

На правах рукописи



Сорокин Иван Дмитриевич

**Фотохимические превращения катион-радикалов
малых гетероциклов (метилоксираны, азетидин)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Москва – 2013

Работа выполнена в лаборатории химической кинетики кафедры химической кинетики Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Мельников Михаил Яковлевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Зезин Алексей Александрович
ФГБУН ИСПМ имени Н.С. Ениколопова РАН

доктор физико-математических наук
Смирнов Вячеслав Александрович
ФГБУН Институт проблем химической физики
РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт химической физики
им. Н.Н.Семёнова РАН

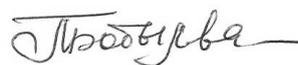
Защита состоится 7 июня 2013 года в 15.00 в аудитории 446 Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещён на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан «7» мая 2013 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 501.001.90
кандидат химических наук



Бобылева М.С.

Актуальность работы. Определение механизмов реакций, в том числе – реакций различных по природе интермедиатов, в последние десятилетия является одним из важнейших направлений в современной химии. Востребованность таких работ определяется тем, что получаемые результаты открывают возможности для направленного влияния на протекание таких реакций. Несомненный прогресс, достигнутый в этих работах, обусловлен развитием как экспериментальных (прежде всего – время-разрешённых), так и квантово-химических методов.

В ряду подобных реакционноспособных частиц находятся и катион-радикалы (КР), являющиеся интермедиатами многих термических, фотохимических, каталитических, радиационнохимических превращений органических соединений – и во многих случаях определяющие направление и эффективность химических процессов.

Использование метода низкотемпературной матричной стабилизации позволило получить массив экспериментальных данных о структуре и реакционной способности КР в основном состоянии. При этом выяснилось, что направление термических реакций во многом определяется распределением спиновой плотности в КР.

В то же время, реакции электронно-возбуждённых КР изучены недостаточно. В выполненных исследованиях, в большой степени являющихся фрагментарными, не было сделано попыток проследить влияние природы и взаимного расположения функциональных групп на направление и эффективность фотохимических реакций КР; не выяснена роль введения гетероатомов, влияющих на характер распределения спиновой и зарядовой плотности; не выявлена природа матричных эффектов в фотохимии КР. Кроме того, не установлены основные типы фотохимических реакций, в которые могут вступать КР. В частности, неясно, возможна ли фотоизомеризация (*цис-транс*, конформационная) для КР: немногочисленные экспериментальные данные, на основании которых предполагался подобный механизм, допускают, по нашему мнению, и иную интерпретацию.

Структура и фотохимические превращения КР малых гетероциклов представляют значительный интерес в силу высокой лабильности этих КР и разнообразия возможных каналов их реакций. В качестве объектов исследования нами были выбраны КР метилзамещённых оксиранов и

азетидина, хорошо подходящие для поиска ответов на поставленные выше вопросы. В частности, сравнение реакций и свойств КР азетидина с реакционной способностью КР четырёхчленных гетероциклов, содержащих атомы O и S, должно было дать информацию о возможном влиянии разных гетероатомов в цикле на механизмы превращения КР.

Благодаря ожидаемой «многоканальности» превращений, выбранные объекты позволяют изучать и «матричные эффекты» – то есть влияние, которое природа матрицы, где стабилизированы КР, оказывает на направления и эффективность их реакций.

Цели работы. Основная цель работы состояла в выяснении закономерностей фотохимических превращений КР метилзамещённых оксиранов и азетидина с целью выявления факторов, определяющих влияние их строения на направление реакций возбуждённых КР. В связи с этим в работе были поставлены следующие научные задачи:

1. Изучить влияние введения метильных заместителей в оксирановый цикл на эффективность и направление фотохимических превращений соответствующих КР.
2. Выяснить возможность образования и стабилизации КР метилоксиранов в циклической и/или открытой форме в твердой фазе при радиолизе и в результате фотопревращений КР при 77 К.
3. Исследовать влияние матрицы на направление и эффективность фотохимических превращений КР метилоксиранов.
4. Проанализировать влияние изменения природы гетероатома на фотохимические реакции КР четырёхчленных гетероциклических соединений на примере КР азетидина (при его сопоставлении с КР триметиленоксида и триметиленсульфида).

Научная новизна работы

1. Впервые экспериментально показана возможность стабилизации циклических форм КР метилоксиранов (или их комплексов с молекулами матрицы) при 77 К во фреоновых матрицах непосредственно после радиолиза (для КР метилоксирана, 2,3-диметилоксирана, 2,2-диметилоксирана). Получены спектральные характеристики соответствующих КР.

2. Установлено, что обратимые фотопревращения, наблюдаемые в спектрах ЭПР и оптического поглощения КР метилзамещённых оксиранов во фреоновых матрицах, связаны с переходом между циклической и открытой формой КР (для КР метилоксирана, 2,3-диметилоксирана). Определены квантовые выходы соответствующих реакций.
3. Показано, что наличие геминальных метильных групп в оксирановом цикле исключает протекание фотоциклизации КР метилоксиранов во фреоновых матрицах (для КР 2,2-диметилоксирана, триметилоксирана, тетраметилоксирана).
4. Установлено, что, несмотря на схожесть конечных продуктов превращения (дистонические КР различной структуры), образующихся при действии света на КР триметиленоксида, триметиленсульфида и азетидина, для последнего имеет место не фотохимический, а фотоиндуцированный процесс образования продуктов.

Практическая значимость работы. Полученные данные о структуре и реакционной способности КР, содержащих гетероатомы, позволяют предсказывать возможные пути их превращений в различных условиях, важны для прогнозирования и регулирования фоторадиационной чувствительности сложных органических молекул.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах: 3-я Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Черноголовка, Россия, 2008); 26-ая Миллеровская конференция по радиационной химии (Кестхей, Венгрия, 2009); 4-ая Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Черноголовка, Россия, 2009); 8-ая международная конференция по химии низких температур «ICLTC» (Ереван, Армения, 2010); 5-ая Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Черноголовка, Россия, 2010); 6-ая Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Черноголовка, Россия, 2011); Международная конференция «Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология» (Казань, Россия, 2011); Гордоновская исследовательская конференция по радиационной химии-2012 (Эндовер, Нью-Гемпшир, США, 2012); 7-ая

Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Черноголовка, Россия, 2012).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в главе в коллективной монографии, 4 статьях и 10 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, двух глав с изложением и обсуждением результатов работы, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах, содержит 57 рисунков, 23 таблицы и 23 схемы. Библиография включает 110 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **обзоре литературы (первая глава)** рассмотрены методы исследования строения и реакций КР, обосновано применение матричной стабилизации для данного исследования. Проанализированы имеющиеся литературные данные о строении и спектроскопических характеристиках (геометрия, магнитно-резонансные параметры, полученные как экспериментально, так и в результате квантово-химических расчетов), термических и фотохимических реакциях КР оксирана и метилзамещённых оксиранов, а также четырёхчленных гетероциклических соединений (триметиленоксид (ТМО), триметиленсульфид (ТМС), азетидин). Отмечен противоречивый характер интерпретации некоторых данных о строении и реакционной способности рассмотренных КР, отсутствие систематических исследований их фотохимических реакций. На основании проведенного литературного анализа определены основные задачи исследования, обоснован выбор объектов исследования.

