала и его дейтерозамещенных аналогов, изолированных в матрице Ar.

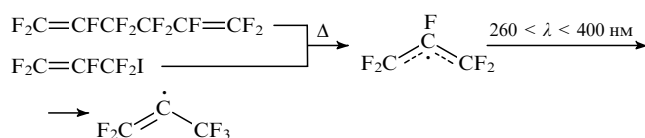
Тип сим- метрии	Отнесе- ние	Наблюдаемые частоты, см ⁻¹						
		CH ₂ CHCH ₂				CH ₂ CDCH ₂ (см. ⁹⁷)	CD ₂ CDCD ₂	
		по дан- ным ⁹⁴	по дан- ным ^{91–93}	по дан- ным ⁹⁵	по дан- ным ⁹⁷		по дан- ным ⁹³	по дан- ным ⁹⁷
<i>a</i> ₁	<i>v</i> ₁	3105	3107	3109	3109	3106		
	<i>v</i> ₂	3048	3051, 3040	3051	3052	3022	2285	2285
	<i>v</i> ₃	3016	3019	3019	3027	2268	2214	2215
	<i>v</i> ₄	1463	1463	1478	1478	1474	1018	1263
	<i>v</i> ₅	1403	1242, 1182	1242	1242	1220		1018
	<i>v</i> ₆	1242	972.8	1183		1012		844
	<i>v</i> ₇	511						
<i>b</i> ₁	<i>v</i> ₁₀	985	808.5	984	983	802		767
	<i>v</i> ₁₁	810	801.2	802	801	787	646	
	<i>v</i> ₁₂	802		511	510	511		
<i>b</i> ₂	<i>v</i> ₁₃	3105	3107	3109	3107	3106		2372
	<i>v</i> ₁₄	3016	3019	3019	3020	3106	2209	2209
	<i>v</i> ₁₅	1477	1477	1464	1464	1452	1062	1387
	<i>v</i> ₁₆	1463	1389, 1317	1389	1390	1352	1007	1062
	<i>v</i> ₁₇	1389	1284	1284	1182	1010	1263	900
	<i>v</i> ₁₈	1285	983.2	810		845		689

по данным^{91–93}), не наблюдавшаяся ранее. Учитывая батохромный сдвиг полос при 3027 и 983 см⁻¹ в радикале CH₂CHCH₂ до 2268 и 802 см⁻¹ в монодейтерированном радикале CH₂CDCH₂, эти полосы были отнесены к валентному колебанию СН (*v*₃) и неплоскому деформационному колебанию атома Н при центральном атоме углерода (*v*₁₀).

При фотооблучении аллильного радикала светом с $\lambda = 410$ нм в твердом аргоне при 18 К (условия *a*)⁹⁵ или при фотолизе ($\lambda = 320$ нм) циклопропана в матрице ксенона с добавлением Br₂ или I₂ при 10 К (условия *b*) было зафиксировано образование циклопропильного σ -радикала с симметрией *C_s*,⁹⁸ облучение которого светом с $\lambda = 254$ нм приводило к обратной изомеризации.⁹⁸



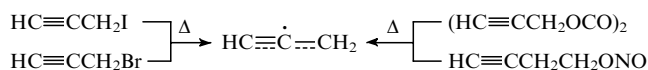
Перфтораллильный радикал C₃F₅, образующийся при пиролизе перфторгекса-1,5-диена или 3-иодпентафторпропил-1-ена в матрице аргона, был охарактеризован ИК-спектроскопически.⁹⁹



Этому радикалу приписаны пять полос в ИК-спектре, одна из которых (1499.3 см⁻¹) отнесена к антисимметричному валентному колебанию C—C—C углеродного скелета перфтораллильного радикала.⁹⁹ Эта частота является промежуточной между частотами, характеризующими двойную и ординарную связи, что свидетельствует о заметной делокализации электронной плотности в этом радикале. В отличие от аллильного радикала,⁹⁵ перфторированный аналог при облучении светом (260 < λ < 400 нм) изомеризуется не в перфторциклопропильный, а в 2-перфторпропенильный радикал.¹⁰⁰ В ИК-спектре продукта фотолиза перфтораллильного радикала в матрице Ar обнаружено девять новых полос поглощения, включая полосу валентного коле-

бания двойной связи C=C при 1785.4 см⁻¹, которая на основании сопоставления экспериментальных частот с рассчитанными методом B3LYP/6-311G(d) была отнесена к 2-перфторпропенильному радикалу.¹⁰⁰

Пропаргильный радикал C₃H₃ в разное время был предметом изучения нескольких исследовательских групп.^{20, 81, 101–104} Спектр ЭПР этого радикала, зарегистрированный Касаи в 1972 г.,⁸¹ свидетельствует о его C_{2v}-симметрии и делокализации электронной плотности неспаренного электрона в нем. Первый ИК-спектр пропаргильного радикала, полученный Джэйкокс и Миллиганом,¹⁰² содержал три интенсивные полосы. Позднее Королевым, Мальцевым и Нефедовым¹⁰³ в ИК-спектре того же радикала, генерированного вакуумным пиролизом пропаргилиодида HC≡CCH₂I или дипропаргилоксалата (HC≡CCH₂OCO)₂, было зарегистрировано двенадцать полос поглощения, что позволило провести расчет силового поля и сделать вывод о делокализации электронной плотности неспаренного электрона в радикале.

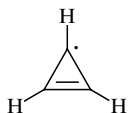


В 2005 г. было предпринято еще одно ИК-спектроскопическое исследование²⁰ этого радикала, генерированного в газовой фазе пиролизом пропаргилбромидом или бутинилнитрита и стабилизированного в матрице аргона. Полученные экспериментальные[§] данные в сочетании с результатами квантово-химического расчета пропаргильного радикала с учетом ангармонизма колебаний (CCSD(T)/ANO) позволили уточнить отнесение наблюдаемых полос и их распределение по типам симметрии. Так, полосы при 3308.5, 3028, 1935.4, 1440.4 и 1061.6 см⁻¹ были отнесены к типу *a*₁, полосы при 686.6 и 483.6 см⁻¹ — к типу *b*₁, а полосы при 1016.7 и 620 см⁻¹ — к типу *b*₂. К валентным колебаниям кратных

§ ИК-Спектр стабилизированного в матрице аргона пропаргильного радикала, облученного поляризованным светом лазера с $\lambda = 248$ нм.

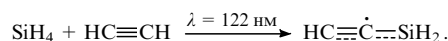
связей фрагментов $\text{HC}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{CH}_2$ пропаргильного радикала отнесены полосы при 1935.4 и 1061.6 cm^{-1} соответственно. Рассчитанные структурные параметры этого радикала в основном состоянии X^2B_1 и распределение электронной плотности свидетельствуют о делокализации неспаренного электрона.

Другая точка зрения на отнесение полосы при 686.5 cm^{-1} , приписанной авторами работы²⁰ пропаргильному радикалу, была высказана авторами работы¹⁰⁴. Они предположили, что при облучении метилацетилена лазером с $\lambda = 118.2$ нм наряду с пропаргильным радикалом образуется изомерный ему циклопропенильный радикал,



которому они и приписали полосу при 686.5 cm^{-1} , характеризующую смешанное деформационное колебание связей CH (ν_{12}) и имеющую обертона $2\nu_{12}$ при 1369.3 cm^{-1} . Для обеих полос наблюдался существенный батохромный сдвиг при переходе от радикала $\text{cyclo-C}_3\text{H}_3$ к его дейтерозамещенным аналогам ($\text{cyclo-HCC}^*\text{DCH}$, $\text{cyclo-DCC}^*\text{HCH}$, $\text{cyclo-DCC}^*\text{DCH}$, $\text{cyclo-DCC}^*\text{HCD}$ и $\text{cyclo-C}_3\text{D}_3$).¹⁰⁴ Полученные в работе¹⁰⁴ данные хорошо совпадали с результатами расчета¹⁰⁵ указанной циклической структуры. Приведенные данные, а также несинхронное поведение этих двух полос (в отличие от других полос пропаргильного радикала) при отогреве и облучении матрицы доказывают их принадлежность изомерной частице — радикалу $\text{cyclo-C}_3\text{H}_3$.

Кремнийсодержащий аналог пропаргильного радикала $\text{HC}\equiv\text{CSiH}_2$ и его дейтеро- и ^{13}C -замещенные производные были получены фотолизом в вакуумной УФ-области ($\lambda = 122$ нм) смеси силана и ацетилена, стабилизированных в аргоновой матрице при 10 К.¹⁰⁶



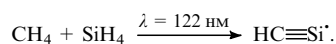
В зарегистрированном ИК-спектре¹⁰⁶ радикалу $\text{HC}\equiv\text{CSiH}_2$ приписаны полосы при 2055.6 и 926.8 cm^{-1} , относящиеся к валентному колебанию $\nu_3(a')$ связи $\text{C}\equiv\text{C}$ и деформационному колебанию $\nu_4(a')$ фрагмента SiH_2 соответственно. Эти полосы смещаются в спектрах изотопозамещенных аналогов в хорошем соответствии с расчетными данными (B3LYP/cc-pVTS). Согласно расчету,¹⁰⁶ радикал $\text{HC}\equiv\text{CSiH}_2$, в отличие от $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$, является неплоским.

Этильный радикал $\text{HC}\equiv\text{C}$ легко образуется из ацетилена при его УФ-облучении светом с $\lambda = 122$ нм¹⁰⁷ или при взаимодействии ацетилена с возбужденными атомами Ar^* (см.¹⁰⁸). Этот факт объясняет присутствие значительных количеств этого радикала в межзвездном пространстве. Методом матричной ЭПР-спектроскопии было установлено,^{79, 109} что радикал $\text{HC}\equiv\text{C}$ в основном электронном состоянии $^2\Sigma^+$ имеет линейную структуру.

Обнаруженные в работе¹⁰⁷ в ИК-спектре этильного радикала полосы при 1848 и 3611 cm^{-1} были приписаны валентным колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{C}$ (ν_3) и $\text{C}-\text{H}$ (ν_1). Однако в более поздних исследованиях^{108, 110} на основании анализа спектров дейтеро- и ^{13}C -изотопозамещенных этильных радикалов это отнесение было пересмотрено; полоса при 3611 cm^{-1} была отнесена к составному колебанию ($\nu_1 + \nu_2$ или $\nu_1 + 2\nu_2$), а из обнаруженной в спектре новой комбинационной полосы ($\nu_2 + \nu_3$) при 2104 cm^{-1} определена¹¹⁰ частота деформационного колебания ν_2 (258 cm^{-1}).

В недавно появившейся работе¹¹¹ при исследовании методом ИК-спектроскопии продуктов фотолиза ($\lambda = 171$ нм) ацетилена в матрице Ne при 3 К обнаружена новая полоса при 3293.3 cm^{-1} , которая была отнесена к валентному колебанию связи $\text{C}-\text{H}$ (ν_1). Эта полоса сдвигается в дейтерозамещенном радикале до 2536.7 cm^{-1} . В ИК-спектре в ближней области (4700–3500 cm^{-1}) выявлен ряд полос при 4133, 4020, 3805 и 3610 cm^{-1} , относящихся к переходам $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$. В электронных спектрах продуктов фотолиза ацетилена зафиксировано поглощение вблизи 195 нм, относящееся к этильному радикалу.¹¹² Дополнительные сведения о строении этильного радикала в основном и возбужденном состояниях были получены при сопоставлении матричных ИК-спектров незамещенного радикала $\text{HC}\equiv\text{C}$ и его дейтеро- и ^{13}C -изотопозамещенных аналогов в области 700–12000 cm^{-1} (матрица Ne)^{83, 108} с данными *ab initio* расчетов.^{113, 114}

Кремнийсодержащий аналог этильного радикала $\text{HC}\equiv\text{Si}$ образуется при фотолизе ($\lambda = 122$ нм) смеси CH_4 и SiH_4 , напыленных в матрицу аргона.¹¹⁵



В ИК-спектре продуктов фотолиза наблюдалась полоса при 1010.4 cm^{-1} , приписанная валентному колебанию $\nu_1(\text{CSi})$ радикала $\text{HC}\equiv\text{Si}$ в основном состоянии $^2\Pi$ с линейной конфигурацией.¹¹⁵ Такое отнесение хорошо согласуется со сдвигом этой полосы в низкочастотную область в изотопозамещенных (D и ^{13}C) аналогах и подтверждается результатами квантово-химического расчета с использованием метода CCSD(T)/6-31G(d,p).¹¹⁵

Полиацетиленовые радикалы, а именно, бутадиинильный ($\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$) и гексатриинильный ($\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$), были зафиксированы при фотолизе диацетилена, бута-1,3-диена¹¹⁶ и смеси бута-1,3-диена и ацетилена¹¹⁷ в вакуумной УФ-области в матрице Ag при 10 К. Для генерирования изотопомеров C_4H были использованы различные дейтеро- и ^{13}C -замещенные производные диацетилена и бута-1,3-диена.¹¹⁶ Детальный анализ ИК-спектров изотопозамещенных молекул позволил надежно установить полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$. Для радикала $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$ выявлены полосы валентных колебаний $\nu_1(\text{C}-\text{H})$, $\nu_2(\text{C}\equiv\text{C})$ и $\nu_3(\text{C}\equiv\text{C})$ [¶] при 3307.4, 2083.9 и 2060.6 cm^{-1} соответственно,¹¹⁶ а для линейного радикала $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$ — полоса валентного колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ при 1953.4 cm^{-1} (см.¹¹⁷).

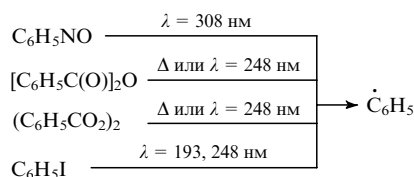
Недавно¹¹⁸ в электронном спектре поглощения продуктов ионизации газообразного $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCCl}=\text{CCl}_2$ был обнаружен хлорзамещенный аналог бутадиинильного радикала — радикал $\text{ClC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$. Образующиеся при пропускании смеси перхлорбута-1,3-диена и гелия через масс-спектрометр с энергией ионизации 50–200 эВ катионы $\text{ClC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}^+$ выделяли с помощью квадрупольного масс-фильтра и стабилизировали в матрице неона (6 К). При соконденсации с атомами Ne большинство катионов $\text{ClC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}^+$ нейтрализовалось и превращалось в радикалы $\text{ClC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$. В электронном спектре радикалу $\text{ClC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$ с линейной структурой соответствует поглощение при 427 нм, характеризующее переход $^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$. Колебательные частоты 1975, 459, 317 cm^{-1} были отнесены к радикалу $\text{ClC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}\cdot$ в возбужденном состоянии. Они отвечают валентному колебанию $\text{C}\equiv\text{C}$ (ν_1), деформацион-

¶ Частоты ν_2 и ν_3 относятся к разным связям $\text{C}\equiv\text{C}$: ν_2 — к связи, находящейся по соседству к атому H, а ν_3 — к удаленной от атома H связи $\text{C}\equiv\text{C}$.

ному колебанию CCC (ν_4) и валентному колебанию C—Cl (ν_5) соответственно. Основное состояние этого радикала характеризуется частотой 2022.1 см^{-1} , относящейся к валентному колебанию $\text{C}\equiv\text{C}$ (ν_1).

Метод матричной спектроскопии успешно применяется также для исследования радикалов, содержащих ароматические фрагменты.

Согласно данным ЭПР,¹¹⁹ фенильный радикал, являющийся в основном электронном состоянии X^2A_1 простейшим ароматическим σ -радикалом, обладает симметрией C_{2v} . Детальное исследование фенильного радикала, генерированного фотолизом или пиролизом ангидрида бензойной кислоты или бензоилпероксида, а также фотолизом нитрозобензола или фенилиодида, было осуществлено с привлечением методов ИК-,^{120, 121} КР- (см.¹²²) и электронной спектроскопии.¹²³



Для радикала C_6H_5 и его дейтерозамещенных аналогов (C_6D_5 , p - $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}$, p - $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$, o - $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}$ и m - $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}$), генерируемых из разных источников фотолизом поляризованным светом с различной длиной волны, зарегистрирован полный набор активных в ИК-спектре полос (24 полосы).

Сопоставление экспериментальных частот поглощения с рассчитанными методом B3LYP/сс-pVDZ, а также различное поведение полос при генерировании и облучении фенильного радикала позволили сделать их надежное отнесение к соответствующим нормальным колебаниям. Наиболее интенсивная полоса при 706 см^{-1} отнесена к неплоскому деформационному колебанию связей C—H . Некоторые неактивные или очень слабые в ИК-спектре колебания были обнаружены в спектре КР (всего 27 полос).¹²² Так, наибольшей интенсивностью в спектре КР обладает полоса при 998 см^{-1} , относящаяся к деформационному колебанию углеродного скелета. В электронном спектре поглощения наблюдались три группы полос, соответствующие переходам в три различных электронных состояния — $^2\text{B}_1$ (510.5 нм), $^2\text{A}_1$ (235.1 нм) и $^2\text{B}_2$ (211.5 нм).¹²³

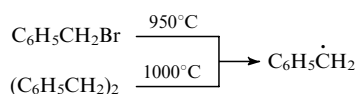
Реакция атомов водорода, полученных электронной бомбардировкой бензола в матрице ксенона, с бензолом при отогреве матрицы до 45 К приводила к образованию циклогексадиенильного радикала,¹²⁴ которому в ИК-спектре приписаны интенсивный дублет при $618/620 \text{ см}^{-1}$ и несколько более слабых полос.



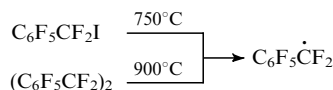
В спектре ЭПР этого радикала наблюдается триплет кватрето, отвечающий сильному сверхтонкому взаимодействию неспаренного электрона с протонами CH_2 -группы ($a_{\text{H}_2} = 4.85 \text{ мТл}$) и слабому взаимодействию неспаренного электрона с атомами водорода трех CH -групп ($a_{\text{H}_1} = 1.05 \text{ мТл}$) (расщепление на протонах двух оставшихся CH -групп плохо разрешено и не наблюдалось в экспериментальном спектре). Сопоставление ИК- и ЭПР-спектроскопических данных с результатами квантово-химических расчетов методами B3LYP/L22 и PBE0/L22 радикала $\text{cyclo-C}_6\text{H}_7$ позволило сделать отнесение наблюдаемых в ИК-спектре

полос к колебаниям циклогексадиенильного радикала с симметрией C_{2v} .

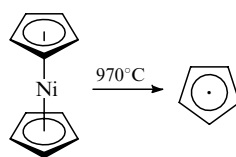
Бензильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, который, согласно данным спектроскопии ЭПР, является плоским π -радикалом,¹²⁵ был стабилизирован в матрицах инертных газов и охарактеризован (в основном и возбужденном состояниях) различными спектральными методами. В УФ-спектре этого радикала¹²⁶ в матрице Ne наблюдаются полосы при 454.4, 305.5 и 245 нм, соответствующие переходам между основным состоянием 1^2B_2 и возбужденными состояниями 1^2A_2 , 2^2A_2 и 3^2B_2 . Из анализа полос электронных спектров бензильного радикала (C_7H_7) и его дейтерированного (C_7D_7) аналога, генерированных фотолизом толуола и толуола- d_8 в матрице Ar,¹²⁷ был определен ряд колебательных частот этих радикалов. ИК-Спектр бензильного радикала был зарегистрирован при исследовании продуктов вакуумного пиролиза бензилбромида или дибензила в матрице аргона.¹²⁸



На основании анализа ИК-спектров бензильного радикала и его дейтерозамещенных аналогов ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2$ и $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_2$), стабилизированных в матрице Ar, было сделано отнесение четырнадцати наблюдаемых полос.¹²⁸ Высокое значение частоты валентного колебания связи C—H метиленового фрагмента ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3111 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о sp^2 -гибридизации метиленового атома углерода и плоской структуре бензильного радикала, что хорошо согласуется с результатами исследования последнего методом ЭПР.¹²⁵ Некоторое повышение частоты валентного колебания *экзо*-циклической связи C—C (с 1215 до 1264 см^{-1}) и одновременное снижение частот валентных колебаний связей C—C в бензольном ядре (с 1496 и 1467 см^{-1} до 1469 и 1446 см^{-1}) по сравнению с частотами этих колебаний в толуоле объясняются взаимным влиянием радикального центра и бензольного ядра и являются следствием делокализации электронной плотности в π -системе бензильного радикала. Аналогичное снижение частот колебаний связей C—C в бензольном ядре (с 1657 , 1525 и 1510 до 1597 , 1501 и 1485 см^{-1}) наблюдалось ранее¹²⁹ в перфторбензильном радикале $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2$, генерированном пиролизом перфторбензилиодида или перфтордибензила в матрице Ar.

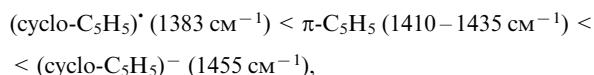


В ИК-спектре цикlopentadiенильного радикала, полученного вакуумным пиролизом бис(циклопентадиенил)никеля в аргоновой матрице, обнаружены три полосы (3079 , 1383 и 661 см^{-1}) из четырех возможных для этой высокосимметричной частицы (симметрия D_{5h}), причем полоса при 1383 см^{-1} была отнесена¹³⁰ к валентному колебанию связи $\text{C}\equiv\text{C}$.



При сравнении этой частоты с частотами валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в цикlopentadiенильном лиганде π -комплексов и в свободном анионе ($\text{cyclo-C}_5\text{H}_5$)[−] (см.¹³¹)

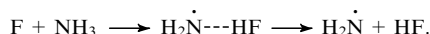
найденно, что частота колебания связи $C\equiv C$ повышается в ряду:



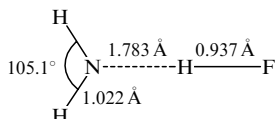
что, скорее всего, связано с ростом ароматичности фрагмента $\text{cyclo-C}_5\text{H}_5$ в этом ряду.

V. Азотсодержащие радикалы

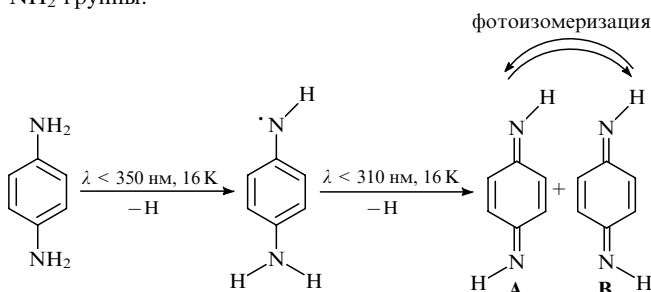
Простейший азотсодержащий радикал $\text{H}_2\text{N}^{\bullet}$, являющийся, в частности, основным продуктом фотолиза молекулы аммиака, был одним из первых радикалов, зарегистрированных методами матричной ИК- (см.¹³²) и ЭПР-спектроскопии.¹³³ Реакция атомарного фтора, образующегося при фотолизе ($\lambda = 337 \text{ нм}$) F_2 в твердом аргоне, с NH_3 приводит к образованию комплекса с водородной связью $\text{H}_2\text{N}^{\bullet} \cdots \text{HF}$. О существовании такого комплекса свидетельствуют также квантово-химические расчеты (B3LYP/EPR-III).^{134–136}



Измеренные константы сверхтонких взаимодействий ($a_N = 1.20$, $a_H = 2.40$ и $a_F = 0.70 \text{ мТл}$) и наблюдаемые ИК-полосы валентного и либрационных колебаний молекулы HF (3267 , 797 , 791 см^{-1}) в комплексе $\text{H}_2\text{N}^{\bullet} \cdots \text{HF}$ хорошо согласуются с аналогичными параметрами, рассчитанными методом функционала плотности (B3LYP/EPR-III).¹³⁴ Согласно расчету, проведенному в работе¹³⁵, такой комплекс имеет плоскую структуру с геометрией C_{2v} и энергией водородной связи $\text{H} \cdots \text{N}$, равной $51.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹³⁴).



