

Получение и свойства катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$: взгляд со стороны теории и матричной изоляции

Засимов П.В., Рязанцев С.В., Тюрин Д.А., Фельдман В.И.

Органические катион-радикалы



Межзвёздная химия

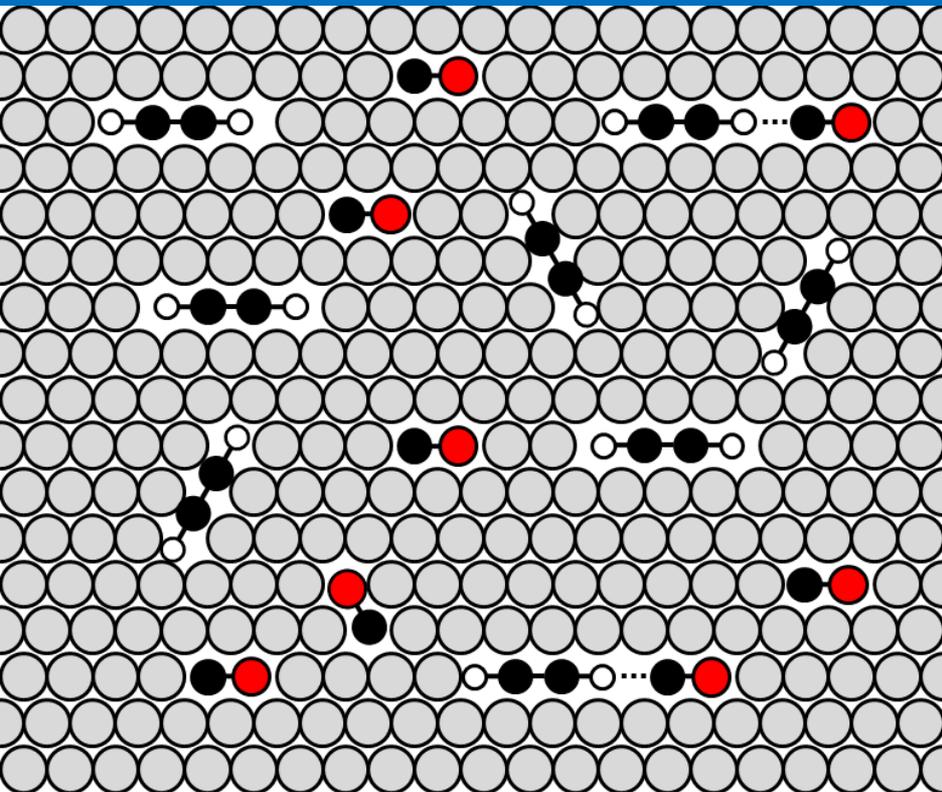


Физическая органическая химия
и органическая электрохимия



Масс-спектрометрия

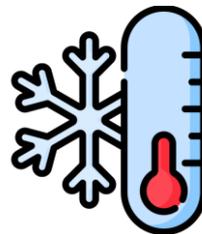
Метод матричной изоляции



Химически-инертная
среда (как правило,
благородные газы:
Ar, Kr, Xe)



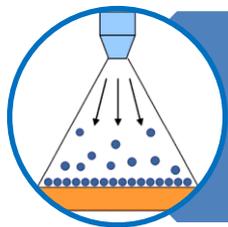
Высокое разбавления
(X:Ng – 1:1000
и более)



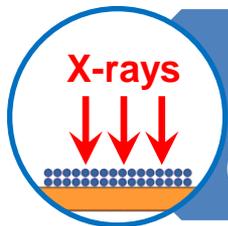
Криогенные
температуры
(4 – 50 K)

Bally, in *Reactive Intermediate Chemistry*, 2004, 820

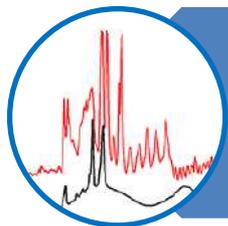
Методика эксперимента



Осаждение газовых смесей $^{12}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ и $^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (1:3:1000) на охлаждаемую подложку криостата

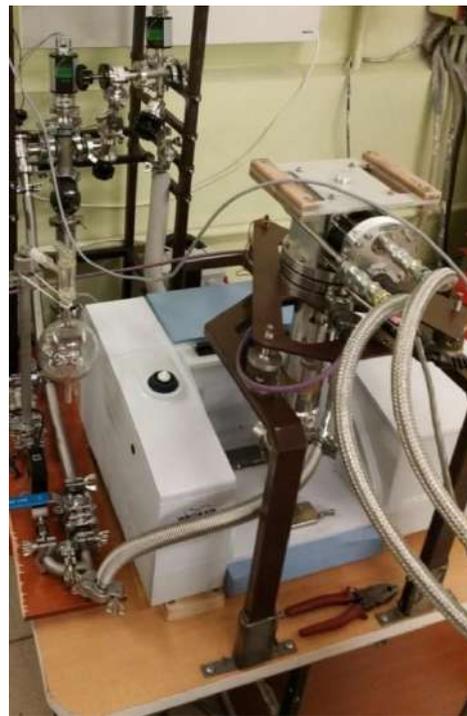


Облучение образцов рентгеновским излучением (вольфрамовый анод, 45 кВп) при 5 К



Мониторинг образцов комбинацией ИК и ЭПР-спектроскопии (и сравнение результатов с предсказаниями расчётов CCSD(T))

