

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Сосулин Илья Сергеевич

Радиационно-химические превращения изолированных молекул и комплексов фтороформа и дифторметана в низкотемпературных матрицах

02.00.09 — Химия высоких энергий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Фельдман Владимир Исаевич

Москва — 2021

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	10
1.1 Радиационная химия и фотохимия фторметанов . . . . .	10
1.1.1 Действие электронного удара на фторметаны в газовой фазе . . . . .	10
1.1.2 УФ-фотолиз фторметанов в газовой и конденсированной фазах . . . . .	13
1.1.3 Фотоионизация фторметанов в газовой фазе . . . . .	16
1.1.4 Радиолиз газообразных фторалканов . . . . .	19
1.2 Строение и свойства вероятных интермедиатов радиационно-химических превращений фторметанов . . . . .	21
1.2.1 Трифторметильный радикал . . . . .	21
1.2.2 Дифторкарбен . . . . .	23
1.2.3 Фторметильный радикал . . . . .	24
1.2.4 Дифторметильный радикал . . . . .	27
1.2.5 Фторкарбен . . . . .	28
1.2.6 Фторметилен . . . . .	32
1.2.7 Ионные продукты . . . . .	36
1.3 Межмолекулярные комплексы фторметанов . . . . .	38
1.3.1 Общие особенности комплексообразования фторметанов . . . . .	38
1.3.2 Фторметан . . . . .	40
1.3.3 Дифторметан . . . . .	43
1.3.4 Трифторметан . . . . .	48
1.3.5 Тетрафторметан . . . . .	51
<b>Глава 2. Методика эксперимента и квантово-химических расчётов</b> . . . . .	54
2.1 Исходные вещества и их подготовка . . . . .	54
2.2 Используемое оборудование . . . . .	54
2.3 Методика проведения эксперимента . . . . .	57
2.3.1 Приготовление газовой смеси . . . . .	57
2.3.2 Осаждение газовой смеси . . . . .	58
2.3.3 Радиолиз образца . . . . .	59
2.3.4 Отжиг и фотолиз образцов . . . . .	59
2.4 Методика квантово-химических расчётов . . . . .	60
<b>Глава 3. Радиационно-индуцированные превращения фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов</b> . . . . .	62
3.1 Радиолиз $\text{CHF}_3$ в матрицах благородных газов . . . . .	62
3.1.1 Комплекс $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ . . . . .	67
3.2 Радиолиз $\text{CH}_2\text{F}_2$ в матрицах благородных газов . . . . .	74

	Стр.
3.2.1	Комплекс $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ . . . . . 77
3.3	Механизм радиационно-химических превращений фтороформа и дифторметана в матрицах благородных газов . . . . . 90
3.3.1	Нейтральный канал радиолиза фтороформа и дифторметана . . . . . 91
3.3.2	Ионный канал радиолиза фтороформа и дифторметана . . . . . 95
<b>Глава 4. Термические реакции в облученных системах</b>	
	<b>фтороформ/благородный газ и дифторметан/благородный газ,</b> <b>образование FKrCF и FXeCF . . . . . 102</b>
4.1	Общая характеристика пострадиационных термических реакций . . . . . 102
4.2	Новые соединения благородные газы: FKrCF и FXeCF . . . . . 108
<b>Глава 5. Радиационно-индуцированные превращения комплексов</b>	
	<b>фтороформа и дифторметана в матрицах благородных газов . . . . . 117</b>
5.1	Радиационная химия комплексов с монооксидом углерода . . . . . 117
5.1.1	Идентификация комплексов $\text{CHF}_3\cdots\text{CO}$ . . . . . 117
5.1.2	Идентификация комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{CO}$ . . . . . 123
5.1.3	Радиационная химия комплексов фтороформа и дифторметана с монооксидом углерода . . . . . 128
5.1.3.1	Идентификация комплексов $\text{CF}_3\cdots\text{CO}$ . . . . . 134
5.1.3.2	Идентификация продуктов радиолиза комплекса $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{CO}$ 137
5.2	Радиационная химия комплексов фторметанов с водой . . . . . 143
5.2.1	Идентификация комплексов $\text{CHF}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 143
5.2.2	Идентификация комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 149
5.2.3	Радиационная химия комплексов фтороформа и дифторметана с водой 153
5.2.3.1	Идентификация комплекса $\text{CF}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 159
<b>Заключение . . . . . 164</b>	
<b>Основные результаты и выводы . . . . . 171</b>	
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . . 172</b>	
<b>Список литературы . . . . . 173</b>	
<b>Приложение А. Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические</b>	
	<b>характеристики молекул и комплексов . . . . . 197</b>
A.1	Структурные характеристики $\text{F}\cdots\text{CHF}_2$ и $\text{HF}\cdots\text{CF}_2^-$ , рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a_3 . . . . . 197
A.2	Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические характеристики $\text{CHF}\cdots\text{HF}\cdots\text{CO}$ , рассчитанные на уровне теории MP2/L2a_3 . . . . . 198

A.3	Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические характеристики CHF <sub>2</sub> CO...HF, рассчитанные на уровне теории MP2/L2a_3 . . . . .	202
A.4	Структурные характеристики CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> O, рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a_3 . . . . .	204
A.5	Структурные характеристики CF <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub> O, рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a_3 . . . . .	205
A.6	Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические характеристики CHF...H <sub>2</sub> O, рассчитанные на уровне теории MP2/L2a_3 . . . . .	206



## Введение

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.**

Фторированные производные метана (в первую очередь, фтороформ и дифторметан) широко используются в различных областях технологий. В недавние десятилетия эти соединения привлекают значительное внимание в качестве возможной альтернативы хлорсодержащим фреонам. В отличие от последних, фторметаны не поглощают свет в ближней УФ области, обладают фотохимической инертностью и не приводят непосредственно к разрушению озонового слоя. Вследствие этого производство и эмиссия фтороформа и дифторметана в атмосферу растут, причем в ряде работ они уже рассматриваются в качестве значимых факторов парникового эффекта [1;2]. Следует отметить, что при проникновении в верхние слои стратосферы и ионосферу фторметаны могут подвергаться действию жесткого высокоэнергетического излучения, способного не только возбуждать, но и ионизировать практически любые молекулы. Между тем, механизмы радиационно-химических и фотохимических превращений этих молекул изучены недостаточно. Для восполнения этого пробела необходимы систематические модельные экспериментальные исследования, подкрепленные расчетами. Специальный интерес в рамках таких исследований представляет изучение спектроскопических характеристик и радиационно-химического поведения комплексов фторметанов с распространенными в атмосфере молекулами (такими как вода и оксиды углерода); данные такого рода также практически отсутствуют. Кроме того, исследования радиационной химии фтороформа и дифторметана могут служить основой для разработки новых способов конверсии этих соединений, накопление которых представляет проблему для окружающей среды.

Следует отметить, что наряду с потенциальной прикладной значимостью, указанные исследования представляют значительный самостоятельный интерес для развития фундаментальных представлений радиационной химии и фотохимии, а также теории межмолекулярных взаимодействий (в том числе, взаимодействий стабильных молекул с радикалами и карбенами, важных для многих областей химии и физической химии). Кроме того, в них может быть получена интересная дополнительная информация о химической динамике атомов водорода и фтора и небольших фторсодержащих радикалов.

Таким образом, детальное исследование радиационно-индуцированных превращений молекул фторметанов и их комплексов является несомненно актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

### **Цели и задачи работы**

**Цель работы состоит** в установлении механизмов радиационно-химических превращений изолированных молекул фтороформа и дифторметана и их межмолекулярных комплексов с некоторыми атмосферно значимыми молекулами при низких температурах, а также определении спектроскопических характеристик и структуры основных интермедиатов этих

процессов на основании экспериментальных и теоретических исследований. В этой связи в настоящей работе были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Определить состав продуктов и вероятные механизмы радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов.
2. Исследовать особенности термических процессов с участием интермедиатов радиационно-индуцированных превращений фтороформа и дифторметана в низкотемпературных матрицах.
3. Исследовать спектроскопические характеристики, структуру и радиационно-химические превращения межмолекулярных комплексов фтороформа и дифторметана с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$  с помощью экспериментов по матричной изоляции и квантово-химических расчетов.

**Объектами данного исследования** являлись твердые криогенные пленки состава  $\text{X}/\text{Ng}$ ;  $\text{X}/\text{CO}/\text{Ng}$ ;  $\text{X}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ng}$  ( $\text{X} = \text{CHF}_3$  или  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ; мольное соотношение компонентов 1/1000, 1/1/1000 или 1/2/1000). **Предметом данного исследования** стали радиационно-индуцированные и термические превращения в указанных системах.

### Методология диссертационного исследования

Методология работы заключается в использовании метода матричной изоляции для систематического изучения механизмов радиационно-индуцированных превращений фтороформа, дифторметана и их комплексов при низких температурах. Такой подход позволяет моделировать радиационно-индуцированные превращения исследуемых молекул и ассоциатов, протекающие как по ионным каналам, так и через образование нейтральных возбужденных состояний, причем варьирование физических характеристик матричного вещества в ряде случаев дает возможность однозначно различить указанные каналы. Химические превращения в системах инициировали главным образом при помощи рентгеновского излучения, а также ИК, видимого и УФ света. В качестве метода детектирования использовали ИК-спектроскопию, поскольку этот метод позволяет идентифицировать межмолекулярные комплексы и ассоциаты, а также характеризовать различные продукты радиационно-индуцированных превращений молекул и интермедиатов. Особое внимание было уделено влиянию комплексообразования на эффективность и механизмы радиолиза. Для верификации спектрального отнесения и определения возможных путей реакций в работе были использованы квантово-химические расчеты высокого уровня.