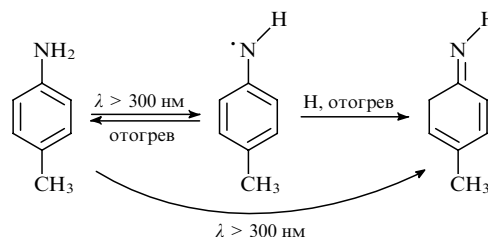
При изучении продуктов фотолиза ($\lambda < 350 \text{ нм}$) 1,4-диаминобензола в матрице аргона авторы работы¹³⁷ обнаружили другой азотсодержащий радикал — 4-аминоанилиновый. В ИК-спектре этому радикалу принадлежат 20 полос поглощения. Отнесение этих полос было проведено на основании сопоставления полученных ИК-спектроскопических характеристик с рассчитанными методом B3LYP/6-31++G(d,p). Наиболее интенсивная полоса при 1614 см^{-1} была отнесена к деформационному колебанию NH_2 -группы.



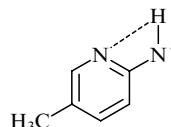
Облучение стабилизированного в матрице аргона 4-аминоанилинового радикала светом с более короткой длиной волны ($\lambda < 310 \text{ нм}$) приводит к отщеплению второго атома водорода и образованию циклогекса-2,5-диен-1,4-димина, существующего в виде двух изомеров — А и В.

Еще один радикал — 4-метиланилиновый — был обнаружен при фотолизе изолированного в матрице аргона 4-ами-

нотолуола.¹³⁸ К этому радикалу отнесены девять полос поглощения в ИК-спектре, которые исчезают при отогревании матрицы до температуры диффузии атом водорода, при этом интенсивности полос исходного 4-аминотолуола и 4-метилциклогекса-2,4-диен-1-имина растут.



Образование 5-метил-2-пиридинаминильного радикала было зафиксировано ИК-спектроскопически¹³⁹ при фотолизе ($340 \geq \lambda \geq 300 \text{ нм}$) 2-амино-5-метилпиридина в матрице аргона. В ИК-спектре этому радикалу принадлежат 15 полос, частоты поглощения которых хорошо согласуются с частотами, рассчитанными с помощью квантово-химического метода B3LYP/6-31++G(d,p). Согласно расчету, энергетически наиболее выгодной является структура радикала с внутримолекулярной водородной связью $\text{NH} \cdots \text{N}$ между атомом азота пиридинового цикла и атомом водорода при радикальном центре.

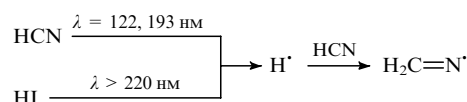


К валентному колебанию $\text{N}-\text{H}$ в этом радикале отнесена полоса при 3417 см^{-1} , которая не наблюдается в случае 4-амино- и 4-метиланилиновых радикалов.^{137, 138}

Простой двухатомный азотсодержащий σ -радикал $\text{N}\equiv\text{C}^{\bullet}$ был впервые зарегистрирован методом ЭПР¹⁴⁰ в 1962 г. при фотолизе ($\lambda = 122 \text{ нм}$) синильной кислоты в матрице аргона при 4 К. Из электронного спектра¹⁴¹ этого радикала была рассчитана частота валентного колебания $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$, равная 2043 см^{-1} . Это значение хорошо совпало со значением 2046 см^{-1} , найденным в ИК-спектроскопических исследованиях.^{142, 143}

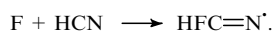
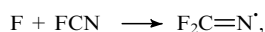
О возможности образования радикалов $\text{N}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}^{\bullet}$ при фотолизе цианоацетилена сообщалось в работе¹⁴⁴. Недавно¹⁴⁵ такие радикалы с линейной структурой были обнаружены ИК-спектроскопически при фотолизе ($\lambda = 193 \text{ нм}$) цианоацетилена в матрицах аргона, криптона и ксенона. В ИК-спектрах продуктов фотолиза цианоацетилена этому радикалу были приписаны полосы при 2303 и 2079 см^{-1} (Ar), 2298 и 2076 см^{-1} (Kr), 2280 и 2066 см^{-1} (Xe).

Образование азотцентрированных радикалов зафиксировано при взаимодействии высокореакционноспособных атомов водорода или фтора с рядом простых азотсодержащих молекул в матрицах инертных газов при отжиге последних до температуры диффузии водорода и фтора. Метилениминный радикал $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ был получен при взаимодействии атомов Н, генерированных фотолизом различных источников в матрицах инертных газов, с молекулами HCN . Этот радикал был изучен методами ЭПР^{146, 147} и ИК-спектроскопии.^{148, 149}



Из данных ЭПР^{146, 147} следует, что неспаренный электрон в частице $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ локализован на π -орбитали атома азота, которая расположена в одной плоскости со связями $\text{C}-\text{H}$ и перпендикулярна связи $\text{C}=\text{N}$; таким образом, радикал имеет плоское строение. Этот вывод подтвержден результатами анализа анизотропного спектра ЭПР радикала, содержащего магнитный изотоп углерода ^{13}C . Плоское строение радикала $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ подтверждено также данными ИК-спектроскопических исследований.^{148, 149} Связь углерод–азот ($\nu = 1725 \text{ см}^{-1}$) имеет промежуточный характер между двойной и тройной связями.

При взаимодействии атомарного фтора, генерированного фотолизом F_2 в матрице аргона, с молекулами FCN и HCN образуются радикалы $\text{F}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ и $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ (см.^{150, 151}).



Строение радикала $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ изучено методами ЭПР и ИК-спектроскопии.¹⁵¹ Выполненные авторами работы¹⁵¹ квантово-химические расчеты ($\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},2\text{p})$) подтвердили плоскую структуру радикалов $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ и $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$. Спектральные и структурные параметры этих изоэлектронных радикалов суммированы в табл. 4.

На основании квантово-химических расчетов^{152–154} для радикалов $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ и $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ было предсказано существование структурных изомеров с неспаренным электроном, локализованным на атоме углерода, так называемых σ -радикалов $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{H}$, $\text{FN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ и $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ соответственно. До недавнего времени экспериментальные данные для таких радикалов практически отсутствовали. Авторы работ^{142, 148} предположили, что в реакциях $\text{H}^{\bullet} + \text{HCN}$ и $\text{F}^{\bullet} + \text{FCN}$, протекающих в твердом аргоне, наряду с основными продуктами — радикалами $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ и $\text{F}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ — в небольших количествах могут образоваться радикалы $\text{FN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ и $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{H}$.

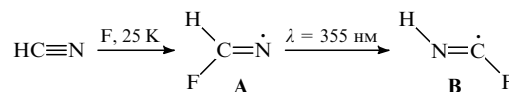
Однако в работе¹⁴⁸ к радикалу $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{H}$ была отнесена только одна полоса поглощения при 886 см^{-1} , а к радикалу $\text{FN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ — полоса при 1053 см^{-1} . В более поздней работе¹⁴⁹ к радикалу $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{H}$, генерированному фотолизом ($\lambda = 193 \text{ нм}$) HCN в твердом ксеноне или криптоне, были отнесены две полосы в ИК-спектре — при 883 и 1218 см^{-1} .

Таблица 4. Спектроскопические и структурные параметры изоэлектронных радикалов $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$ и $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ (по данным¹⁵¹).

Параметр	$\text{H}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$		$\text{F}_2\text{C}=\text{N}^{\bullet}$		$\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$	
	эксперимент ^a	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
a_{N} , мТл	0.83	0.82	—	0.79	0.86	0.79
a_{F} , мТл	—	—	—	4.84	10.87	11.15
a_{H} , мТл	8.47	8.48	—	4.27	—	4.42
R_{CN} , Å	—	1.238	—	1.249	—	1.243
R_{CH} , Å	—	1.097	—	—	—	1.089
R_{CF} , Å	—	—	—	1.317	—	1.345
Угол HCN , град	—	121.47	—	—	—	123.81
Угол FCN , град	—	—	—	124.58	—	123.17
ν_{CN} , см^{-1}	1725	—	1752	—	1673	1724

Примечание. Расчеты выполнены с использованием метода $\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},2\text{p})$. ^a По данным работ^{147, 148}.

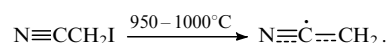
В недавних работах^{151, 155–157} при изучении методами ЭПР, ИК- и УФ-спектроскопии продуктов реакции атома фтора с молекулой HCN в матрице аргона было установлено, что первоначально диффундирующий в матрице аргона при 25 К атомарный фтор образует с молекулой HCN π -радикал $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ (**A**), который при УФ-облучении ($\lambda = 355 \text{ нм}$) превращается в σ -радикал $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ с *транс*-конфигурацией.



Спектральные параметры радикала $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ и его дегерозамещенного аналога $\text{DN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ приведены в табл. 5. Следует отметить, что частоты характеристических валентных колебаний радикала $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ ($\nu_{\text{CN}} = 1700 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{CF}} = 1172 \text{ см}^{-1}$) слабо отличаются от соответствующих колебаний его изомера $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ ($\nu_{\text{CN}} = 1673 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{CF}} = 1058 \text{ см}^{-1}$). Большие различия наблюдаются в параметрах СТБ этих радикалов (см. табл. 4 и 5). Константа изотропного СТБ на атоме фтора (a_{F}) в σ -радикале **B** возрастает более чем в два раза, а две других константы СТБ — a_{N} и a_{H} уменьшаются в несколько раз по сравнению с соответствующими константами в π -радикале **A**.

В УФ-спектрах поглощения радикала $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ наблюдались полосы при 488 и 355 нм , отвечающие переходам $\text{A}^2\text{A}'' \leftarrow \text{X}^2\text{A}'$ и $\text{B} \leftarrow \text{X}$. Селективное фотовозбуждение π -радикала **A** на частоте перехода $\text{A}^2\text{A}'' \leftarrow \text{X}^2\text{A}'$ приводило к полной и необратимой конверсии этого радикала в σ -радикал **B**. Из кинетических измерений, анализа спектров поглощения и флуоресценции радикалов $\text{HFC}=\text{N}^{\bullet}$ и $\text{DFC}=\text{N}^{\bullet}$ установлено, что превращение радикала **A** в радикал **B** происходит в электронно-возбужденном состоянии $\text{A}^2\text{A}''$ за счет внутримолекулярного туннельного переноса атома водорода с атома углерода на атом азота.

Радикал $\text{N}\equiv\text{CC}^{\bullet}\text{H}_2$, генерированный вакуумным пиролизом иодацетонитрила^{3, 158} и стабилизированный в матрице Ar при 12 К , был зарегистрирован методом ИК-спектроскопии.



В ИК-спектре этому радикалу соответствуют семь полос поглощения. К валентным колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$

Таблица 5. Частоты колебаний и константы изотропного СТБ радикалов *trans*- $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ и *trans*- $\text{DN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$ в твердом аргоне (данные работы¹⁵⁵).

Параметр	<i>trans</i> - $\text{HN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$		<i>trans</i> - $\text{DN}=\text{C}^{\bullet}\text{F}$	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
δ_{FCN} , см^{-1}	595 (0.09)	600 (0.06)	—	547 (0.16)
$\delta_{\text{HCN}}(a'')$, см^{-1}	734 (0.30)	733 (0.28)	575 (0.22)	555 (0.16)
$\delta_{\text{HCN}}(a')$, см^{-1}	905 (1.0)	924 (1.0)	759 (0.64)	770 (0.50)
ν_{CF} , см^{-1}	1172 (0.26)	1194 (0.29)	1142 (0.81)	1154 (0.50)
ν_{CN} , см^{-1}	1700 (0.69)	1676 (0.80)	1701 (1.0)	1747 (1.0)
a_{N} , мТл	0.19	0.21	—	—
a_{F} , мТл	23.69	22.91	—	—
a_{H} , мТл	1.90	2.18	—	—

Примечание. Расчеты выполнены для свободных молекул методом $\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},2\text{p})$. В скобках приведена интенсивность (в отн. ед.).

отнесены полосы при 2087 и 1021 см^{-1} соответственно, а к валентным колебаниям CH_2 -группы — полосы при 3142 (ν_{as}) и 3044 см^{-1} (ν_{s}). На основании полученных спектральных данных и расчета силового поля радикала $\text{N}\equiv\text{CC}'\text{H}_2$, свидетельствующих об ослаблении связи $\text{C}\equiv\text{N}$ и упрочнении связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$, был сделан вывод¹⁵⁸ о значительной делокализации электронной плотности в этом радикале, подобной наблюдаемой в пропаргильном радикале.¹⁰²

VI. Кислородсодержащие радикалы

Большой интерес к исследованию кислородсодержащих радикалов вызван их ключевой ролью в процессах, протекающих в высших слоях атмосферы.

1. Оксирадикалы

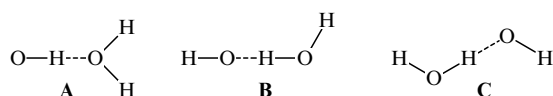
Простейший кислородсодержащий радикал $\text{HO}\cdot$, генерированный пропусканием электрического разряда через смесь гидразина с водой и стабилизированный в аргоновой матрице, впервые был зарегистрирован методом УФ-спектроскопии в 1958 г.¹⁵⁹ Позже радикал $\text{HO}\cdot$ и его дейтерозамещенный аналог, стабилизированные в различных матрицах, были более детально исследованы методами УФ-,^{160, 161} лазерной¹⁶² и ИК-спектроскопии.^{163–166} Наблюдаемое в УФ-спектрах расщепление полос поглощения связывали либо с вращением радикала в матрице,¹⁶¹ либо с влиянием матричного окружения.^{161, 162} Данные магнитного кругового дихроизма (МКД), полученные для стабилизированного в матрице аргона радикала $\text{HO}\cdot$,¹⁶¹ свидетельствуют о том, что радикалы $\text{HO}\cdot$ случайно ориентированы в матрице Ar и занимают пять различных позиций в кристаллической решетке хозяина (матрице Ar).

В ИК-спектре продуктов электронной бомбардировки H_2O в аргоновой матрице была обнаружена полоса при 3548.9 см^{-1} , приписанная радикалу $\text{HO}\cdot$ (см.¹⁶⁵). Близкие полосы наблюдались в ИК-спектрах радикала $\text{HO}\cdot$, генерированного в результате взаимодействия атомарного водорода с NO_2 , O_3 или O в газовой фазе (полоса при 3548.2 см^{-1})¹⁶⁵ либо при фотолизе H_2O_2 в матрице Ar (полоса при 3554 см^{-1}).¹⁶⁶



Более поздние исследования^{167–169} показали, что радикал $\text{HO}\cdot$ обычно образует комплексы с молекулами воды, находящимися в матрице. Таким образом, обнаруженная в работе¹⁶³ полоса при 3452.3 см^{-1} , сдвинутая на 100 см^{-1} относительно полосы поглощения частицы $\text{HO}\cdot$, принадлежит ее комплексу с молекулой воды.

Согласно расчетным данным,^{167, 169–171} комплекс радикала $\text{HO}\cdot$ с молекулой воды может иметь различные конфигурации, в которых радикал выступает по отношению к молекуле воды либо как донор (структура **A**), либо как акцептор (структуры **B**, **C**) водородной связи.

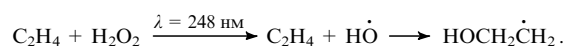


Наибольшей стабильностью обладает комплекс **A**. Наличие в ИК-спектрах комплекса $\text{HO}\cdot \cdots \text{H}_2\text{O}$ и его дейтероаналога $\text{DO}\cdot \cdots \text{H}_2\text{O}$ трех полос поглощения в области валентных колебаний радикалов $\text{HO}\cdot$ и $\text{DO}\cdot$ (3452.2, 3442.1 и

3428.0 см^{-1} ($\text{HO}\cdot$); 2542.9, 2536.4 и 2524.6 см^{-1} ($\text{DO}\cdot$)) авторы работы¹⁶⁹ объясняют различным положением комплекса **A** в матрице.

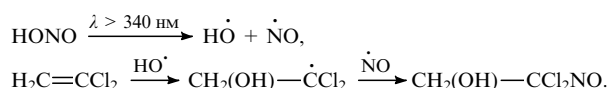
Радикал $\text{HO}\cdot$ образует комплексы не только с молекулами воды, но и с молекулами CO_2 , O_3 и CO . Полоса при 3557 см^{-1} , наблюдаемая в ИК-спектре продуктов фотолиза молекул H_2O в матрице, содержащей смесь Ar и CO_2 в соотношении от 150:1 до 750:1,¹⁷² сдвигается всего на 8.8 см^{-1} относительно полосы валентного колебания индивидуального радикала $\text{HO}\cdot$. Более значительный сдвиг этой полосы в сторону более низких частот наблюдался в комплексах радикала $\text{HO}\cdot$ с молекулами O_3 (сдвиг на 12.6 см^{-1}) и CO (21.8 см^{-1}).¹⁷³

При взаимодействии радикала $\text{HO}\cdot$ с алкенами образуются гидроксильные радикалы.^{174–176} 2-Гидроксиэтильный радикал $\text{HOCH}_2\text{C}'\text{H}_2$ был впервые обнаружен методом матричной ИК-спектроскопии среди продуктов фотолиза смеси C_2H_4 с H_2O_2 ($\lambda = 248 \text{ нм}$) в матрице Ar (соотношение $\text{Ar}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 900:1:1$).¹⁷⁴

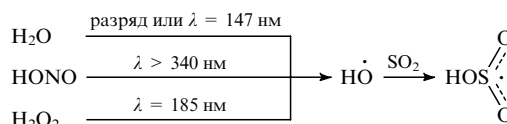


Анализ ИК-спектров гидроксильного радикала и его ^{13}C -замещенного аналога и сопоставление наблюдаемых частот поглощения с рассчитанными методом MCSCF/DZP позволили отнести к радикалу $\text{HOCH}_2\text{C}'\text{H}_2$ восемь наблюдаемых полос.¹⁷⁴ Валентному колебанию $\text{O}-\text{H}$ приписана полоса поглощения при 3625.8 см^{-1} .

Образование более сложных гидроксильных радикалов — 2-гидрокси-1-метилэтильного, 2-гидрокси-пропильного, 2-гидрокси-1-метилпропильного, 1-(гидрокси-метил)пропильного, 2-гидроксибутильного, 2-гидрокси-1,1-диметилэтильного и 2-гидрокси-2-метилпропильного — наблюдалось¹⁷⁵ в реакциях более сложных алкенов (пропена, бут-2-ена, бут-1-ена и 2-метилпропена соответственно) с радикалом $\text{HO}\cdot$, генерированным фотолизом стабилизированного в матрице аргона H_2O_2 . Реакция радикала $\text{HO}\cdot$, полученного фотолизом ($\lambda > 340 \text{ нм}$) HONO в матрице Ar , с 1,1-дихлорэтиленом приводит к 2-гидрокси-1,1-дихлорэтильному радикалу,¹⁷⁶ который затем реагирует с $\text{NO}\cdot$ с образованием 2,2-дихлор-2-нитроэтанала.



Взаимодействие радикала $\text{HO}\cdot$, генерированного фотолизом H_2O_2 , H_2O или HONO в матрицах Ar или N_2 (см.^{177–179}) или высоковольтным разрядом паров воды,¹⁸⁰ с SO_2 приводит к радикалу $\text{HOS}'\text{O}_2$.

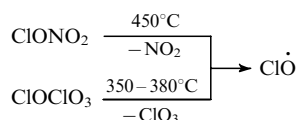


На основании сдвига полос поглощения в изотопозамещенных (^{18}O , ^{34}S и D) аналогах радикала $\text{HOS}'\text{O}_2$ полосы при 3539.9, 1309.2, 1296.2, 1097.3 и 759.5 см^{-1} были отнесены^{178, 180} к нормальным колебаниям.

Фтороксильный радикал $\text{FO}\cdot$ неоднократно наблюдали^{181–183} в инертных матрицах при фотолизе F_2O . В работе¹⁸⁴ методом матричной ИК-спектроскопии был зарегистрирован комплекс этого радикала с молекулой кислорода $\text{FO}\cdot \cdots \text{O}_2$, который образуется в матрице Ar при реакции атомов F с озоном. Полосы поглощения при 1522 и 968 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\text{O}-\text{O}$ и $\text{F}-\text{O}$ в комп-

лексе, сдвинуты в низкочастотную область относительно частот этих колебаний в индивидуальных молекулах O_2 и $FO^\bullet$ на 34 и 61 cm^{-1} соответственно. Облучение комплекса $FO^\bullet \cdots O_2$, изолированного в матрице Ar при 15 K, светом с $\lambda > 532$ нм приводит к исчезновению полос поглощения комплекса и появлению полосы поглощения матрично-изолированного радикала $FO^\bullet$.¹⁸³

Радикал $ClO^\bullet$, генерированный вакуумным пиролизом $ClONO_2$ или $ClOClO_3$ в матрицах Ar, Kr, N_2 , Ne или O_2 , подробно исследован с привлечением матричной ИК-спектроскопии.^{185, 186}

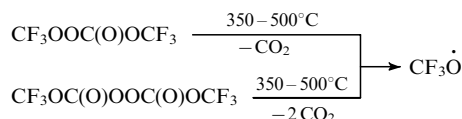


Согласно данным¹⁸⁵, положение полос поглощения в ИК-спектре радикала $ClO^\bullet$ слабо зависит от материала матрицы. Так, полоса поглощения при 843.8 cm^{-1} этого радикала, наблюдаемая в матрице Ne, испытывает небольшой сдвиг в высокочастотную область в других матрицах: до 844.9 в Ar, 848.2 в N_2 , 848.8 в Kr и 849.4 cm^{-1} в O_2 . Дополнительная слабая полоса при 838.5 cm^{-1} в ИК-спектре радикала $ClO^\bullet$ в матрице Ne, сдвинутая в низкочастотную область по сравнению с основной полосой 843.8 cm^{-1} этого радикала в основном состоянии $X^2P_{3/2}$, приписана радикалу в электронном состоянии $X^2P_{1/2}$. Такое отнесение было сделано с учетом данных УФ-спектроскопии.¹⁸⁵ В УФ-спектре радикалу $ClO^\bullet$, изолированному в матрице Ne, соответствует поглощение в области 230–330 нм (переход $A^2P_{3/2} \leftarrow X^2P_{3/2}$ с небольшим вкладом перехода $A^2P_{1/2} \leftarrow X^2P_{1/2}$).^{185, 186}

Простейший алкоксильный радикал $CH_3O^\bullet$ образуется при фотолизе ($\lambda = 320$ нм) CH_3ONO в матрице Ar или при напылении атомов F, генерированных пропусканием смеси Ar : CF_4 (с соотношением 50 : 1) через микроволновой разряд, и метанола в матрицу Ar.¹⁸⁷ Радикал $CH_3O^\bullet$ был зарегистрирован с помощью электронной спектроскопии. Из прогрессии полос в электронных спектрах испускания (310–420 нм) и поглощения (273–322 нм) оценены колебательные переходы для основного (X^2E) и возбужденного (A^2A_1) состояний этого радикала. Согласно данным ИК-спектроскопии,^{188, 189} радикал $CH_3O^\bullet$, образующийся при фотолизе метанола в матрицах Ar или N_2 ($\lambda = 147$ нм и 122 нм)¹⁸⁸ либо при взаимодействии CH_3OH с атомарным фтором или возбужденными атомами Ar,¹⁸⁹ является минорным продуктом, тогда как основным продуктом в этих реакциях является изомерный гидроксиметильный радикал $HOC^\bullet H_2$.

Гораздо больше информации получено при ИК-спектроскопическом исследовании перфторметоксильного радикала $CF_3O^\bullet$. Этот радикал, образующийся при фотолизе смеси CF_3I и O_3 ($240 < \lambda < 420$ нм) в матрице аргона, был впервые зарегистрирован ИК-спектроскопически¹⁹⁰ по полосе поглощения при 1223 cm^{-1} . Радикал $CF_3O^\bullet$ присутствует также среди продуктов фотолиза ($\lambda = 254$ нм) смеси CF_3I и O_2 в матрице Ar.¹⁹¹

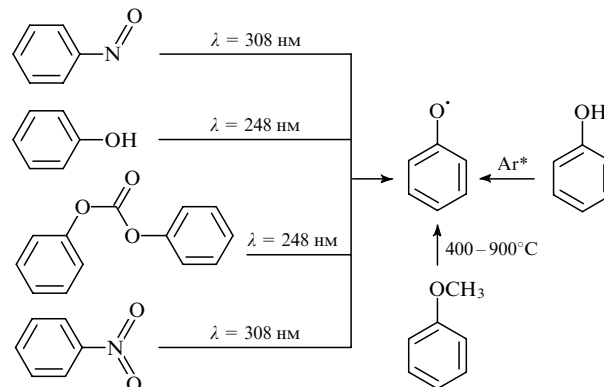
Недавно¹⁹² осуществлено полное ИК- и УФ-спектроскопическое исследование радикала $CF_3O^\bullet$, полученного вакуумным пиролизом изолированных в матрице Ar или Ne пероксидных соединений $CF_3OOC(O)OCF_3$ и $CF_3OC(O)OO-C(O)OCF_3$.