Криостаты

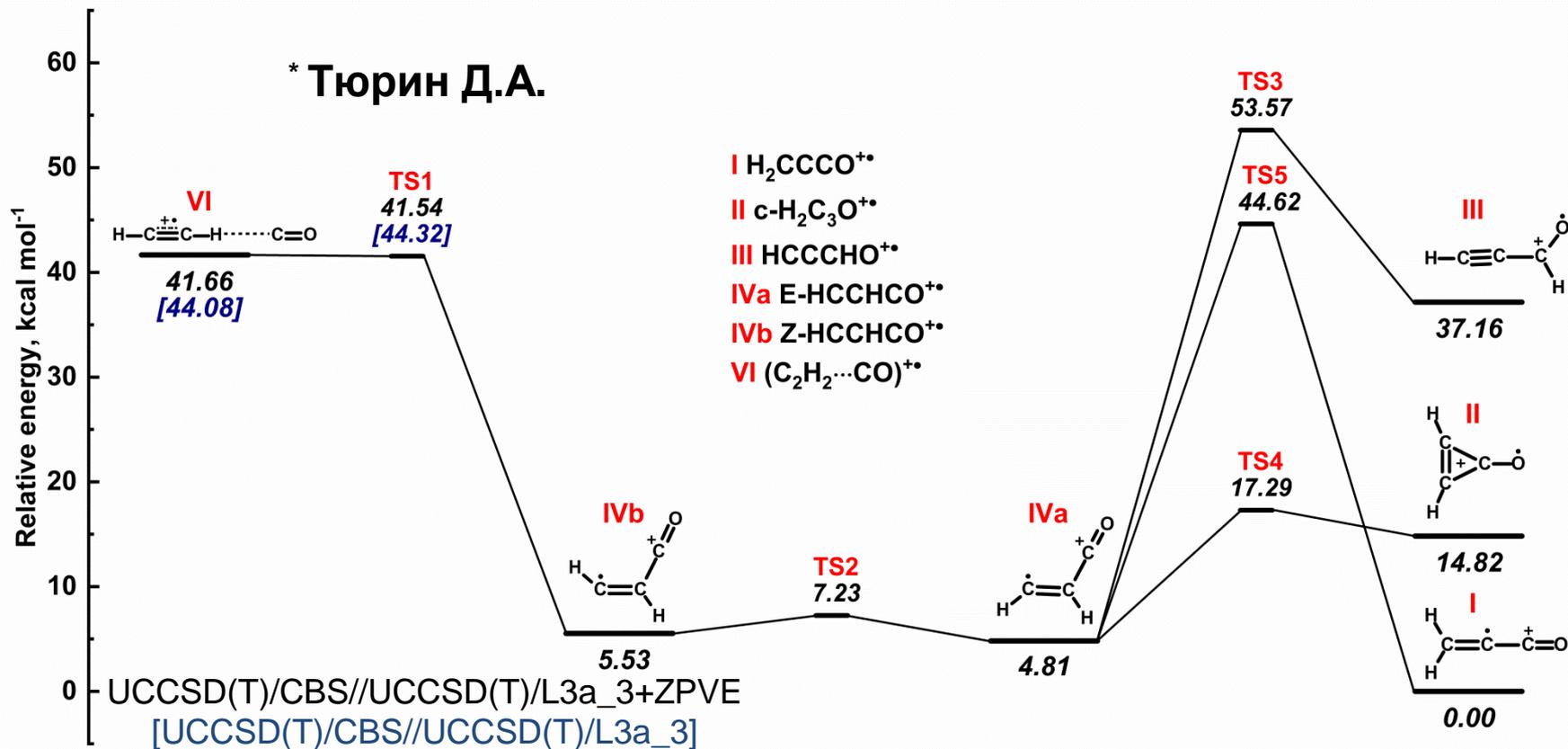


ИК

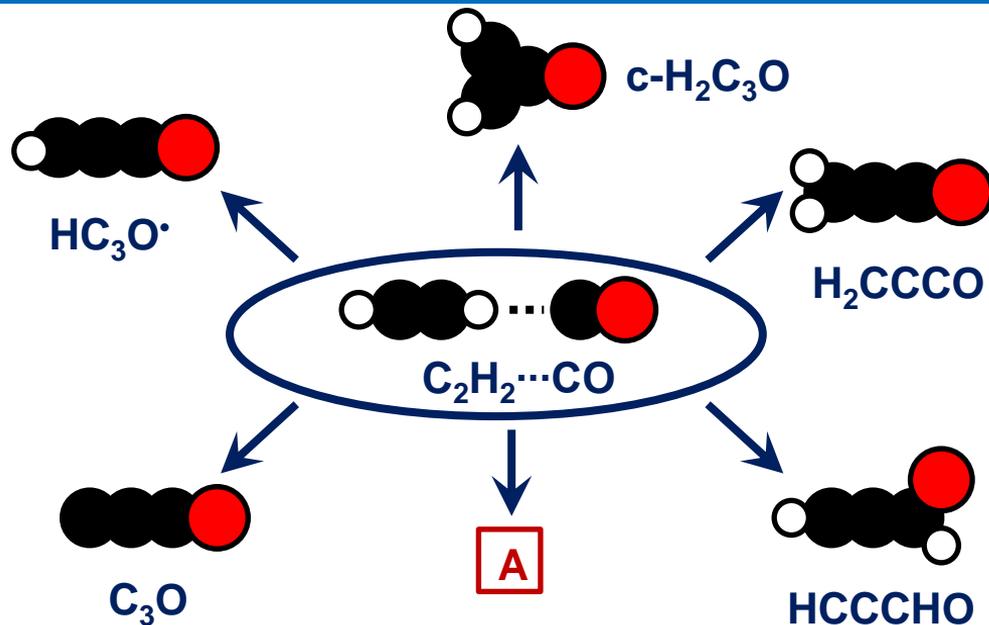
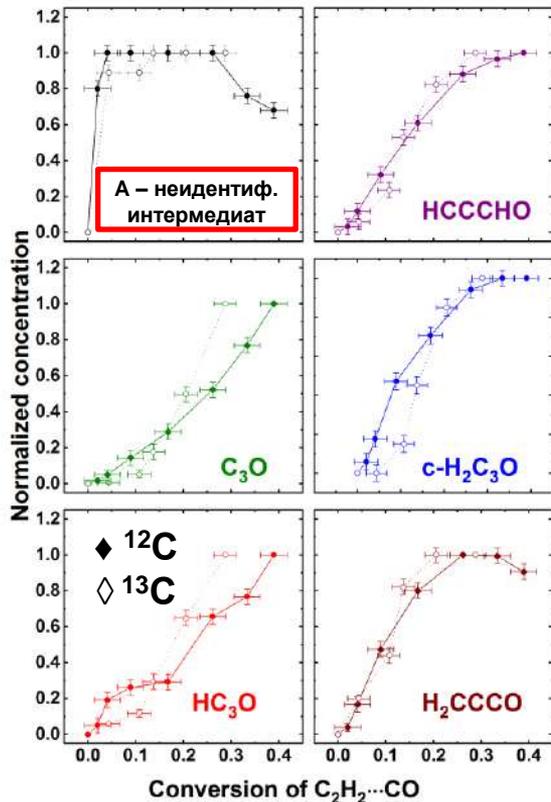