### Научная новизна

1. Впервые систематически исследованы механизмы радиолиза фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов.
2. Впервые получены экспериментальные и теоретические данные о строении и колебательных спектрах водородно-связанных комплексов дифторкарбена и фторкарбена

со фторидом водорода, а также о ряде прежде неизвестных радикал-молекулярных и карбен-молекулярных комплексов ( $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$ ,  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$ ,  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ ).

3. Впервые экспериментально обнаружены новые ранее неизвестные соединения инертных газов —  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ , рассмотрены их фотохимические превращения.
4. Впервые изучено влияние комплексообразования фторметанов на эффективность и направление радиационно-индуцированных процессов с их участием.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Полученные данные о механизмах радиационно-индуцированных превращений фторметанов и влиянии комплексообразования с простыми молекулами, распространенными в земной атмосфере, на данные процессы представляют интерес с точки зрения экологии и химии верхних слоев атмосферы. Полученные результаты также вносят вклад в радиационную химию и представляют самостоятельную ценность для молекулярной спектроскопии и теории строения молекул.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Ключевую роль при радиолизе фтороформа и дифторметана в матрицах благородных газов играет «ионный» канал распада; в изолированном состоянии фтороформ проявляет более высокую радиационную стойкость по сравнению с дифторметаном.
2. При облучении фтороформа и дифторметана в жестких инертных матрицах образуются необычные водородно-связанные комплексы карбенов со фтороводородом.
3. Термические реакции в облученных системах фтороформ/благородный газ и дифторметан/благородный газ приводит к образованию соединений благородных газов, в том числе прежде неизвестных молекул  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ .
4. Комплексообразование фтороформа с молекулой  $\text{CO}$  приводит к снижению эффективности его радиолиза, в случае дифторметана эффективность радиолиза увеличивается; комплексообразование фтороформа и дифторметана с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  заметно подавляет их радиационно-химические превращения.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в постановке целей и задач настоящей работы, систематическом анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке текстов публикаций. Все экспериментальные, а также основная часть теоретических результатов получены лично автором или при его непосредственном участии.

### **Степень достоверности результатов работы**

Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью данных различных современных экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии

с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются.

**Основные результаты работы представлены** в виде устных и стендовых докладов на следующих международных конференциях Chemistry and Physics at Low Temperatures, (Biarritz, France, 2016), 30th Miller Conference on Radiation Chemistry, (Castellammare del Golfo (Sicily), Italy, 2017), 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, (Siofok, Hungary, 2019), Torun Astrophysics, Spectroscopy and Quantum Chemistry School, (Torun, Poland, 2019), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, Россия, 2021).

### **Публикации и сведения об апробации работы**

Основные идеи и положения работы в полной мере изложены в 9 публикациях в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий.

#### **Статьи:**

1. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Feldman V.I. Mechanism of the radiation-induced transformations of fluoroform in solid noble gas matrixes // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 138. P. 60–66. (**Импакт-фактор WoS: 2,858**)
2. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Communication: A hydrogen-bonded difluorocarbene complex: Ab initio and matrix isolation study // J. Chem. Phys., 2017. Vol. 147, №13. P. 131102. (**Импакт-фактор WoS: 3,488**)
3. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Matrix Isolation and Ab Initio Study on the CHF<sub>3</sub>...CO Complex // J. Phys. Chem. A., 2018. Vol. 122, №16. P. 4042–4047 (**Импакт-фактор WoS: 2,781**)
4. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. CHF<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O complex revisited: a matrix isolation and ab initio study // Struct. Chem., 2019. Vol. 30, №2. P. 559–566. (**Импакт-фактор WoS: 1,887**)
5. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Radiation-Induced Transformation of CHF<sub>3</sub>...CO to the CF<sub>3</sub>...CO Complex: Matrix Isolation and Ab Initio Study // J. Phys. Chem. A., 2020. Vol. 124, №10. P. 1954–1958. (**Импакт-фактор WoS: 2,781**)
6. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Carbene-insertion noble gas compounds: FKrCF and FXeCF // Chem. Phys. Lett., 2020. Vol. 744. P. 137211. (**Импакт-фактор WoS: 2,328**)
7. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. A hydrogen-bonded CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CO complex: ab initio and matrix isolation study // J. Mol. Struct., 2020. Vol. 1221. P. 128784. (**Импакт-фактор WoS: 3,196**)
8. **Sosulin I.S.** Feldman V.I. Radiation-induced transformations of difluoromethane in noble gas matrices // Radiat. Phys. Chem., 2021. Vol. 189. P. 109672. (**Импакт-фактор WoS: 2,858**)

9. **Sosulin I.S.** Tyurin D.A., Feldman V.I. A hydrogen-bonded CHF...HF complex: IR spectra and unusual photochemistry // J. Chem. Phys., 2021. Vol. 154, №10. P. 104310. (Импакт-фактор WoS: 3,488)

### Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы и 1 приложения. Полный объём диссертации составляет 207 страниц, включая 71 рисунок и 40 таблиц. Список литературы содержит 281 наименование.

*Автор выражает благодарность и глубокое признание научному руководителю д.х.н., проф. Фельдману В.И. за всестороннюю помощь в выполнении работы, н.с., к.х.н. Ширяевой Е.С., с.н.с., к.ф.-м.н. Лайкову Д.Н. и вед.н.с., к.х.н. Тюрину Д.А. за содействие в выполнении части экспериментальных и теоретических исследований, вед. инж. Тюльпиной И.В. за вклад в методическое обеспечение выполненных экспериментальных исследований, Брилинг К.Р. за помощь в подготовке текста, а также всему коллективу лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за их поддержку, ценные советы и помощь во время выполнения исследований и подготовки текста диссертации.*

## Глава 1. Обзор литературы

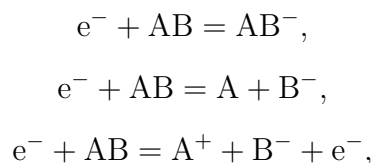
### 1.1 Радиационная химия и фотохимия фторметанов

В данной части обзора будут рассмотрены известные особенности фото- и радиационно-химических превращений фторалканов в газовой и конденсированной фазах под действием различных видов излучений.

#### 1.1.1 Действие электронного удара на фторметаны в газовой фазе

Наиболее полные и систематические данные о фрагментации фторметанов в условиях действия высокоэнергетических излучений в газовой фазе получены с использованием метода электронного удара. Данный метод позволяет определить сечения (вероятности) образования различных продуктов распада. Кроме того, можно измерить пороговые значения энергии для реализации различных каналов деградации.

Одна из первых работ по исследованию фрагментации тригалогенметанов опубликована в 1964 году Хоброком и Кисером [3]. Согласно этим данным, основными продуктами катионной фрагментации фтороформа оказались  $\text{CF}_2\text{H}^+$  (100%),  $\text{CF}_3^+$  (53,0%),  $\text{CF}^+$  (40,5%) и  $\text{CF}_2^+$  (11,4%); были измерены пороговые энергии появления соответствующих ионов, а также оценены термодинамические характеристики (теплоты образования) анионов. В работе [4] были рассмотрены процессы захвата электронов молекулами фторированных производных метана. Газообразные  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_4$  облучали электронами с энергиями 0–20 эВ, после чего регистрировали масс-спектры образующихся отрицательных ионов. Общая схема возможных реакций представлена ниже:



где АВ — многоатомная молекула. Авторы указанной работы не обнаружили сигналов анион-радикалов фторметанов при электронном ударе. По-видимому, данные частицы кинетически нестабильны относительно реакций мономолекулярного распада. Захват электронов носит резонансный характер, т.е. наблюдается резкий рост интенсивности сигнала анионов при определенных значениях энергий электронов. Наименее энергетически затратным процессом для всех фторметанов является образование  $\text{F}^-$  и  $\text{CH}_x\text{F}_{(3-x)}$ -радикала ( $x = 0-3$

для фторметана, дифторметана, фтороформа и тетрафторида углерода соответственно). При этом для  $\text{CHF}_3$  иных превращений при захвате электронов не наблюдалось.  $\text{CF}_4$  при присоединении электронов с энергией от 4,7 эВ может диссоциировать как на  $\text{F}^-$  и  $\text{CF}_3$ , так и на  $\text{CF}_3^-$  и  $\text{F}$ . В случае дифторметана и фторметана среди продуктов захвата электронов с энергиями от 10,2 эВ ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) и 8,0 эВ ( $\text{CHF}_3$ ) появляются  $\text{CF}^-$  и  $\text{CHF}^-$ , соответственно.