Во **второй главе** описаны методики проведения эксперимента и расчётов.

Для изучения, термических и фотохимических реакций, а также строения КР использовался метод низкотемпературной матричной стабилизации. В качестве матриц в настоящей работе использовали фреон-11 (CFCl_3), фреон-113а (CF_3CCl_3), фреон-113 ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$), в отдельных случаях были использованы гексафторид серы и четырёххлористый углерод. Метил-, *цис*- и *транс*-2,3-диметил-, 2,2-диметил-, триметил- и тетраметилоксиран, а

также азетидин (>97-99% производства фирм «Merck», «Aldrich» и «Sigma-Aldrich») использовались без дополнительной очистки.

Для приготовления образцов применялась дегазация растворов исследуемых веществ по циклической методике в вакууме. Концентрация растворов варьировалась в диапазоне 0,3–1,0 мольн. %. Образцы облучали при 77 К на рентгеновской установке с трубкой 5BXB6-6W (50 кВ, 5 кВт). Суммарная доза облучения варьировалась в пределах 2,0–4,0 кГр.

В качестве основного метода исследований в работе была использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанс (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались с помощью спектрометра X-диапазона фирмы «Varian» модели E-3 с высокочастотной модуляцией 100 кГц. Для калибровки развёртки магнитного поля спектрометра использовался сигнал примесных ионов Mn^{2+} в порошке MgO. Определение количества парамагнитных центров проводили численным двойным интегрированием спектров с использованием программы «ESRGAM»¹. Погрешность измерений количества парамагнитных частиц составляла $\pm 20\%$. Моделирование спектров ЭПР проводилось с использованием стандартных программ «PEST WinSim WinEpr» и «Simfonia» фирмы «Bruker», а также программного пакета «ESRCom»¹.

В качестве дополнительного метода исследования превращений КР использовалась электронная спектроскопия поглощения. Электронные спектры поглощения регистрировали при 77 К на спектрофотометре «Specord» M-40, оборудованном оригинальной системой измерения спектров при низких температурах. Для регистрации спектров ЭПР использовались стандартные цилиндрические тонкостенные ампулы из стекла СК-4Б. Регистрация оптических спектров в облучённых замороженных растворах проводилась в тонкостенных плоских кварцевых ампулах с длиной оптического пути $\approx 1,0$ мм.

Источником света при проведении фотохимических экспериментов служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Для выделения различных спектральных областей использовали стандартные стеклянные и интерференционные светофильтры. Для определения интенсивности источника света использовался метод модифицированной ферриоксалатной

¹ Программное обеспечение предоставлено профессором А.Х. Воробьёвым, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова.

актинометрии. Квантовые выходы фотохимических реакций рассчитывали из зависимости уменьшения количества КР или накопления парамагнитных продуктов реакции от дозы света, поглощенной КР. Точность определения коэффициентов экстинкции интермедиатов и квантовых выходов их превращений составляла $\pm 30\%$.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием метода функционала плотности (DFT) в приближении PBE0. Для проведения расчетов использовался валентно-корреляционный базис $\Lambda 2$, а также базис *cc-pCVTZ*. Точность самосогласования составляла 10^{-7} атомных единиц (а.е.), точность интегрирования обменно-корреляционной плотности – 10^{-9} а.е. на атом, геометрии оптимизировались до нормы градиента 10^{-5} а.е. Расчёт зарядовых и спиновых заселённостей на атомах проводился представлением рассчитанной волновой функции в минимальном атомном базисе, ортогонализованном в соответствии с требованием нулевых диполей на связях. Константы изотропного сверхтонкого взаимодействия рассчитывались по формуле Ферми. Для проведения расчетов использовались пакеты программ «PRIRODA» и «Ogca». Квантово-химические расчёты в работе использовались, в первую очередь, для верификации экспериментально полученных магнитно-резонансных параметров интермедиатов. Квантово-химические расчёты проведены совместно с к.х.н. Д.А. Тюриным и к.ф.-м.н. Л.И. Савостиной.

В **третьей** главе обсуждаются результаты экспериментов, проведённых с КР различных метилзамещённых оксиранов.

Изученные КР можно разделить на несколько групп по их структуре и характеру поведения при действии света. К первой группе можно отнести КР *цис*- и *транс*-2,3-диметилоксирана (2,3-ДМО), а также КР метилоксирана (МО). Природа образующихся КР (экспериментально регистрируемые магнитно-резонансные параметры, электронные спектры поглощения, характер и условия протекания взаимных термических и фотохимических превращений) в облучённых растворах *цис*- и *транс*-изомеров 2,3-диметилоксирана идентична. В связи с этим в дальнейшем тексте отсутствуют указания на использование *цис*- или *транс*-изомера 2,3-диметилоксирана: подразумевается идентичность полученных для них результатов.

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К растворов 2,3-ДМО во фреоне-113а приводит к появлению спектра ЭПР (рис. 1а), который представляет собой наложение двух сигналов, состоящих из 9 и 8 эквидистантных линий, соответственно.

Первый из сигналов с близким к биномиальному соотношением интенсивностей является результатом взаимодействия неспаренного электрона с восьмью магнитно-эквивалентными протонами и характеризуется величиной константы СТВ $\approx 1,9$ мТл. Из данных квантово-химических расчетов видно, что наиболее близкие величины констант (при их усреднении для каждой из метильных групп) имеют КР III и IV (рис. 2, табл. 1), представляющие собой *цис-цис-транс*- и *цис-цис-цис*-изомеры открытой формы; для КР II, представляющего собой *цис-транс*-изомер открытой формы, отличия расчетных констант от экспериментальных также невелики.

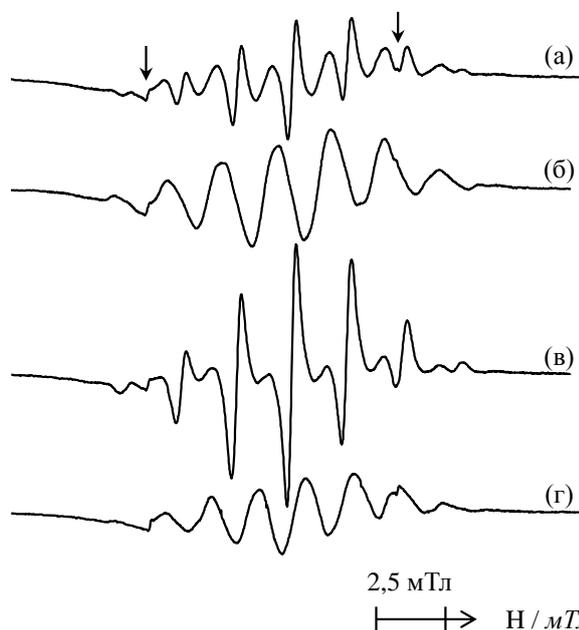


Рисунок 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облучённых растворах 2,3-ДМО во фреоне-113а после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с $\lambda = 578$ нм на облучённый образец при 77 К (б), после действия света с $\lambda = 436$ нм на образец б (в), после разогрева образцов б и в до 111 К (г).²

Результаты моделирования сигнала, состоящего из восьми эквидистантных линий, обеспечивают оптимальное соответствие расчётного спектра экспериментальному при следующих величинах констант СТВ: $a(3H) \approx 2,1$ мТл, $a(3H) \approx 1,8$ мТл, $a(1H) \approx 1,6$ мТл, $a(1H) < 0,1$ мТл (при ширине линии $\approx 0,6$ мТл). Шесть протонов с константами СТВ, близкими к 2,1 и 1,8 мТл, можно отнести к двум метильным группам, а протон с константой СТВ 1,6 мТл – к одной из метиновых групп.