ЭПР

Теоретическое исследование* изомеров катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$



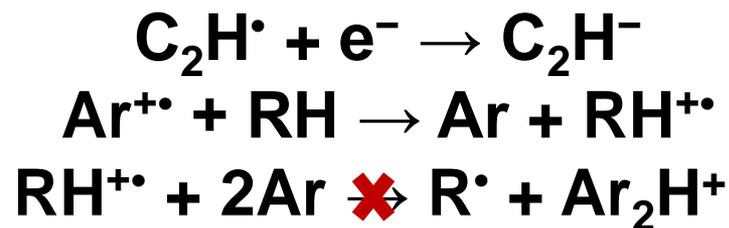
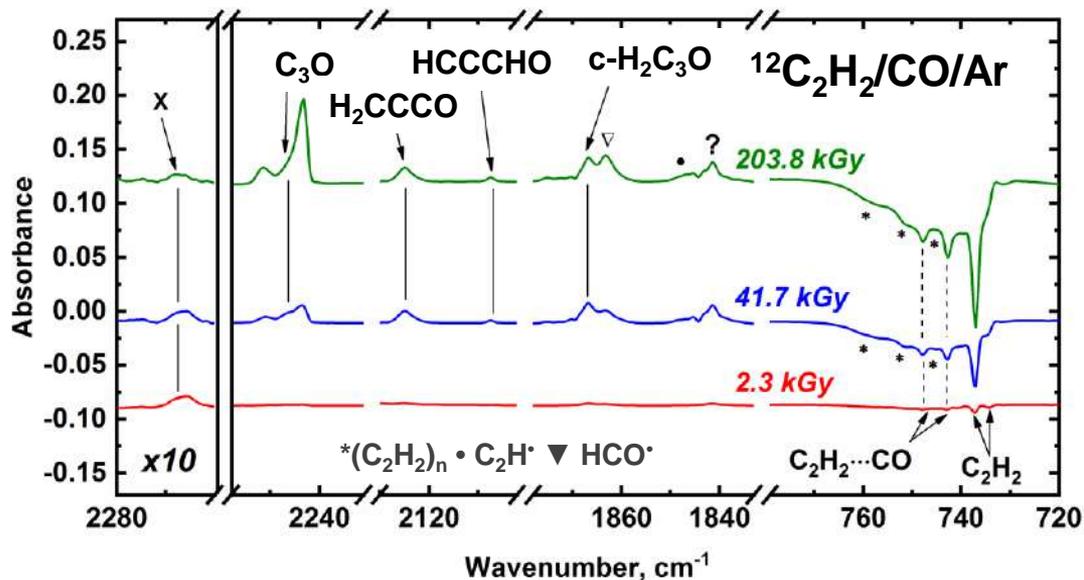
Продукты радиолиза комплекса $C_2H_2 \cdots CO$



A – 2265.6 cm^{-1} ($^{12}C_2H_2$); 2263.7 cm^{-1} ($^{13}C_2H_2$)

P.V. Zasimov, S.V. Ryazantsev, D.A. Tyurin, V.I. Feldman,
Mon. Not. R. Astron. Soc., 2021, 506, 3499