Сечения образования нейтральных радикалов при фрагментации фтороформа под действием электронного удара были измерены в работе [5]. Интересно отметить, что облучении электронами с энергиями 20–50 эВ основными нейтральными продуктами фрагментации являются  $\text{CF}$  и  $\text{CF}_3$ , причём первая частица имеет большую вероятность образования при достаточно больших энергиях (45–50 эВ).  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}$  и  $\text{CHF}_2$  появляются в небольших количествах. В интервале энергии электронов 50–70 эВ резко растёт сечение образования  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2$  при одновременном падении вероятности распада с образованием  $\text{CF}$ . Облучение более высокоэнергетическими электронами (70–200 эВ) демонстрирует слабый, но выраженный рост количества  $\text{CHF}_2$  и  $\text{CHF}$ ; вероятности образования остальных продуктов плавно снижаются.

Аналогичные исследования были выполнены для тетрафторметана [6]. Очевидно, что основным продуктом диссоциации оказался трифторметильный радикал, распад на  $\text{CF}$  и  $\text{CF}_2$  имел на порядок меньшую вероятность. Появление  $\text{CF}_3$  зарегистрировано при энергиях электронов от 16 эВ, при этом наблюдался линейный рост сечения образования всех продуктов в диапазоне 16–100 эВ. Далее происходило одновременное уменьшение эффективности распада для  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}$  (на 40% при энергиях 100–300 эВ).

Наиболее полное и систематическое исследование фрагментации фторированных метанов ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ) под действием электронного удара приведено в цикле статей [7–9]. Исследуемое вещество смешивали с газом-носителем (обычно  $\text{Ar}$  или  $\text{Kr}$ ) и распыляли в вакуум через ультразвуковое сопло в импульсном режиме. На пучок молекул действовали электронами с энергиями 0–100 эВ, продукты взаимодействия собирали и анализировали с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Обобщенная информация о продуктах распада и пороговых значениях энергии электронов для всех фторметанов представлена таблице 1.

В работе [7] показано, что основными продуктами превращений фторметана являются  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{F}^+$  и  $\text{CH}_2\text{F}^+$  с вероятностями примерно 30, 30 и 24%, соответственно (при  $E = 50$  эВ). Продукты более глубокой фрагментации, такие как  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{C}^+$ , наблюдались лишь в малых количествах (несколько процентов). Соотношение между вероятностями различных каналов распада слабо меняется в широком диапазоне энергий бомбардирующих электронов (от 20 до 85 эВ).

В случае дифторметана с 73% вероятностью образуется  $\text{CH}_2\text{F}^+$ , при этом на  $\text{CHF}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  и  $\text{CHF}_2^+$  приходится примерно 6, 5 и 3% превращений, соответственно ( $E = 50$  эВ) [8]. Таким образом, катион радикал дифторметана в газовой фазе оказывается менее стабильным, чем КР фторметана. Вклады различных каналов фрагментации практически не зависят от энергий бомбардирующих электронов в пределах 20–85 эВ. Наиболее низкоэнергетическим каналом превращения является ионизация, далее следует распад с выбросом атома Н, молекул HF и  $\text{H}_2$ , атома F.

При исследованиях воздействия электронного удара на трифторметан и тетрафторметан первичные КР не были зарегистрированы [9]. По-видимому, они не являются стабильным относительно мономолекулярных реакций распада. В случае фтороформа основные продукты фрагментации при энергии электронов 50 эВ —  $\text{CHF}_2^+$  (50%),  $\text{CF}_3^+$  (21%),  $\text{CF}^+$  (18%). При бомбардировке электронами с относительно низкими энергиями ( $< 30$  эВ) значительно сокращается выход  $\text{CF}^+$  за счёт увеличения количества образующегося  $\text{CF}_3^+$ .

Таблица 1 — Продукты фрагментации и пороговые значения энергий налетающих электронов (в эВ), необходимые для реализации соответствующего канала распада для фторметанов

	$\text{CH}_2\text{F}^+$	$\text{CHF}^+$	$\text{CF}_3^+$	$\text{CF}_2^+$	$\text{CHF}_2^+$	$\text{CF}^+$
$\text{CH}_3\text{F}$	13,9	13,8	—	—	—	16,6
$\text{CH}_2\text{F}_2$	14,9	13,3	—	13,5	12,8	15,9
$\text{CHF}_3$	—	20,7	13,9	19,5	15,7	20,9
$\text{CF}_4$	—	—	15,0	20,5	—	27,5

$\text{CF}_4$  при действии электронов с энергиями 20–85 эВ главным образом превращается в  $\text{CF}_3^+$  (87%,  $E = 50$  эВ), небольшая часть молекул подвергается более глубокой фрагментации до  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$  и  $\text{C}^+$ . При этом пороговые значения потенциалов появления продуктов превосходят все указанные ранее значения для водородсодержащих аналогов.

В работах [10; 11] изучали фрагментацию фторсодержащих молекул под действием позитронного удара. Позитроны генерировали облучением охлаждаемой оловянной мишени ускоренными электронами. Были рассмотрены процессы распада на положительно заряженные ионы молекул  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_4$ . Измеренные значения потенциалов появления ионных фрагментов хорошо согласуются с данными экспериментов по электронной фрагментации (пороговые значения для позитрона на 6,8 эВ ниже за счет образования позитрония). В то же время абсолютные сечения распада оказались несколько выше, чем в случае электронного удара. Распределение вероятностей фрагментации по различным каналам также воспроизводит данные экспериментов с электронным ударом. В случае  $\text{CF}_4$  наблюдается фрагментация на  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CF}_2^{2+}$ , и  $\text{CF}_3^{2+}$  с вероятностями 70%, 17%, 11%, 1,6% и 0,22%, соответственно, при энергии позитронов 47 эВ. Основными каналами фрагментации



фтороформа являются  $\text{CF}_3^+$  (30%),  $\text{CHF}_2^+$  (39%),  $\text{CF}^+$  (29%),  $\text{C}^+$  (0,98%). Для  $\text{CH}_3\text{F}$  характерно образование  $\text{CH}_3\text{F}^+$  и  $\text{CH}_2\text{F}^+$  и следовых количеств  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{CH}_2^+$ .

Таким образом, фрагментация фторметанов под действием электронного удара исследована довольно подробно. В матрицах благородных газов наблюдаются аналогичные каналы распада катион-радикалов дифторметана и фтороформа с пороговыми энергиями, не превосходящими энергию ионизации матричного вещества. Данные о резонансном захвате электронов могут быть полезны для интерпретации судьбы электронов в матрицах и формирования полного механизма радиолиза.

### 1.1.2 УФ-фотолиз фторметанов в газовой и конденсированной фазах

Метан и его фторированные производные не поглощают свет в видимой и ближней УФ-областях [12]. Это факт объясняет высокую устойчивость соединений в верхних слоях атмосферы, благодаря чему они могут выступать в качестве парниковых газов. Для инициирования фотохимических превращений данных молекул необходимы довольно жесткие условия: облучение ВУФ-излучением с длиной волны короче 180 нм или более высокоэнергетические излучения. Данной полосе поглощения соответствуют ридберговские переходы с 2s на 3s-орбиталь атома углерода, что подтверждается фотоэлектронными спектрами данных соединений [13; 14]. Максимумы полос поглощения и энергии ионизации для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_4$  даны в таблице 2.

Таблица 2 — Максимумы низкоэнергетичных полос поглощения в УФ-области и энергии ионизации метана и его фторзамещенных производных (в эВ)

Молекула	Энергия ионизации	Максимум полосы поглощения	Ссылка
$\text{CH}_4$	13,6	9,6	[12]
$\text{CH}_3\text{F}$	13,0	9,5	[14; 15]
$\text{CH}_2\text{F}_2$	13,3	9,3	[14; 15]
$\text{CHF}_3$	14,2	10,8	[14; 15]
$\text{CF}_4$	16,1	12,5	[14; 15]

Фотодиссоциация фтороформа в газовой фазе под действием синхротронного излучения с  $\lambda = 106\text{--}155$  нм рассмотрена в работе [16]. Продукты фрагментации регистрировали по

их спектрам флуоресценции. Показано, что основным каналом распада является образование  $\text{CF}_3 + \text{H}$  ( $\lambda < 113$  нм). Исследователи также наблюдали фрагментацию на  $\text{CF}_2 + \text{HF}$  ( $\lambda < 175$  нм) и  $\text{CF}_2 + \text{H} + \text{F}$  ( $\lambda < 96$  нм), однако сечения флуоресценции для данных процессов в разы меньше, чем для C–H диссоциации.

В более позднем исследовании были также измерены времена жизни возбужденных молекул [17]. В спектрах флуоресценции были впервые обнаружены линии испускания, характерные для катион-радикала  $\text{CHF}_3^+$  (при энергиях фотонов, превышающих 20,1 эВ).

Аналогичные методы использовали для изучения флуоресценции продуктов фотолиза соединений с общей формулой  $\text{CF}_3\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  [18]. Полученные ранее особенности фотохимических превращений фтороформа оказались справедливы и для других соединений ряда. Так, основными каналами диссоциации  $\text{CF}_3\text{X}$  являются: образование  $\text{CF}_3$  (энергии фотонов в интервале 10,5–13,5 эВ) и образование  $\text{CF}_2$  (энергии фотонов 14,7–15,7 эВ). Более высокоэнергетическое излучение (20–23 эВ) вызывает преимущественно ионизацию  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_4$  (зарегистрирована флуоресценция катион-радикала) и глубокую фрагментацию  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $\text{CF}_3\text{Br}$  (основной вклад в спектр вносят линии испускания CF).