²Стрелками здесь и в других спектрах ЭПР обозначены вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры примесных ионов Mn^{2+} в порошкообразном MgO .

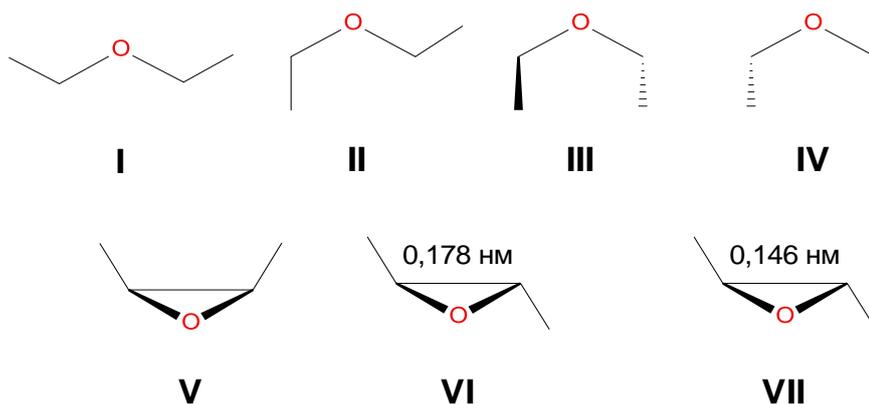


Рисунок 2. Структуры открытых и циклических форм КР 2,3-ДМО (I–VII), образование которых возможно в облучённых растворах 2,3-ДМО во фреонах.

Таблица 1

Расчётные значения изотропных констант СТВ (мТл) КР 2,3-ДМО

| КР | a (H ₆) | a (H ₇) | a (H ₈) | a (H ₉) | a (H ₁₀) | a (H ₁₁) | a (H ₁₂) | a (H ₁₃) |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| I | 1,57 | 1,57 | 3,00 | 0,06 | 3,00 | 3,00 | 0,06 | 3,00 |
| II | 1,50 | 1,90 | 0,05 | 2,52 | 2,52 | 2,82 | 2,82 | 0,05 |
| III | 1,75 | 1,75 | 0,74 | 3,70 | 0,96 | 0,73 | 3,70 | 0,96 |
| IV | 1,75 | 1,75 | 0,73 | 0,96 | 3,70 | 0,73 | 0,96 | 3,70 |
| V | 1,11 | 1,11 | 1,56 | 0,39 | 3,36 | 1,56 | 3,36 | 0,39 |
| VI | 1,16 | 0,09 | 1,47 | 4,19 | 0,49 | 1,28 | 4,39 | 0,17 |
| VII | 2,91 | 2,91 | 0,68 | 0,13 | 0,05 | 0,68 | 0,13 | 0,05 |

Полученные при моделировании константы СТВ близки к значениям (табл. 1), найденным при квантово-химическом расчёте для циклического *транс*-изомера КР с удлинённой связью С–С (VI), за исключением заметного ($\approx 0,4$ мТл) различия в величине константы СТВ на метиновом протоне H₆. Рассчитанные величины констант СТВ для циклического *цис*-изомера КР с удлинённой связью С–С (V) и циклического *транс*-изомера КР с укороченной связью С–С (VII) заметно отличаются от наблюдаемых в эксперименте.

Индивидуальные спектры ЭПР двух форм КР 2,3-ДМО удаётся зарегистрировать в результате действия на облученный образец света с различными длинами волн (рис. 1б, в). При действии света с $\lambda = 578$ нм появляется возможность регистрации восьмилинейного сигнала, в то время

как при использовании света с длиной волны $\lambda = 436$ нм регистрируется девятилинейный сигнал.

В спектрах оптического поглощения при действии света с длиной волны $\lambda = 578$ нм исчезает полоса с максимумом при 575 нм, в то время как интенсивность полосы с максимумом при 465–475 нм возрастает (рис. 3а). Последующее действие светом с $\lambda = 436$ нм приводит к обратному переходу, что согласуется с изменениями, наблюдаемыми в спектрах ЭПР (рис. 3б). Переход между двумя формами КР 2,3-ДМО проходит количественно и может быть осуществлен многократно; число парамагнитных центров и интенсивности соответствующих полос в спектрах поглощения практически не изменяются.

На основании полученных экспериментальных данных девятилинейный сигнал в спектре ЭПР, а также полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 575$ нм были отнесены к открытой форме КР 2,3-ДМО, изоэлектронной аллильному радикалу и образующейся при разрыве связи С–С в оксирановом цикле. Однозначно определить, имеем ли мы дело с *цис-цис-цис-* (IV), *цис-цис-транс-* (III) или *цис-транс-* изомером КР (II), опираясь на данные квантово-химических расчетов (табл. 1, рис. 2) не представляется возможным. Восемьлинейный сигнал в спектре ЭПР, а также полоса в спектре поглощения с максимумом при 465–475 нм были отнесены к циклической *транс-*форме КР 2,3-ДМО с удлинённой связью С–С в цикле (VI). Отметим, что наличие различных циклических форм КР оксирана, отличающихся длиной связи С–С в цикле и орбитальной симметрией, предсказывалось в литературе.

Для КР 2,3-ДМО, стабилизированных в матрице фреона-11, наблюдаемые спектры ЭПР и оптического поглощения однозначно отнесены к тем же структурам, что и в случае матрицы фреона-113а, а наблюдаемые превращения при действии света аналогичны описанным выше.

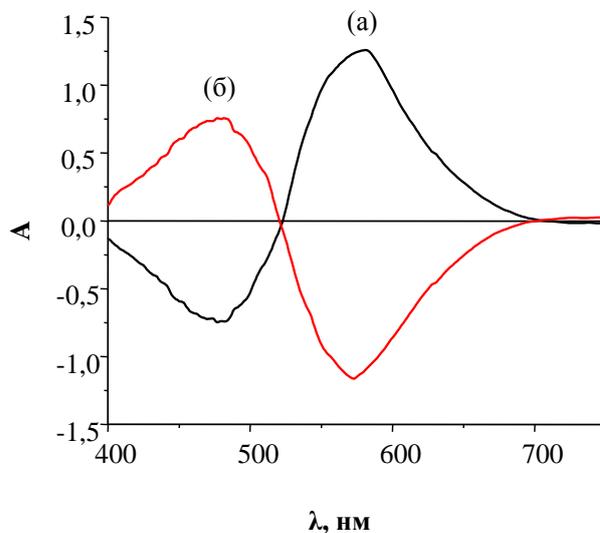


Рисунок 3. Разностные спектры оптического поглощения, наблюдаемые при действии света с $\lambda = 578$ (а) и 436 (б) нм на облучённые растворы 2,3-ДМО во фреоне-113а при 77 К.