Захват и стабилизация положительного заряда (дырки) в матрицах C₂H₂/CO/Ar

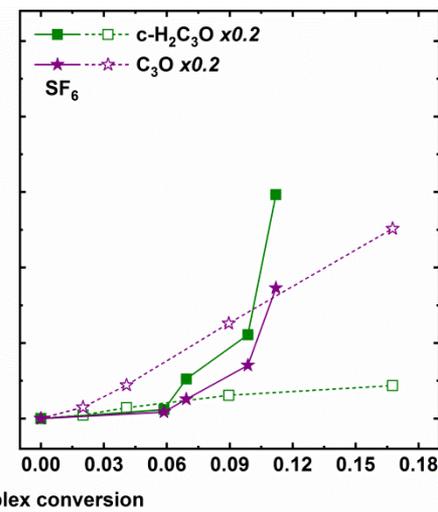
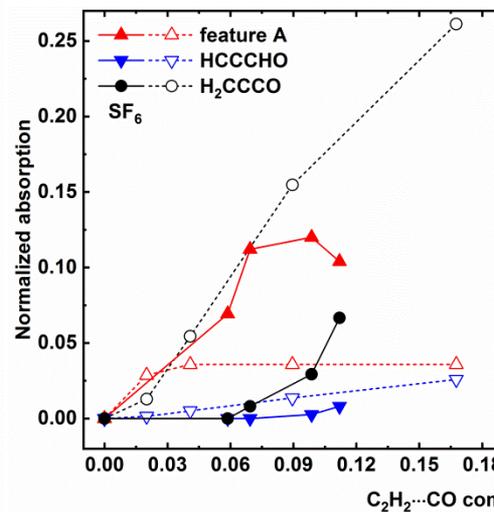
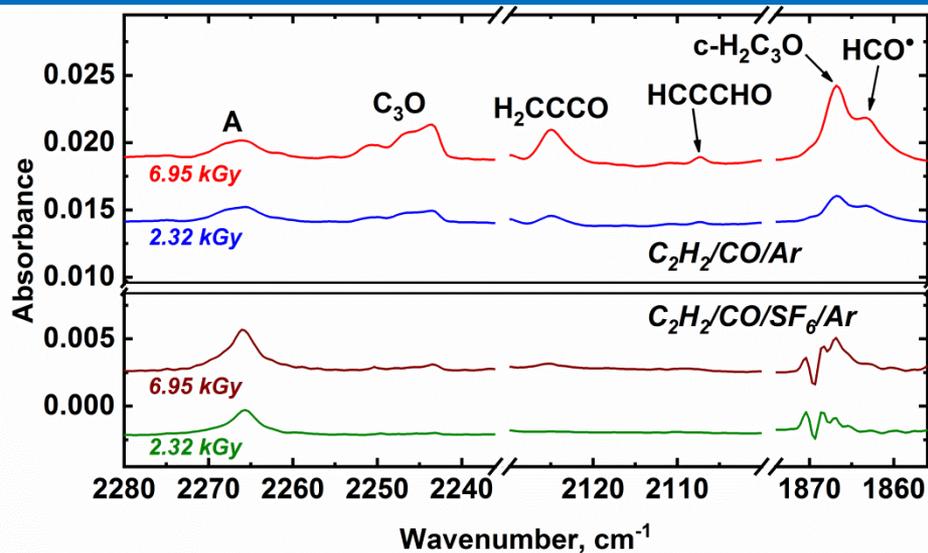


A – 2265.6 cm⁻¹ (¹²C₂H₂);
2263.7 cm⁻¹ (¹³C₂H₂)

В образце C ₂ H ₂ /CO/Ar по сравнению с образцом C ₂ H ₂ /Ar	выход C ₂ H ⁺	выход C ₂ H ⁻	выход Ar ₂ H ⁺
	заметно снижается	заметно увеличивается	не увеличивается

Это подразумевает захват и стабилизацию положительного заряда (дырки)

Эксперименты с акцептором электронов

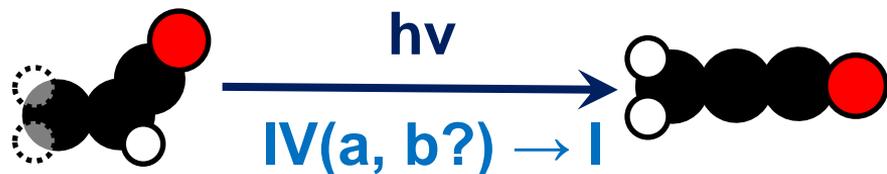
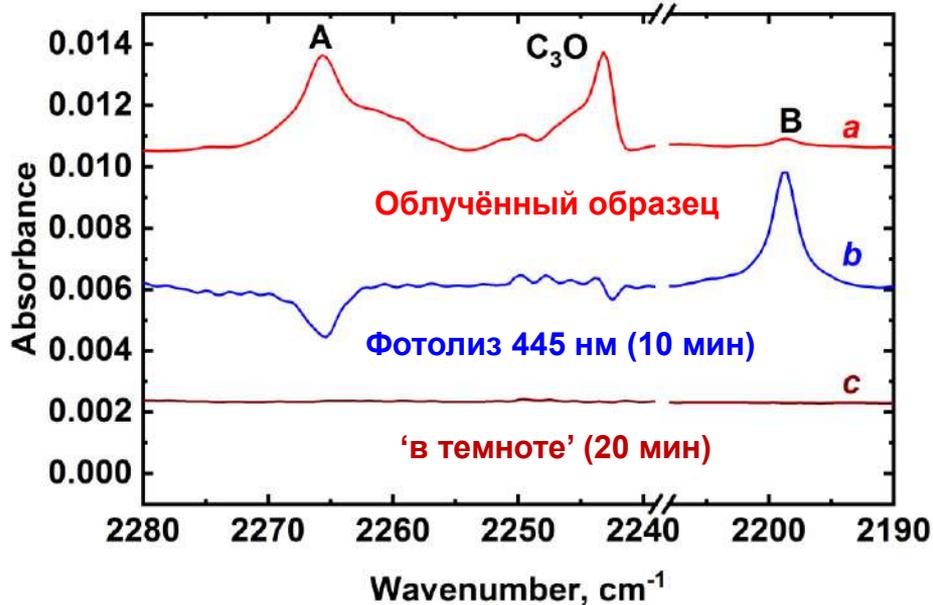