Флуоресценция продуктов УФ-фотолиза (190–690 нм, синхротронное излучение)  $\text{CF}_2\text{X}_2$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ , изучена Секкомбе с коллегами [19]. Оказалось, что молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  практически не диссоциируют при поглощении фотонов с энергиями до 11 эВ, а  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  продемонстрировали ещё большую устойчивость (продукты превращений появляются при энергии фотонов от 22 эВ). В случае фотолиза дифторметана флуоресценция  $\text{CF}_2^*$  регистрировалась при энергиях фотонов 11,0–15,8 эВ. При облучении квантами с энергией свыше 12,5 эВ появляются линии испускания  $\text{CHF}^*$ ,  $\text{CF}^*$ ,  $\text{CH}^*$ . Линии испускания возбужденных атомов водорода становятся заметными при фотолизе более высокоэнергетическим излучением. Важно подчеркнуть, что сигналов, которые можно было бы отнести к  $\text{CF}_2\text{X}_2^{+*}$  в эмиссионных спектрах не было обнаружено.

Сравнение фрагментации молекул  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) под действием электронного удара (0–15 эВ), излучения гелиевой и неоновой газоразрядных ламп выполнено в работе [20]. Продукты распада регистрировали масс-спектрометрически. Основные каналы в обоих случаях — образование катион-радикала  $\text{CH}_2\text{X}_2^+$ , расщепление C–H, C–F связей и выброс HX (фиксировали сигналы  $\text{CHX}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{X}^+$  и  $\text{CHX}^+$  соответственно). Оказалось, что электронный удар и фотолиз He и Ne разрядами образуют качественно схожие наборы продуктов. При этом для  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) к основным каналам фрагментации относятся ионизация и разрыв C–X связи. Дифторметан демонстрирует невысокую вероятность образования катион-радикала, в различных рассмотренных случаях она не превышает 9%. Наиболее эффективно протекает распад с образованием  $\text{CHF}_2^+$  и  $\text{CH}_2\text{F}^+$ , причём при фотолизе излучением неоновой лампы и под действием электронного удара образуется примерно равное количество обоих катионов, а облучение гелиевой лампой обеспечивает

преимущественный (вероятность 72 %) распад с выбросом атома F. Распад на  $\text{CHF}^+$  и HF характеризуется низкой вероятностью (не более 5% во всех случаях).

Первые работы, связанные с УФ-фотолизом фторметанов в конденсированной фазе выполнены Джэкоксом и Миллиганом. Авторы использовали классический вариант метода матричной изоляции с ИК-спектроскопическим и УФ-видимым детектированием. Образцы осаждали на подложку из LiF или CsI при температуре 14 К. Одновременно с осаждением проводили фотолиз образца для получения максимального количества активных частиц. В качестве источника света выступала газоразрядная лампа с давлением 1 мм рт. ст., заполненная криптоном и водородом с добавками гелия.

В экспериментах с осаждением и фотолизом образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/400) и  $\text{CHF}_3/\text{N}_2$  (1/200) в ИК-спектрах были обнаружены полосы поглощения продуктов распада при 1084, 1243, 1250, 1260, 1268 и 1274  $\text{см}^{-1}$  в аргоне (в азотной матрице зарегистрированы аналогичные полосы с учётом матричных сдвигов) [21]. Спектральные линии при 1260 и 1274  $\text{см}^{-1}$  соответствуют  $\text{CF}_4$ , полоса при 1243  $\text{см}^{-1}$  относится к  $\text{C}_2\text{F}_6$ , отнесение линии поглощения при 1268  $\text{см}^{-1}$  неясно. Оставшиеся линии были приписаны трифторметильному радикалу.

Можно также отметить работу по исследованию фотоиндуцированных превращений в системе  $\text{CH}_3\text{F}/\text{X}$  (1/400–1/1000), где X = Ar или  $\text{N}_2$  [22]. Кроме фторметана с природным изотопным составом, использовались  $\text{CD}_3\text{F}$  и  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$  (55%  $^{13}\text{C}$ ). Исследователями охарактеризованы полосы поглощения продуктов фотолиза и впервые зарегистрированы ИК-спектры CF, CHF и  $\text{CH}_2\text{F}$  в конденсированной фазе. Был сделан вывод о том, что при фотолизе  $\text{CH}_3\text{F}$  в матрицах Ar и  $\text{N}_2$  происходит в основном разрыв C–H и в меньшей степени C–F связей. Кроме того, возможно одностадийное образование  $\text{H}_2$  и HF. Отжиг образцов при 32 К приводит к диффузии небольших молекул и атомов (H, F, HF) и к их реакциям с молекулами  $\text{CH}_3\text{F}$  и продуктами фотолиза.

Фотолиз  $\text{CH}_3\text{F}$  в матрице твердого неона выполнен с использованием синхротронного излучения (105–160 нм), продукты регистрировали при помощи ИК и УФ-спектроскопии [23]. В работе использовали газовые смеси  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ne}$ ,  $\text{CD}_3\text{F}/\text{Ne}$  и  $^{13}\text{CH}_3\text{F}/\text{Ne}$  с мольным соотношением 1/1000. В спектрах осажденных и фотолизированных образцов обнаружили как известные линии поглощения ( $\text{HCF}$  (1185,4 и 1403,4  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{CF}$  (1165,4  $\text{см}^{-1}$ ), CF (1281,1, 2563,7  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{CF}_2$  (1108,0 и 1221,8  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{C}_2\text{F}_2$  (1345,5  $\text{см}^{-1}$ ), HF (3954,2  $\text{см}^{-1}$ ), CH (2733,2  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3$  (619,5  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_2$  (730,5  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$  (751,2 и 772,9  $\text{см}^{-1}$ )), так и ранее не идентифицированные при 2640,5, 1759,9 и 1762,9  $\text{см}^{-1}$ , которые были впервые отнесены к C–H колебаниям CHF и валентным колебаниям  $\text{CF}^+$ . Авторы подтвердили вывод Джэкокса и Миллигана о преимущественной диссоциации C–H связей. Была подчеркнута важность вторичных реакций между продуктами фотолиза в твердой фазе для понимания механизма протекающих процессов.

В 2017 году  $\text{CH}_3\text{F}$  был найден в космосе вблизи протозвезды IRAS 16293B, что стимулировало интерес астрохимического сообщества к исследованиям фторметана [24]. Два года спустя опубликовано исследование фотолиза (источник — дейтериевая лампа) и облучения ускоренными электронами льдов состава  $\text{CH}_3\text{F}/\text{CO}$  (1/250) при 10 К [25]. В качестве основных продуктов фотопревращений были обнаружены  $\text{CH}_3$  ( $619\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{CO}_2$  ( $647\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $661, 2347\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{O}_3$  ( $1040\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1602\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}_2\text{O}$  ( $1989\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CHF}$  ( $2640\text{ см}^{-1}$ ). При использовании электронов с энергиями 300 и 3000 эВ спектр образующихся продуктов значительно расширяется за счёт более сложных молекул и радикалов, таких как, например,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{F}_2\text{CO}$  и других.

Таким образом, в доступной литературе представлена достаточно подробная информация по фотолизу фторметанов в газовой фазе (продукты распада и соотношение между основными каналами диссоциации), однако исследования в конденсированной фазе ограничены только фотолизом фторметана и фтороформа. Полученная информация представляет ценность для анализа так называемых «нейтральных» каналов превращения в матрицах благородных газов.

### 1.1.3 Фотоионизация фторметанов в газовой фазе

Изучению фотоионизации  $\text{CH}_3\text{F}$  в газовой фазе посвящена работа [26]. В качестве источника фотонов применялся синхротрон (20–110 эВ), катионные продукты распада фиксировали с помощью времяпролётной масс-спектрометрии. При облучении фотонами с энергией 20 эВ основными продуктами превращений являлись  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2\text{F}^+$  и  $\text{CH}_3\text{F}^+$  (суммарная вероятность образования — 98,9%). Степень фрагментации увеличивалась с ростом энергии фотонов, при 32 эВ появлялись сигналы  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}^+$  и  $\text{F}^+$ . Дважды ионизованные частицы были зарегистрированы при поглощении фотонов с энергиями свыше 35 эВ.

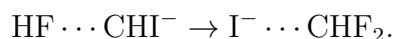
Аналогичные методы использовались для исследования фотофрагментации  $\text{CF}_4$  [27]. Определены сечения образования различных ионов  $\text{CF}_x^+$  ( $x = 0-3$ ),  $\text{F}^+$ ,  $\text{CF}_2^{2+}$  и  $\text{CF}_3^{2+}$ . При низких энергиях фотонов продуктами фотоионизации являются  $\text{CF}_2^+$  и  $\text{CF}_3^+$ .  $\text{CF}^+$  образуется при облучении квантами с энергией не менее 30 эВ,  $\text{C}^+$  — 35 эВ,  $\text{CF}_3^{2+}$  — 41 эВ,  $\text{CF}_2^{2+}$  — 43 эВ. С увеличением энергии увеличивается вероятность более глубокой фрагментации. Катион-радикал  $\text{CF}_4^+$  также не был обнаружен.