Единственное различие связано с возможностью образования в этой матрице комплекса открытой формы КР с молекулой фреона CFCl_3 , на что указывает наличие в спектрах ЭПР дополнительного расщепления на ядре со спином 0,5 (^{19}F).

Интерпретация превращений, наблюдаемых в оптических и ЭПР-спектрах облученных замороженных растворов метилоксирана (МО) во фреонах-11 и -113а, четырёххлористом углероде, их сопоставление с результатами квантово-химических расчетов приводят к выводу о том, что в данном случае (так же, как и для КР 2,3-ДМО) после рентгеновского облучения имеет место стабилизация как открытой, так и циклической форм КР, между которыми возможен обратимый фотохимический переход.

Разогрев образцов, содержащих циклические КР 2,3-ДМО, от 77 до 111 К (рис. 1г) приводит к переходу исходного восьмилинейного спектра ЭПР с расщеплением между компонентами 1,9 мТл в девятилинейный спектр с расщеплением $\approx 1,7$ мТл. Это превращение обратимо при последующем понижении температуры до 77 К, и его можно связать с динамикой внутримолекулярных движений в циклическом *транс*-изомере КР с удлинённой связью С–С, что проявляется в увеличении значения константы СТВ с метиновым протоном. В случае открытой формы КР 2,3-ДМО, характеризующейся девятилинейным сигналом с константой СТВ 1,9 мТл, аналогичное повышение температуры также вызывает появление девятилинейного сигнала с расщеплением $\approx 1,7$ мТл. Понижение температуры образцов до 77 К приводит к восстановлению исходного спектра, как и в случае с циклической формой КР. В спектрах оптического поглощения при повышении температуры до 111 К происходит исчезновение полосы с максимумом при 575 нм и рост интенсивности полосы с максимумом при 465–475 нм. Все эти данные свидетельствуют о том, что процесс, наблюдаемый при повышении температуры от 77 К до 111 К, связан с циклизацией открытой формы КР 2,3-ДМО во фреоновой матрице.

Ко второй группе КР метилоксиранов, выделенной исходя из их структуры и характера поведения при действии света, следует отнести КР 2,2-диметилоксирана (2,2-ДМО). Рентгеновское облучение замороженных при 77 К растворов 2,2-ДМО во фреоне-11 приводит к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешенного мультиплетного сигнала (рис. 4а), состоящего из

не менее чем двадцати практически эквидистантных линий с расщеплением 0,65–0,7 мТл.

В спектре оптического поглощения образца при этом наблюдается появление широкой полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 435 - 440$ нм ($\epsilon_{436} \approx 7,3 \times 10^3$ М⁻¹см⁻¹), характерной для КР простых эфиров (в том числе – циклических). Появление полосы поглощения с максимумом в области 425 нм ($\epsilon_{436} \approx 1,6 \times 10^4$ М⁻¹см⁻¹) происходит и в облученных при 77 К растворах 2,2-ДМО во фреоне-113а. Однако при этом в спектре ЭПР регистрируется плохо разрешенный сигнал (рис. 4б), который при 140 К переходит в мультиплет, состоящий из практически эквидистантных линий с расщеплением $\approx 0,6$ мТл (рис. 4в).

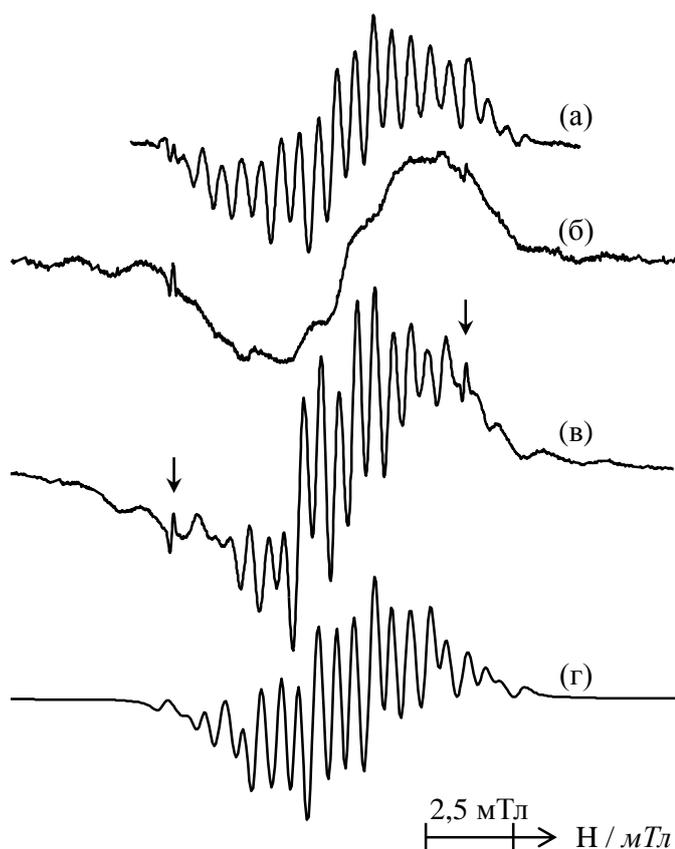


Рисунок 4. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облучённых растворах 2,2-ДМО во фреоне-11 при 77 К (а), во фреоне-113а при 77 К (б), во фреоне-113а при 140 К (в), результаты моделирования спектра а (г).

Таблица 2

Расчётные значения изотропных констант СТВ (мТл) КР 2,2-ДМО

| КР | a (H ₆) | a (H ₇) | a (H ₈) | a (H ₉) | a (H ₁₀) | a (H ₁₁) | a (H ₁₂) | a (H ₁₃) |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| VIII | 2,22 | 2,32 | 0,02 | 1,09 | 1,09 | 1,89 | 0,03 | 1,89 |
| IX | 0,08 | 1,57 | 1,02 | 0,52 | 3,22 | 0,84 | 2,81 | 0,03 |
| IXa | 0,68 | 1,58 | 0,96 | 0,49 | 3,36 | 1,08 | 3,26 | 0,03 |
| X | 3,89 | 3,89 | 0,84 | 0,10 | 0,08 | 0,84 | 0,08 | 0,10 |

Исходный вид спектров восстанавливается при последующем понижении температуры до 77 К. Полученные экспериментальные данные

указывают на идентичность парамагнитных частиц, образующихся при облучении растворов 2,2-ДМО во фреоне-113а и фреоне-11.