Добавка акцептора электронов (SF_6) существенно увеличивает интенсивность сигнала A и вызывает задержку накопления H_2CCCO , HCCCHO , $\text{c-H}_2\text{C}_3\text{O}$ и C_3O
Это указывает на то, что A, вероятнее всего, катион радикал $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$

Herbst, Smith, Adams, *A&A*, 1984, **138**, L13

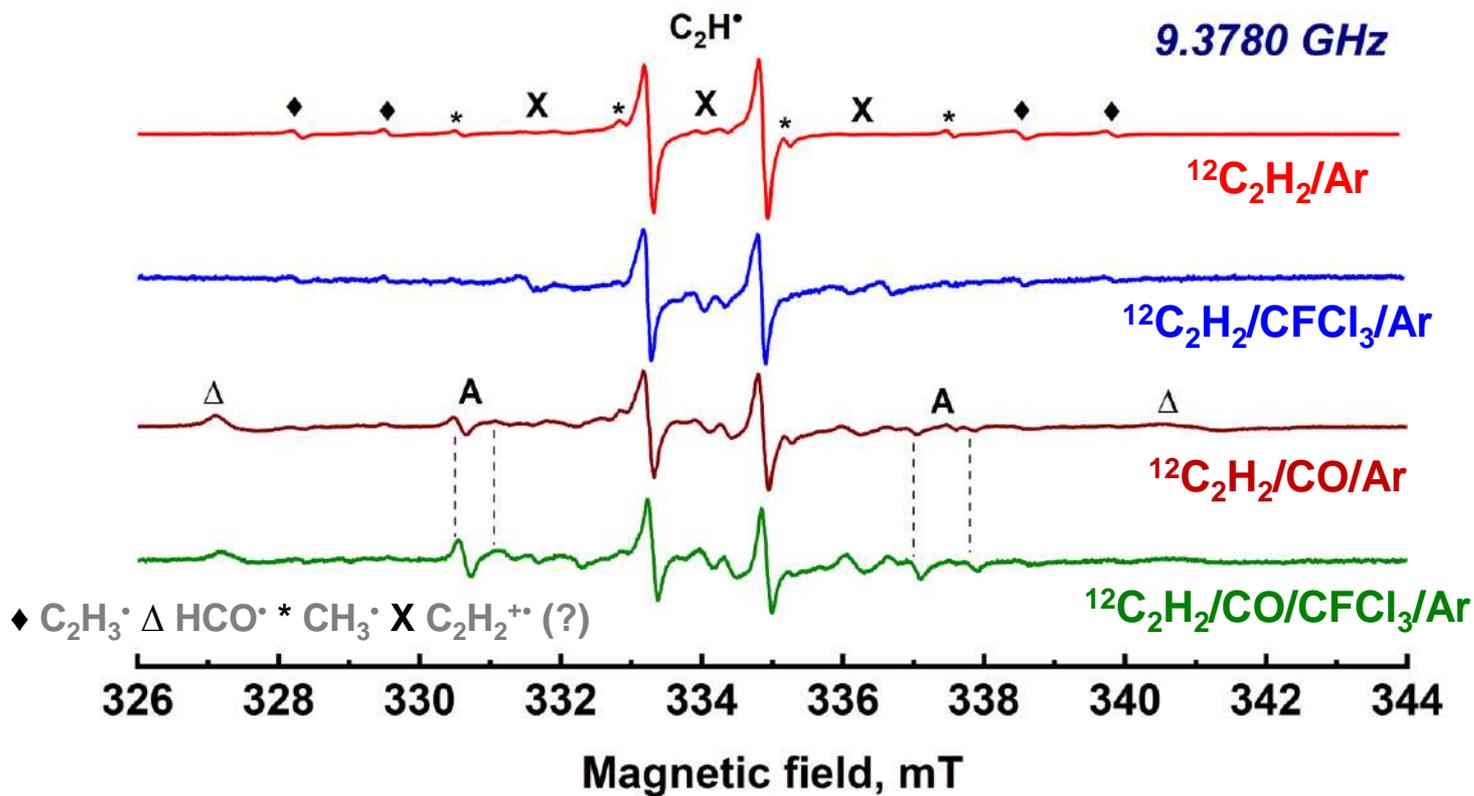
Holmes, Jobst, Terlouw, *Eur. J. Mass. Spectrom.*, 2009, **15**, 2, 261 и ссылки там же