Значительная часть работ по фотоионизации фторметанов в конденсированной фазе была выполнена группой Андруса в конце 1970-х годов [28]. Схема эксперимента выглядела следующим образом. Газовая смесь исследуемое вещество/аргон подавалась в вакуумированную камеру через трубку А. Газовый разряд при помощи микроволнового источника

зажигали в другой трубке Б, содержащей газообразный аргон. Смесь из трубки А смешивалась с потоком из трубки Б и конденсировалась на охлаждаемом оптическом окошке из CsI. Спектры осажденного образца регистрировали с помощью ИК-спектрометра. Проводился также контролируемый разогрев образцов и фотолиз ртутной лампой со светофильтрами.

Первая работа, посвященная изучению продуктов фотоионизации  $\text{CF}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), опубликована в 1978 году [29]. При осаждении под действием микроволнового разряда газовых смесей  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  в спектре образца помимо полос поглощения фтороформа обнаружили полосы поглощения, относящиеся к  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Авторами была зарегистрирована новая спектральная линия при  $1666 \text{ см}^{-1}$ . В экспериментах с  $^{13}\text{CHF}_3$  данная полоса поглощения сместилась в низкочастотную область ( $1600,5 \text{ см}^{-1}$ ), в эксперименте с  $\text{CDF}_3$  наблюдалась только линия при  $1666 \text{ см}^{-1}$ . На основании полученных данных, новая полоса поглощения была отнесена к  $\text{CF}_3^+$ . В спектрах осажденных при фотоионизации образцов  $\text{CF}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в отличие от фтороформа обнаружены новые спектральные линии, отнесенные к  $\text{CF}_3\text{X}^+$ ,  $\text{CF}_3\text{X}^-$ ,  $\text{CF}_2\text{X}^+$ .

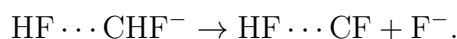
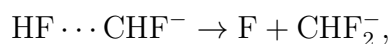
В последующей работе по изучению  $\text{CHF}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) авторами были обнаружены новые спектральные линии, приписанные анионным комплексам  $\text{HF} \cdots \text{CFX}^-$  и  $\text{HX} \cdots \text{CF}_2^-$  ( $\text{I}^- \cdots \text{CHF}_2$  в случае иода) [30]. Данные соединения предположительно образуются при захвате электрона молекулой соответствующего тригалогенметана. Отнесение новых спектральных линий выполнено на основании изотопных сдвигов в экспериментах с  $^{13}\text{C}$  и D-замещенными аналогами. Были обнаружены линии поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям (также известным как либрации)  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), валентным колебаниям C–F и C–X ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Для хлор-, бром- и йод-производных зарегистрированы фотоиндуцированные превращения:



Комплексы  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$  продемонстрировали устойчивость к фотолизу излучением ртутной лампы (220–1000 нм).

Аналогичный подход использовался при изучении продуктов фотоионизации в системе  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  [31]. В спектрах образцов, полученных осаждением продуктов разряда в аргоне, были найдены полосы поглощения  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CHF}$  в следовых количествах. Кроме того, был обнаружен ряд новых линий в области  $789\text{--}847 \text{ см}^{-1}$  и при  $1246$ ,  $1255$ ,  $1368$ ,  $1408$ ,  $1605$ ,  $1608$ ,  $2744$ ,  $2855$ ,  $3124$  и  $3243 \text{ см}^{-1}$ . Для отнесения были проведены дополнительные эксперименты с  $\text{CD}_2\text{F}_2$  и  $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ . Используя сдвиги вышеуказанных полос поглощения в экспериментах с изотопно-замещенными производными  $\text{CH}_2\text{F}_2$  авторы отнесли полосы в низкочастотной ( $759\text{--}847 \text{ см}^{-1}$ ) и высокочастотной областях ( $3124\text{--}3243 \text{ см}^{-1}$ ) к анионным комплексам  $\text{HF} \cdots \text{CHF}^-$  (аналогичным образующимся из  $\text{CHF}_3$  комплексам

$\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$ ). Спектральные линии при 1246, 1255, 1408, 2744 и 2855  $\text{см}^{-1}$  были приписаны катион-радикалу  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$ , полосы при 1368 и 1605, 1608  $\text{см}^{-1}$  относились к  $\text{CHF}^+$  и  $\text{CHF}_2^+$  соответственно. Интересно отметить, что фотолиз излучением ртутной лампы (220–1000 нм) в течении 30 минут приводил к уменьшению количества  $\text{CHF}_2^+$  на 10–20% и полному отбеливанию  $\text{HF} \cdots \text{CHF}^-$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$ . По мнению авторов, это было обусловлено протеканием следующих процессов:



Фотоионизация  $\text{CH}_3\text{X}/\text{Ag}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) была детально изучена Андрусом и коллегами [32]. Спектры осажденных при газовом разряде образцов  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ag}$  демонстрировали аналогичный набор продуктов, ранее зафиксированный Джэкокс при фотолизе  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ag}$  [22], а также полосы при 1150 ( $\text{C}_2\text{F}_2$ ), 3530, 3498, 2664, 390, 378  $\text{см}^{-1}$ . В экспериментах с  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) основным продуктом фотоионизации оказались  $\text{CH}_2\text{X}$  радикалы, в небольших количествах были обнаружены  $\text{CHX}$  и  $\text{CX}$ . Линий катион-радикалов  $\text{CH}_3\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в ИК-спектре зафиксировать не удалось, однако в оптическом спектре появились новые полосы поглощения с максимумами при 255 ( $\text{CH}_3\text{F}^+$ ), 335 ( $\text{CH}_3\text{Cl}^+$ ), 267, 348 ( $\text{CH}_3\text{Br}^+$ ) и 373 ( $\text{CH}_3\text{I}^+$ ) нм. Используя производные  $\text{CH}_3\text{X}$ , обогащенные изотопами D и  $^{13}\text{C}$ , авторы отнесли линии поглощения при 3530, 3498, 390, 378  $\text{см}^{-1}$  к  $\text{HF} \cdots \text{CH}_2^-$ , а 2664  $\text{см}^{-1}$  к  $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3$  в системе  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ag}$ . Аналогично, линия при 2750  $\text{см}^{-1}$  в системе  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Ag}$  была приписана  $\text{Cl}^- \cdots \text{CH}_3$ . Схожих анионных комплексов при фотоионизации  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{Ag}$  и  $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}$  не было зарегистрировано.

Фотоионизация газовой смеси  $\text{CF}_4/\text{Ne}$  с последующей конденсацией продуктов в криостате описана в работе Джэкокс [33]. В ИК-спектре осажденного образца зафиксировали интенсивные полосы поглощения  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  и ряд неизвестных полос поглощения в интервалах 1620–1670  $\text{см}^{-1}$ , 770–1055  $\text{см}^{-1}$ . В работе также использовались  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CDF}_3$ ,  $^{13}\text{CF}_4$  и  $^{13}\text{CHF}_3$ . Было подтверждено отнесение линии поглощения 1666  $\text{см}^{-1}$  в аргоне (1662,4  $\text{см}^{-1}$  в неоне) к C–F валентным колебаниям  $\text{CF}_3^+$ . Кроме того, были зарегистрированы спектральные полосы, относящиеся к деформационному C–F колебанию (798,1  $\text{см}^{-1}$ ), и комбинационная колебательная мода (1620  $\text{см}^{-1}$ ). Низкочастотные спектральные линии были приписаны  $\text{CF}_3$  (1050,1  $\text{см}^{-1}$  — C–F валентное и 778,4  $\text{см}^{-1}$  — C–F деформационное колебание). Помимо прямых экспериментальных доказательств, отнесения были подтверждены данными квантово-химических расчётов на уровнях  $\text{HF}(\text{Hartree-Fock})/6-31\text{G}^*$  и  $\text{QCISD}(\text{T})(\text{Quadratic Configuration Interaction with Single, Double and Perturbative triple Excitations})/6-311+\text{G}^*$ .

ЭПР-спектроскопическое детектирование продуктов фотоионизации неоновым разрядом в газовой смеси  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ne}$  выполнено Найтом с коллегами [34]. ЭПР-сигнал является

анизотропным мультиплетом, который может быть представлен в виде дублета (расщепление на  $^{19}\text{F}$ ) квартетов (расщепление на трех эквивалентных протонах). Сигнал  $\text{CH}_3\text{F}^+$  полностью исчезал при фотолизе образца видимым светом ( $\lambda > 500$  нм). Значения компонентов тензоров СТВ и  $g$ -тензора находятся в разумном согласии с квантово-химическими расчётами, выполненными различными методами.

Таким образом, состав и спектроскопические характеристики основных продуктов фотоионизации фторметанов достаточно подробно исследованы. Результаты данных исследований актуальны для идентификации нейтральных и ионных продуктов радиолиза фторметанов в конденсированной фазе.

### 1.1.4 Радиолиз газообразных фторалканов

Одна из первых работ по радиолизу смеси  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CF}_4$  выполнена в конце 1950-х [35]. Образцы, содержащие бензол и тетрафторметан, облучали в стеклянных ампулах излучением  $^{60}\text{Co}$  или смешанным излучением ядерного реактора. Продукты радиолиза регистрировали с помощью ИК-спектрометра. При облучении образовывались  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{HF}$  (вывод об этом образовании был сделан по помутнению стекла). Выход радикалов в данной системе, измеренный с помощью дифенилпикрилагидразида составлял 0,7–1,1 радикалов/100 эВ. В то же время выходы образования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  достигали 1,2 и 1,6 молекул/100 эВ соответственно. Следовательно, в радиационную химию смеси  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CF}_4$  значительный вклад вносят «ионные процессы» (связанные с образованием и реакциями катион-радикалов и других ионов).