Наблюдаемые в ИК-спектре продуктов пиролиза шесть полос поглощения были отнесены авторами работы¹⁹² к радикалу $CF_3O^\bullet$ в основном состоянии X^2A' с симметрией C_s . Сопоставление экспериментальных частот поглощения с рассчитанными квантово-химическими методами (B3LYP и BNLYP)¹⁹³ позволило отнести к валентному колебанию связи C–O полосы при 1273 (в матрице Ne) и 1260 cm^{-1} (в матрице аргона) (табл. 6). В УФ-спектре поглощения радикала $CF_3O^\bullet$ в области 28517–32400 cm^{-1} выявлены четыре прогрессии полос, соответствующие электронно-колебательным переходам $A^2A_1 \leftarrow X^2E$.¹⁹² Наблюдаемый УФ-спектр находится в хорошем соответствии со спектром флуоресценции (ЛИФ-спектром) этого радикала в газовой фазе, согласно которому основным состоянием радикала $CF_3O^\bullet$ является X^2E с симметрией C_{3v} .¹⁹⁴ По мнению авторов работы¹⁹², понижение симметрии радикала $CF_3O^\bullet$ в основном состоянии при его стабилизации в твердой матрице связано с усилением эффекта Яна–Теллера за счет взаимодействия радикала с веществом матрицы.

Фторформилоксильный радикал $FC(O)O^\bullet$, генерированный напылением в матрицу инертного газа (N_2 , Ne или Ar) продуктов вакуумного пиролиза (250°C) бис(фторформил)-пероксида, был исследован методами ИК- и УФ-спектроскопии.¹⁹⁵ Отнесение наблюдающихся в ИК-спектре радикала $FC(O)O^\bullet$ шести полос (1477.2, 975.1, 521.6 (a_1); 1113.6, 482.5 (b_1); 730.6 cm^{-1} (b_2)) к основному состоянию X^2B_2 с симметрией C_{2v} было сделано на основании сопоставления этих полос с полосами в ИК-спектрах изотопозамещенных (^{18}O и ^{13}C) аналогов и с рассчитанными методом функционала плотности B3P86/3-21G.¹⁹⁵ Из УФ-спектра радикала $FC(O)O^\bullet$, стабилизированного в матрице Ne, найдены частоты поглощения этого радикала в возбужденном состоянии B^2A_1 (1607, 1117, 839 и 611 cm^{-1}). Данные спектроскопии ЭПР,²⁴¹ полученные недавно для изолированного в твердом аргоне радикала $FC(O)O^\bullet$, и расчеты распределения спиновой плотности (QCISD) в этом радикале подтвердили сделанные ранее выводы о его плоском строении и локализации неспаренного электрона на электронных орбиталях обоих атомов кислорода, лежащих в плоскости молекулы. Эти результаты хорошо совпадают с результатами квантово-химических расчетов,^{242, 243} предсказавших следующие структурные параметры радикала $FC(O)O^\bullet$: $R(C-F) = 1.325$ Å, $R(C-O) = 1.167$ Å, валентные углы $FCO = 127.8^\circ$.

Феноксильный радикал $C_6H_5O^\bullet$ был впервые зарегистрирован в аргонной матрице при соконденсации возбужденных атомов аргона и фенола.²⁴⁴



Батохромный сдвиг полос поглощения при 397.2 и 628.1 нм в УФ-спектре радикала $C_6H_5O^\bullet$ по сравнению с положением этих полос в УФ-спектре исходного фенола (210.5 и 270 нм) объясняется легкостью электронных переходов в радикале. Наиболее полное исследование радикала

Таблица 6. Характеристические полосы в ИК-спектрах кислородсодержащих радикалов.

Радикал	Мат-рица	$\nu(\text{OO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ссыл-ки	Радикал	Мат-рица	$\nu(\text{OO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ссылки
$\text{CF}_3\text{O}^\bullet$	Ar	1223		190		$\text{HOO}^\bullet$	Ar	1101.1			213
	Ar	1263		192			Ne	1100.3			214
	Ne	1270		192		$\text{FOO}^\bullet$	Ar	1490			184, 215, 216
$\text{FC(O)O}^\bullet$	Ar	1477.2, 1113.6		195			Ar	1442.8, 1416.7			217, 218
	Ne	1488.5, 1097.7		195		$\text{ClOO}^\bullet$	Ne	1439.6			218, 219
	N_2	1478.1, 1116.5		195			Kr	1440.7, 1412.1			218
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$	Ar	1481		196		$\text{BrOO}^\bullet$	Ar	1485			220–223
$2\text{-(HO)C}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet$	Ar	1457		197		$\text{O}_3\text{ClOOO}^\bullet$	O_2	1525			185
$\text{HC}^\bullet=\text{O}$	CO		1861	198		$\text{FSO}_2\text{OOO}^\bullet$	Ar	1540.6			224
	Ar		1863	199, 200			Ne	1543.8			224
	Xe		1858.4, 1856.6	201		$\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$	Ar	1109	902		225, 226
$\text{FC}^\bullet=\text{O}$	CO		1855	202		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}^\bullet$	Ar	1112	838		227
	Ar		1857	203		$\text{CF}_3\text{OO}^\bullet$	Ar	1093	869.2		191, 228
$\text{ClC}^\bullet=\text{O}$	CO		1876.1	202		$\text{CF}_3\text{CHClOO}^\bullet$	Ar	1102.1	972.7		229
	Ar		1876.7	202, 204–206		$\text{Bu}^\bullet\text{OO}^\bullet$	Ar	1124	730		230
$\text{CH}_3\text{C}^\bullet=\text{O}$	Ar		1875	207		$\text{Pr}^\bullet\text{OO}^\bullet$	Ar	1101	789		231
$\text{NH}_2\text{C}^\bullet=\text{O}$	Xe		1794.2, 1796.6, 1806.5, 1811.8	201		$\text{CH}_2=\text{CHOO}^\bullet$	Ar	1140.7	—		232
						$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OO}^\bullet$	Ar	1128.6, 1108.6	850.7, 855.6		208
$\text{CH}_2=\text{CHC}^\bullet=\text{O}$	Ar		1823.1	208		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^\bullet$	Ar	1122.9	793.9		233
$\text{trans-CF}_3\text{OC}^\bullet=\text{O}$	CO		1857	209		$\text{cis-HC(O)OO}^\bullet$	Ar	—	957.3	1821.5	234
$\text{cis-HOC}^\bullet=\text{O}$	CO	1077	1833	210		$\text{HC(O)OO}^\bullet \cdots \text{HO}_2$	O_2	—	1089.9	1790	235, 236
						$\text{trans-FC(O)OO}^\bullet$	Ar	1084.8	895.7	1919.2	228
$\text{trans-HOC}^\bullet=\text{O}$	Ar		1064.6	211		$\text{cis-FC(O)OO}^\bullet$	Ar	1071.9	863.6	1904.5	228
	Ne		1050.4	212		$\text{trans-ClC(O)OO}^\bullet$	Ar	1072	925	1886	237
						$\text{cis-ClC(O)OO}^\bullet$	Ar	1106	952	1824	237
						$\text{trans,trans-CH}_3\text{C(O)OO}^\bullet$	Ar	1094	731	1852	238
						$\text{trans,cis-CH}_3\text{C(O)OO}^\bullet$	Ar	1099	736	1842	238
						$\text{trans,trans,trans-FC}_3\text{OC(O)OO}^\bullet$	Ar	1087	936	1895	239, 240
						$\text{trans,trans,cis-FC}_3\text{OC(O)OO}^\bullet$	Ar	1087	955	1868	239, 240

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ и его изотопозамещенных аналогов $\text{C}_6\text{D}_5\text{O}^\bullet$ и $\text{C}_5\text{H}_5^{13}\text{CO}^\bullet$ проведено методами матричных ИК- (см.¹⁹⁶) и УФ-спектроскопии.²⁴⁵ В ИК-спектрах радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ и его изотопозамещенных аналогов обнаружены почти все активные полосы. На основании анализа спектров изотопозамещенных радикалов и сопоставления экспериментальных данных с результатами квантово-химического расчета (B3LYP/ cc-pVTZ) сделано надежное отнесение наблюдаемых полос к нормальным колебаниям.¹⁹⁶

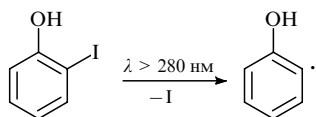
Валентному колебанию связи $\text{C}-\text{O}$ в радикале $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ приписана полоса при 1481 см^{-1} . Эта полоса в спектрах изотопозамещенных радикалов $\text{C}_6\text{D}_5\text{O}^\bullet$ и $\text{C}_5\text{H}_5^{13}\text{CO}^\bullet$ сдвигается в низкочастотную область на 14 и 26 см^{-1} соответственно. Значительное повышение частоты этого колебания в радикале по сравнению с частотой колебания связи $\text{C}-\text{O}$ в феноле (1255 см^{-1}) свидетельствует об увеличении кратности этой связи за счет сопряжения радикального центра с π -системой бензольного ядра. Совокупность данных, полученных из электронных спектров и поляризованных

ИК-спектров, позволила определить направление и симметрию электронных переходов для нижних возбужденных электронных состояний феноксильного радикала.²⁴⁵ Полосы при $16\,000$ и $33\,900\text{ см}^{-1}$ отнесены к состоянию $^2\text{A}_1$, полосы при $25\,200$ и $41\,800\text{ см}^{-1}$ — к состоянию $^2\text{B}_1$ ($\pi-\pi^*$ -переходы), а слабая полоса при 8900 см^{-1} в ближней ИК-области — к состоянию $^2\text{B}_2$ ($n-\pi^*$ -переход).

При ИК-спектроскопическом исследовании продуктов фотолиза нитробензола в матрице Ar удалось наблюдать²⁴⁶ комплекс феноксильного радикала с NO. При этом было установлено, что радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ образуется при распаде изомерного нитробензола фенилнитрита. В матричном ИК-спектре продуктов фотолиза ($250 < \lambda < 580\text{ нм}$) нитробензола комплексу радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ с NO приписаны шестнадцать полос. Небольшое отличие в частотах поглощения радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ в комплексе с NO (менее 2 см^{-1}) от ранее наблюдаемых частот поглощения свободного феноксильного радикала, стабилизированного в матрице аргона,¹⁹⁶ свидетельствует о слабом взаимодействии радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$

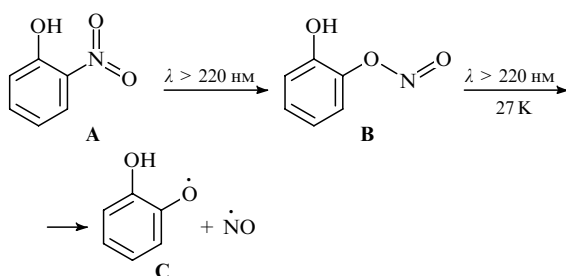
с NO в комплексе. Процесс комплексообразования носит обратимый характер: при отогреве матрицы наблюдается образование нитрита C_6H_5ONO .

Изомер феноксильного радикала — 2-гидроксифенильный радикал, — генерированный фотолизом ($\lambda > 280$ нм) 2-иодфенола, был зарегистрирован методами ЭПР-²⁴⁷ и ИК-спектроскопии.²⁴⁸



Согласно расчету методом DFT/B3LYP/6-31++G(d,p),²⁴⁸ радикал 2-НОС₆H₄ на 120 кДж·моль⁻¹ менее стабилен, чем радикал $C_6H_5O\cdot$, что объясняет легкую изомеризацию 2-гидроксифенильного радикала в феноксильный при попытке получения первого пиролизом 2-иодфенола.²⁴⁷ В ИК-спектре продуктов фотолиза 2-иодфенола в матрице аргона²⁴⁸ присутствуют одиннадцать полос, принадлежащих 2-гидроксифенильному радикалу. На основании сопоставления наблюдаемых частот с рассчитанными с помощью квантово-химических методов²⁴⁸ было сделано отнесение этих частот к более стабильному конформеру с *син*-конфигурацией.

При изучении методом ИК-спектроскопии продуктов фотоизомеризации ($\lambda > 220$ нм) 2-нитрофенола (А) в 2-гидроксифенилнитрит (В) был зарегистрирован 2-гидроксифеноксильный радикал 2-НОС₆H₄O[•] (С) в наиболее стабильной *син*-форме.¹⁹⁷



В матричном ИК-спектре обнаружено двенадцать полос, принадлежащих радикалу 2-НОС₆H₄O[•]. К валентному колебанию $\nu(OH)$ отнесена полоса при 3336 см⁻¹. Уменьшение частоты колебания связи O—H в радикале С по сравнению с частотой колебания связи O—H (3600 см⁻¹) в феноле свидетельствует о наличии внутримолекулярного взаимодействия между группой OH и атомом кислорода, обладающим неспаренным электроном. Наличие такого взаимодействия подтверждено результатами квантово-химического расчета (B3LYP/6-31++G(d,p)),¹⁹⁷ показавшего, что связь O—H в *син*-конформере (0.983 Å) радикала значительно длиннее, чем в *анти*-конформере (0.968 Å). При отогреве матрицы происходило взаимодействие радикала С с находящимся в матрице радикалом NO[•] с образованием 2-гидроксифенилнитрита (В).

2. Ацильные радикалы

Формильный радикал HC[•]=O был впервые зарегистрирован методом матричной ИК-спектроскопии при фотолизе HI в матрице CO при 20 К.¹⁹⁸ Данные по изотопному сдвигу частот поглощения этого радикала при переходе к его дейтерированному аналогу позволили сделать отнесение обнаруженных в спектре полос при 1861 и 1090 см⁻¹ к валентному $\nu_2(C=O)$ и деформационному $\nu_3(HCO)$ колебаниям соответ-

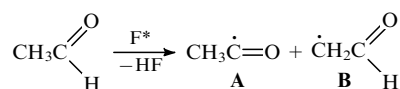
ственно, а также рассчитать силовое поле этой молекулы. Позже в работах^{199,200} была зафиксирована полоса валентного колебания $\nu(C-H)$ при 2488 см⁻¹.

Для радикала HC[•]=O характерно повышение частоты валентного колебания связи C=O и значительное снижение частоты валентного колебания связи C—H по сравнению с частотами колебаний этих связей в формальдегиде. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ЭПР,^{249,250} которые указывают на σ -структуру этого нелинейного радикала с углом HCO, равным 125°. Близкие по значению геометрические параметры формильного радикала ($R(C-H) = 1.148$ Å, $R(C-O) = 1.176$ Å, валентный угол HCO = 123.3°) были получены при его исследовании методом микроволновой спектроскопии в газовой фазе,²⁵¹ а также в многочисленных квантово-химических расчетах,^{252,253} в том числе с использованием современных методов (CCSD[T]/CBS).²⁵³

Из УФ-спектров поглощения этого радикала в матрицах аргона или CO были найдены частоты, характеризующие деформационное колебание HCO (1375 см⁻¹) и валентное колебание связи C=O (1035 см⁻¹) в этом радикале в возбужденном электронном состоянии. Полученные из матричных УФ- и ИК-спектров радикала HC[•]=O спектральные характеристики в дальнейшем были использованы для его идентификации в продуктах УФ-фотолиза радикала H₂NC[•]=O в матрице Xe.²⁰¹

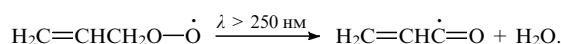
При изучении галогензамещенных формильных радикалов XC[•]=O (X = F, Cl) методами матричной ИК- (см.^{202–206,254}) и ЭПР-спектроскопии²⁵⁰ было установлено, что они также имеют нелинейную структуру. Частота валентного колебания связи C=O при переходе от радикала HC[•]=O к радикалам XC[•]=O (X = F, Cl) меняется незначительно (см. табл. 6). На основании спектральных данных было рассчитано силовое поле радикалов XC[•]=O и оценен порядок связи C=O, который составил ~2.3.²⁵⁴ Из квантово-химических расчетов (UHF, UMP2/TZ2P)²⁰⁴ определена величина угла ClCO (129.2°).

Ацетильный радикал CH₃C[•]=O (А) был получен в газовой фазе при взаимодействии газообразного ацетальдегида с возбужденными атомами фтора.²⁰⁷

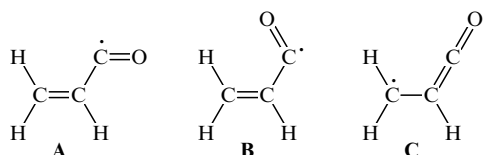


В ИК-спектре продуктов этой реакции радикалу А приписаны две полосы — при 1842 и 1329 см⁻¹. Помимо радикала А среди продуктов реакции был обнаружен его структурный изомер — формилметильный радикал В, которому приписаны частоты 1542 и 1525 см⁻¹. Такое строение радикала В согласуется с данными квантово-химических расчетов методом *ab initio*²⁵⁵ и результатами исследования этого радикала в газовой фазе методом туннельной лазерной ИК-спектроскопии.²⁵⁶

При УФ-облучении ($\lambda > 250$ нм) аллилпероксильного радикала, стабилизированного в матрице аргона, образуется акрилоильный радикал CH₂=CHC[•]=O.²⁰⁸



В ИК-спектре продуктов фотолиза аллилпероксильного радикала к акрилоильному радикалу отнесены полосы при 1832.0, 1823.1, 1094.4, 975.3 и 870.7 см⁻¹. Согласно проведенному в работе²⁰⁸ расчету методом HF/6-31G(d), этот радикал может существовать в виде *транс*- (А) и *цис*-конформеров (В), причем более стабильным является радикал с *транс*-конфигурацией.

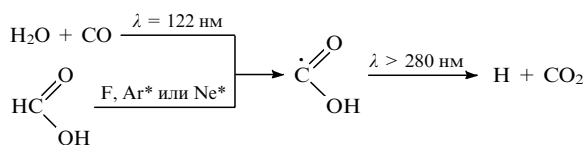


К валентным колебаниям связи $C=O$ в *цис*- и *транс*-конформерах отнесены полосы при 1832.0 и 1823.1 cm^{-1} соответственно, которые в изотопозамещенных (^{18}O) аналогах этих конформеров сдвигаются до 1797.3 и 1788.9 cm^{-1} соответственно. Эти полосы исчезают при отогревании матрицы до температуры 35 К. Высокое значение частоты валентного колебания $\nu(C=O)$ по сравнению с аналогичным колебанием в акролене указывает на упрочнение связи $C=O$ в радикале. В то же время некоторое снижение этой частоты относительно частот колебаний связей $C=O$ в формильном и ацетильном радикалах (см. табл. 6) связано с влиянием винильного фрагмента.

Квантово-химические расчеты (B3LYP, MCSCF и QCISD с базисом 6-311G(d,p))²⁵⁷ предсказывают существование еще одного устойчивого конформера **C**, в котором электронная спиновая плотность сосредоточена на концевом атоме углерода. Однако авторами работы²⁰⁸ эта частица не была обнаружена среди продуктов фотолиза аллилпероксильного радикала, возможно, из-за ее дальнейшего распада в условиях эксперимента до ацетилена и оксида углерода.

Образование пропиоильного радикала ($HC\equiv CC^{\bullet}=O$) наблюдали при напылении с одновременным фотолизом в вакуумной УФ-области ($\lambda = 122$ нм) смеси CO , C_2H_2 и Ar (1:1:150).²⁵⁸ Из анализа матричных ИК-спектров радикала $HC\equiv CC^{\bullet}=O$ и его изотопозамещенных аналогов (D , ^{18}O и ^{13}C), а также частот поглощения, рассчитанных методом CISD/DZP,²⁵⁹ сделано надежное отнесение наблюдаемых в ИК-спектре полос поглощения к нормальным колебаниям. К асимметричному колебанию фрагмента $CCCO$ отнесена полоса при 2308.6 cm^{-1} . На основании полученных данных авторы предположили, что этот радикал имеет структуру, промежуточную между структурами ацетиленового ($HC\equiv CC^{\bullet}=O$) и кумуленового ($O=C=C=C^{\bullet}H$) типов. Однако в более поздних работах^{260, 261}, исходя из данных вращательного спектра радикала $HC\equiv CC^{\bullet}=O$, генерированного в газовой фазе,²²⁸ и результатов квантово-химического расчета (QCISD/6-311G(d,p)),²⁶¹ был сделан вывод, что этому радикалу соответствует более стабильная ацетиленовая структура.

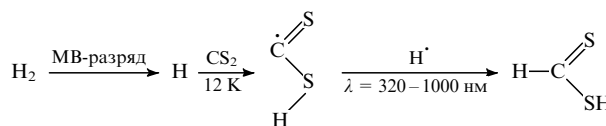
Гидроксикарбонильный радикал $HOC^{\bullet}=O$ в виде *транс*- и *цис*-конформеров (в зависимости от расположения связей $C=O$ и $O-H$) был впервые получен²¹⁰ фотолизом ($\lambda = 122$ нм) H_2O в матрице CO . Этот радикал в *транс*-форме образуется также при взаимодействии изолированной в матрице Ar или Ne муравьиной кислоты с находящимися там атомами F или с возбужденными атомами Ar^* или Ne^* (см.^{211, 212}).



Анализ ИК-спектров изотопозамещенных (D , ^{13}C и ^{18}O) аналогов радикала $HOC^{\bullet}=O$ позволил сделать отнесение наблюдаемых полос при 3602.9, 1843.6, 1064.6 cm^{-1} к основным валентным колебаниям связей $O-H$, $C=O$ и $C-O$

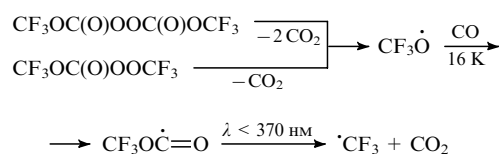
ротамера в *транс*-конформации.²¹¹ Проведенный позже²⁶² квантово-химический расчет высокого уровня CCSD(T)/6-31G(d) подтвердил полученные в эксперименте²¹¹ данные. При УФ-облучении ($\lambda > 280$ нм) радикал $HOC^{\bullet}=O$ распадается на H и CO_2 .²¹¹ При наличии в матрице инертного газа молекул CO или HF радикал $HOC^{\bullet}=O$ может образовывать с ними комплексы.^{210, 211}

Тиоаналог гидроксикарбонильного радикала с *транс*-конфигурацией связей $C=S$ и $S-H$ образуется в матрице Ar при соконденсации сероуглерода и атомарного водорода,²⁶³ генерированного воздействием микроволнового (МВ) разряда на H_2 . Низкий барьер активации реакции CS_2 с атомом H (36 кал·моль $^{-1}$) допускает образование радикала не только в момент конденсации, но и при небольшом отогреве матрицы Ar (от 12 до 18 К).²⁶³



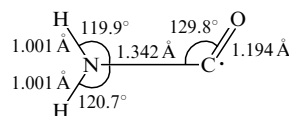
Отнесение пяти наблюдаемых в ИК-спектре полос к радикалу $HSC^{\bullet}=S$ сделано на основании анализа спектров его изотопозамещенных (D , ^{13}C , ^{34}S) аналогов и данных квантово-химического расчета (HF/DZP). Зарегистрированные в ИК-спектре полосы поглощения были приписаны радикалу в более стабильной *транс*-конфигурации. К валентным колебаниям связей $S-H$, $C=S$ и $C-S$ отнесены полосы при 2527, 1275 и 628 cm^{-1} соответственно. Фотолиз ($\lambda = 320-1000$ нм) изолированного в матрице Ar радикала $HSC^{\bullet}=S$ приводил к уменьшению интенсивности полос, отнесенных к этому радикалу, и росту интенсивности полос поглощения, отвечающих дитиомуравьиной кислоте $HSC(S)H$.

Триформетоксикарбонильный радикал $CF_3OC^{\bullet}=O$ впервые был зафиксирован методом матричной ИК-спектроскопии при напылении продуктов пиролиза перфторированных пероксидов $CF_3OC(O)OOC(O)OCF_3$ или $CF_3OC(O)OOCF_3$ в матрицу CO (16 К).²⁰⁹ Облучение матрицы светом с $\lambda < 370$ нм приводило к разложению этого радикала на $CF_3^{\bullet}$ и CO_2 .