Расчетные данные (табл. 2) показывают, что открытая форма КР 2,2-ДМО **VIII** (рис. 5), образующаяся при разрыве связи С–С, не может быть соотнесена с наблюдаемым спектром ЭПР. Раскрытие цикла по связи С–О привело бы к образованию радикалов типа $RO\cdot$, характеризующихся большими (более 5 мТл) константами СТВ с β -протонами, что также не согласуется с экспериментальными данными.

Циклическая форма КР **IX** (рис. 5) с удлинённой связью С–С в предположении усреднения констант СТВ с протонами в каждой из метильных групп характеризуется следующим набором констант СТВ (табл. 2): $a(4H) \approx 1,6$ мТл, $a(3H) \approx 1,2$ мТл, $a(1H) < 0,1$ мТл. Использование этого набора при моделировании позволяет описать экспериментальный спектр ЭПР в предположении о наличии дополнительного расщепления ($\approx 0,6$ мТл) на одном из протонов метиленовой группы: $a(4H) \approx 1,6$ мТл, $a(3H) \approx 1,1$ мТл, $a(1H) = 0,6$ мТл (рис. 4г).

Как показывают расчёты (табл. 2), небольшое искажение расчетной геометрии формы **IX** (поворот метиленовой группы на $\approx 8^\circ$ при изменении полной энергии на 0,8 кДж/моль, **IXa**) приводит к увеличению константы СТВ со вторым метиленовым протоном до 0,7 мТл при относительно малых (менее 0,1 мТл) изменениях других констант. Такое искажение представляется возможным при стабилизации циклического КР в твёрдой фазе.

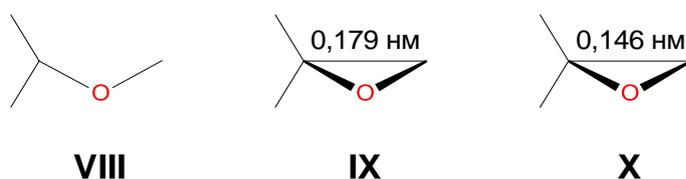


Рисунок 5. Структуры КР 2,2-ДМО (**VIII–X**), образование которых возможно в облученных растворах 2,2-ДМО во фреонах.

Альтернативное объяснение может быть связано с образованием π -комплекса формы **IX** с молекулой фреона-11, в результате которого в спектрах проявляется дополнительное СТВ с ядром ^{19}F . Образование таких комплексов, характеризующихся небольшими константами СТВ на ядрах

фтора, известно из литературы. Однозначный выбор между этими двумя отнесениями на основании полученных данных сделать нельзя, однако в обоих случаях речь идет о циклической форме КР с удлинённой связью С–С. В дальнейшем при рассмотрении превращений КР 2,2-ДМО во фреонах будет использоваться этот термин, подразумевающий любой из возможных вариантов стабилизации циклической формы КР **IX**.

Для спектра ЭПР, зарегистрированного в облучённых растворах 2,2-ДМО во фреоне-113а при 77 К, также можно говорить о том, что он принадлежит π -комплексу циклической формы КР с молекулой матрицы. Однако в этом случае приходится считаться с заметным уширением спектральных линий (рис. 4б), обусловленным различием динамики этих частиц в разных фреоновых матрицах. Сопоставляя результаты расчётов наборов констант СТВ (табл. 2) с результатами моделирования экспериментальных спектров ЭПР облученных растворов 2,2-ДМО во фреонах, можно сделать вывод о том, что в экспериментальных спектрах отсутствуют сигналы, которые могли бы быть отнесены к циклической форме КР с укороченной связью С–С (**X**).

Действие света с $\lambda = 436$ нм на КР 2,2-ДМО во фреонах-11 и -113а при 77 К приводит к превращению КР в парамагнитную частицу, спектр ЭПР которой представляет собой триплет септетов с $a(6H) \approx 0,6$ мТл и $a(2H) \approx 1,9$ мТл. Одновременно с этим исчезает и наведенное при облучении оптическое поглощение (полоса с максимумом в области $\lambda = 425–440$ нм). Результаты численного моделирования экспериментального спектра ЭПР обеспечивают наилучшее согласие при следующих параметрах: $a(6H) = 0,58$ мТл, $a(1H) = 1,85$ мТл, $a(1H) = 1,96$ мТл. Эти данные свидетельствуют о том, что продукт фотолиза, образующийся из циклического КР 2,2-ДМО с удлинённой связью С–С, является С-центрированной парамагнитной частицей, сохраняющей в своей структуре обе метильные группы. Использование расчётных констант СТВ для открытой формы КР **VIII** (табл. 2) не позволяет удовлетворительно описать спектр ЭПР продукта фотолиза (значения расчётных констант СТВ с протонами одной из метильных групп оказываются сильно завышенными). Скорее всего, это можно считать свидетельством заметного искажения структуры КР за счёт взаимодействия с матрицей.

К третьей группе КР, выделенной на основе их структуры и характера поведения при действии света, относятся КР триметилоксирана (ЗМО) и тетраметилоксирана (4МО).

При рентгеновском облучении растворов триметилоксирана (ЗМО) во фреоне-113а при 77 К в наведённом оптическом поглощении присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при 500 нм, которая по аналогии с рассмотренными выше примерами облучённых растворов МО и 2,3-ДМО во фреонах отнесена к открытой форме КР ЗМО. Спектры ЭПР этих образцов представляют собой мультиплет, состоящий из не менее чем 12 линий (рис. 6а), который при повышении температуры до 111 К переходит в нечётный сигнал (рис. 6б), в котором можно выделить не менее 17 линий с меньшей величиной расщепления (при сохранении полной ширины спектра). Понижение температуры от 111 К до 77 К восстанавливает исходную структуру спектра, что позволяет связать наблюдаемые изменения с динамикой внутренних движений в КР ЗМО.

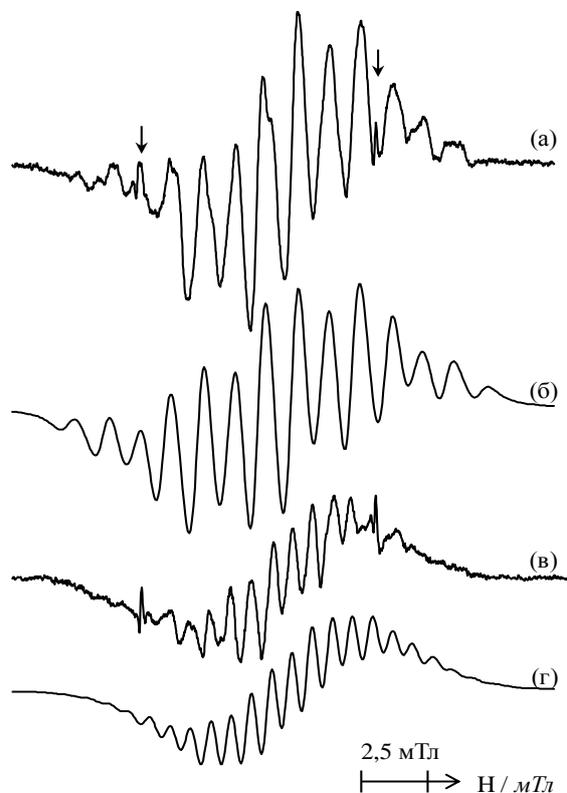


Рисунок 6. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облучённых растворах ЗМО во фреоне-113а после рентгеновского облучения при 77 К – экспериментальный (а) и модельный (б); после разогрева образца до 111 К – экспериментальный (в) и модельный (г).