Исследование радикальных продуктов радиолиза твердых образцов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{SiF}_4$  излучением  $^{60}\text{Co}$  проведено с помощью ЭПР-спектроскопии [36]. В облученном при 4 К тетрафторметане спектр не был детально интерпретирован, однако высказано предположение, что сигнал принадлежит радикалам  $\text{CF}_3$  и атомам  $\text{F}$  в различном окружении. Радиационно-химический выход трифторметильного радикала составил 0,45 радикалов/100 эВ.

В 1965 году опубликована работа, посвященная радиолизу твердого  $\text{CF}_4$  (50 К) под действием гамма-излучения [37]. В качестве продуктов методами газо-жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии были зафиксированы  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{OCF}_3$ ,  $\text{COF}_2$  и  $\text{CF}_3\text{OF}$ . Очевидно, что последние три продукта связаны с наличием примесей кислорода. В экспериментах, где были приняты меры по удалению  $\text{O}_2$ , кислородсодержащих продуктов не наблюдали, радиационно-химический выход образования  $\text{C}_2\text{F}_6$  значительно вырос. В то же время авторы не зафиксировали распада  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}_2$ ,

поскольку в продуктах реакции отсутствовал  $C_2F_4$  или его производные.

Радиолиз высокочистых перфторированных углеводородов рассмотрен в работе [38]. Были определены как эффективные радиационно-химические выходы распада исследуемых веществ, так и выходы образования основных продуктов радиолиза. Оказалось, что радиационная стойкость у  $CF_4$  относительно велика ( $G_{\text{расх}} = -1,14$  молекул/100 эВ) по сравнению с  $C_2F_6$  и  $C_3F_8$  (радиационно-химические выходы расходования составляют  $-4,03$  и  $-3,74$  молекул/100 эВ). При дальнейшем увеличении  $n$  выходы распада в ряду  $n-C_nF_{2n+2}$  уменьшаются. Сделан вывод, что радиолиз фторуглеродов приводит к разрыву C–C и C–F связей, причём разрыв C–F связей  $CF_3$  фрагмента наблюдается реже, чем в случаях  $-CF=$  или  $-CF_2-$ .

Тем же методом были исследованы газовые смеси  $CF_4/C_2F_6$ , облученные гамма-источником  $^{60}Co$  и нейтронами с различными энергиями на ядерном реакторе [39]. В качестве продуктов радиолиза были обнаружены  $F_2$ ,  $C_3F_8$ ,  $n-C_4F_{10}$ . Производных фторуглеродов с кратными связями не было зарегистрировано. Вероятности протекающих процессов оцениваются с энергетической точки зрения, что оправдано для описания реакций радикалов с молекулами, но может быть совсем не верно в случае радиационно-индуцированного распада.

Аналогичное исследование проведено для систем  $CF_4/CO$  и  $CF_4/\text{активированный уголь}$  [40]. После четырех недель облучения на ядерном реакторе  $CF_4/CO$  (мольное отношение 1/1) в газовой смеси обнаружены  $CF_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_2F_6O$ ,  $C_3F_8O$ ,  $C_5F_{14}$ , доля твёрдого вещества составила 3,55%. В системе  $CF_4/\text{активированный уголь}$  после четырёхнедельного облучения обнаружили перфторалканы  $C_1-C_7$ .

Изучение радиолиза  $^{60}Co$  газовой смеси  $CF_4/CCl_4$  проведено Маркотте и Ханраханом [41]. В качестве метода анализа применялась газожидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектором. Наибольшие радиационно-химические выходы продуктов наблюдались в смеси  $CF_4/CCl_4$  10/1 (по молям) и составляли 2,13 молекул/100 эВ ( $CF_3Cl$ ), 0,62 молекул/100 эВ ( $CF_2Cl_2$ ), 6,9 молекул/100 эВ ( $CFCl_3$ ). Авторами детально исследовано влияние состава смеси, дозы облучения и молекулярного кислорода на выход конечных продуктов радиолиза.

В целом, в работах, посвященных радиолизу фторалканов гамма- и смешанным излучением (ядерный реактор), рассмотрено только образование молекулярных продуктов радиолиза. Никаких определенных выводов о механизме протекающих процессов сделать, к сожалению, невозможно.



## 1.2 Структура и свойства вероятных интермедиатов радиационно-химических превращений фторметанов

В данном разделе представлены данные об основных возможных интермедиатах радиационно-химических превращений фторметанов: радикалах  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}$ , карбенах  $\text{CF}_2$  и  $\text{CHF}$ , а об также известных ионных частицах.

### 1.2.1 Трифторметильный радикал

$\text{CF}_3$  является важнейшим интермедиатом различных термических и радиационно-химических процессов. Он обнаруживается при распаде практически любых соединений с формулой  $\text{CF}_3\text{X}$ , где X — атом (H, F, I) или молекулярный фрагмент. Трифторметильный радикал имеет пирамидальную структуру, в отличие от метильного радикала [42]. Данный факт был подтверждён как результатами ЭПР и ИК-спектроскопии в конденсированной фазе [21; 43], так и ИК-спектрами в газовой фазе [44]. Детальный анализ колебательно-вращательного спектра вырожденного асимметричного C–F колебания позволил определить вращательные постоянные для основного состояния радикала [45]. Из них были в свою очередь вычислены геометрические параметры: длина C–F связи  $1,318 \pm 0,002 \text{ \AA}$  и угол F–C–F, равный  $110,7 \pm 0,4^\circ$ . Дипольный момент  $\text{CF}_3$ , измеренный методом фокусировки молекулярного пучка относительно  $\text{NF}_3$ , составляет  $0,47 \pm 0,07 \text{ Д}$  [46].

Колебательные спектры  $\text{CF}_3$  в газовой фазе впервые получены Карлсоном и Пайментелом [44]. Авторы использовали быстросканирующий ИК-спектрометр и ксеноновую лампу в импульсном режиме для генерации активных частиц. В ИК-спектрах продуктов, образующихся при фотолизе  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$ , были обнаружены одинаковые линии поглощения при  $1259$ ,  $1090$  и  $701 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к C–F асимметричным валентным, C–F симметричным валентным и C–F деформационным колебаниям соответственно. Интенсивности указанных полос поглощения уменьшались симбатно (из-за реакции рекомбинации или диспропорционирования), что подтверждает принадлежность к одной частице.

Одновременно с Карлсоном и Пайментелом, Миллиган с соавторами получили ИК-спектроскопические характеристики  $\text{CF}_3$  в твёрдых низкотемпературных матрицах Ag и  $\text{N}_2$  [21]. Радикал эффективно стабилизировался при соосаждении газовых смесей  $\text{CF}_2\text{N}_2/\text{N}_2\text{F}_2/\text{X}$  в криостат при одновременном фотолизе или при фотолизе осаждаемой смеси  $\text{CHF}_3/\text{X}$  (X =  $\text{N}_2$  или Ag). В обоих случаях зарегистрированы линии поглощения при  $1250$ ,  $1084$  и  $703 \text{ см}^{-1}$ , приписанные к C–F асимметричным валентным, C–F симметричным валентным и C–F деформационным колебаниям соответственно. Интенсивность данных спектральных

линий менялась симбатно при осаждении и разогреве образца до 35 К.

В более поздней работе Миллиган и Джэкоккс использовали соосаждение с одновременным фотолизом смеси  $F_2/CF_2N_2/Ar$  и  $F_2/N_3CN/Ar$ , что позволило получить больший выход образования  $CF_2$  и  $CF_3$  [47]. В результате были обнаружены линии поглощения, относящиеся к зонтичным ( $512\text{ см}^{-1}$ ) и комбинационному ( $CF_3$  зонтичное + C–F деформационное  $1213\text{ см}^{-1}$ ) колебаниям. Кроме того, авторы установили спектроскопические характеристики  $^{13}CF_3$  в матрице молекулярного азота.

Микроволновой спектр трифторметильного радикала исследован в работе [48]. Радикал получался под действием тлеющего разряда в смеси  $CF_3COOH$  и  $(CF_3CO)_2O$ . Из анализа спектра авторы получили значения вращательной постоянной и констант СТВ на атомах фтора, которые хорошо согласовались с ЭПР-спектроскопическими результатами. Спиновая плотность неспаренного электрона на трёх атомах F составила примерно 12,3% от максимального значения.

Трифторметильный радикал был обнаружен при помощи метода ЭПР Флорином с соавторами в облучённых гамма-излучением при 77 и 4 К системах  $CF_4/Xe$  [36]. Однако правильная интерпретация ЭПР-спектра дана позднее в работе Фессендера и Шулера [49]. Радикал синтезировали облучением ускоренными электронами жидких смесей  $CF_4/C_2F_6$  или  $CHF_3/Kr$  (77–100 К). Спектр представляет собой изотропный квартет с расщеплением 144,8 Гс, каждая линия которого также расщеплена на две из-за эффектов СТВ второго порядка (7–9 Гс). В экспериментах с облучением  $^{13}CHF_3$  установлено, что константа СТВ на атоме С составляет 271,6 Гс. Значение  $g$ -фактора радикала оказалось равным 2,0031, что несколько отличается от  $g$ -фактора свободного электрона (2,0023).