Из сопоставления экспериментального спектра с рассчитанным (B3LYP/6-311G(d,p)) следует, что более стабильным является *транс*-конформер этого радикала с симметрией C_s .

Формамидный радикал $H_2NC^{\bullet}=O$ впервые был обнаружен при отогреве до 50 К матрицы ксенона, содержащей продукты лазерного фотолиза ($\lambda = 266-193$ нм) $HN=C=O$.²⁰¹ Согласно проведенному в работе²⁰¹ квантово-химическому расчету методом MP2/6-311++G(3df,3pd), экспериментальному колебательному спектру отвечала молекулярная структура

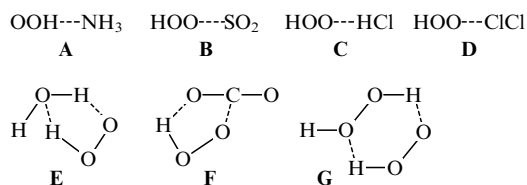


Наблюдаемый в ИК-спектре квартет полос (1794.2, 1796.6, 1806.5 и 1811.8 см^{-1}) был приписан валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ этого радикала, а полоса поглощения при 3518.5 см^{-1} — валентному колебанию связи $\text{N}-\text{H}$.

3. Пероксильные и триоксирадикалы

Простейший пероксильный радикал $\text{HO}\cdot$ впервые был обнаружен методом матричной ИК-спектроскопии Миллигеном и Джейкокс²¹³ при фотолизе ($\lambda = 220$ нм) смеси HI и O_2 (1 : 4) в матрице аргона. Позже этот радикал был детально изучен в работах^{214, 264, 265}.

Ниландером и сотр.^{266–270} проведена серия экспериментов по исследованию комплексов радикала $\text{HO}\cdot$ с рядом стабильных молекул. В этих комплексах радикал $\text{HO}\cdot$ может выступать либо как донор водородной связи, либо как донор неподеленной электронной пары на концевом атоме кислорода. Так, в комплексах с NH_3 (см.^{266, 267}) он выступает как донор водородной связи (соединение **A**), а в комплексах с SO_2 (см.²⁶⁹), HCl и Cl_2 (см.²⁶⁶) — как донор неподеленной пары электронов (соединения **B**, **C** и **D**). При взаимодействии с молекулами H_2O ,²⁶⁶ CO_2 (см.¹⁷²) и HOON (см.²⁷⁰) в матрице Ar радикал $\text{HO}\cdot$ образует циклические комплексы **E–G**. В этом случае он одновременно выступает и как донор водородной связи, и как донор неподеленной электронной пары.



Об образовании комплексов свидетельствуют сдвиги соответствующих частот колебаний в ИК-спектрах (табл. 7).

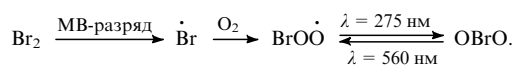
В работе²¹⁵ зарегистрирован ИК-спектр радикала $\text{FO}\cdot$, в котором присутствуют полосы поглощения при 1490 и 584 см^{-1} . Радикал образуется при соконденсации в матрицу аргона продуктов воздействия микроволнового разряда на смесь NF_3 и O_2 . В более поздних исследованиях этот радикал был зарегистрирован ИК-спектроскопически в качестве одного из основных продуктов фотолиза ($\lambda = 355$ нм) смеси F_2 и O_2 (см.²¹⁶) или F_2 и O_3 (см.¹⁸⁴) в Ar -матрицах.

Таблица 7. Наблюдаемые в ИК-спектре (матрица аргона) полосы поглощения радикала $\text{HO}\cdot$ и его комплексов.

Радикал $\text{HO}\cdot$ или его комплекс	Частоты колебаний, см^{-1}				Ссылки
	ν_1	ν_2	ν_3	$2\nu_2$	
$\text{HO}\cdot$	3413.0	1388.9	1100.8	—	264, 265
A	2654.2	1563.0	1126.8	—	266, 267
B	—	1455.8, 1458.2	—	—	269
C	3306.0	1425.2	1117.0	—	266
D	3335.0	1408.0	1110.6	—	266
E	3236.2	1479.3	1120.4	2875, 2858, 2833	266
F	3376.4, 3372.1	1415.6, 1410.1	1110.9, 1109.5	—	172
G	3208.0	1487.0, 1497.0	1121.0	—	270

Хлорпероксильный радикал $\text{ClOO}\cdot$ был впервые зарегистрирован методом матричной ИК-спектроскопии в работе²⁷¹ как один из продуктов фотолиза Cl_2O в матрице N_2 . Позже этот радикал был получен фотолизом ($\lambda > 395$ нм) диоксида хлора OClO в матрицах Ar , Ne и Kr (см.^{217–219}) или Cl_2 в матрице O_2 ,²¹⁷ а также реакцией атомарного хлора, генерированного пропусканием Cl_2 через микроволновой разряд, с молекулярным кислородом при соконденсации их в матрицу Ar . В ИК-спектре этому радикалу отвечает частота колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$ при 1439–1442 см^{-1} (в зависимости от матрицы). Для радикала $\text{ClOO}\cdot$ и его изотопозамещенных (^{37}Cl и ^{18}O) аналогов найдены все основные частоты и выполнено их отнесение, в частности, найдена частота валентного колебания связи $\text{Cl}-\text{O}$ в дальнем ИК-диапазоне: 192.6 см^{-1} (в матрице Ar)²¹⁷ или 201.38 см^{-1} (в матрице Ne).²¹⁹ Наличие в ИК-спектре радикала $\text{ClOO}\cdot$, полученного УФ-фотолизом OClO в матрицах Ar и Kr , дополнительных полос и зависимость их интенсивности от энергии облучения авторы работы²¹⁸ объясняют различным расположением исходных молекул OClO и образующихся радикалов $\text{ClOO}\cdot$ относительно атомов матричной решетки.

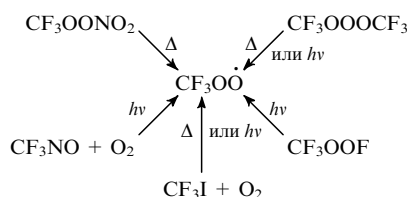
Радикал $\text{BrOO}\cdot$ образуется при сосаждении в матрицу Ar молекулярного кислорода и атомарного брома, генерированного пропусканием Br_2 через микроволновой разряд,²²⁰ а также при фотолизе ($\lambda = 800-360$ нм) смеси Br_2 и O_3 в Ar -матрице.²²¹ В ИК-спектре этому радикалу соответствует частота колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$ при 1485 см^{-1} . Фотоизомеризация радикала $\text{BrOO}\cdot$, изолированного в матрице Ar , в более стабильный изомер OBrO подробно изучена авторами работ^{222, 223}.



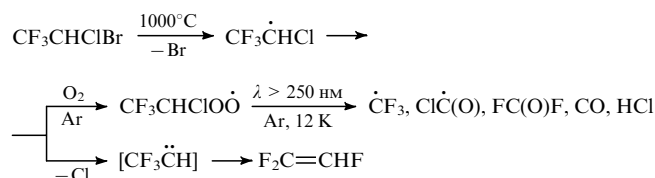
Исследованию алкилпероксильных радикалов методом матричной ИК-спектроскопии посвящена серия работ^{225, 227, 230, 231, 272}. Радикалы $\text{ROO}\cdot$ образуются при взаимодействии молекулярного кислорода с алкильными радикалами (CH_3 , C_2H_5 , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ и $\text{tert-C}_4\text{H}_9$), генерированными пиролизом соответствующих диазоалканов. На основании спектральных данных для ряда изотопозамещенных радикалов $\text{ROO}\cdot$, содержащих атомы D , ^{13}C или ^{18}O , сделано достаточно надежное отнесение наблюдаемых в ИК-спектрах полос к соответствующим нормальным колебаниям. В частности, к валентным колебаниям $\nu(\text{O}-\text{O})$ отнесены полосы в области 1092–1145 см^{-1} , а к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O})$ — полосы в области от 900 до 730 см^{-1} . Положение последних сдвигалось в низкочастотную область²³⁰ при переходе от первичных алкильных фрагментов R к третичным (см. табл. 6). В более поздних исследованиях алкилпероксильных радикалов эти данные были дополнены результатами квантово-химических расчетов. Так, в работе²²⁶ метилпероксильный радикал был исследован с применением современных экспериментальных и расчетных методов, в частности, в ИК-спектре радикала $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ удалось зарегистрировать 10 из 12 возможных полос. Из анализа спектров фотоориентированных частиц выявлена поляризация полос колебательного спектра и сделано их отнесение к определенному типу симметрии.

Триформетилпероксильный радикал $\text{CF}_3\text{OO}\cdot$ впервые был получен фотолизом изолированных в Ar -матрице CF_3OOF ($\lambda = 300-400$ нм) и $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ ($\lambda < 300$ нм).²⁷³ Кроме того, радикал $\text{CF}_3\text{OO}\cdot$ образуется при совместном напылении в матрицу Ar продуктов вакуумного пиролиза CF_3I и O_2 ,²⁷⁴ при окислении $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (см.²⁷⁵), а также при

фотолизе CF_3I ($\lambda = 254 \text{ nm}$)¹⁹¹ или CF_3NO ($\lambda > 265 \text{ nm}$)²⁷⁶ в матрице Ar с добавлением O_2 . В работе²²⁸ для радикала $\text{CF}_3\text{OO}^\bullet$, полученного вакуумным пиролизом CF_3OONO_2 или $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ и изолированного в матрице Ar, путем сопоставления зарегистрированных колебательных частот этого радикала и его изотопозамещенного ($\text{CF}_3^{18}\text{O}^{18}\text{O}$) аналога с рассчитанными методом B3LYP/6-31(d) сделано надежное отнесение всех наблюдаемых полос поглощения к нормальным колебаниям этого радикала. В частности, к колебаниям $\nu(\text{O}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{COO})$ отнесены полосы при 1093.0, 869.2 и 447.6 cm^{-1} соответственно. В УФ-области радикалу $\text{CF}_3\text{OO}^\bullet$, изолированному в матрице Ne, приписана полоса электронного перехода $2^2\text{A}'' \leftarrow \text{X}^2\text{A}''$ с максимумом поглощения при 207 нм.²²⁸



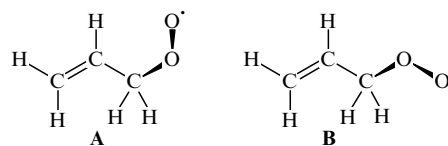
1,1,1-Трифтор-2-хлорэтилпероксильный ($\text{CF}_3\text{CHClOO}^\bullet$) радикал получен при напылении кислорода и продуктов вакуумного пиролиза CF_3CHClBr в матрицу аргона при 12 K.²²⁹ На основании сопоставления результатов квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311G(d,p)) со спектральными данными, полученными для радикала $\text{CF}_3\text{CHClOO}^\bullet$ и его изотопозамещенного (^{18}O) аналога, осуществлено отнесение всех тринадцати наблюдаемых в ИК-спектре полос к нормальным колебаниям радикала $\text{CF}_3\text{CHClOO}^\bullet$.²²⁹ К валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ были отнесены полосы при 1102.1 и 972.7 cm^{-1} соответственно. Эти полосы сдвигаются в изотопозамещенном радикале до 1044.7 и 954.3 cm^{-1} . УФ-Облучение ($\lambda > 250 \text{ nm}$) этого радикала в матрице Ar приводит к его распаду с образованием радикалов $\text{CF}_3^\bullet$ и $\text{ClC}^\bullet=\text{O}$ и стабильных молекул FC(O)F , CO и HCl .



При отогреве Ar-матрицы, содержащей кислород и продукты разложения этилена, которые образовались при пропускании этилена через микроволновой разряд, был зарегистрирован винилпероксильный радикал $\text{CH}_2=\text{CHOO}^\bullet$.²³² На основании сопоставления экспериментальных данных, полученных для ряда изотопозамещенных (D , ^{13}C и ^{18}O) винилпероксильных радикалов, с результатами квантово-химического расчета (UB3LYP/6-311 + G(d,p)) было сделано отнесение наблюдаемых в ИК-спектре радикала $\text{CH}_2=\text{CHOO}^\bullet$ полос к нормальным колебаниям этого радикала в *trans*-конфигурации относительно связи $\text{C}-\text{O}$. Полосы при 1140.7 и 875.5 cm^{-1} были приписаны валентному колебанию $\nu(\text{O}-\text{O})$ и неплоскому веерному колебанию фрагмента CH_2 соответственно. При фотолизе ($\lambda > 400 \text{ nm}$) в Ar-матрице радикал распадается с образованием комплекса $\text{CH}_2\text{OH}\cdots\text{CO}$.

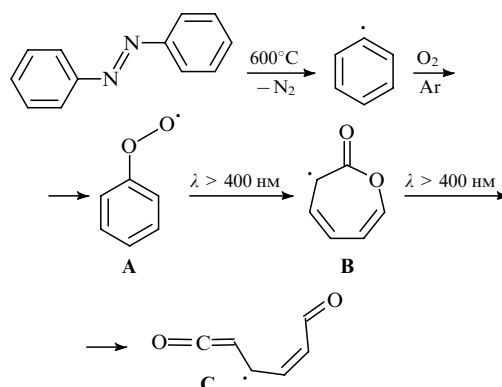
В ИК-спектре аллилпероксильного радикала $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OO}^\bullet$, который образуется при соконденсации аллильного радикала, генерированного пиролизом 1,5-гекса-

диена, и молекулярного O_2 в матрицу Ar, были обнаружены 26 полос поглощения.²⁰⁸



Проведенный в работе²⁰⁸ расчет (UHF/6-31G(d)) позволил сделать отнесение наблюдаемых полос к колебаниям двух близких по энергии конформеров **A** и **B**. В частности, к валентным колебаниям пероксильного фрагмента в этих конформерах — $\nu(\text{OO})$ и $\nu(\text{CO})$ — отнесены дублеты 1128.6, 1108.6 cm^{-1} и 855.6, 850.7 cm^{-1} соответственно. В ^{18}O -замещенном радикале эти полосы наблюдаются при 1067.6, 1052.7 и 844.2, 837.9 cm^{-1} . При фотолизе ($\lambda > 250 \text{ nm}$) аллилпероксильный радикал распадается с образованием CO , H_2O , C_2H_2 , HO_2 , комплексов $\text{CH}_2\text{O}\cdots\text{HO}$ и $\text{CH}_2\text{CHCHO}\cdots\text{HO}$, а также описанного выше акрилоильного радикала $\text{CH}_2=\text{CHC}^\bullet=\text{O}$.

Недавно методом матричной ИК-спектроскопии был зарегистрирован фенилпероксильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^\bullet$, который образуется при соконденсации в матрицу Ar молекулярного кислорода и фенильного радикала, генерированного вакуумным пиролизом (650°C) диазобензола.²³³



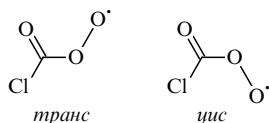
В ИК-спектре радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^\bullet$ наблюдались полосы при 1122.9, 793.9 и 607.2 cm^{-1} , отнесенные на основании расчета (UB3LYP/cc-pVTZ) и анализа ИК-спектров изотопозамещенных (D_5 и ^{18}O) аналогов к колебаниям пероксильного фрагмента $\nu(\text{O}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{CCO})$ соответственно. В УФ-спектре этого радикала наблюдается полоса поглощения с максимумом около 480 нм. Облучение радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^\bullet$ (A) светом с $\lambda > 400 \text{ nm}$ приводит к 2-оксепиноксильному радикалу **B**, которому в ИК-спектре отвечает полоса при 1726.9 cm^{-1} , характеризующая валентное колебание $\nu(\text{C}=\text{O})$ (в изотопозамещенном ^{18}O -аналоге эта полоса сдвигается до 1696.2 cm^{-1}). При длительном облучении ($\lambda > 400 \text{ nm}$) радикал **B** превращается в смесь нескольких конформеров радикала **C**, имеющих полосы поглощения в области 2150–2050 и 1650–1600 cm^{-1} .

В работах^{234, 235} методом ИК-спектроскопии были зарегистрированы формилпероксильный радикал $\text{HC(O)OO}^\bullet$ и его комплекс с радикалом $^\bullet\text{O}_2\text{H}$. Радикал $\text{HC(O)OO}^\bullet$ образуется при фотолизе формальдегида ($270 < \lambda < 420 \text{ nm}$) в матрице кислорода. В ИК-спектре ему соответствуют две полосы при 1790.2 и 1089.9 cm^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ соответственно. Этот радикал образуется также при пропускании высоковольтного разряда через смесь $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ и O_2/Ar .²³⁶ В ИК-спектре полученного таким путем радикала обнаружены полосы

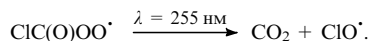
поглощения при 1821.5 и 957.3 см^{-1} , которые на основании сдвига этих полос в спектрах изотопозамещенных (^{18}O и ^{13}C) аналогов и сопоставления с рассчитанными (B3LYP и MP2/6-311 + G(d,p)) частотами поглощения были отнесены к валентным колебаниям формилпероксильного радикала с *цис*-конфигурацией связей C—H и O—O.

Фторформилпероксильный радикал $\text{FC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ образуется в виде *цис*- и *транс*-ротамеров при вакуумном пиролизе $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$ или $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ в матрице аргона. В ИК-спектре этого радикала присутствуют характерные для ацилпероксильных радикалов полосы поглощения. Так, полоса при 1919.2 см^{-1} была отнесена к колебанию $\nu(\text{C}=\text{O})$ в *транс*-ротамере, а полоса при 1904.5 см^{-1} — к этому колебанию в *цис*-ротамере. В УФ-спектре радикалу $\text{FC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$, стабилизированному в матрице Ne, приписана 228 полоса поглощения с максимумом 235 нм.

Хлорформилпероксильный радикал $\text{ClC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$, генерированный вакуумным пиролизом (250°C) $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$ в матрице Ar или Ne либо фотолизом ($\lambda > 305$ нм) смеси $\text{Cl}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$ (1 : 20 : 400) в матрице O_2 , был изучен методом матричной ИК-спектроскопии.²³⁷ В ИК-спектре радикала $\text{ClC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ присутствуют полосы, относящиеся к двум конформерам радикала в основном состоянии XA'' . Согласно квантово-химическим расчетам (CCSD(T)/aug-cc-pVDZ),²³⁷ *транс*-конформер является более стабильным ($\Delta E_{250^\circ\text{C}} = 1.5$ кДж·моль $^{-1}$), он же преобладает в смеси конформеров, что хорошо согласуется с соотношением интенсивностей характеристических полос поглощения *транс*- и *цис*-конформеров.

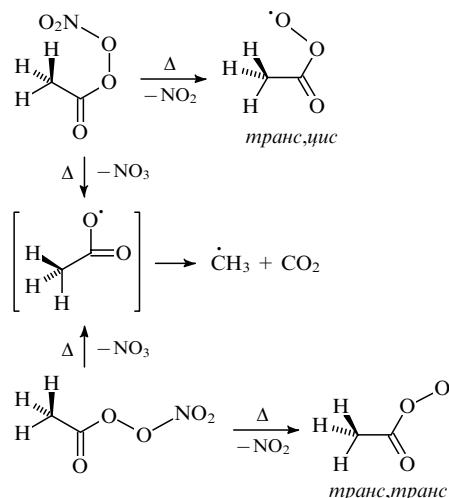


Так, к валентным колебаниям связей C=O в *транс*- и *цис*-конформерах, изолированных в матрице Ar, отнесены полосы при 1886 и 1843 см^{-1} соответственно. Пероксильный фрагмент охарактеризован полосами при 1072 и 1093 см^{-1} , относящимися к колебаниям $\nu(\text{O}-\text{O})$, а также полосами при 925 и 952 см^{-1} , относящимися к колебанию $\nu(\text{C}-\text{O})$. В УФ-спектре поглощения этот радикал характеризуется широкой полосой с максимумом при 230 нм. При фотолизе ($\lambda = 255$ нм) изолированного в матрице Ar или Ne радикала $\text{ClC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ интенсивности всех ИК- и УФ-полос уменьшаются при одновременном увеличении интенсивности ИК-полос молекулы CO_2 , кроме того, в УФ-спектре появляется характерное поглощение радикала $\text{ClO}^\bullet$.

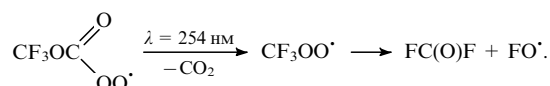


При вакуумном пиролизе $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ образуется ацилпероксильный радикал $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ (см.²³⁸). Из ИК-спектральных данных следует, что ацилпероксильный радикал, замороженный в матрице Ar или Ne, существует в виде *транс,цис*- и *транс,транс*-ротамеров (в зависимости от расположения связей в пятиатомном фрагменте $\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{O}$). К валентным колебаниям связи C=O в *транс,цис*- и *транс,транс*-ротамерах отнесены полосы при 1842 и 1852 см^{-1} соответственно. Более высокая интенсивность полосы, отвечающей *транс,цис*-ротамеру, указывает на большую стабильность этого конформера. Полученные данные согласуются с данными квантово-химического расчета (B3LYP/6-311G(d,p)), согласно которому разность в энергиях *транс,транс*- и *транс,цис*-ротамеров составляет 2.3 кДж·моль $^{-1}$. Согласно расчету, разрыв

связи N—O в пероксиацетилнитрате энергетически более выгоден, чем разрыв связи O—O с образованием термически нестабильного радикала $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$.



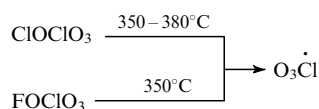
Трифторметоксикарбонилпероксильный радикал $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ получен аналогично ацилпероксильному радикалу, а именно пиролизом бис(трифторметоксикарбонил)триоксида $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ или трифторметоксикарбонилпероксинитрата $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$.^{239, 240} Этот радикал также существует в виде двух конформеров — *транс,транс,транс* и *транс,транс,цис* (энтальпия превращения одного конформера в другой равна 3.0 кДж·моль $^{-1}$). Частоты валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ в этих конформерах значительно различаются: 1895 и 1868 см^{-1} соответственно. Из анализа интенсивностей полос поглощения в ИК-спектре следует, что концентрация более стабильного *транс,транс,транс*-конформера при увеличении температуры пиролиза уменьшается. В УФ-спектре радикала $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$, стабилизированного в матрице Ne, наблюдается поглощение с максимумом 240 нм, соответствующее переходу $2^2\text{A}'' \leftarrow \text{X}^2\text{A}''$. При УФ-облучении ($\lambda = 254$ нм) этот радикал распадается с образованием $\text{CF}_3\text{OO}^\bullet$ и CO_2 .



Радикал $\text{CF}_3\text{OO}^\bullet$, поглощающий в той же области, что и $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OO}^\bullet$, в свою очередь распадается на $\text{FC}(\text{O})\text{F}$ и $\text{FO}^\bullet$.