Результаты квантово-химических расчётов показывают, что из значений констант СТВ для *транс*- и *цис*-изомеров открытой формы КР только набор констант для *транс*-изомера позволяет удовлетворительно описать экспериментальные спектры ЭПР этой частицы при разных температурах: при 77 К, «заторможенное» движение метильных групп – а (1Н) = 1,27 мТ, а (2Н) = 3,45 мТл, а (2Н) = 2,24 мТл, а (2Н) = 1,27 мТл (рис. 6б); при 111 К, «свободное» вращение метильных групп – а (1Н) = 1,46 мТл, а (3Н) = 2,23 мТл, а (3Н) = 1,46 мТл, а (3Н) = 0,79 мТл (рис.6г). Результаты расчёта констант СТВ и данные низкотемпературной оптической

спектроскопии позволяют утверждать, что циклическая форма КР ЗМО с удлинённой связью С–С непосредственно после облучения не образуется.

Действие света с длиной волны $\lambda = 436$ нм при 77 К на облучённые при той же температуре растворы ЗМО во фреоне-113а приводит к исчезновению полосы оптического поглощения с максимумом при 500 нм и появлению в спектрах ЭПР триплетного сигнала с величиной расщепления 2,2–2,3 мТл. Наблюдаемая величина константы СТВ и отсутствие оптического поглощения в области $\lambda \geq 360$ нм, позволяет отнести продукт превращения КР ЗМО к С-центрированной парамагнитной частице, а результаты квантово-химических расчетов констант СТВ для различных дистонических КР и радикалов, образование которых возможно в случае ЗМО, показывают, что с наибольшей вероятностью продуктом является дистонический КР $(\cdot\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}^+\text{CHCH}_3$ ($a(2\text{H}) \approx 2,3\text{--}2,4$ мТл).

Вместе с тем действие света с длиной волны $\lambda \geq 480$ нм, то есть в полосе поглощения открытой формы КР триметилоксирана, не вызывает изменений ни в спектрах ЭПР, ни в спектрах оптического поглощения. Этот экспериментальный факт указывает на то, что рассмотренный выше процесс является фотоиндуцированным, в отличие от фотохимических реакций, наблюдавшихся для рассмотренных выше КР метилоксиранов. Вероятнее всего, он протекает не из электронно-возбуждённого, а из нерелаксированного основного состояния КР, которое заселяется при действии фотонов с большей энергией.

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К растворов тетраметилоксирана (4МО) во фреоне-11 приводит к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешенного мультиплетного сигнала, в котором можно выделить не менее одиннадцати эквидистантных линий с расщеплением 1,2 мТ. Этот спектр может быть однозначно отнесен к открытой форме КР. В спектре оптического поглощения при этом наблюдается появление широкой полосы поглощения с максимумом при ≈ 590 нм. Важно отметить, что действие света с $\lambda > 400$ нм не вызывает каких-либо изменений ни в наведенном при облучении поглощении, ни в наблюдаемых после облучения спектрах ЭПР, то есть КР тетраметилоксирана проявляют высокую фотостабильность.

Полученные экспериментальные и расчётные данные показывают, что фотохимические реакции КР 2,3-ДМО и метилоксирана во фреонах

обусловлены переходами между открытыми и циклическими формами, а не переходами между *цис*- и *транс*-изомерами открытых форм КР, как это считалось ранее [1]. Этот вывод подтверждён данными как ЭПР-, так и оптической спектроскопии (экспериментально наблюдаемый в ходе фотохимических реакций сдвиг максимумов полос поглощения достигает 110 нм, таблица 3).

Таблица 3.

Спектральные характеристики открытых и циклических форм исследованных КР метилоксиранов.

| КР/Матрица | | Открытая форма | | Циклическая форма | |
|------------|------------|------------------------------|--|------------------------------|--|
| | | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
| 4МО | фреон-113а | 590–600 | $8,4 \times 10^3$ | - | - |
| 2,3-ДМО | фреон-113а | 575 | $5,3 \times 10^4$ | 465–475 | $3,3 \times 10^4$ |
| | фреон-11 | 575 | $6,5 \times 10^4$ | 465–475 | $3,6 \times 10^4$ |
| МО | фреон-113а | 525 | $4,5 \times 10^4$ | 435 | $1,9 \times 10^4$ |
| | фреон-11 | 525 | - | 435 | - |
| 3МО | фреон-113а | 500 | $6,3 \times 10^3$ | - | - |
| 2,2-ДМО | фреон-113а | - | - | 425 | $1,6 \times 10^4$ |
| | фреон-11 | - | - | 435–440 | $7,3 \times 10^3$ |

КР исследованных метилоксиранов после облучения могут стабилизироваться в замороженных фреоновых матрицах исключительно в открытой форме (3МО, 4МО), исключительно в циклической форме (2,2-ДМО) или в виде смеси двух форм (МО, 2,3-ДМО).

Фотопревращения, которые могут претерпевать КР метилоксиранов различны и зависят от их структуры: либо обратимый переход открытой формы КР в циклическую (МО, 2,3-ДМО), необратимое превращение циклического КР в дистонический (2,2-ДМО) или фотоиндуцированное превращение открытой формы КР в дистонический КР (3МО). В результате фотохимических реакций открытых форм КР 2,3-МО и МО в полосе поглощения, характерной для открытых форм КР, происходит образование циклической формы КР с удлинённой связью С–С. Эту реакцию можно

рассматривать как аналог известной для аллильных радикалов фотохимической реакции циклизации с образованием соответствующих β -замещенных циклопропильных радикалов. Если метильные заместители в открытой форме КР оказываются геминальными, то процесс циклизации в твёрдой фазе становится крайне маловероятным из-за стерических затруднений. В таблице 4 представлены квантовые выходы фотопревращений КР метилоксиранов. Видно, что квантовые выходы обратимых фотохимических реакций КР 2,3-ДМО и КР МО существенно выше по сравнению с необратимыми фотохимическими или фотоиндуцированными превращениями КР 2,2-ДМО и КР 3МО.