Фотолиз матриц C₂H₂/CO/Ar излучением с длиной волны 400–445 нм

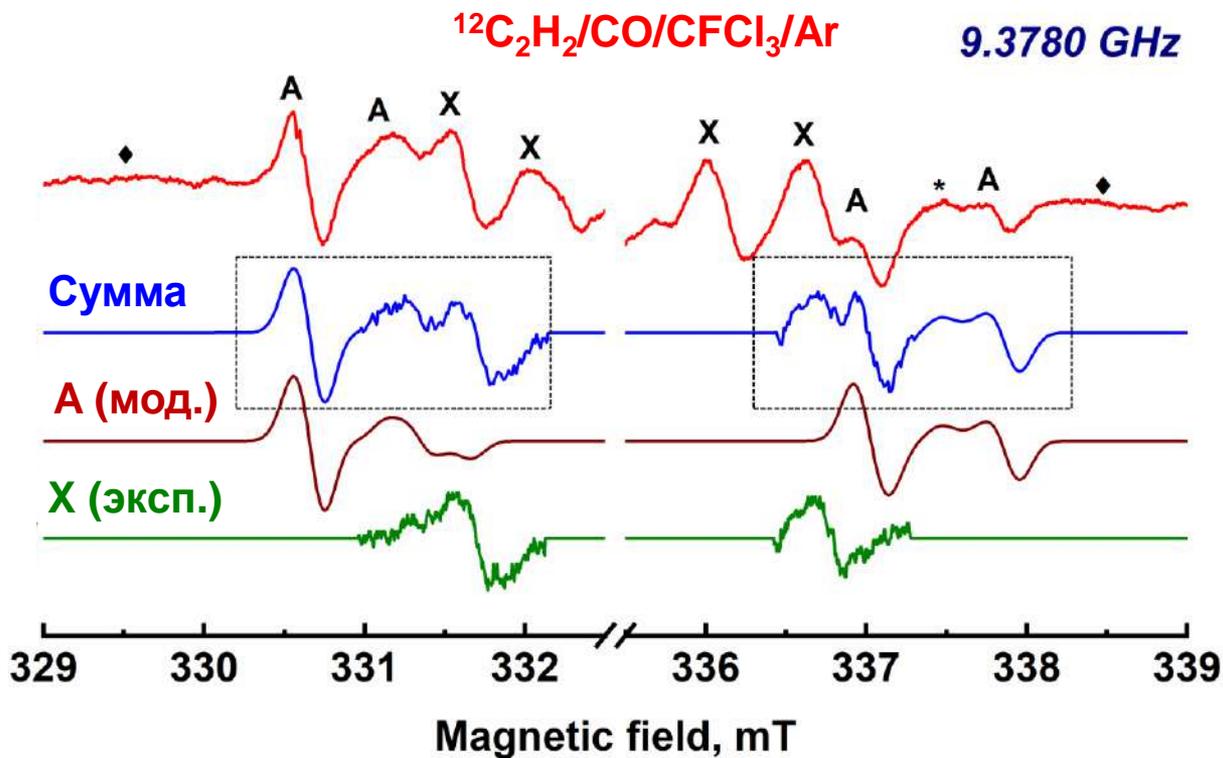


		Гармоническая частота, см ⁻¹		Сдвиг, см ⁻¹
Изомер		¹² C ₂ H ₂ / ¹² CO	¹³ C ₂ H ₂ / ¹² CO	
IVa (E)		2317.2	2316.4	-0.8
IVb (Z)		2300.2	2299.5	-0.7
A (эксп. в Ar)		2265.6	2263.7	-1.9
I		2287.0	2276.8	-10.2
B (эксп. в Ar)		2198.6	2189.4	-9.2

ЭПР-спектроскопия образцов $C_2H_2/CO/Ar$: эффект акцептора электронов



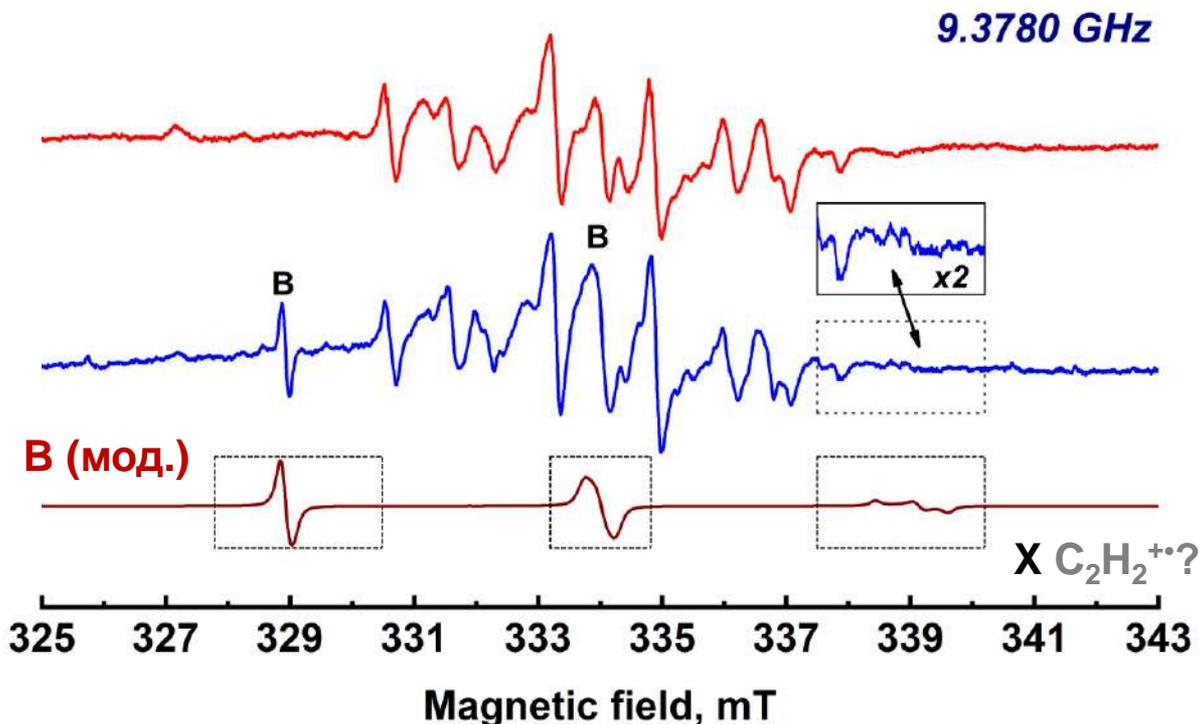
ЭПР-спектроскопия матриц $C_2H_2/CO/Ar$: эксперимент и моделирование