Триоксидрадикалы изучены меньше, чем пероксидрадикалы. Радикал $\text{HOOO}^\bullet$ был впервые получен методом матричной изоляции в работе²⁷⁷ при напылении в матрицу аргона молекулярного кислорода или озона совместно с продуктами разложения воды или H_2 под действием микроволнового разряда. Из кинетических измерений следует, что наиболее вероятными путями образования радикала $\text{HOOO}^\bullet$ являются реакция радикала $\text{OH}^\bullet$ с молекулярным кислородом и присоединение атомарного кислорода к радикалу $\text{HOO}^\bullet$. В матричном ИК-спектре радикалу $\text{HOOO}^\bullet$ были приписаны три полосы (3361, 1233, 566 см^{-1}). Исходя из сдвига этих полос в изотопозамещенных дейтеро- и ^{18}O -аналогах и сравнения экспериментальных частот с рассчитанными с помощью квантово-химических методов, эти полосы были отнесены к радикалу с *цис*-конфигурацией.²⁷⁸

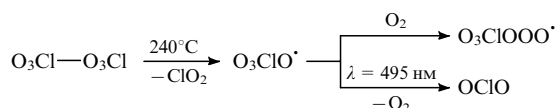
Радикал $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$, полученный вакуумным пиролизом ClOClO_3 и FOClO_3 с последующей изоляцией продуктов пиролиза в различных матрицах (Ne, Ar, O_2), был тщательно изучен методом ИК-спектроскопии.^{185, 186}



В ИК-спектре радикала $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$, стабилизированного в матрице Ne, обнаружено семь полос, четыре из которых были приписаны валентным и деформационным колебаниям радикала $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$ ($\nu_{\text{as}} = 1081$, $\nu_{\text{s}} = 905$, $\delta_{\text{s}} = 567$ и $\delta_{\text{as}} = 476 \text{ см}^{-1}$), а три — обертонам. Для радикала $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$, как и для радикала $\text{ClO}^\bullet$, наблюдается небольшой сдвиг ИК-полос в высокочастотную область при переходе от матрицы Ne к матрицам Ag и O_2 . На основании всестороннего анализа ИК-спектров радикала $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$ и его изотопозамещенных (^{37}Cl , ^{18}O и ^{16}O в различных сочетаниях) аналогов, а также расчета силового поля определены¹⁸⁵ структурные параметры радикала с симметрией C_{3v} ($R(\text{Cl}-\text{O}) = 1.485 \text{ \AA}$, угол $\text{OClO} = 113.8^\circ$). Найденные параметры хорошо коррелируют с рассчитанными квантово-химическим методом B3LYP/6-311+G(3df) ($R(\text{Cl}-\text{O}) = 1.452 \text{ \AA}$, угол $\text{OClO} = 114.2^\circ$)²⁷⁹ (рис. 2, а).

В УФ- и видимой областях спектра радикалу $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$ принадлежат полосы с максимумами при 311.5 и 432.0 нм. Из тонкой структуры полос УФ-спектра определены частоты колебаний радикала $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$ в возбужденном состоянии C^2E (794, 498, 280 см^{-1}). При фотолизе ($\lambda > 455 \text{ нм}$) радикал $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$ распадается с образованием комплекса $\text{ClO}^\bullet\cdots\text{O}_2$, которому в ИК-спектре отвечают полосы при 839.5 и 1549.1 см^{-1} . В этом комплексе радикал $\text{ClO}^\bullet$ находится в состоянии $^2\Pi_{1/2}$.¹⁸⁵ Незначительный сдвиг частот в ИК-спектре радикала $\text{ClO}^\bullet$ при комплексообразовании с O_2 по сравнению с их сдвигом при комплексообразовании с участием фторного аналога $\text{FO}^\bullet$ (см. выше) свидетельствует о непрочности этого комплекса.¹⁸⁴

Радикал $\text{O}_3\text{ClO}^\bullet$ и его изотопозамещенные ^{37}Cl - и ^{18}O -аналоги, стабилизированные в матрицах Ne, Ag и O_2 , были получены вакуумным пиролизом дихлоргексаоксида Cl_2O_6 .^{185, 280}



В матричном ИК-спектре радикала $\text{O}_3\text{ClO}^\bullet$ обнаружены восемь полос, относящиеся к основным колебаниям, и множество обертонов. На основании экспериментальных¹⁸⁵ и расчетных (B3LYP/6-311+G(3df))²⁷⁹ данных радикалу $\text{O}_3\text{ClO}^\bullet$ была приписана симметрия C_{2v} с двумя длинными (1.4862 $\text{\AA}$) и двумя короткими (1.4144 $\text{\AA}$) связями $\text{Cl}-\text{O}$ (рис. 2, б) и углами 94.75° и 113.97° между ними. Наблюдаемое в ИК-спектре уширение полос может быть связано с эффектом Яна–Теллера и присутствием частиц с пониженной симметрией C_s . В отличие от радикалов $\text{ClO}^\bullet$ и $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$

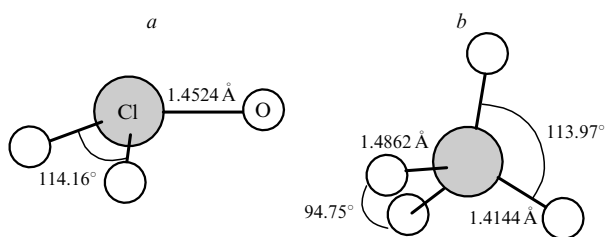


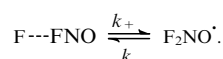
Рис. 2. Рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(3df) структурные параметры радикалов $\text{O}_3\text{Cl}^\bullet$ (C_{3v}) (а) и $\text{O}_3\text{ClO}^\bullet$ (C_{2v}) (б).²⁷⁹

радикал $\text{O}_3\text{ClO}^\bullet$ легко присоединяет кислород с образованием комплекса $\text{O}_3\text{ClO}\cdots\text{O}-\text{O}$, с характерной полосой поглощения $\nu(\text{O}-\text{O}) = 1525 \text{ см}^{-1}$. При облучении радикала $\text{O}_3\text{ClO}^\bullet$ светом с $\lambda > 495 \text{ нм}$ в матрице Ne или светом с $\lambda > 395 \text{ нм}$ в матрице O_2 он распадается с образованием O_2 и OClO .

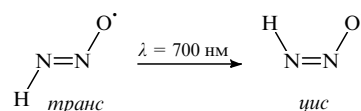
Триформетилтриоксильный радикал $\text{CF}_3\text{OOO}^\bullet$ был получен недавно при напылении продуктов вакуумного пиролиза $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOCF}_3$ или $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ в матрицу O_2 .²⁸¹ Авторы пришли к выводу, что образующийся триоксирадикал, скорее всего, представляет собой комплекс $\text{CF}_3\text{O}\cdots\text{O}-\text{O}$ с очень прочной связью $\text{O}-\text{O}$ ($\nu = 1500 \text{ см}^{-1}$) и слабой связью $\text{F}_3\text{CO}\cdots\text{O}$ ($\nu = 219 \text{ см}^{-1}$). Подобная структура предполагалась ранее¹⁸⁴ для комплекса $\text{FO}\cdots\text{O}-\text{O}$.

4. Образование радикальных интермедиатов в реакциях с участием NO и NO_2

Радикал $\text{F}_2\text{NO}^\bullet$ впервые был получен в твердом аргоне путем последовательного присоединения двух атомов фтора к молекуле NO и охарактеризован ЭПР- и ИК-спектрами.^{282–284} В спектре ЭПР радикалу $\text{F}_2\text{NO}^\bullet$ принадлежат 9 линий, представляющих собой триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1, в котором каждая из линий расщеплена еще на три с соотношением интенсивностей 1:1:1. Этот спектр отвечает структуре радикала с двумя эквивалентными атомами фтора. Обнаруженный в ИК-спектре радикала $\text{F}_2\text{NO}^\bullet$ набор из пяти полос с идентичным кинетическим поведением был отнесен к соответствующим внутримолекулярным колебаниям. Такое отнесение было сделано на основании результатов квантово-химических расчетов, выполненных методами QCISD и QCISD(T) в гармоническом приближении.²⁸⁴ Недавно осуществлен расчет колебательных частот этого радикала методами CCSD(T)/VTZ и CCSD(T)/aVTZ с учетом ангармонизма колебаний.²⁸⁵ К валентному колебанию NO отнесена полоса при 1573 см^{-1} , а к симметричному и антисимметричному колебаниям NF_2 — полосы при 761 и 813 см^{-1} . Расчет показал, что помимо радикала $\text{F}_2\text{NO}^\bullet$ может существовать и комплекс $\text{F}\cdots\text{FNO}$ с такой же стехиометрией, причем в диапазоне температур 17–35 K эти соединения могут переходить друг в друга

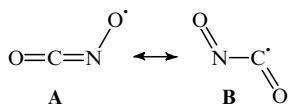


Реакция нитрена NH, образующегося при фотолизе ($\lambda = 254 \text{ нм}$) NH_3 в матрице Xe, с радикалом $\text{NO}^\bullet$ при отогреве матрицы до 40 K приводит к радикалу $\text{HNNO}^\bullet$ (см.²⁸⁶). В матричном ИК-спектре этого радикала обнаружены полосы, принадлежащие *цис*- и *транс*-изомерам. Более стабильный *транс*-изомер переходит в *цис*-изомер при облучении светом с $\lambda = 700 \text{ нм}$. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных для этого радикала и его изотопозамещенного ^{15}N -аналога позволило сделать отнесение наблюдаемых в ИК-спектре полос. К валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}=\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$ в *транс*-изомере отнесены полосы при 3254, 1628.9 и 1296.2 см^{-1} , а в *цис*-изомере — полосы при 3158, 1623.7 и 1273.4 см^{-1} соответственно.



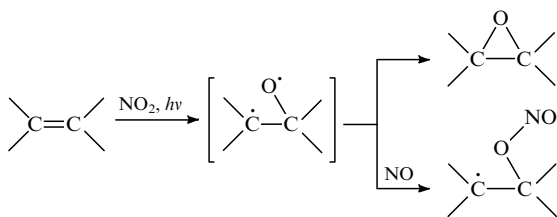
Радикал $\text{OCNO}^\bullet$, образующийся при воздействии электронного удара на матрицу $\text{N}_2 + \text{CO}_2$, был зарегистрирован

ИК-спектроскопически.²⁸⁷ Согласно расчету,²⁸⁸ радикал $\text{OCNO}^\bullet$ представляет собой гибридную комбинацию двух резонансных структур **A** и **B**.



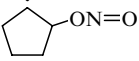
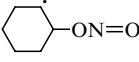
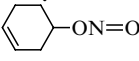
В соответствии с этим связь C—N является промежуточной между ординарной и двойной связями, ее длина составляет 1.283 Å. К валентному колебанию $\nu(\text{C}=\text{O})$ радикала отнесена полоса при 2113 см^{-1} , причем величины сдвига этой полосы в изотопозамещенных (^{15}N , ^{18}O , ^{13}C) аналогах согласуются с вычисленными методом QCISD/6-31G(d) значением.²⁸⁷

Нитрозооксильные радикалы, образующиеся в матрицах Ar или Kr при ступенчатом присоединении возбужденного света ($\lambda = 555\text{--}650 \text{ нм}$ (в матрице Ar) или $\lambda = 350\text{--}450 \text{ нм}$ (в матрице Kr)) NO_2 к алкенам, циклоалкенам, аллену и 1,3-диенам исследованы в работах^{289–300} (табл. 8). Предполагается, что сначала к молекуле алкена или диена присоединяется фотовозбужденный атомарный кислород, образующийся при разложении NO_2 , а затем к полученному бирадикалу присоединяется NO.



Следует отметить, что в зависимости от природы алкена для достижения максимальной концентрации нитрозо-

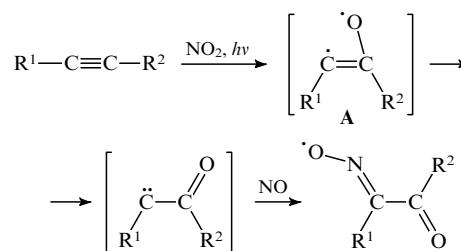
Таблица 8. Спектральные характеристики нитрозооксильных радикалов, стабилизированных в матрице Ar.

Структура радикала	λ , нм	ν , см^{-1}		Ссыл- ки
		N=O	N—O	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ON}=\text{O}$	574	1664	773	289
	575	1655	780	291
$\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HCH}_2\text{ON}=\text{O}$	582	1650	770	292
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HCH}(\text{CH}_3)\text{ON}=\text{O}$	590	1645	755	293, 294
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HCH}(\text{CH}_3)\text{ON}=\text{O}$	590	1652	772	294
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{CH}_2\text{ON}=\text{O}$	620	1644	754	295
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ON}=\text{O}$	650	1634	744	296
<i>trans</i> - $\text{CH}_2=\text{CHC}^\bullet\text{HCH}_2\text{ON}=\text{O}$	582	1661	781	297
<i>trans</i> - $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}^\bullet\text{HCH}_2\text{ON}=\text{O}$	582	1657	774	297
<i>trans</i> - $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{ON}=\text{O}$	582	1657	775	297
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{ON}=\text{O})\text{C}^\bullet\text{H}_2$	580	1674	766	298
	590	1645	787, 750	299
	590	1655, 1644	769, 756	299
	574	1647	757	300

оксильных радикалов требуется использовать различные длины волн (от 555 до 650 нм) возбуждающего света (см. табл. 8), что может быть связано как с особенностями строения самого алкена, так и с фотохимической стабильностью образующихся бирадикалов и нитрозооксильных радикалов. В случае замещенных алкенов удалось наблюдать различные конформеры. Для всех радикалов в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области $1650 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ и $760 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 8), относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{N}=\text{O}$ и $\text{N}—\text{O}$ в нитрозооксильном фрагменте. Характерно, что значения частот колебаний этих связей уменьшались при удлинении углеродной цепи в алкенах (исключением является нитрозоокси-*цис*-бутильный радикал).

Иминоксильные радикалы образуются при реакции карбенов с NO. Простейший иминоксильный радикал впервые был зафиксирован методом матричной спектроскопии как продукт реакции метилена, генерированного фоторазложением ($\lambda = 355$ или 380 нм) кетена, с молекулой NO в матрице аргона.³⁰¹

Иминоксильные радикалы, содержащие карбонильные группы, образуются аналогично нитрозооксильным радикалам, а именно, при фотохимическом взаимодействии NO_2 с замещенными алкинами (табл. 9). Механизм реакции предполагает промежуточное образование бирадикала **A**, который затем изомеризуется в карбонилкарбен. Последний реагирует с NO с образованием иминоксильного радикала.^{298, 302–305}



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Характеристичными ИК-полосами поглощения ацилиминоксильных радикалов являются полосы валентного колебания связи $\text{C}=\text{N}$ в области $1545\text{--}1591 \text{ см}^{-1}$. Для простейшего радикала $\text{CH}_2=\text{NO}^\bullet$ эта полоса проявляется при 1664 см^{-1} . Значительный сдвиг частоты $\nu(\text{C}=\text{N})$ в ацетилиминоксильных радикалах указывает на делокализацию

Таблица 9. Спектральные характеристики иминоксильных радикалов, стабилизированных в матрице Ar.

Структура радикала	λ , нм	ν , см^{-1}		Ссыл- ки
		C=O	C=N	
$\text{H}_2\text{C}=\text{NO}^\bullet$	380 или 355	1664		301
$\text{HC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}^\bullet$	615	1714	1588	302
(см. ^a)		1721	1584	
		1716	1585	
		1708	1571	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}^\bullet$	610	1717	1600 ^b	298
(см. ^a)		1711	1591	
		1707	1560, 1545	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NO}^\bullet$	610	1715	1590	305

^a Приведены частоты для разных конформеров. ^b По данным работы³⁰⁴.

электронной плотности в таких системах и ослабление связи $C=N$ (см. табл. 9).

В случае первичных алкинов, в принципе, могут образоваться иминоксильные радикалы как альдегидного, так и кетонного типов. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных следует, что более стабильной является альдегидная форма — формилметилиминоксильный радикал.³⁰² Об образовании четырех различных конформеров (*транс,транс*, *цис,транс*, *транс,цис* и *цис,цис*) в случае ацетилметилиминоксильных радикалов свидетельствует расщепление полос в ИК-спектре в области характеристических колебаний $\nu(C=O)$ и $\nu(C=N)$.^{298, 302–304} Бензоилметилиминоксильный радикал, полученный по аналогии с ацетилметилиминоксильным радикалом, существует в виде *транс,транс*-конформера,³⁰⁵ что можно объяснить влиянием фенильного заместителя.

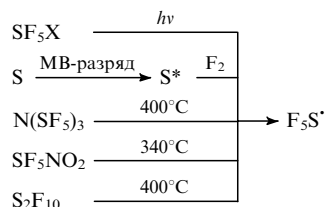
VII. Серосодержащие радикалы

В литературе известно лишь несколько примеров исследований серацентрированных радикалов методом матричной спектроскопии.

Надежная идентификация простейшего серосодержащего радикала $HS^\bullet$, генерированного лазерным фотолизом ($\lambda = 193$ нм) H_2S в матрицах Ar, Kr, Xe или Ne, проведена на основании УФ- и ИК-спектроскопических исследований.^{306, 307} В Ar-матрицах к радикалу $HS^\bullet$ отнесена полоса при 2607 см^{-1} , а к его комплексу $HS^\bullet \cdots H_2S$ — полоса при 2563 см^{-1} . При переходе к другим матрицам инертных газов наблюдается небольшой сдвиг этих частот. В матрице Kr помимо комплекса $HS^\bullet \cdots H_2S$ идентифицирован также комплекс $HS^\bullet \cdots H_2O$, характеризующийся полосой поглощения при 2556 см^{-1} . В спектре люминесценции электронному переходу $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ в радикале $HS^\bullet$ приписаны полосы при 347.8 нм (в матрице Ar) и дублет при 375 и 413 нм (в матрице Kr).

Лазерный фотолиз ($\lambda = 266$ нм) S_2H_2 , изолированного в матрице аргона, приводит к радикалу $HSS^\bullet$ (см.³⁰⁸). На основании расчетных данных (методы MP2 и CCSD(T)) полосы поглощения при 2463 , 2460 и 903 см^{-1} , исчезающие при нагревании матрицы, были отнесены к матрично-расщепленному валентному колебанию $\nu(SH)$ и деформационному колебанию $\delta_{as}(HSS)$ соответственно.

Перфторированный радикал $F_5S^\bullet$, полученный фотолизом ($\lambda = 104.8$, 106.7 нм) галогенидов серы с общей формулой SF_5X ($X = Cl, Br, SF_5$), был впервые исследован методом матричной спектроскопии в работе³⁰⁹. Позже этот радикал был обнаружен среди продуктов взаимодействия атомарной серы с фтором.³¹⁰



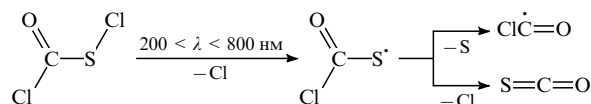
$X = Cl, Br, SF_5$.

При более детальном изучении изолированного в матрице Ar или Ne радикала $F_5S^\bullet$, генерированного вакуумным пиролизом трех независимых источников — S_2F_{10} , SF_5NO_2 и $N(SF_5)_3$ — были найдены все шесть активных в ИК-спектре полос: при 891.7 , 817.8 , 633.0 , 553.4 , 524.7 , 387.2 см^{-1} . Экспериментальные значения частот поглощения хорошо

совпадали с рассчитанными методом B3LYP/6-311 + G(3df,3pd) для радикала, обладающего симметрией C_{4v} . Эти данные были дополнены данными УФ-спектроскопии радикала $F_5S^\bullet$ в матрице Ne.

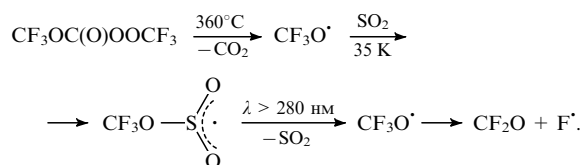
При напылении радикала $F_5S^\bullet$ в матрицу кислорода³¹¹ образуется радикал $SF_5OO^\bullet$. В ИК-спектре к колебаниям этого радикала отнесены семь наиболее интенсивных полос, из которых валентному колебанию $O-O$ радикала с симметрией C_s приписана полоса при 1135 см^{-1} .

Радикал $ClC(O)S^\bullet$ был получен фотолизом ($\lambda = 200-800$ нм) хлоркарбонилсульфенилхлорида в матрице Ar или N_2 и изучен ИК-спектроскопически.³¹²



В ИК-спектре продуктов фотолиза наблюдаются полосы при 1774.9 и 913.5 см^{-1} (матрица Ar) или при 1762.6 и 919 см^{-1} (матрица N_2), отнесенные к колебаниям $\nu(C=O)$ и $\nu_{as}(ClCS)$ радикала $ClC(O)S^\bullet$. Такое отнесение было сделано на основании сопоставления экспериментальных частот поглощения с рассчитанными различными методами (HF, MP2 и B3LYP).³¹² При длительном фотолизе радикал $ClC(O)S^\bullet$ подвергается дальнейшему распаду с образованием радикала $ClC^\bullet(O)$ и молекулы $S=C=O$.

Реакция радикала $CF_3O^\bullet$, генерированного вакуумным пиролизом пероксида $CF_3OC(O)OOCF_3$, с SO_2 в условиях отогрева матрицы Ar до 35 K приводит к трифторметоксисульфонильному радикалу,³¹³ близкому по строению к описанному выше^{178, 180} гидроксисульфонильному радикалу $HOS^\bullet O_2$ (см. раздел VI.1).



В ИК-спектре продуктов пиролиза пероксида $CF_3OC(O)OOCF_3$ в матрице аргона, содержащей SO_2 , наблюдались одиннадцать полос, которые на основании проведенного квантово-химического расчета (B3LYP/6-311 + G(3df,3pd)) были отнесены к радикалу $CF_3OS^\bullet O_2$. При этом все 11 частот были приписаны конформеру с симметрией C_1 , хотя расчет предсказывает возможность существования нескольких конформеров с близкой энергией и спектральными характеристиками. Согласно расчету, радикал $CF_3OS^\bullet O_2$ с симметрией C_1 характеризуется двумя короткими связями $S=O$ ($1.44\text{ \AA}$) и одной длинной связью $S-O$ ($1.686\text{ \AA}$), а также делокализацией неспаренного электрона по фрагменту SO_2 (47 а.е. на атоме S и по 22 а.е. на атомах кислорода, связанных с атомом серы двойными связями). При УФ-облучении ($\lambda > 280$ нм) радикал $CF_3OS^\bullet O_2$ распадается на SO_2 и радикал $CF_3O^\bullet$, который далее превращается в $FC(O)F$ с отщеплением атома фтора.

Стабилизированный в матрицах Ar и Ne фторсульфатный радикал $FSO_3^\bullet$, полученный пиролизом димера $(FSO_3)_2$, детально исследован методами ЭПР- и ИК-спектроскопии.³¹⁴

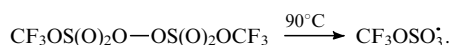


Ранее уже предпринимались попытки установить строение этого радикала методом матричной ИК-спектроскопии.

скопии,³¹⁵ а также с помощью квантово-химического расчета.³¹⁶ Однако у авторов работы³¹⁵ возникли затруднения в отнесении ряда полос в ИК-спектре радикала $\text{FSO}_3^\cdot$, что не позволило им надежно установить молекулярную структуру этого радикала. Авторы работы³¹⁴ по-новому интерпретировали полученные в работе³¹⁵ результаты. Тщательное изучение ИК-спектров радикала $\text{FSO}_3^\cdot$ и его ^{18}O -изотопозамещенных аналогов в средней и дальней области спектра позволило авторам работы³¹⁴ сделать надежное отнесение полос при 1052.7, 832.5 и 531.0 см^{-1} к радикалу в основном состоянии $^2\text{A}_2$ с симметрией C_{3v} , а полос при 931.6, 426.2 и 161.6 см^{-1} — к этому радикалу в нижнем возбужденном состоянии ^2E . Данные анизотропного ЭПР также свидетельствуют о высокой симметрии (C_{3v}) радикала $\text{FSO}_3^\cdot$ в основном электронном состоянии, характеризующемся распределением спиновой плотности на электронных орбиталях трех эквивалентных атомов кислорода (расчет³¹⁶ методом MP2(full)/6-311+G(d) предсказывал низкую симметрию (C_s) радикала и наличие двух коротких и одной удлиненной связей S—O).

Несмотря на эквивалентность атомов кислорода в радикале $\text{FSO}_3^\cdot$, последний легко реагирует с молекулярным кислородом в матрице неона или аргона с образованием комплекса $\text{FS}(\text{O})_2\text{O}---\text{O}-\text{O}$.²²⁴ Для комплексов такого типа характерно наличие в ИК-спектре полосы поглощения при 1543.5 (Ne) или 1540.6 см^{-1} (Ar), относящейся к валентному колебанию $\nu(\text{O}-\text{O})$. Согласно проведенному в работе²²⁴ расчету (UB3LYP/6-311+G(3df)), комплекс $\text{FS}(\text{O})_2\text{O}---\text{O}_2$ может существовать в виде двух очень близких по энергии изомеров с линейной (А) или циклической (В) структурой (рис. 3). На основании анализа ИК-спектра шесть из семи приписанных комплексу полос поглощения были отнесены к более стабильному комплексу $\text{FS}(\text{O})_2\text{O}---\text{O}_2$ с линейной структурой А. В УФ-спектре этот комплекс характеризуется широкой полосой поглощения при 450 нм.²²⁴

Разложением пероксида $\text{CF}_3\text{OS}(\text{O})_2\text{O}-\text{OS}(\text{O})_2\text{OCF}_3$ (при 90°C) в вакууме получен радикал $\text{CF}_3\text{OSO}_3^\cdot$, который был стабилизирован в матрице Ar или Ne (см.³¹⁷).