Таблица 4

Квантовые выходы фотохимических и фотоиндуцированных реакций КР исследованных метилоксиранов во фреоновых матрицах при 77 К.

| КР | Матрица | $\lambda_{\text{фотолиза}}, \text{нм}$ | Φ |
|--------------------|------------|--|--------|
| 2,3-диметилоксиран | фреон-113а | 578 | 0,39 |
| | | 436 | 0,07 |
| | фреон-11 | 578 | 0,18 |
| | | 436 | 0,03 |
| Метилоксиран | фреон-113а | 546 | 0,15 |
| | | 436 | 0,02 |
| 2,2-диметилоксиран | фреон-11 | 436 | 0,001 |
| Триметилоксиран | фреон-113а | 436 | 0,004* |
| Тетраметилоксиран | фреон-113а | фотостабилен | |
| | фреон-11 | | |

*– оценка для фотоиндуцированного превращения проведена в расчёте на свет, поглощённый КР

В **четвёртой главе** приведены результаты исследования свойств и реакционной способности КР азетидина, проведено их сравнение с данными о структуре и реакционной способности КР триметиленоксида (ТМО) и триметиленсульфида (ТМС) [2-4], предпринята попытка проанализировать влияние природы гетероатома на реакционную способность КР четырёхчленных гетероциклов, содержащих атомы O, N, S.

Рентгеновское облучение замороженных при 77 К растворов азетидина во фреоновых матрицах (фреон-11, фреон-113а) и гексафториде серы приводит к появлению спектра ЭПР (рис. 7а), который принадлежит КР азетидина и имеет параметры, слабо изменяющиеся при переходе от одной матрицы к другой: $a(2H) = 5,40$ мТл, $a(2H) = 5,36$ мТл, $a_{N-H} \approx 2,27$ мТл, $a_{\parallel}(^{14}N) \approx 4,6$ мТл, $a_{\perp}(^{14}N) \approx 1,2$ мТл, $a_{\text{изо}}(^{14}N) \approx 2,3$ мТл (эти параметры практически не отличаются от известных в литературе).

Одновременно с этим в спектре оптического поглощения в матрице фреона-113а наблюдается появление полос поглощения с максимумами при $\approx 480\text{--}490$ нм, отнесённой к КР азетидина, и 390 нм, принадлежащей ионным продуктам радиолиза фреона. Действие света с длиной волны $\lambda \geq 450$ нм, то есть в полосе поглощения КР азетидина, во всех исследованных матрицах не вызывает каких-либо превращений КР. Однако при использовании света с $\lambda = 436$ в электронных спектрах поглощения происходит исчезновение полосы поглощения с максимумом при $\approx 480\text{--}490$ нм, а в спектрах ЭПР появляется сигнал, представляющий собой наложение квартетного сигнала и более узкого квинтетного сигнала (рис. 7б). Повышение температуры приводит к дополнительному разрешению линий в квартетном спектре ЭПР (рис. 7в).

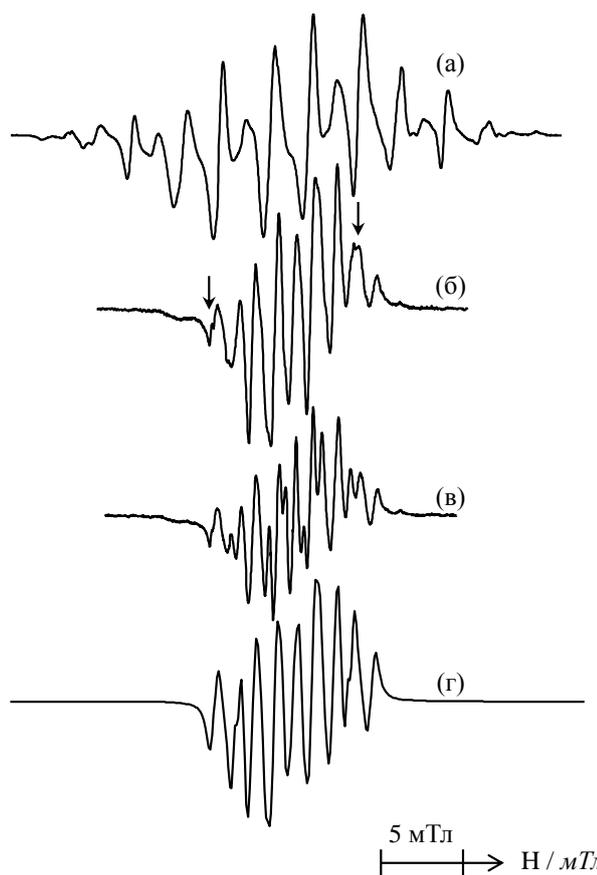


Рисунок 7. Спектры ЭПР, зарегистрированные в облучённых растворах азетидина во фреоне-113а после рентгеновского облучения при 77 К (а), после действия света с $\lambda = 436$ нм на облучённый образец при 77 К, экспериментальный (б) и модельный (г), после разогрева образца б до 111 К (в).

В замороженных растворах ТМС и ТМО в различных фреонах после облучения стабилизируются КР циклического строения, характеризующиеся спектрами поглощения в видимой области спектра (450–460 нм). Действие света на них и в том, и в другом случае приводит к образованию

дистонических КР, но строение продуктов различно: $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+/\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+=\text{CH}_2$ и $\cdot\text{CH}_2\text{SH}^+\text{CHCH}_2$, соответственно. Величины квантовых выходов превращения достаточно велики для процессов образования дистонических КР в случае КР ТМО и относительно малы для КР ТМС, где они сравнимы с эффективностью процессов передачи заряда и практически не зависят от природы матрицы.

Квантово-химический расчет констант СТВ возможных продуктов превращения КР азетидина (образующихся при диссоциации связей С–С и С–N, депротонировании, переносе атома водорода) показал, что наблюдаемый сигнал может принадлежать двум изомерным формам дистонического КР строения $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$, образующегося при разрыве связи С–N (скорее всего, после переноса «кислого» β -протона на атом азота, что согласуется с предлагавшимся ранее механизмом раскрытия цикла в КР ТМО). Моделирование спектров ЭПР, наблюдаемых при действии света на КР азетидина, с использованием близких к расчетным величинам констант СТВ позволяет описать спектры с хорошей точностью как при 77 К (сигнал 1: $a(1\text{H}) = 2,1$ мТл, $a(1\text{H}) = 2,3$ мТл, $a(1\text{H}) = 0,4$ мТл, $a(1\text{H}) = 2,5$ мТл; сигнал 2: $a(2\text{H}) = 2,25$ мТл, $a(1\text{H}) = 2,7$ мТл, $a(1\text{H}) = 0,3$ мТл, $a(1\text{H}) = 2,4$ мТл; рис. 7г), так и при 111 К. Тот факт, что превращение КР азетидина происходит только в коротковолновой части его спектра поглощения, указывает на фотоиндуцированный характер наблюдаемого превращения.

Таким образом, несмотря на определенную схожесть в структуре, характере распределения спиновой плотности и заряда, а также в природе конечных продуктов превращения (дистонические КР различной структуры), образующихся при действии света на КР ТМО, ТМС и азетидина, для последнего имеет место не фотохимический, а фотоиндуцированный процесс их образования. При этом если различия в природе образующихся дистонических КР ТМО и ТМС могут быть объяснены разной эффективностью внутримолекулярного переноса протона, то обнаруженное поведение КР азетидина не находит объяснения.