◆ $C_2H_3\cdot$ * $CH_3\cdot$ X $C_2H_2^{+\cdot}$ (?)

a(H), мТл			A (мод.)
	IVa (E)	IVb (Z)	
a(H ₁) ₁	4.85	3.33	6.16
a(H ₁) ₂	5.00	3.35	6.32
a(H ₁) ₃	5.37	3.98	6.59
a(H ₁) _{iso}	5.07	3.55	6.36
a(H ₂) ₁	-0.87	-1.17	0.93
a(H ₂) ₂	0.12	-0.11	0.42
a(H ₂) ₃	1.93	1.59	0.79
a(H ₂) _{iso}	0.39	0.10	0.71

ЭПР-спектроскопия матриц $C_2H_2/CO/Ar$: эффект фотолиза излучением с длиной волны 400–445 нм



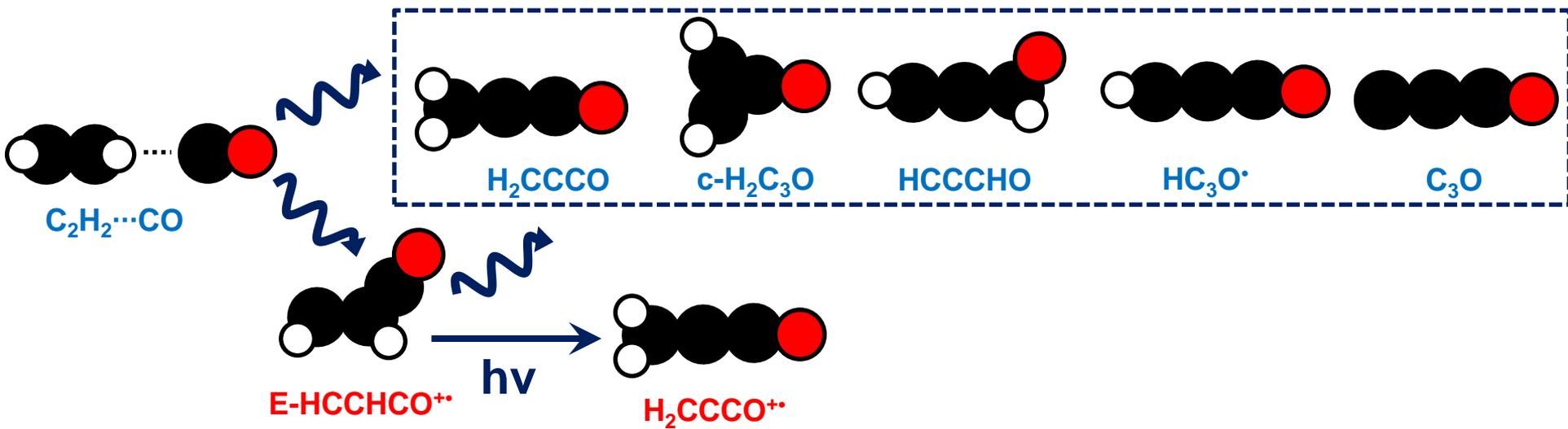
$^{12}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ – облучение (15 мин)

$^{12}C_2H_2/CO/CFCl_3/Ar$ – облучение (15 мин) + фотолиз 465 нм (75 мин)

a(H), мТл		
	I	B (мод.)
a(H ₁) ₁	4.44	4.68
a(H ₁) ₂	4.48	5.10
a(H ₁) ₃	4.93	5.34
a(H ₁) _{iso}	4.62	5.04
a(H ₂) ₁	4.44	4.68
a(H ₂) ₂	4.48	5.10
a(H ₂) ₃	4.93	5.34
a(H ₂) _{iso}	4.62	5.04

Резюме

Zasimov, Ryazantsev, Tyurin, Feldman, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2021, **506**, 3, 3499

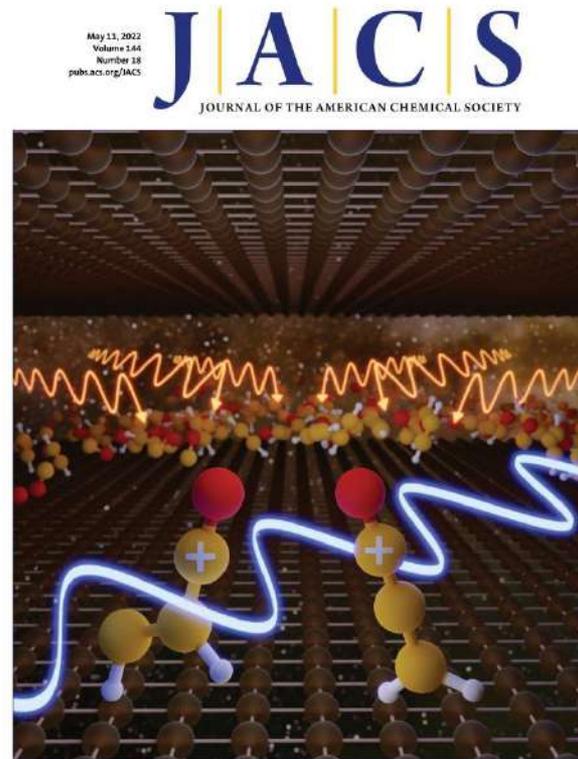


Zasimov, Tyurin, Ryazantsev, Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 3, 8115