В матричном ИК-спектре продуктов распада пероксида обнаружено девять новых полос, исчезающих при фотолизе. Эти полосы на основании квантово-химического расчета (B3LYP/6-311+G(3d,f)) были отнесены³¹⁷ к радикалу $\text{CF}_3\text{OSO}_3^\cdot$ с симметрией C_1 и частичной делокализацией свободного электрона по фрагменту SO_3 , как в рассмотренном

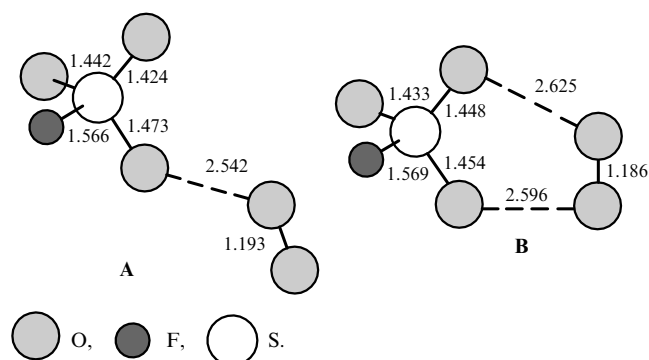
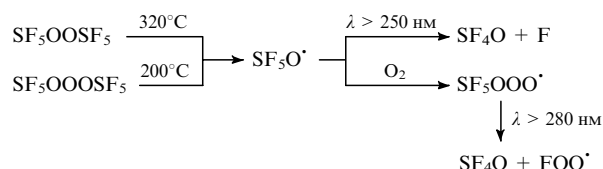


Рис. 3. Линейный (А) и циклический (В) конформеры комплекса $\text{FS}(\text{O})_2\text{O}---\text{OO}$ (по данным расчета методом UB3LYP/6-311+G(3df)).²²⁴

выше радикале $\text{FSO}_3^\cdot$ (см.³¹⁴). К валентному колебанию $\nu_s(\text{SO}_3)$ отнесена ИК-полоса при 1039 см^{-1} .

В ИК-спектре радикала $\text{SF}_5\text{O}^\cdot$, генерированного вакуумным пиролизом SF_5OOSF_5 или $\text{SF}_5\text{OOOSF}_5$ и стабилизированного в матрице Ne или Ar, зарегистрированы³¹¹ шесть полос, отнесенные на основании проведенного квантово-химического расчета к радикалу с симметрией C_{2v} . При облучении радикала $\text{SF}_5\text{O}^\cdot$ светом с $\lambda > 250$ нм происходит его распад на SF_4O и атом фтора. Реакция радикала $\text{SF}_5\text{O}^\cdot$ с молекулярным кислородом в матрицах Ne и Ar приводит к образованию триоксильного радикала $\text{SF}_5\text{OOO}^\cdot$.



В ИК-спектре радикала $\text{SF}_5\text{OOO}^\cdot$ была присписана полоса при 1513 см^{-1} , отнесенная к валентному колебанию терминальной группы $\text{O}-\text{O}$.³¹¹ Согласно проведенному в работе³¹¹ квантово-химическому расчету, радикал $\text{SF}_5\text{OOO}^\cdot$ представляет собой комплекс радикала $\text{SF}_5\text{O}^\cdot$ с молекулой O_2 (симметрия C_1). Несмотря на значительную длину связи $\text{O}-\text{O}$ (2.36 Å) между фрагментами SF_5O и O_2 комплекса, характерную для подобных триоксирадикалов (например, для $\text{FOOO}^\cdot$ (см.¹⁸⁴) или $\text{CF}_3\text{OOO}^\cdot$ (см.²⁸¹)), терминальная группа O_2 в этом комплексе оказывает заметное влияние на положение и интенсивность ИК-полос во фрагменте SF_5O комплекса по сравнению с их положением в свободном радикале $\text{SF}_5\text{O}^\cdot$ (см.³¹¹). Фотолиз ($\lambda > 280$ нм) радикала $\text{SF}_5\text{OOO}^\cdot$ в матрице Ar или Ne приводит к его распаду на SF_4O и $\text{FOO}^\cdot$.

Следует отметить, что реакции серосодержащих радикалов SF_5O_x ($x = 0-3$) весьма интересны в связи с их важной ролью в атмосферных процессах.

Строение радикала $^1\text{C}(\text{S})\text{SH}$ (см.²⁶³) было рассмотрено нами в разделе VI.2.

VIII. Радикальные структуры, содержащие атомы металлов

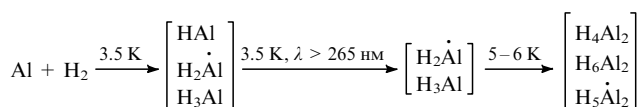
В последнее десятилетие метод лазерного испарения успешно применяется для синтеза и установления структуры свободных радикалов, содержащих атомы металлов различных групп Периодической системы. Работы по исследованию таких радикалов, выполненные до 2001 г., достаточно подробно рассмотрены в обзорах^{7,318,319}. В них основное внимание сосредоточено на молекулярных структурах с заполненными электронными оболочками. Исследования радикальных интермедиатов, содержащих атомы металлов, методом ЭПР, выполненные до конца 1980-х годов, суммированы в известной монографии Велтнера³²⁰. В этом разделе мы рассмотрим более поздние исследования, относящиеся преимущественно к матричному ЭПР. Поскольку спектральные данные, получаемые этим методом, содержат информацию об электронном строении радикальных интермедиатов (см. раздел II.2), основное внимание будет уделено особенностям электронной структуры интермедиатов такого типа.

Атомы металлов IIВ группы Периодической системы (Zn, Cd, Hg) в основном электронном состоянии имеют заполненную электронную оболочку (ns^2) и, соответственно, основной терм ^1S . В электронно-возбужденном состоянии (^1P) атомы металлов IIВ группы активно реагируют с предельными углеводородами (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8), внедряясь по связи $\text{C}-\text{H}$ с образованием интермедиатов $\text{H}-\text{M}-\text{R}$

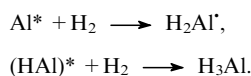
s-орбитали атома металла при высоких спиновых плотностях на p-орбитали атома металла и радикальных фрагментах H и CH₃. Исходя из этого факта, авторы работы³²⁹ делают вывод, что в данных радикалах связь M–R имеет преимущественно ковалентный характер.

Атомы металлов IIIA группы Периодической системы (B, Al, Ga, In, Tl) имеют дублетный основной терм ²P_{1/2} с электронной конфигурацией ns²p. Такая электронная структура атомов металлов IIIA группы позволяет им образовывать разнообразные гидриды, как монометаллические типа H_nM (n = 1–4), так и биметаллические гидриды типа H_nM₂. Ранее в газовой фазе^{336–338} или в матрицах^{71, 339–341} удавалось зафиксировать только простейшие двухатомные гидриды металлов. Позже в матрице твердого водорода при реакции металлогидрида с матричным веществом были синтезированы более сложные соединения.

Оригинальная методика лазерного испарения атомов алюминия и их одновременное осаждение с молекулярным водородом в низкотемпературной матрице была использована Эндрюсом и сотр.^{342–344} для синтеза высокореакционноспособных гидридов типа H_nAl (n = 1–3) и H_mAl₂ (m = 4–6) и их идентификации методом ИК-Фурье-спектроскопии. Установлено, что важную роль в образовании соединений такого типа с закрытыми электронными оболочками играют радикальные интермедиаты типа H₂M[•] и H₃M₂[•] (см.³⁴⁵). Образование различных алюмогидридов происходит как в процессе соосаждения молекулярного водорода с атомами металла на подложке, охлажденной до 3.5 K, так и под воздействием УФ-облучения или в результате термической диффузии образующихся интермедиатов при размораживании матрицы H₂.



Отнесение полос поглощения в ИК-спектре к соответствующим гидридам алюминия проводили на основании анализа поведения этих полос во время фотолиза и отжига водородной матрицы, а также на основании сдвига полос в дейтерозамещенных гидридах, полученных при использовании вместо H₂ молекул HD и D₂. Полученные ИК-спектры сопоставляли с колебательными спектрами молекул, рассчитанными квантово-химическими методами. Это позволило установить основные процессы, ведущие к образованию ковалентносвязанных молекул и свободных радикалов.^{344, 345} В частности, было показано, что в процессе осаждения атомов алюминия и молекул водорода на подложку, охлажденную до 3.5 K, образуется преимущественно моногидрид алюминия HAl; были зарегистрированы также слабые ИК-полосы, принадлежащие радикалу H₂Al[•] и молекуле H₃Al. Последующий фотолиз HAl, H₂Al[•] и H₃Al ведет к значительному росту количества H₂Al[•] и H₃Al, которые образуются в результате взаимодействия возбужденных атомов алюминия или молекул моногидрида алюминия³⁴⁴ с молекулой водорода:



Отогрев матрицы до 5–6 K ведет к образованию уникальных биметаллических гидридов Al₂H₄ и Al₂H₆, а также радикала H₅Al₂[•]. Согласно данным³⁴⁴, образование таких соединений происходит за счет трансляционной диффузии частиц, находящихся в матрице твердого водорода, при ее отжиге.

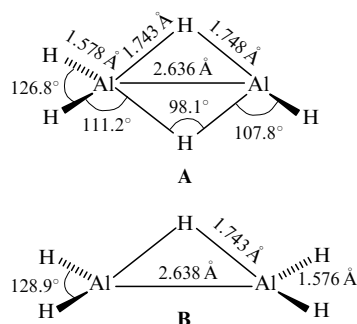
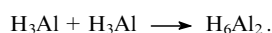


Рис. 4. Рассчитанные методом B3LYP/6-311 + G(d,p) структуры радикала Al₂H₅[•].³⁴⁵



В работе³⁴⁵ проведены квантово-химические расчеты (B3LYP/6-311 + G(d,p)) радикалов H₂Al[•] и H₅Al₂[•] и изучены их ИК-спектры. Полученные данные указывают на молекулярную структуру радикала H₂Al[•] с симметрией C_{2v} и углом H–Al–H, равным 120°. Для радикала H₅Al₂[•] с помощью квантово-химических расчетов были предложены две устойчивые структуры **A** и **B** (рис. 4). Структура **A** с двумя мостиковыми атомами водорода имеет симметрию C_s; она образуется при удалении терминального атома водорода из молекулы Al₂H₆. Структура **B** имеет симметрию C_{2v} с одним мостиковым атомом водорода; она образуется при удалении одного мостикового атома водорода из молекулы Al₂H₆. Согласно квантово-химическому расчету, структурный изомер **A** на ~6 ккал·моль^{–1} стабильнее изомера **B**.³⁴⁵ Сопоставлением расчетных и экспериментальных колебательных спектров было найдено, что в проведенных опытах образуется более устойчивый структурный изомер **A**.

Спектры ЭПР матрично-изолированных радикалов H₂B[•], H₂Al[•], H₂Ga[•] были изучены в работах Найта и сотр.^{346–348} В работе³⁴⁸ приведены также результаты квантово-химических расчетов и детальный анализ электронной структуры этих интермедиатов. В табл. 11 суммированы измеренные магнитные параметры таких радикалов. Оценка спиновых заселенностей атомов водорода и металла, сделанная авторами работы³⁴⁸, показывает, что неспаренный электрон локализован преимущественно на p_z-орбиталях атомов металлов: ρ_{p_z}(B) = 0.8, ρ_{p_z}(Al) = 0.60 и ρ_{p_z}(Ga) = 0.68. Заселенности s-орбиталей атомов B, Al и Ga равны соответственно 0.14, 0.21 и 0.17. Спиновая плотность на s-орбиталях атома водорода не превышает 10%.

Таблица 11. Константы СТВ радикалов HM[•]R (M = ¹¹B, ²⁷Al и ⁶⁹Ga; R = H, CH₃), измеренные в твердом Ne.^{346–348}

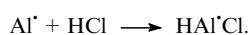
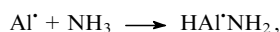
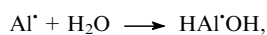
Радикал	M	¹ H			
		A _{дип} [тензор], МГц	A _{изо} , МГц	A _{дип} [тензор], МГц	A _{изо} , МГц
H ₂ Ga [•]	[–127, –167, 295]		2084	[–3, 2, 1]	179
H ₂ Al [•]	[–50, –48, 98]		834	[–5, 2, 2]	128
H ₂ B [•]			358		38
HGa [•] CH ₃	[–129, –178, 306]		1999	[–9, 5, 4]	203
HA [•] CH ₃	[–49, –60, 108]		772	[–6, 2, 5]	152

Рассчитанные методом UHF константы СТВ и спиновые заселенности радикала $\text{H}_2\text{Ga}^\bullet$ хорошо согласуются с этими параметрами, измеренными экспериментально. Расчет свидетельствует о значительном переносе заряда с атома металла на атомы водорода, в результате чего заряд на каждом атоме водорода составил -0.32 .

Среди гидридов металлов этой группы следует отметить радикал $\text{H}_4\text{B}^\bullet$, имеющий уникальную структуру (рис. 5). Этот радикал был зарегистрирован методом ЭПР при облучении NaBH_4 .³⁴⁹ В последующих теоретических исследованиях (методами *ab initio*)^{350–352} была установлена его структура с симметрией C_{2v} . Недавно зарегистрированные матричные спектры ЭПР радикала $\text{BH}_4^\bullet$ в твердом водороде³⁵³ и ИК-спектры в твердом неоне³⁵⁴ подтвердили симметрию C_{2v} для этого радикала и наличие двух неэквивалентных групп атомов H, находящихся на разном расстоянии от атома B.

Атомы металлов IIIA группы Периодической системы способны внедряться в связь C—H молекулы метана, образуя радикальный интермедиат HMCH_3 .^{348, 355, 356} В табл. 11 приведены магнитные параметры таких радикалов, которые близки аналогичным параметрам радикалов $\text{H}_2\text{M}^\bullet$. Следует отметить небольшое увеличение p-характера спиновой заселенности на атоме металла в радикалах $\text{HM}^\bullet\text{CH}_3$, а также более высокую спиновую плотность на атоме водорода по сравнению с радикалами $\text{H}_2\text{M}^\bullet$. Фотолит радикалов $\text{HM}^\bullet\text{CH}_3$ при облучении нефитрованным светом ($\lambda = 260\text{--}600\text{ нм}$) ведет к их распаду и образованию простейших металло-органических молекул CH_3M ($\text{M} = \text{Gd, In}$), стабильных в твердом аргоне при $T < 30\text{ К}$.³⁵⁶

Уникальная способность атомов Al внедряться в различные связи была использована для генерирования в инертных матрицах различных радикальных интермедиатов Al: $\text{HAi}^\bullet\text{OH}$,^{347, 357, 358} $\text{HAi}^\bullet\text{NH}_2$,^{359, 360} $\text{HAi}^\bullet\text{Cl}$.^{361, 362}



Эти соединения были охарактеризованы с помощью ЭПР- и ИК-спектров. В работе³⁶² было показано, что в ряду радикалов $\text{HAi}^\bullet\text{H}$, $\text{HAi}^\bullet\text{Cl}$ и $\text{ClAl}^\bullet\text{Cl}$, стабилизированных в матрице Ar, спиновая заселенность 3s-орбитали атома алюминия последовательно увеличивается (0.21, 0.28 и 0.41), а заселенность 3p-орбитали соответственно уменьшается (0.59, 0.50, 0.44), что свидетельствует о возрастании ионного характера связи при замене атомов водорода на атомы хлора.

Использование низкотемпературных матриц позволило впервые идентифицировать и охарактеризовать ИК-спектроскопически линейные радикальные структуры O—M—O (${}^2\Pi_{1/2}$), образующиеся при внедрении в молекулу кислорода атомов бора,^{363, 364} алюминия,^{365–367} галлия и индия.³⁶⁸

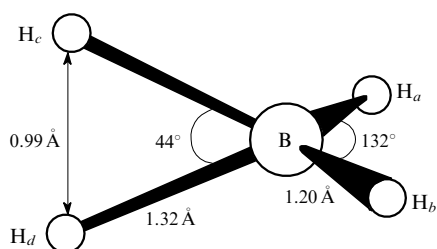


Рис. 5. Рассчитанная методом MCSCF равновесная структура радикала H_4B с симметрией C_{2v} .³⁵¹

Помимо линейных структур были обнаружены также циклические структуры (2A) с симметрией C_{2v} и углом O—M—O, равным $35^\circ\text{--}40^\circ$.



$\text{M} = \text{Al, Ga, In}$.

Ранее такие циклические структуры были предсказаны на основании квантово-химических расчетов.³⁶⁹ По-видимому, реакция образования устойчивых при криогенных температурах циклических структур имеет очень низкий активационный барьер. Авторы работы³⁶⁸ предположили, что образование циклических структур предшествует образованию энергетически более стабильных линейных структур O—M—O. Однако превращение циклической молекулы MO_2 в линейную OMO характеризуется значительным активационным барьером.^{370, 371} Такой вывод был недавно подтвержден квантово-химическими расчетами (CCSD(T), MRMP2, MRCI).³⁷² Согласно этим расчетам, циклическая структура AlO_2 (2A) является промежуточной в газовой фазе реакции (2).



На рис. 6 приведена энергетическая диаграмма реакции (2). Видно, что эта реакция практически экзотермична, в то время как реакция (1) является высокоэкзотермичной. Образование долгоживущего интермедиата AlO_2 , усредняющего энергию реакции по колебательно-вращательным степеням свободы конечных продуктов, было доказано в недавних экспериментах в молекулярных пучках.³⁷³

Проблема теоретического описания электронного строения двухатомных оксидов металлов OM ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) состоит в корректном учете вкладов ионных состояний, соответствующих двум предельным случаям: M^+O^- (неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме кислорода) и $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$ (неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме металла). Авторы работы³⁷⁴ попытались решить эту задачу экспериментально на основании анализа спектров ЭПР интермедиатов типа OM ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) в матрице неона при 4 К. В отличие от предыдущих ЭПР-исследований радикалов OV ^{375, 376} и OAl ,^{377, 378} в данной работе авторы использовали магнитный изотоп ${}^{17}\text{O}$. Им удалось получить высокоразрешенные спектры ЭПР радикалов OM, что позволило определить параметры сверхтонкой структуры на обоих атомах двухатомного радикала.

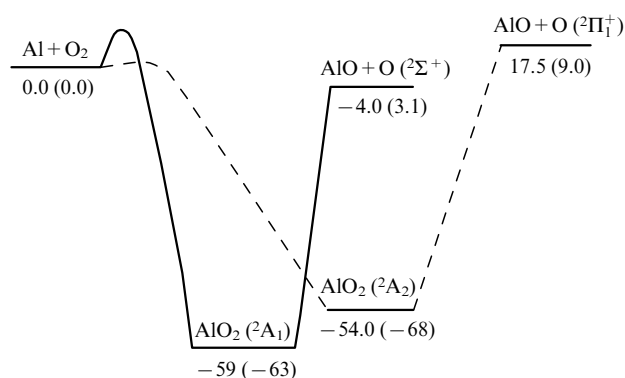


Рис. 6. Диаграмма поверхности потенциальной энергии реакции $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$, рассчитанная методами MRMP2 и RCCSD(T) (цифры в скобках) (по данным работы³⁷²). Энергии приведены в ккал·моль⁻¹.

Таблица 12. Константы СТВ оксидов металлов (МГц), стабилизированных в твердом неоне (для сравнения приведены константы СТВ соответствующих радикалов в газовой фазе и константы СТВ свободных атомов).^{374, 376, 380}

Радикал ^a или атом	М				О			
	$A_{\text{изо}}$	$A_{\text{дип}}$	$\rho(ns)$	$\rho(np_z)$	$A_{\text{изо}}$	$A_{\text{дип}}$	$\rho(2s)$	$\rho(2p_z)$
¹⁷ O ¹¹ B (м)	1033	25	0.41	0.39	–19	–12	0.004	0.07
¹⁷ O ¹¹ B (г)	1027.4	27.1						
¹⁷ O ²⁷ Al (м)	766	52	0.20	0.63	–2	–50	0.0004	0.30
¹⁷ O ²⁷ Al (г)	738.0	56.4						
¹⁷ O ⁶⁹ Ga (м)	1483	127	0.12	0.62	–8	–77	0.002	0.46
¹⁷ O ¹¹⁵ In (м)	1368	180	0.07	0.63	–35	–131	0.007	0.78
¹⁷ O ⁴⁵ Sc (м)	2018	24			–20.3	0.4		
¹⁷ O ⁸⁰ Y (м)	–807.5	–9.5			–16.8	0.0		
¹⁷ O ¹³⁹ La (м)	3751	29			~ (–10)	0.0		
Sc	2823							
Y	–1250	–18						
La	6007	67.7						
O	–5260	–168						

^a Принятые обозначения: (м) — радикал в матрице Ne, (г) — в газовой фазе.

В табл. 12 приведены измеренные константы СТВ и рассчитанные на их основе спиновые заселенности различных атомных орбиталей. Хотя рассчитанные в работе³⁷⁴ константы СТВ удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, авторы отмечают значительные трудности, возникающие при анализе распределения спиновой плотности в радикалах такого типа. Спиновые заселенности, рассчитанные исходя из экспериментальных констант СТВ радикалов и соответствующих атомных констант (см. табл. 12), имеют оценочный характер из-за возможных внутренних корреляций, вызванных взаимодействием валентных орбиталей атома кислорода с внутренними орбиталями атома металла. 2p-Орбитали атома кислорода подвержены этому эффекту в меньшей степени, и поэтому полученная спиновая заселенность 2p-орбитали атома кислорода должна более правильно отражать тенденцию перераспределения спиновой плотности в ряду монооксидов металлов IIIA группы (от ¹¹B до ¹¹⁵In). Из приведенных в табл. 12 данных следует, что заселенность 2s-орбитали атома кислорода близка к нулю во всех радикалах, в то время как заселенность 2p-орбитали атома кислорода возрастает примерно в 10 раз при переходе от легкого атома ¹¹B к тяжелому ¹¹⁵In. Этот факт свидетельствует о преобладании состояния O^{2–}M²⁺ в радикале BO и состояния O–M⁺ в радикале OIn.

Аналогичный результат был получен недавно в квантово-химических расчетах,³⁷⁹ выполненных с учетом спин-орбитальных и релятивистских эффектов. В табл. 13 приведены рассчитанные спиновые заселенности для ряда двухатомных радикалов XM (²Σ). Авторы работы³⁷⁹ отмечают, что при их расчетах по схеме Малликена (Mulliken population analysis) возникают определенные трудности. Тем не менее расчетные данные правильно отражают основные тенденции в изменении спиновых заселенностей в соответствующих группах радикалов (в зависимости от природы атома X или M), полученные на основе матричных спектров ЭПР.

В работе³⁷⁹ проведено также сравнение констант СТВ, рассчитанных различными методами. Показано, что константы СТВ в радикалах HgX, рассчитанные с учетом релятивистских эффектов, имеют большие значения, чем константы, рассчитанные без их учета. Это находится в соответствии с данными, полученными ранее в лаборатории Найта.³²⁶

Спектры ЭПР оксидов металлов IIIB группы Периодической системы (Sc, Y, La), изолированных в твердом неоне и аргоне, и результаты квантово-химических расчетов этих оксидов рассмотрены в работе³⁸⁰. Спектры ЭПР этих радикалов в отличие от спектров ЭПР оксидов металлов IIIA группы демонстрируют очень низкие спиновые заселенности на атоме кислорода (см. табл. 13) и экстремально высокие спиновые заселенности на *ns*-орбиталях атомов металлов. Рассчитанные квантово-химическими методами константы

Таблица 13. Рассчитанные спиновые заселенности атомных электронных орбиталей двухатомных радикалов типа XM.³⁷⁹

Радикал XM		Орбиталь ^a	М		X
X	M		$\rho(ns)$	$\rho(np_\sigma)$	$\rho(\text{орбиталь})$
H	Zn	8σ	0.42	0.29	0.29 (1s)
H	Cd	11σ	0.42	0.27	0.32 (1s)
H	Hg	15σ	0.31	0.24	0.44 (1s)
H	Pd	10σ	0.35	0.38 ^b	0.26 (1s)
F	Zn	10σ	0.70	0.13	0.15 (2p)
F	Cd	13σ	0.69	0.11	0.19 (2p)
F	Hg	17σ	0.55	0.09	0.31 (2p)
Ag	Zn	17σ	0.19	0.15	0.66 (5s)
Ag	Cd	20σ	0.20	0.14	0.66 (5s)
Ag	Hg	24σ	0.11	0.11	0.79 (5s)
CN	Zn	12σ	0.56	0.25	0.18 (5σ)
CN	Cd	15σ	0.58	0.20	0.21 (5σ)
CN	Hg	19σ	0.45	0.19	0.32 (5σ)
O	B	5σ	0.62	0.28	0.05 (2p _σ)
O	Al	7σ	0.44	0.17	0.32 (2p _σ)
O	Ga	10σ	0.28	0.17	0.48 (2p _σ)
O	In	13σ	0.28	0.17	0.48 (2p _σ)
S	B	7σ	0.47	0.34	0.15 (np _σ)
O	Sc	9σ	0.84	0.07	0.08 (2p _σ)
O	Y	12σ	0.87	0.06	0.07 (2p _σ)
O	La	15σ	0.86	0.08	0.05 (2p _σ)
C	Rh	12σ	0.56	0.11 ^b	0.27 (2p _σ)

^a Молекулярная орбиталь, на которой расположен неспаренный электрон. ^b Приведено значение $\rho(4d_\sigma)$.