ЭПР-спектры  $CF_3$  радикалов, стабилизированных в твердых поликристаллических матрицах рассмотрены в статье [43]. Радикалы генерировали УФ-фотолизом (ртутная лампа высокого давления) осажденных образцов  $CF_3I/Ng$  ( $Ng = Ar, Kr, Xe$ ) при 4 К. Спектры были интерпретированы в анизотропном приближении с включением эффектов СТВ второго порядка. При повышении температуры наблюдалась «разморозка» вращения и инверсия радикалов.

ВУФ-спектр трифторметильного радикала опубликован в работе Баско и Хафорна [50]. Радикал получали флеш-фотолизом ксеноновой лампой различных соединений в газовой фазе ( $CF_3COCF_3$ ,  $CF_3N_2CF_3$ ,  $CF_3COCOCF_3$ ,  $CF_3NC$ ,  $CF_3I$ ). При этом была зарегистрирована серия полос поглощения в области 165–146 нм (прогрессия с интервалами  $820\text{ см}^{-1}$ ). Спектры флуоресценции  $CF_3$  измерены Масако Суто с соавторами [16; 17] при возбуждении  $CF_3X$  ( $X = H, Cl, Br$ ) излучением аргоновой лампы или синхротронным излучением. Испускание обнаружено в областях 170–320 нм и 400–750 нм.

## 1.2.2 Дифторкарбен

Дифторкарбен выступает в качестве ключевого интермедиата в различных термических, фото- и радиационно-химических процессах. В отличие от  $\text{CH}_2$  основное электронное состояние  $\text{CF}_2$  синглетное, а зазор между синглетным и триплетным состояниями составляет примерно 2,4 эВ [51].

$\text{CF}_2$  был впервые экспериментально обнаружен в середине XX века при пропускании  $\text{CF}_4$  через газоразрядную трубку (0,5 кВт, 5000–10000 В) [52]. В спектре разряда проявился ряд линий испускания в области 2399–3249 Å, которые были отнесены к дифторкарбену. Проведенный анализ спектра позволил сделать вывод о нелинейной структуре молекулы и оценить частоты молекулярных колебаний как 1162  $\text{см}^{-1}$  (асимметричное валентное колебание C–F) и 666  $\text{см}^{-1}$  (деформационное F–C–F).

Примерно в это же время был зарегистрирован УФ-спектр поглощения  $\text{CF}_2$ , изолированного в аргоновой матрице [53]. Авторы подвергали газовому разряду смесь  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$  с последующей конденсацией на охлаждаемое жидким гелием оптическое окно. Записанный спектр демонстрировал серию полос поглощения между 230 и 267 нм с максимумом при 248 нм. Из анализа экспериментального спектра был сделан вывод, что поглощение, соответствующее переходу между нулевыми колебательными уровнями, может быть приписано полосе при 267,4 нм, а сдвиг между газофазным и твердофазным спектрами составляет примерно  $-300 \text{ см}^{-1}$ , что является ожидаемым для радикалов. Углубленное изучение колебательной структуры данных линий посвящено нескольким последующим работам [54]. Детальный анализ колебательно-вращательной структуры линии вблизи 254,0 нм позволил получить значения вращательных постоянных для основного электронного состояния и первого возбужденного состояний  $\text{CF}_2$  [55]. Кроме того, было показано, что длина C–F связи в основном и первом возбужденном состояниях составляет 1,3 Å, а угол F–C–F при возбуждении увеличивается от 104,9 до 134,8°.

Инфракрасный спектр поглощения  $\text{CF}_2$  был получен несколько позднее [56]. Авторы осаждали газовую смесь  $\text{CF}_2\text{N}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CF}_2\text{N}_2/\text{N}_2$  на охлаждаемую подложку в криостате и регистрировали ИК-спектры полученных образцов. После проведенного фотолиза ртутной лампой среднего давления в спектре появились новые полосы поглощения, некоторые из которых не накапливались при длительном фотолизе (при 668, 1102 и 1222  $\text{см}^{-1}$ ). Эти же линии поглощения полностью исчезали при отжиге образцов, приводящем к появлению полос поглощения  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Кроме того, авторы записали УФ-видимые спектры образцов, в которых было хорошо заметно образование больших количеств дифторкарбена. Таким образом, данные полосы поглощения можно однозначно отнести к колебаниям  $\text{CF}_2$ . Однако из полученных данных было неочевидно, какая из высокочастотных линий поглощения относится к симметричным, а какая к асимметричным колебаниям, что подогревало интерес

к ИК-спектру данной частицы. В работе [57] Херр и Пайментел представили быстросканирующий ИК-спектрометр, способный зарегистрировать весь спектр ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) за 200 мкс. Ими был впервые получен газофазный колебательный спектр  $\text{CF}_2$ , образующегося при фотолизе  $\text{CF}_2\text{N}_2$  — максимумы огибающих полос при 1110, 1265 и  $667\text{ см}^{-1}$ . Вращательная структура данных полос поглощения не разрешалась, однако исходя из ширины линии авторы предположили, что линия при  $1110\text{ см}^{-1}$  соответствует асимметричным колебаниям. Спектр испускания колебательно-возбужденного  $\text{CF}_2$  записал Бондыбей в 1976 [58]. Из полученных данных были оценены времена релаксации соответствующих возбужденных состояний. В спектрах также были интерпретированы уширения, связанные с фоновыми взаимодействиями.

Примерно в то же время был впервые описан микроволновой спектр дифторкарбена [59]. Молекула синтезирована в газовой фазе при пропускании разряда через  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_4$  или  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$  и прокачкой продуктов через абсорбционную кювету. Вращательный спектр описывался моделью вытянутого жесткого волчка, что позволило определить геометрические параметры молекулы:  $r(\text{C-F}) = 1,3\text{ \AA}$ ,  $\angle\text{FCF} = 104,9^\circ$ . Впоследствии данные о вращательных постоянных  $\text{CF}_2$  были уточнены [60].

Вращательная структура колебательных уровней  $\text{CF}_2$  ( $\nu_1$  и  $\nu_3$  моды) была кропотливо рассмотрена с использованием спектроскопии на ИК-лазерах [61]. Были получены и отнесены полосы более чем 200 вращательных компонент для каждой из линий, определено положение центра линии, соответствующее  $0\text{--}0$  переходу с точностью до  $0,0003\text{ см}^{-1}$ .

Вертикальная энергия ионизации  $\text{CF}_2$  была измерена Хильденбрандом [62]. Интересно, что в данном случае карбен был получен не в результате разложения молекулы прекурсора, а путём синтеза из углерода и  $\text{SF}_6$  при  $1400\text{--}1600\text{ К}$ . Газовую смесь на выходе из реактора облучали электронами и фиксировали появление ионов при помощи масс-спектроскопии. При этом порог появления  $\text{CF}_2^+$  составил примерно 11,5 эВ, что является хорошим приближением для оценки энергии ионизации.

Сродство к электрону дифторкарбена было измерено при помощи фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе и составляет 0,179 эВ [63].

### 1.2.3 Фторметильный радикал

Фторметильный радикал играет важную роль в различных химических реакциях. Так, например, он выступает интермедиатом при бромировании фторалканов [64]. Образование

данного радикала отмечалось при реакциях атомов натрия с  $\text{CH}_2\text{FCl}$  [65].

Первые исследования структуры и характеристик  $\text{CH}_2\text{F}$  относятся к середине 1960-х, когда был получен ЭПР-спектр данной частицы [49]. Сигнал фторметильного радикала был зарегистрирован при облучении электронами с энергиями 2,8 МэВ замороженных образцов, содержащих 2%  $\text{CH}_3\text{F}$  в ксеноне или криптоне при  $-188^\circ\text{C}$ . Спектр представляет хорошо разрешённый дублет триплетов с соотношением интенсивностей 1:2:1:1:2:1. Величины изотропных констант СТВ в твёрдом ксеноне составили  $a_{\text{F}} = 64,3$  Гс,  $a_{\text{H}} = 21,1$  Гс, в криптоне были обнаружены аналогичные параметры СТВ. Ширина линий в криптоне составляла примерно 1,4 Гс, в то же время в ксеноне линии уширялись до 4,2 Гс из-за взаимодействия с парамагнитными ядрами матрицы. Константа СТВ  $a_{\text{C}}$  составляет 54,8 Гс, из этого значения можно определить пирамидальный угол для радикала (пять градусов), т.е. структура является почти плоской в отличие от трифторметильного радикала.

ИК-спектроскопическое исследование  $\text{CH}_2\text{F}$  выполнено Джэкокс и Миллиганом в 1968 году [22]. Полосы поглощения радикала обнаружены в осажденном при одновременном фотолизе газоразрядной лампой  $\text{He}/\text{H}_2$  (1/9) образце  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$  (1/500) при 14 К. Линии поглощения при  $1163$  и  $996\text{ см}^{-1}$  полностью исчезали при отжиге образца и демонстрировали характерный изотопный сдвиг при использовании  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ . Первая полоса была отнесена к C–F валентным колебаниям  $\text{CH}_2\text{F}$ . Отнесение второй полосы не удалось выполнить однозначно, она, по словам авторов, может быть приписана как к «зонтичным колебаниям»  $\text{CH}_2\text{F}$ , так и к деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ . Авторами наблюдалась низкочастотная полоса поглощения при  $750\text{ см}^{-1}$  с похожим термическим поведением, однако её отнесение к фторметильному радикалу можно считать предварительным.