Основные результаты и выводы

1. Показано, что катион-радикал $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ может быть важным интермедиатом радиационно-химических превращений комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$
2. В результате проведённого теоретического исследования получены данные об энергии, структуре, гармонических частотах, ЭПР-параметрах и реакционных путях ключевых изомеров катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$
3. Катион-радикалы $\text{E-HCCNCO}^{+\bullet}$ и $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ стабилизированы и охарактеризованы в Ag матрице с помощью ИК и ЭПР-спектроскопии, а также исследованы теоретически с помощью методов *ab initio*. Показано, что фотолиз катион-радикала $\text{E-HCCNCO}^{+\bullet}$ светом с длиной волны 400–445 нм приводит к его перегруппировке в изомер $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$. Насколько нам известно, эта работа является первым сообщением о радиационно-индуцированном синтезе катион-радикала из межмолекулярного комплекса в условиях матричной изоляции

Zasimov, Tyurin, Ryazantsev, Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 3, 8115



ACS Publications
Most Trusted Most Cited Most Read

www.acs.org



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Quantum-chemical calculations at the UCCSD(T)/Lna_3 level

Basis	C and O atoms contraction scheme	H atom contraction scheme
L2a_3	{5s,4p,3d,2f}/{17s,11p,6d,4f}	{4s,3p,2d}/{11s,6p,4d}
aug-cc-PVTZ	{5s,4p,3d,2f}/{11s,6p,3d,2f}	{4s,3p,2d}/{6s,3p,2d}
L3a_3	{6s,5p,4d,3f,2g}/{19s,12p,7d,5f,4g}	{5s,4p,3d,2f}/{12s,7p,5d,4f}
aug-cc-PVQZ	{6s,5p,4d,3f,2g}/{13s,7p,4d,3f,2g}	{5s,4p,3d,2f}/{7s,4p,3d,2f}
L4a_3	{7s,6p,5d,4f,3g,2h}/{20s,14p,8d,6f,5g,4h}	{6s,5p,4d,3f,2g}/{14s,8p,7d,5f,4g}
aug-cc-PV5Z	{7s,6p,5d,4f,3g,2h}/{15s,9p,5d,4f,3g,2h}	{6s,5p,4d,3f,2g}/{9s,5p,4d,3f,2g}

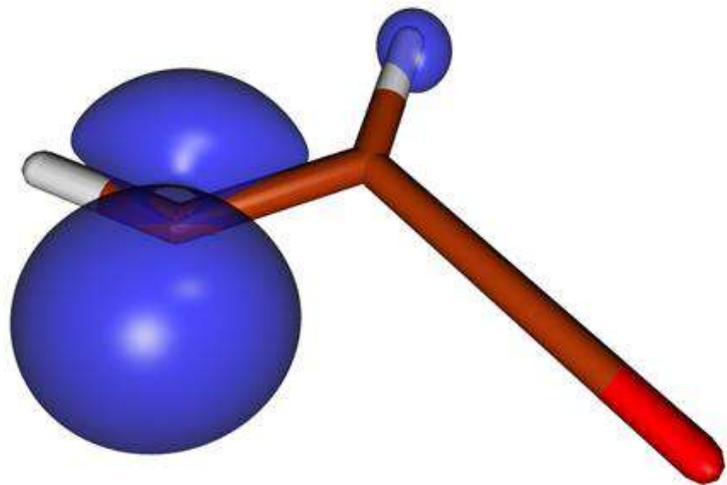
Laikov, *Theor. Chem. Acc.* 2019, 138, 40

$$E_{\infty}^{(CCSD)} = E_x^{(CCSD)} + \frac{\left(E_x^{(CCSD)} - E_{x-1}^{(CCSD)}\right)}{\left(1 + \frac{1}{x + 1/2}\right)^3 - 1}$$

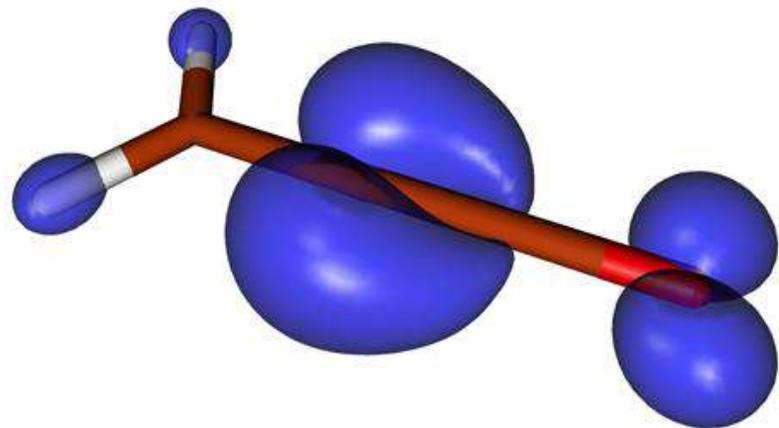
$$E_{\infty}^{(T)} = E_x^{(T)} + \frac{\left(E_x^{(T)} - E_{x-1}^{(T)}\right)}{\left(1 + \frac{1}{x + 1/2}\right)^4 - 1}$$

$$E_{\infty}^{CCSD(T)} = E_x^{HF} + E_{\infty}^{(CCSD)} + E_{\infty}^{(T)}$$

The calculations were performed by Tyurin D.A.



E-HCCHCO⁺• (IVa)



H₂CCCO⁺• (I)