СТВ на атомах металлов IIIВ группы и кислорода хорошо согласуются с экспериментальными константами. Анализируя полученное в расчетах распределение заряда и спиновой плотности на атомах М и X, авторы работы³⁸⁰ заключили, что электронная структура таких оксидов отвечает ионной структуре с ковалентной связью: $O^- - M^+$. По мнению авторов работы³⁸⁰, «ковалентная» связь в ионной паре $O^-(^2P) - M^+(^3D)$ образуется за счет взаимодействия d_{2z} -орбитали иона металла с $2p_z$ -орбиталью иона кислорода.

Электронное строение оксида OV ($^4\Sigma$) и диоксида OVO (2A_1) установлено из анализа матричных ЭПР- (см.^{381, 382}) и ИК-спектров.^{383, 384} Найдено, что в радикале OV спиновая плотность полностью локализована на атоме металла, тогда как в радикале OVO в основном состоянии 2A_1 значительная часть спиновой плотности сосредоточена на электронных орбиталях атомов кислорода. Авторы работы³⁸² отмечают наличие низколежащего (~ 20 ккал·моль⁻¹) возбужденного дважды вырожденного электронного состояния 2B_1 радикала OVO, образующегося в результате сильного спин-орбитального взаимодействия.

Согласно расчетам³⁸⁴ методом B3LYP/6-311 + G*, основным состоянием радикала OVO является 2B_1 . Эти расчеты³⁸⁴ предсказывают также существование других структурных изомеров радикала OVO — циклического VO₂ и асимметричного OOV, которые имеют гораздо большую энтальпию образования.

Молекулярная структура ряда парамагнитных комплексов металлов с полифункциональными ароматическими лигандами, образующихся в условиях низкотемпературной соконденсации паров металла и лиганда или при их изоляции в матрице инертного газа, установлена с использованием ИК- и ЭПР-спектроскопии. Подробный анализ таких работ дан в обзоре³⁸⁵. В работах^{386–389} описано получение парамагнитных билигандных π -комплексов серебра и меди путем низкотемпературной соконденсации паров металлов с алкилцианобифенилами. Параметры СТВ в спектрах ЭПР таких комплексов свидетельствуют о переносе электронной плотности с атома металла на разрыхляющую орбиталь — 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB). Введение в систему третьего компонента — CCl₄ — приводит к конкурентному взаимодействию атомов металла с CCl₄ и лигандом 5CB и образованию ряда парамагнитных продуктов — смешанно-лигандного σ -комплекса Ag(5CB)CCl₄ и радикального интермедиата Cl(Cl₃C)Ag — продукта реакции хлорида серебра с трихлорметилным радикалом.

В работах Сергеева и сотр.^{390–392} было установлено, что взаимодействие атомов лантанидов (Eu, Sm) с 4-цианобифенилом (CB) ведет к образованию сэндвичевых структур с антипараллельной ориентацией плоских молекул лиганда. Строение комплексов европия — EuL₂ (A) и Eu₂L₂ (B) — приведено на рис. 7. Квантово-химические расчеты таких комплексов показали, что наименьшей энергией обладают

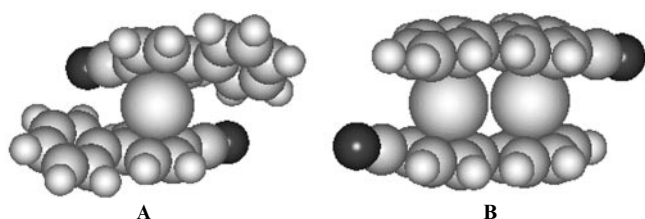


Рис. 7. Структуры комплексов Eu(CB)₂ (A) и Eu₂(CB)₂ (B).³⁹²

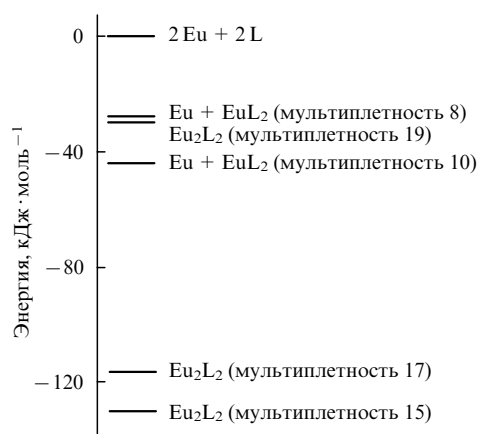


Рис. 8. Корреляционная диаграмма полной энергии системы для электронных состояний комплексов Eu(CB)₂ и Eu₂(CB)₂ с различной мультиплетностью.³⁹⁴

комплексы с высокой мультиплетностью.^{393, 394} Так, мультиплетность монометаллического комплекса EuL₂ составляет 10, а биметаллического комплекса Eu₂L₂ — 15. Для таких комплексов характерна значительная разница в энергиях (~ 20 – 30 ккал·моль⁻¹) между различными спиновыми состояниями (рис. 8).

IX. Заключение

Приведенный в настоящем обзоре материал свидетельствует о значительном прогрессе в спектроскопических исследованиях матрично-изолированных радикальных интермедиатов. Наряду с совершенствованием традиционных методов генерирования и стабилизации радикальных интермедиатов, широкое применение получили новые методики получения этих соединений в криогенных матрицах, такие как метод лазерного испарения, использование подвижных атомов, инициирование реакций с участием атомов благородных газов, стабилизация радикал-молекулярных комплексов в гелиевых нанокляпсах.

Совершенствование спектроскопической техники и методов компьютерной обработки спектров ЭПР и ИК-поглощения, а также развитие квантово-химических методов расчета структуры и спектроскопических характеристик химических соединений способствовали взаимному обогащению эксперимента и теории. С одной стороны, сопоставление экспериментально полученных спектроскопических характеристик с рассчитанными с использованием различных квантово-химических методов позволило надежно идентифицировать спектры и характеризовать строение радикальных частиц, а с другой — полученные в эксперименте данные послужили надежным тестом оценки качества расчетов с точки зрения точности предсказания молекулярных параметров и электронного строения интермедиатов различных типов.

Современные достижения в области матричной спектроскопии регулярно обсуждаются на международных конференциях, среди которых следует особо отметить Гордоновские конференции по физике и химии матрично-изолированных частиц, Международные конференции по химии низких температур, Международные конференции по активным интермедиатам и необычным молекулам, Международные симпозиумы по свободным радикалам, а также

Всероссийские конференции-школы «Высокорреакционные интермедиаты химических реакций».

Исследования матрично-изолированных радикальных интермедиатов, проводимые в ИПХФ РАН и ИОХ РАН, в последние годы были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 01-03-33171, 01-03-33066, 04-03-32599 и 07-03-00768), грантами Президента РФ (НШ-6075.2006.3, НШ-3237.2008.3) и Программой № 1 Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук.

Литература

1. *Reactive Intermediate Chemistry*. (Eds R.A.Moss, M.S.Platz, M.Jones Jr.). Wiley, Hoboken, NJ, 2004
2. V.A.Korolev, O.M.Nefedov. In *Advances in Physical Organic Chemistry*. Vol. 30. (Ed. D.Bethell) Academic Press, London, 1995. P 1
3. О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2425 (1991)
4. E.White, D.A.Dows, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1943 (1954)
5. I.Norman, G.Porter. *Nature (London)*, **174**, 508 (1954)
6. V.E.Bondybey, A.M.Smith, J.Agreiter. *Chem. Rev.*, **96**, 2113 (1996)
7. M.J.Almond, K.S.Wiltshire. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **97**, 3 (2001)
8. M.E.Jacox. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 108 (2002)
9. C.W.Murray, G.J.Laming, N.C.Handy, R.D.Amos. *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 551 (1992)
10. J.Andzelm, E.Wimmer. *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280 (1992)
11. V.Barone. In *Recent Advances in Density Functional Methods*. Pt. 1. (Ed. D.P.Chong). World Scientific, Singapore, 1995. P. 287
12. P.Scott, L.Radom. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996)
13. П.С.Зуев, О.М.Нефедов. *Успехи химии*, **58**, 1091 (1989)
14. О.М.Нефедов, А.И.Июффе, Л.Г.Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990
15. W.Sander. In *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*. Ch. 1. (Ed. G.Bertrand). Marcel Dekker, New York, 2002. P. 1
16. M.S.Platz. In *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*. Ch. 2. (Ed. G.Bertrand). Marcel Dekker, New York, 2002. P. 27
17. W.Sander, G.Bucher, S.Wierlacher. *Chem. Rev.*, **93**, 1583 (1993)
18. Н.П.Грицан. *Успехи химии*, **76**, 1218 (2007)
19. M.E.Jacox. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 727 (2004)
20. E.B.Jochowitz, X.Zhang, M.R.Nimlos, M.E.Varner, J.F.Stanton, G.B.Ellison. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3812 (2005)
21. T.Oka. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 299 (1993)
22. T.Momose, T.Shida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1 (1998)
23. S.Tam, M.E.Fajardo. *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 1926 (1999)
24. L.Andrews, X.Wang. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 3039 (2004)
25. Y.-P.Lee, Y.-J.Wu, R.M.Lees, L.-H.Xu, J.T.Hougen. *Science*, **311**, 365 (2006)
26. J.Ceponkus, B.Nelander. *J. Chem. Phys.*, **124**, 024504 (2006)
27. T.Momose, M.Fushitani, H.Hoshina. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **24**, 533 (2005)
28. K.Yoshioka, P.L.Raston, D.T.Anderson. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 469 (2006)
29. А.Х.Воробьев, Н.А.Чумакова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2595 (2004)
30. А.Х.Воробьев, Н.А.Чумакова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 190 (2005)
31. A.Kh.Vorobiev, N.A.Chumakova. *J. Magn. Reson.*, **175**, 146 (2005)
32. L.B.Knight Jr., G.M.King, J.T.Petty, M.Matsushita, T.Momose, T.Shida. *J. Chem. Phys.*, **103**, 3377 (1995)
33. T.Kumada, J.Kumagai, T.Miyazaki. *J. Chem. Phys.*, **114**, 10024 (2001)
34. E.Popov, T.Kiljunen, H.Kunttu, J.Eloranta. *J. Chem. Phys.*, **126**, 134504 (2007)
35. J.R.Morton, K.P.Preston, P.J.Krusic, S.A.Hill, E.Wasserman. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3576 (1992)
36. J.R.Morton, K.F.Preston, F.Negri. *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 59 (1994)
37. R.Borghi, L.Lunazzi, G.Placucci, P.J.Krusic, D.A.Dixon, N.Matsuzawa, M.Ata. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7608 (1996)
38. B.Tumanskii, O.Kalina. In *Radical Reactions of Fullerenes and Their Derivates*. Kluwer Academic, Dordrecht, 2002
39. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, В.А.Белов, Д.А.Тюрин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 424 (2007)
40. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, В.А.Белов, Д.А.Тюрин, Д.Н.Лаиков. *J. Chem. Phys.*, **127**, 084301 (2007)
41. M.Kaupp, M.Bühl, V.G.Malkin. *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
42. V.Barone, V.Crescenzi, R.Improta. *Quant. Struct.-Act. Relat.*, **21**, 105 (2002)
43. M.Stein, E.V.Lenthe, E.J.Baerends, W.Lubitz. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 416 (2001)
44. V.Barone, P.Cimino, E.Stendardo. *J. Chem. Theory Comput.*, **4**, 751 (2008)
45. C.Remenyi, R.Reviakine, A.Arbusnikov, J.Vaara, M.Kaupp. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5026 (2004)
46. Д.Н.Лайков, Ю.А.Устюжко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 804 (2005)
47. L.Hermosilla, P.Calle, J.M.Garcia de la Vega, C.Sieiro. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 1114 (2005)
48. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, И.У.Гольдшлегер, Д.А.Тюрин, Д.Н.Лаиков. *J. Chem. Phys.*, **122**, 034503 (2005)
49. W.E.Falconer, J.R.Morton, A.G.Streng. *J. Chem. Phys.*, **41**, 902 (1964)
50. R.S.Eachus, C.R.Symons. *J. Chem. Soc. A*, 304 (1971)
51. T.Sato, A.Narazaki, Y.Kawaguchi, H.Nino, G.Bucher, D.Grote, J.J.Wolff, H.H.Wenk, W.Sander. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7846 (2004)
52. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, S.V.Chapyshev. *J. Chem. Phys.*, **129**, 174510 (2008)
53. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, В.Ф.Лавицкий, С.В.Чапышев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 284 (2007)
54. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, S.V.Chapyshev. *J. Chem. Phys.*, **128**, 124504 (2008)
55. N.P.Bowling, R.J.Halter, J.A.Hodges, R.A.Seburg, P.S.Thomas, C.S.Simmons, J.F.Stanton, R.J.McMahon. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3291 (2006)
56. R.A.Bernheim, R.J.Kempf, E.F.Reichenbecher. *J. Magn. Reson.*, **3**, 5 (1970)
57. S.E.Bogdanov, V.I.Faustov, V.D.Gvozdev, K.N.Shavrin, M.P.Egorov, O.M.Nefedov. *J. Am. Chem. Soc.*, (in the press)
58. S.L.Wang, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **107**, 7025 (1997)
59. S.L.Wang, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **107**, 6032 (1997)
60. X.D.Ding, S.L.Wang, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **112**, 5113 (2000)
61. W.Weltner Jr., R.J.Van Zee. *Chem. Rev.*, **89**, 1713 (1989)
62. D.L.Robbins, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **114**, 3570 (2001)
63. D.L.Robbins, K.-C.Chen, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **120**, 4664 (2004)
64. S.A.Bates, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **125**, 074506 (2006)
65. R.E.Kinzer Jr., C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **125**, 074513 (2006)
66. V.A.Apkarian, N.Schwentner. *Chem. Rev.*, **99**, 1481 (1999)
67. Е.Я.Мисочко, А.В.Акимов, И.У.Гольдшлегер. *Успехи химии*, **72**, 262 (2003)
68. J.Kupper, J.M.Merritt. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 249 (2007)
69. Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **70**, 915 (2001)

70. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
71. G.V.Chertihin, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10295 (1993)
72. J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Pettersson, M.Räsänen. *Low Temp. Phys.*, **26**, 680 (2000)
73. L.Khriachtchev, M.Pettersson, N.Runeberg, J.Lundell, M.Räsänen. *Nature (London)*, **406**, 874 (2000)
74. L.Khriachtchev, M.Pettersson, A.Lignell, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8610 (2001)
75. L.Khriachtchev, H.Tanskanen, J.Lundell, M.Pettersson, H.Kiljunen, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4696 (2003)
76. В.И.Фельдман, Ф.Ф.Сухов, А.Ю.Орлов, И.В.Тюльпина, Е.А.Логачева, Д.А.Тюрин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1415 (2005)
77. L.Khriachtchev, M.Pettersson, J.Lundell, H.Tanskanen, T.Kiviniemi, N.Runeberg, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1454 (2003)
78. V.I.Feldman, F.F.Sukhov, A.Yu.Orlov, I.V.Tyulpina. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4698 (2003)
79. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **40**, 213 (1964)
80. P.H.Kasai, E.B.Whipple. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1033 (1967)
81. P.H.Kasai. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5950 (1972)
82. R.A.Shepherd, T.J.Doyle, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2738 (1988)
83. D.Forney, M.E.Jacox, W.E.Thompson. *J. Mol. Spectrosc.*, **170**, 178 (1995)
84. Y.-J.Wu, M.-Y.Lin, B.-M.Cheng, H.-F.Chen, Y.-P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **128**, 204509 (2008)
85. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2083 (1970)
86. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **53**, 307 (1980)
87. I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko, C.A.Wight. *J. Mol. Spectrosc.*, **205**, 269 (2001)
88. P.H.Kasai. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5034 (1986)
89. B.E.Wurfel, A.Thoma, V.E.Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 135 (1992)
90. A.Thoma, B.E.Wurfel, R.Schlachta, G.M.Lask, V.E.Bondybey. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7231 (1992)
91. А.К.Мальцев, В.А.Королев, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2415 (1982)
92. А.К.Мальцев, В.А.Королев, Н.Д.Каграманов, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1078 (1983)
93. А.К.Мальцев, В.А.Королев, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 555 (1984)
94. G.Maier, H.P.Reisenauer, B.Rohde, K.Dehnicke. *Chem. Ber.*, **116**, 732 (1983)
95. K.Holtzhauer, C.Cometta-Morini, J.F.M.Oth. *Phys. Org. Chem.*, **3**, 219 (1990)
96. E.Vajda, J.Tremmel, B.Rozsondai, I.Hargittai, A.K.Maltsev, N.D.Kagramanov, O.M.Nefedov. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4352 (1986)
97. S.Nandi, P.A.Arnold, B.K.Carpenter, M.R.Nimlos, D.C.Dayton, G.B.Ellison. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7514 (2001)
98. G.Maier, S.Senger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 558 (1994)
99. А.К.Мальцев, Э.Г.Баскир, Н.Д.Каграманов, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 555 (1986)
100. E.G.Baskir, V.A.Korolev, O.M.Nefedov. *Mendeleev Commun.*, 125 (2000)
101. Y.-W.Wu, M.-L.Hwang, W.-L.Hsu, F.-H.Fang. *J. Chin. Chem. Soc.*, **45**, 307 (1998)
102. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *Chem. Phys.*, **4**, 45 (1974)
103. В.А.Королев, А.К.Мальцев, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1058 (1989)
104. J.W.Huang, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1583 (1990)
105. D.M.Chipman, K.E.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6236 (1984)
106. D.S.Han, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **109**, 8355 (1998)
107. D.E.Milligan, M.E.Jacox, L.Abouaf-Marguin. *J. Chem. Phys.*, **46**, 4562 (1967)
108. M.E.Jacox, W.B.Olson. *J. Chem. Phys.*, **86**, 3134 (1987)
109. M.Jinguji, C.A.McDowell. *J. Mol. Struct.*, **130**, 317 (1985)
110. R.A.Shepherd, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **86**, 2600 (1987)
111. Y.-J.Wu, B.-M.Cheng. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 53 (2008)
112. K.W.Chang, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **76**, 5238 (1982)
113. R.Tarroni, S.Carter. *J. Chem. Phys.*, **119**, 12878 (2003)
114. R.Tarroni, S.Carter. *Mol. Phys.*, **102**, 2167 (2004)
115. D.S.Han, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3504 (1998)
116. L.N.Shen, T.J.Doyle, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1597 (1990)
117. T.J.Doyle, L.N.Shen, C.M.L.Rittby, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **95**, 6224 (1991)
118. J.van Wijngaarden, I.Shnitko, A.Batalov, P.Kolek, J.Fulara, J.P.Maier. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5553 (2005)
119. P.H.Kasai, E.Hedaya, E.B.Whipple. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4364 (1969)
120. J.G.Radziszewski, M.R.Nimlos, P.R.Winter, G.B.Ellison. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7400 (1996)
121. A.V.Friderichsen, J.G.Radziszewski, M.R.Nimlos, P.R.Winter, D.C.Dayton, D.E.David, G.B.Ellison. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1977 (2001)
122. A.Lapiński, J.Spanget-Larsen, M.Langgård, J.Waluk, J.G.Radziszewski. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10520 (2001)
123. J.G.Radziszewski. *Chem. Phys. Lett.*, **301**, 565 (1999)
124. V.I.Feldman, F.F.Sukhov, E.A.Logacheva, A.Yu.Orlov, I.V.Tyulpina, D.A.Tyurin. *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 207 (2007)
125. P.H.Kasai, D.McLeod Jr., H.C.McBay. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6864 (1974)
126. C.L.Angell, E.Hedaya, D.McLeod Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4214 (1967)
127. J.H.Miller, L.Andrews. *J. Mol. Spectrosc.*, **90**, 20 (1981)
128. Э.Г.Баскир, А.К.Мальцев, В.А.Королев, В.Н.Хабашеску, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1499 (1993)
129. Э.Г.Баскир, В.А.Королев, А.К.Мальцев, К.Уисаси, Й.Тамаш, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 818 (1989)
130. В.А.Королев, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1497 (1993)
131. В.Т.Алексанян, Б.В.Локшин. *Колебательные спектры π-комплексов переходных элементов. Строение и химическая связь. Т. 5. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1976
132. M.Van Thiel, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **32**, 133 (1960)
133. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **51**, 2759 (1969)
134. I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko. *J. Mol. Struct.*, **519**, 191 (2000)
135. E.Ya.Misochko, I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, C.A.Wight. *Low Temp. Phys.*, **26**, 727 (2000)
136. Е.Я.Мисочко, И.У.Гольдшлегер, А.В.Акимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 832 (2000)
137. N.Akai, S.Kudoh, M.Nakata. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6725 (2003)
138. N.Akai, H.Yoshida, K.Ohno, M.Aida. *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 390 (2005)
139. N.Akai, T.Harada, K.Shin-ya, K.Ohno, M.Aida. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6016 (2006)
140. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1938 (1962)
141. V.E.Bondybey. *J. Chem. Phys.*, **66**, 995 (1977)
142. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Chem. Phys.*, **48**, 4040 (1968)
143. D.E.Milligan, M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **47**, 278 (1967)
144. R.Kolos, J.Waluk. *J. Mol. Struct.*, **408**, 473 (1997)
145. L.Khriachtchev, A.Lignell, H.Tanskanen, J.Lundell, H.Kiljunen, M.Räsänen. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11876 (2006)
146. F.J.Adrian, V.F.Bowers, E.L.Cochran. *J. Chem. Phys.*, **63**, 919 (1975)
147. P.H.Kasai, L.A.Eriksson. *Mol. Phys.*, **96**, 993 (1999)
148. M.E.Jacox. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6595 (1987)