В заключении подведены итоги проведенной работы в соответствии с основными поставленными задачами.

В результате выполнения работы удалось показать, что, в отличие от сложившегося в литературе мнения, во фреоновых матрицах при 77 К

возможна стабилизация циклических форм КР метилоксиранов, образующихся как в результате радиационно-химического воздействия, так и в фотохимических реакциях открытых форм КР. Проведенные исследования показали, что фотохимические реакции КР метилоксиранов, которые в течение длительного времени интерпретировались как процессы фотоизомеризации открытых форм соответствующих КР, в действительности являются переходами между открытыми и циклическими формами КР.

Следует отметить, что квантово-химические расчёты оказались исключительно полезными для установления структуры образующихся парамагнитных интермедиатов (как в случае КР метилоксиранов, так и в случае КР четырёхчленных гетероциклов) – однако сведения о характере распределения спиновой плотности и заряда в основном состоянии КР не обладают прогностическим характером в отношении описания их возможного поведения при электронном возбуждении (в отличие от термических реакций КР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ushida K., Shida T., Shimokoshi K., Photoinduced isomerization observed for ring-opened radical cations of methyl-substituted ethylene oxides // *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, p. 5388–5393.
2. Mel'nikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Photochemical reactions of trimethylene sulfide radical cations in Freon matrices at 77K // *Mendeleev Commun.*, 2008, **18**, p. 67–68.
3. Melnikov M.Ya., Belevskii V.N., Kalugina A.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Photochemical reactions of trimethylene oxide radical cations in Freon matrices at 77K // *Mendeleev Commun.*, 2008, **18**, p. 305–306.
4. Мельников М.Я., Калугина А.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А., Фотохимия катион-радикалов триметиленоксида и триметиленсульфида в фреоновых матрицах при 77 К // *Химия Высоких Энергий*, 2009, **43**, с. 303–311.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружена стабилизация циклических форм КР метилоксиранов (или их комплексов с молекулами матрицы) при 77 К во фреоновых матрицах непосредственно после радиолиза.

2. Установлено, что обратимые фотопревращения, регистрируемые в спектрах ЭПР и оптического поглощения КР метилзамещённых оксиранов во фреоновых матрицах связаны с переходом между циклической и открытой формой КР. Получены спектральные характеристики соответствующих КР и определены квантовые выходы их реакций.

3. Показано, что наличие геминальных метильных групп в оксирановом цикле исключает протекание фотоциклизации КР метилоксиранов во фреоновых матрицах.

4. Установлено, что несмотря на схожесть конечных продуктов превращения (дистонические КР различной структуры), образующихся при действии света на КР ТМО, ТМС и азетидина, для последнего имеет место не фотохимический, а фотоиндуцированный процесс их образования.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. **Sorokin I.D.**, Feldman V.I., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Melnikov M.Ya., Reversible photochemical transformations of the *cis*- and *trans*-2,3-dimethyloxirane radical cations in freonic matrices at 77 K // *Mendeleev Commun.*, 2011, **21** (3), p. 153–154.
2. **Sorokin I.D.**, Feldman V.I., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Melnikov M.Ya., The nature and photochemistry of 2,2-dimethyloxirane radical cations in freonic matrices at 77 K // *Mendeleev Commun.*, 2011, **21** (3), p. 155–156.
3. Мельников М.Я., **Сорокин И.Д.**, Фотохимия катион-радикалов органических соединений в твёрдой фазе // «Высокореакционные интермедиаты», с. 272–298, под ред. М.П. Егорова, М.Я. Мельникова – М.: Издательство Московского университета, 2011 – 304 с.
4. **Сорокин И.Д.**, Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А., Фельдман В.И., Мельников М.Я., Фотопревращения катион-радикалов метилзамещённых оксиранов // *Химия высоких энергий*, 2012, **46** (3), с. 1–12.
5. **Сорокин И.Д.**, Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А., Фельдман В.И., Мельников М.Я., Фотохимические превращения катион-радикалов метилзамещённых оксиранов в фреоновых матрицах при 77 К // *Вестник МГУ Серия «Химия»*, 2012, **53** (2), с. 92–107.
6. Мельников М.Я., Пергушов В.И., **Сорокин И.Д.**, Тюрин Д.А., Необычная фотохимия катион-радикалов метилоксирана в низкотемпературных матрицах // Тезисы докладов 3 Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, 2008, с. 78.
7. **Sorokin I.D.**, Pergushov V.I., Tyurin D.A., Melnikov M.Ya., Unusual photochemistry of the methyloxirane radical cations in freonic matrices //

Abstracts of 26th Miller Conference on Radiation Chemistry, Hungary, Keszthely, 2009, p. 11.

8. Мельников М.Я., Пергушов В.И., **Сорокин И.Д.**, Фотохимия катион-радикалов 2,2-диметилоксирана в фреоновых матрицах // Тезисы докладов 4 Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, 2009, с. 45–46.
9. Мельников М.Я., Пергушов В.И., **Сорокин И.Д.**, Тюрин Д.А., Фотохимия катион-радикалов 2,3-диметилоксиранов: новый взгляд на проблему изомеризации катион-радикалов в низкотемпературных матрицах // Тезисы докладов 4 Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, 2009, с. 43–44.
10. **Sorokin I.D.**, Pergushov V.I., Tyurin D.A., Melnikov M.Ya., The structure and photochemical reactions of methyloxiranes radical cations in low-temperature freonic matrices // Abstracts of 8th International Conference on Low Temperature Chemistry, Armenia, Yerevan, 2010, p. 26.
11. Melnikov M.Ya., Melnikova O.L., Pergushov V.I., **Sorokin I.D.**, Photochemistry of trimethylene oxide and trimethylene sulfide radical cations in low-temperature freonic matrices // Abstracts of 8th International Conference on Low Temperature Chemistry, Armenia, Yerevan, 2010, p. 64.
12. Мельников М.Я., Мельникова О.Л., Скреплева И.Ю., **Сорокин И.Д.**, Матричная фотохимия катион-радикалов 1,4-гетероциклических соединений // Тезисы докладов 5 Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, 2010, с. 48.
13. **Сорокин И.Д.**, Жидомиров Г.М., Пергушов В.И., Савостина Л.И., Мельников М.Я., Фотохимические превращения катион-радикала азетидина: влияние гетероатома на реакционную способность КР четырехчленных гетероциклов // Тезисы докладов 6 Всероссийской

конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, 2011, с. 44.

14. Savostina L.I., Zhidomirov G.M., Mel'nikov M.Ya., **Sorokin I.D.**, EPR Spectra and Quantum Chemistry Calculations of Structure and Magnetic Resonance Parameters of Methylsubstituted Radical Cations // Abstracts of International conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology», Kazan, 2011, p. 216.

15. **Сорокин И.Д.**, Пергушов В.И., Смородинская Ж.Я., Мельников М.Я., О возможности фотохимической стереоизомеризации катион-радикалов, стабилизированных во фреоновых матрицах // Тезисы докладов 7 Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, 2012, с. 58.