149. M.Pettersson, J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **109**, 618 (1998)
150. R.D.Hunt, L.Andrews. *Inorg. Chem.*, **26**, 3051 (1987)
151. I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, E.Ya.Misochko, C.A.Wight. *Mendeleev Commun.*, 64 (2001)
152. R.A.Bair, T.H.Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **82**, 2280 (1985)
153. H.Dupin, I.Baraille, C.Larrieu, A.Dargelos. *Chem. Phys.*, **256**, 7 (2000)
154. F.Bernardi, F.Cacace, G.Occhiucci, A.Ricci, I.Rossi. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5545 (2000)
155. E.Ya.Misochko, I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5156 (2001)
156. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **116**, 10318 (2002)
157. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, C.A.Wight. *J. Chem. Phys.*, **116**, 10307 (2002)
158. O.M.Nefedov. *Pure Appl. Chem.*, **63**, 231 (1991)
159. G.W.Robinson, M.McCarty Jr. *J. Chem. Phys.*, **28**, 350 (1958)
160. D.S.Tinti. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1459 (1968)
161. V.S.Langford, B.E.Williamson. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3119 (1997)
162. L.E.Brus, V.E.Bondybey. *J. Chem. Phys.*, **63**, 786 (1975)
163. N.Acquista, L.J.Schoen, D.R.Lide Jr. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1534 (1968)
164. S.Suzer, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **88**, 916 (1988)
165. B.-M.Cheng, Y.-P.Lee, J.-F.Ogilvie. *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 109 (1988)
166. L.Khriachtchev, M.Pettersson, S.Touminen, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **107**, 7252 (1997)
167. A.Engdahl, G.Karlström, B.Nelander. *J. Chem. Phys.*, **118**, 7797 (2003)
168. V.S.Langford, A.J.McKinley, T.I.Quickenden. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12859 (2000)
169. P.D.Cooper, H.G.Kjaergaard, V.S.Langford, A.J.McKinley, T.I.Quickenden, D.P.Schofield. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6048 (2003)
170. Y.M.Xie, H.F.Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, **98**, 8829 (1993)
171. B.Wang, H.Hou, Y.Gu. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 96 (1999)
172. T.Svensson, B.Nelander, G.Karlström. *Chem. Phys.*, **265**, 323 (2001)
173. A.Engdahl, B.Nelander. *J. Chem. Phys.*, **122**, 126101 (2005)
174. Y.P.Kuo, G.H.Wann, Y.P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3272 (1993)
175. E.J.Feltham, M.J.Almond, G.Marston, K.S.Wiltshire, N.Goldberg. *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 2589 (2000)
176. A.Olbert-Majkut, Z.Mielke. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4773 (2006)
177. S.Hashimoto, G.Inoue, H.Akimoto. *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 198 (1984)
178. S.Nagase, S.Hashimoto, H.Akimoto. *J. Phys. Chem.*, **92**, 641 (1988)
179. M.Wierzejewska, A.Olbert-Majkut. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10944 (2003)
180. Y.P.Kuo, B.M.Cheng, Y.P.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 195 (1991)
181. A.Arkell. *J. Phys. Chem.*, **73**, 3877 (1969)
182. L.Andrews, J.I.Raymond. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3078 (1971)
183. L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **57**, 51 (1972)
184. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, C.A.Wight. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7972 (1999)
185. R.Kopitzky, H.Grothe, H.Willner. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 5601 (2002)
186. H.Grothe, H.Willner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1482 (1994)
187. S.-Y.Chiang, Y.-C.Hsu, Y.-P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **90**, 81 (1989)
188. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Mol. Spectrosc.*, **47**, 148 (1973)
189. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **59**, 213 (1981)
190. L.Andrews, M.Hawkins, R.Withnall. *Inorg. Chem.*, **24**, 4234 (1985)
191. K.C.Clemishaw, J.R.Sodeau. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3552 (1989)
192. G.A.Argüello, H.Willner. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3466 (2001)
193. R.A.Morris, T.M.Miller, J.F.Paulson, A.A.Viggiano, M.T.Feldmann, R.A.King, H.F.Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, **110**, 8436 (1999)
194. M.-C.Yang, J.M.Williamson, T.A.Miller. *J. Mol. Spectrosc.*, **186**, 1 (1997)
195. G.A.Argüello, H.Grothe, M.Kronberg, H.Willner, H.G.Mack. *J. Phys. Chem.*, **99**, 17525 (1995)
196. J.Spanget-Larsen, M.Gil, A.Gorski, D.M.Blake, J.Waluk, J.G.Radziszewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11253 (2001)
197. M.Nagaya, S.Kudoh, M.Nakata. *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 446 (2006)
198. G.E.Ewing, W.E.Thompson, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **32**, 927 (1960)
199. D.E.Milligan, M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **41**, 3032 (1964)
200. D.E.Milligan, M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **51**, 277 (1969)
201. M.Pettersson, L.Khriachtchev, S.Jolkkonen, M.Räsänen. *J. Phys. Chem.*, **103**, 9154 (1999)
202. D.E.Milligan, M.E.Jacox, A.M.Bass, J.J.Comeford, D.E.Mann. *J. Chem. Phys.*, **42**, 3187 (1965)
203. M.E.Jacox. *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 257 (1980)
204. H.Schnöckel, R.A.Eberlein, H.S.Plitt. *J. Chem. Phys.*, **97**, 4 (1992)
205. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Chem. Phys.*, **43**, 866 (1965)
206. T.D.Fridgen, J.M.Parnis. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5117 (1997)
207. M.E.Jacox. *Chem. Phys.*, **69**, 407 (1982)
208. Э.Г.Баскир, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 109 (1996)
209. S.vonAhsen, J.Hufen, H.Willner, J.S.Francisco. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 1189 (2002)
210. M.E.Jacox, D.E.Milligan. *J. Chem. Phys.*, **54**, 927 (1971)
211. M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4598 (1988)
212. D.Forney, M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10814 (2003)
213. D.E.Milligan, M.E.Jacox. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2627 (1963)
214. W.E.Thompson, M.E. *J. Chem. Phys.*, **91**, 3826 (1989)
215. M.E.Jacox. *J. Mol. Spectrosc.*, **84**, 74 (1980)
216. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, C.A.Wight. *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 23 (1997)
217. K.Johansson, B.A.Engdahl, B.Nelander. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9603 (1993)
218. L.-H.Lai, C.-P.Liu, Y.-P.Lee. *J. Chem. Phys.*, **109**, 988 (1998)
219. H.S.P.Muller, H.Willner. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10589 (1993)
220. D.E.Tevault, R.R.Smardzewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3955 (1978)
221. L.Schrivier-Mazzuoli, O.Abdelaoui, C.Lugez, A.Schrivier. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 519 (1993)
222. G.Maier, A.Bothur. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 743 (1995)
223. J.Kölm, A.Engdahl, O.Schrems, B.Nelander. *Chem. Phys.*, **214**, 313 (1997)
224. H.Beckers, P.Garcia, H.Willner, G.A.Argüello, C.J.Cobos, J.S.Francisco. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 3754 (2007)
225. P.Ase, W.Bock, A.Snelson. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2099, (1986)
226. S.Nandi, S.J.Blanksby, X.Zhang, M.R.Nimlos, D.C.Dayton, G.B.Ellison. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7547 (2002)
227. G.Chettur, A.Snelson. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3483 (1987)
228. S.Sander, H. Pernice, H.Willner. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 3645 (2000)
229. E.G.Baskir, V.A.Korolev, J.V.Nefedov. *J. Mol. Struct.*, **480–481**, 519 (1999)
230. G.Chettur, A.Snelson. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5873 (1987)
231. G.Chettur, A.Snelson. *J. Phys. Chem.*, **91**, 913 (1987)
232. R.J.Yang, L.Yu, X.Jin, M.Zhou, B.K.Carpenter. *J. Chem. Phys.*, **122**, 014511 (2005)
233. A.Mardyukov, W.Sander. *Chem. – Eur. J.*, **15**, 1462 (2009)
234. T.-L.Tso, M.Diem, E.K.C.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 339 (1982)
235. T.-L.Tso, E.K.C.Lee. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5475 (1984)
236. R.Yang, L.Yu, A.Zeng, M.Zhou. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4228 (2004)
237. H.Pernice, P.Garcia, H.Willner, J.S.Francisco, F.P.Mills, M.Allen, Y.L.Yung. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14007 (2004)

238. S.von Ahsen, H.Willner, J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **121**, 2048 (2004)
239. S.von Ahsen, H.Willner, J.S.Francisco. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 4675 (2002)
240. S.von Ahsen, P.Garcia, H.Willner, G.A.Arguello. *Inorg. Chem.*, **44**, 5713 (2005)
241. H.Beckers, H.Willner, D.Grote, W.Sander, J.Geier. *J. Chem. Phys.*, **128**, 224301 (2008)
242. W.F.Schneider, M.M.Maricq, J.J.Szente, J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **103**, 6601 (1995)
243. J.Breidung, W.Thiel. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1575 (2006)
244. D.Pullin, L.Andrews. *J. Mol. Struct.*, **95**, 181 (1982)
245. J.G.Radziszewski, M.Gil, A.Gorski, J.Spanget-Larsen, J.Waluk, B.J.Mroz. *J. Chem. Phys.*, **115**, 9733 (2001)
246. R.Yang, X.Jin, W.Wang, K.Fan, M.Zhou. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4261 (2005)
247. P.H.Kasai, D.McLeod Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2338 (1974)
248. M.Nagata, Y.Futami, N.Akai, S.Kudoh, M.Nakata. *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 259 (2004)
249. F.J.Adrian, E.L.Cochran, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1661 (1962)
250. E.L.Cochran, F.J.Adrian, V.A.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4626 (1966)
251. J.F.Ogilvie. *Spectrochim. Acta, Part A*, **3**, 737 (1967)
252. T.van Mourik, T.H.Dunning, K.A.Peterson Jr. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2287 (2000)
253. A.V.Marenich, J.E.Boggs. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5431 (2004)
254. J.S.Shirk, C.Pimentel. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3349 (1969)
255. L.S.Alconcel, H.-J.Deyerl, V.Zengin, R.E.Continetti. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9190 (1999)
256. Yu.G.Utkin, J.-X.Han, F.Sun, H.-B.Chen, G.Scott, R.F.Curl. *J. Chem. Phys.*, **118**, 10470 (2003)
257. A.L.Cooksy. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5093 (1998)
258. Q.Jiang, W.R.M.Graham. *J. Chem. Phys.*, **98**, 9251 (1993)
259. Z.A.Tomašič, G.E.Scuseria. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6905 (1991)
260. A.L.Cooksy, J.K.G.Watson, C.A.Gottlieb, P.Thaddeus. *J. Chem. Phys.*, **101**, 178 (1994)
261. A.L.Cooksy, F.-M.Tao, W.Klemperer, P.Thaddeus. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11095 (1995)
262. J.S.Francisco. *J. Chem. Phys.*, **107**, 9039 (1997)
263. R.B.Bohn, G.D.Brabson, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1582 (1992)
264. D.E.Milligan, M.E.Jacox. *J. Mol. Spectrosc.*, **42**, 495 (1972)
265. D.W.Smith, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **60**, 81 (1974)
266. B.Nelander. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9092 (1997)
267. A.Engdahl, B.Nelander. *Chem. Phys.*, **249**, 215 (1999)
268. T.Svensson, B.Nelander. *Chem. Phys.*, **262**, 445 (2000)
269. T.Svensson, B.Nelander. *Chem. Phys.*, **286**, 347 (2003)
270. A.Engdahl, B.Nelander. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 730 (2004)
271. M.M.Rochkind, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **46**, 4481, (1967)
272. B.N.Cyvin, S.J.Cyvin, A.Snelson. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **542**, 193 (1986)
273. R.R.Smardzewski, R.A.DeMarco, W.B.Fox. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1083 (1975)
274. R.Butler, A.Snelson. *J. Phys. Chem.*, **83**, 3243 (1979)
275. L.Liu, S.R.Davis. *J. Phys. Chem.*, **96**, 9719 (1992)
276. K.C.Clemishaw, J.R.Sodeau. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3650 (1987)
277. B.Nelander, A.Engdahl, T.Svensson. *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 403 (2000)
278. T.P.W.Jungkamp, J.H.Seinfeld. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 15 (1996)
279. A.Beltrán, J.Andrés, S.Noury, B.Silvi. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3078 (1999)
280. H.Grothe, H.Willner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 768 (1996)
281. S.von Ahsen, H.Willner, J.S.Francisco. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4690 (2003)
282. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldshleger, C.A.Wight. *Mendeleev Commun.*, 181 (1998)
283. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldshleger, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11520 (1998)
284. E.Ya.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldshleger, A.I.Boldyrev, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 405 (1999)
285. C.Puzzarini, V.Barone. *J. Chem. Phys.*, **129**, 084306 (2008)
286. S.L.Laursen, A.E.Delia, K.Mitchell. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3681 (2000)
287. C.S.Jamieson, A.M.Mebel, R.I.Kaiser. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 4089 (2005)
288. B.D.Benson, J.S.Francisco. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 335 (1995)
289. M.Nakata, K.Shibuya, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8168 (1990)
290. D.J.Fitzmaurice, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10308 (1992)
291. J.L.Gossage, J.A.G.Gomes, D.L.Cocke, K.Y.Li, C.J.Lin, R.Tadmor, A.Basu, S.Bhat, S.Tandel, P.Jayabalu, H.Balu. *Appl. Spectrosc.*, **58**, 1236 (2004)
292. M.Nakata, Y.Somura, M.Takayanagi, N.Tanaka, K.Shibuya, T.Uchimaru, K.Tanabe. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15815 (1996)
293. M.Nakata, H.Frei. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5240 (1989)
294. M.Nakata, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7670 (1989)
295. M.Nakata, H.Frei. *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1412 (1989)
296. M.Nakata. *Spectrochim. Acta, Part A*, **50**, 1455 (1994)
297. N.Tanaka, Y.Kajii, K.Shibuya, M.Nakata. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7048 (1993)
298. M.Nakata, H.Frei. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1363 (1992)
299. D.J.Fitzmaurice, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2652 (1991)
300. N.Tanaka, M.Nakata, K.Shibuya. *J. Photochem. Photobiol.*, **106**, 113 (1997)
301. M.McCluskey, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5204 (1993)
302. J.A.Harrison, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12142 (1994)
303. J.A.Harrison, H.Frei. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12152 (1994)
304. S.Kudoh, T.Uechi, M.Takayanagi, M.Nakata, H.Frei. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 283 (2000)
305. T.Uechi, S.Kudoh, M.Takayanagi, M.Nakata. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3365 (2002)
306. E.Isoniemi, M.Pettersson, L.Khriachtchev, J.Lundell, M.Räsänen. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 679 (1999)
307. L.Khriachtchev, M.Pettersson, E.Isoniemi, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5747 (1998)
308. E.Isoniemi, L.Khriachtchev, M.Pettersson, M.Räsänen. *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 47 (1999)
309. R.R.Smardzewski, W.B.Fox. *J. Chem. Phys.*, **67**, 2309 (1977)
310. P.Hassanzadeh, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 79 (1992)
311. M.Kronberg, S.von Ahsen, H.Willner, J.S.Francisco. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 253 (2005)
312. R.M.Romano, C.O.D.Védova, A.J.Downs. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7179 (2004)
313. S.von Ahsen, J.S.Francisco. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3330 (2004)
314. H.Beckers, H.Willner, D.Grote, W.Sander. *J. Chem. Phys.*, **128**, 084501 (2008)
315. E.M.Suzuki, J.W.Nibler, K.A.Oakes, D.Eggers Jr. *J. Mol. Spectrosc.*, **58**, 201 (1975)
316. S.T.Arnold, T.M.Miller, A.A.Viggiano. *Int. J. Mass Spectrom.*, **218**, 207 (2002)
317. S.von Ahsen, J.S.Francisco. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9193 (2005)
318. M.J.Almond. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **93**, 3 (1997)
319. M.J.Almond, R.H.Orrin. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **88**, 3 (1991)
320. W.Weltner Jr. *Magnetic Atoms and Molecules*. Dover, Mineola, NY, 1989
321. M.-C.Duval, B.Soep, W.H.Breckenridge. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7145 (1991)
322. H.Umemoto, S.Tsunashima, H.Ikeda, K.Takano, K.Kuwahara, K.Sato, K.Yokoyama, F.Misaizu, K.Fuke. *J. Chem. Phys.*, **101**, 4803 (1994)
323. T.M.Greene, L.Andrews, A.J.Downs. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8180 (1995)
324. S.Castillo, A.Ramirez-Solis, D.Diaz, E.Poulain, O.Novaro. *Mol. Phys.*, **81**, 825 (1994)

325. L.B.Knight Jr., W.Weltner Jr. *J. Chem. Phys.*, **55**, 2061 (1971)
326. A.C.Stowe, L.B.Knight. *Mol. Phys.*, **100**, 353 (2002)
327. E.Karakyriakos, J.R.Davis, C.J.Wilson, S.A.Yates, A.J.McKinley, L.B.Knight Jr., R.Babb, D.J.Tyler. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3398 (1999)
328. A.J.McKinley, E.Karakyriakos, L.B.Knight Jr., R.Babb, A.Williams. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3528 (2000)
329. E.Karakyriakos, A.J.McKinley. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4619 (2004)
330. L.B.Knight Jr., K.C.Lin. *J. Chem. Phys.*, **56**, 6044 (1972)
331. L.B.Knight Jr., T.A.Fisher, M.B.Wise. *J. Chem. Phys.*, **74**, 6009 (1981)
332. H.M.Quiney, P.Belanzoni. *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 253 (2002)
333. I.Malkin, O.L.Malkina, V.G.Malkin, M.Kaupp. *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 268 (2004)
334. M.A.Flory, S.K.McLamarrah, L.M.Ziurys. *J. Chem. Phys.*, **125**, 194304 (2006)
335. R.D.Urban, H.Birk, P.Polomsky, H.Jones. *J. Chem. Phys.*, **94**, 2523 (1991)
336. L.B.Knight Jr., W.C.Easley, W.Weltner Jr. *J. Chem. Phys.*, **54**, 322 (1971)
337. Y.F.Zhu, R.Shehadeh, E.R.Grant. *J. Chem. Phys.*, **97**, 883 (1992)
338. J.M.Campbell, M.Dulick, D.Klapstein, J.B.White, P.F.Bernath. *J. Chem. Phys.*, **99**, 8379 (1993)
339. F.A.Kurth, R.A.Eberlein, H.Schnöckel, A.J.Downs, C.R.Pulham. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1302 (1993)
340. Z.L.Xiao, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Inorg. Chem.*, **32**, 642 (1993)
341. P.Pullumbi, Y.Bouteiller, L.Manceron, C.Mijoule. *Chem. Phys.*, **185**, 25 (1994)
342. L.Andrews, X.Wang. *Science*, **299**, 2049 (2003)
343. X.Wang, L.Andrews, S.Tam, M.E.DeRose, M.Fajardo. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9218 (2003)
344. X.Wang, L.Andrews. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 11371 (2003)
345. L.Andrews, X.Wang. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4202 (2004)
346. L.B.Knight Jr., M.Winiski, P.Miller, C.A.Arrington, D.Feller. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4468 (1989)
347. L.B.Knight Jr., J.R.Woodward, T.J.Kirk, C.A.Arrington. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1304 (1993)
348. L.B.Knight Jr., J.J.Banisaukas III, R.Babb, E.R.Davidson. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6607 (1996)
349. M.C.R.Symons, T.Chen, C.Glidewell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 326 (1983)
350. A.I.Boldyrev, J.Simons. *J. Chem. Phys.*, **99**, 4628 (1993)
351. R.P.Saxon. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9356 (1993)
352. H.B.Schlegel, A.G.Baboul, S.J.Harris. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9774 (1996)
353. R.J.Van Zee, A.P.Williams, W.Weltner Jr. *J. Chem. Phys.*, **107**, 4756 (1997)
354. L.Andrews, X.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7280 (2002)
355. P.Hassanzadeh, Y.Hamachi, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6418 (1993)
356. H.-J.Himmel, A.J.Downs, T.M.Greene, L.Andrews. *Organometallics*, **19**, 1060 (2000)
357. R.H.Hauge, J.W.Kauffman, J.L.Margrave. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6005 (1980)
358. L.B.Knight Jr., B.Gregory, J.Cleveland, C.A.Arrington. *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 168 (1993)
359. B.Gaertner, H.J.Himmel. *Inorg. Chem.*, **41**, 2496 (2002)
360. J.A.Howard, H.A.Joly, P.P.Edwards, R.J.Singer, D.E.Logan. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 474 (1992)
361. G.A.Olah, O.Farooq, S.M.F.Farnia, M.R.Bruce, F.L.Clouet, P.R.Morton, G.K.S.Prakash, R.C.Stevens, R.Bau, K.Lammertsma, S.Suzer, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3231 (1988)
362. R.Koppe, P.H.Kasai. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 135 (1996)
363. K.Kawaguchi, E.Hirota, C.Yamanda. *Mol. Phys.*, **44**, 509 (1981)
364. T.R.Burkholder, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **95**, 8697 (1991)
365. L.V.Serebrennikov, S.B.Osin, A.A.Maltsev. *J. Mol. Struct.*, **81**, 25 (1982)
366. И.Л.Рожанский, Г.В.Чертилин, Л.В.Серебренников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **62**, 2351 (1988)
367. L.Andrews, T.R.Burkholder, J.T.Yustein. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10182 (1992)
368. T.R.Burkholder, J.T.Yustein, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10189 (1992)
369. P.L.Cabot, F.Illasa, J.M.Ricart, J.Rubio. *J. Phys. Chem.*, **90**, 30 (1986)
370. A.V.Nemukhin, J.Almlof. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **85**, 101 (1992)
371. P.Marshall, P.B.O'Connor, W.Chan, P.V.Kristof, J.D.Goddard. In *Gas-Phase Metal Reactions*. (Ed. A.Fontijn). North-Holland, Amsterdam, 1992
372. M.V.Pak, M.S.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **118**, 4471 (2003)
373. K.Honma. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3641 (2003)
374. L.B.Knight Jr., T.J.Kirk, J.Herlong, J.G.Kaup, E.R.Davidson. *J. Chem. Phys.*, **107**, 7011 (1997)
375. M.Tanimoto, S.Saita, E.Hirota. *J. Chem. Phys.*, **84**, 1210 (1986)
376. L.B.Knight Jr., J.O.Herlong, T.J.Kirk, C.A.Arrington. *J. Chem. Phys.*, **96**, 5604 (1992)
377. L.B.Knight Jr., W.Weltner Jr. *J. Chem. Phys.*, **55**, 5066 (1971)
378. C.Yamada, E.A.Cohen, M.Fujitake, E.Hirota. *J. Chem. Phys.*, **92**, 2146 (1990)
379. P.Belanzoni, E.V.Lenthe, E.J.Baerends. *J. Chem. Phys.*, **114**, 4421 (2001)
380. L.B.Knight Jr., J.G.Kaup, B.Petzoldt, R.Ayyad, T.K.Ghanty, E.R.Davidson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 5658 (1999)
381. P.H.Kasai. *J. Chem. Phys.*, **49**, 4979 (1968)
382. L.B.Knight Jr., R.Babb, M.Ray, T.J.Banisaukas III, L.Russon, R.S.Dailey, E.R.Davidson. *J. Chem. Phys.*, **105**, 10237 (1996)
383. Л.В.Серебренников, А.А.Мальцев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **21**, 148 (1980)
384. G.V.Chertihin, W.D.Bare, L.Andrews. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5090 (1997)
385. Г.Б.Сергеев. *Нанохимия*. КДУ, Москва, 2006
386. T.I.Shabatina, E.V.Vovk, V.A.Timoshenko, Yu.N.Morosov, G.B.Sergeev. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 255 (2002)
387. Т.И.Шабатина, В.А.Тимошенко, А.А.Беляев, Ю.Н.Морозов, Г.Б.Сергеев. *Докл. АН*, **387**, 219 (2002)
388. T.I.Shabatina, Yu.N.Morosov, V.A.Timoshenko, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **440**, 325 (2005)
389. В.А.Тимошенко, Т.И.Шабатина, Ю.Н.Морозов, Г.Б.Сергеев. *Журн. структ. химии*, **47**, 146 (2006)
390. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, E.V.Vovk, D.J.Stufkens, G.B.Sergeev. *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 2539 (2000)
391. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, E.V.Vovk, D.J.Stufkens, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 149 (2002)
392. А.В.Власов, Т.И.Шабатина, С.В.Конюхов, А.Ю.Ермилов, А.В.Немухин, Г.Б.Сергеев. *Журн. структ. химии*, **45**, 406 (2004)
393. A.V.Vlasov, T.I.Shabatina, A.Yu.Ivanov, G.G.Sheina, A.V.Nemukhin, G.B.Sergeev. *Mendeleev Commun.*, 10 (2005)
394. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, S.V.Konyukhov, A.Yu.Ermilov, A.V.Nemukhin, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **440**, 317 (2005)

SPECTROSCOPY AND STRUCTURE OF FREE RADICALS STABILIZED IN CRYOGENIC MATRICES**E.G.Baskir, E.Ya.Misochko, O.M.Nefedov***N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences**47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-8941**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation,**Fax +7(496)524-9676*

The results of spectroscopic (vibrational IR spectroscopy and EPR spectroscopy) studies of radicals stabilized in solid inert gas matrices are considered. The attention is focused on the comparison of experimental spectroscopic characteristics of the radicals with characteristics calculated using modern quantum chemical methods and on the application of this data for determining the structure and the electronic structure of free radicals. The possibilities and prospects of using new methods for radical generation in cryogenic matrices for spectroscopic investigations are discussed. The data obtained in recent years is compared with earlier results.

Bibliography — 394 references.

Received 24th April 2009