В работе Раймонда и Андрюса рассматривались реакции щелочных металлов со фторгалометанами ( $\text{CH}_2\text{FX}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [66]. Газовые смеси фторгалометан/аргон (1/200) и щелочной металл/аргон (1/200) соосаждались на подложку, охлажденную до 15 К. При этом в спектре образца наблюдались полосы, ранее отнесённые к  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ , а также новая линия поглощения при  $1162,8\text{ см}^{-1}$ , которая, в соответствии с работой Джэкокс и Миллигана, приписана  $\text{CH}_2\text{F}$  [22]. Область  $940\text{--}1020\text{ см}^{-1}$  была свободна от спектральных линий, поэтому полоса  $996\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, относится к какому-то другому продукту фотолиза или к примеси. Авторами были изучены реакции щелочных металлов с дейтерированными аналогами фторгалометана, что позволило обнаружить линию D–C–D деформационного колебания при  $1093\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, полоса поглощения H–C–H деформационного колебания  $\text{CH}_2\text{F}$  должна лежать в интервале  $1485\text{--}1545\text{ см}^{-1}$ , однако её не удалось зарегистрировать из-за низкого оптического качества образца и высокого рассеяния в данной области. Остальные линии фторметильного радикала обладают меньшей интенсивностью и не были обнаружены. В работе оценены силовые постоянные для H–C–H деформационного и C–F валентного колебаний.

Детальное рассмотрение вращательной структуры C–F валентного колебания  $\text{CH}_2\text{F}$  представлено в работе [67]. Авторы применили ИК-спектрометр с лазерным диодом и зеемановской модуляцией. Радикал синтезировали пропусканьем электрического разряда через газовую смесь  $\text{CH}_2\text{FCOOCH}_3/\text{Ar}$  (1/4). Авторами установлена фундаментальная частота соответствующего колебания —  $1170,416 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с полученными ранее результатами в матрице аргона ( $1162,8 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в работе были получены вращательные постоянные для радикала в основном и колебательно-возбуждённом состояниях ( $\nu_3 = 1$ ).

Микроволновой спектр фторметильного радикала в газовой фазе рассмотрен в работе [68]. Для генерации использовали реакцию  $\text{CH}_3\text{F}$  с продуктами протекания микроволнового разряда через  $\text{CF}_4$ . На основании анализа вращательных спектров авторами получены молекулярные постоянные для основного и колебательно-возбуждённого состояния  $\text{CH}_2\text{F}$  ( $\nu_4 = 1$ ). Вращательные постоянные для основного состояния находятся в хорошем соответствии с предыдущими результатами. Показано, что радикал является почти плоским (пирамидальный угол менее пяти градусов), однако однозначное вычисление геометрических параметров в молекулы невозможно.

Фторметильный радикал был исследован методом лазерного магнитного резонанса в дальней ИК области [69]. В абсорбционную газовую кювету, заполненную  $\text{CH}_3\text{F}$ , вводили продукты воздействия микроволнового разряда на газовую смесь  $\text{F}_2/\text{Ne}$ . При этом образовывалось значительное количество искомым радикалов. В спектрах наблюдали полосы, соответствующие переходам между вращательными уровнями 16 и 17, 12 и 13, 8 и 9 основного и колебательно-возбуждённого состояния ( $\nu_4 = 1$ ). Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими данными, полученными методом вращательной спектроскопии.

В работе [70] рассмотрены спектры резонансной мультифотонной ионизации (Resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI) с масс-спектрометрическим детектированием. Радикалы образовывались в газовом потоке в реакции  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  с атомами F. Авторами детально проанализированы сигналы 3p и 4p-ридберговских состояний радикалов  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CD}_2\text{F}$ , и получены частоты для C–F валентных,  $\text{CH}_2$  ножничных и деформационных внеплоскостных колебаний в соответствующих возбуждённых состояниях. Кроме того, была вычислена частота деформационных внеплоскостных колебаний  $\text{CH}_2\text{F}$  для основного состояния, составившая  $260 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с данными, полученными из вращательных спектров.

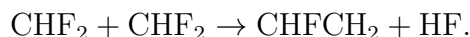
Наконец, при помощи лазерного ИК-спектрометра с щелевым разрядом получены колебательно-вращательные спектры высокого разрешения в области C–H симметричных и асимметричных колебаний  $\text{CH}_2\text{F}$  [71]. Для синтеза радикала использовали диссоциативный захват электронов молекулой дифторметана. Фундаментальные частоты для соответствующих мод равны  $3044,385$  и  $3183,856 \text{ см}^{-1}$ . Вычисленные вращательные параметры для

радикала находятся в хорошем согласии с представленными ранее результатами. Используя расчёты на уровне CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, авторы показали, что плоская структура радикала является колебательно-усреднённой. Поверхность потенциальной энергии, соответствующая «выворачиванию» радикала относительно атома С, имеет минимумы при пирамидальном угле около  $29^\circ$ , барьер между ними составляет около  $120 \text{ см}^{-1}$ . Частота таких колебаний, по данным расчёта, составляет  $276 \text{ см}^{-1}$ .

### 1.2.4 Дифторметильный радикал

Дифторметильный радикал рассматривается в качестве одного из важных интермедиатов различных превращений фторуглеводородов. Одно из первых упоминаний связано с работой [65], в которой изучали реакции  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  с атомами Na. Показано, что  $\text{CHF}_2$  реагирует с атомами натрия, причем константа скорости для данного процесса вдвое меньше, чем для реакции  $\text{CH}_2\text{F} + \text{Na}$ .

Интересные особенности радикала  $\text{CHF}_2$  подчёркнуты в публикации [72]. Так, при рекомбинации двух дифторметильных радикалов в газовой фазе при низких давлениях среди продуктов реакции обнаружили значительное количество HF, который может образовываться только по реакции:



При этом также протекает тривиальная реакция рекомбинации радикалов, дающая  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  в качестве продукта. Авторами продемонстрировано, что при повышении давления выход рекомбинации увеличивается. При повышении температуры растёт выход реакции с выбросом HF. Следует отметить, что при реакциях  $\text{CHF}_2$  с  $\text{CF}_3$  заметного количества фтороводорода среди продуктов не обнаружилось.

ЭПР-спектр образца, содержащего 2%  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в ксеноне при  $-188^\circ\text{C}$ , после облучения ускоренными электронами с энергией 2,8 МэВ свидетельствует об образовании  $\text{CHF}_2$  в качестве основного и  $\text{CH}_2\text{F}$  в качестве побочного продукта [49]. Спектр радикала  $\text{CHF}_2$  характеризуется изотропными константами СТВ  $a_{\text{F}} = 84,2 \text{ Гс}$ ,  $a_{\text{H}} = 22,2 \text{ Гс}$ , сигнал представляет собой симметричный триплет дублетов. При высоком коэффициенте усиления удалось зарегистрировать расщепление на атомах  $^{13}\text{C}$ , составляющее 148,8 Гс. Исходя из данного значения можно оценить пирамидальный угол для радикала, который в данном случае составляет примерно  $12,7^\circ$ , что заметно выше, чем аналогичный угол во фторметильном радикале.

Инфракрасные спектры  $\text{CHF}_2$  в матрицах благородных газов представлены в работе Карвера и Андриуса [73]. Газовые смеси  $\text{Li}/\text{Ar}$  (1/200) соосаждались с  $\text{CHF}_2\text{X}/\text{Ar}$  (1/200,  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) на ИК-прозрачную подложку при 15 К. При этом в спектре осажденного образца были обнаружены как полосы  $\text{CHF}_2\text{X}$ ,  $\text{LiX}$ , так и новые линии поглощения, связанные с образованием  $\text{CHF}_2$  при 1165, 1175 и 1316,5  $\text{cm}^{-1}$ . Положения данных полос поглощения в спектре не зависели ни от природы атома  $\text{X}$  в молекуле прекурсора, ни от типа используемого изотопа лития. Вместе с тем при использовании обогащённого дейтерием галогендифторметана обнаружались новые линии поглощения при 934, 1144 и 1222  $\text{cm}^{-1}$  с аналогичными свойствами. Исходя из предложенной ранее пирамидальной структуры радикала, указанные полосы были отнесены к  $\text{C-F}$  симметричным (934 и 1165  $\text{cm}^{-1}$ ) и асимметричным (1144 и 1175  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C-H}$  деформационным (1222 и 1316,5  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаниям  $\text{CHF}_2$  и  $\text{CDF}_2$  соответственно. В эксперименте с использованием криптоновой матрицы при реакции  $\text{CHF}_2\text{Br}$  с атомами  $\text{Li}$  были обнаружены аналогичные линии поглощения при 1162 и 1170,5  $\text{cm}^{-1}$ , что хорошо согласуется с результатами в аргоновой матрице. Авторами были оценены длины связей в радикале и их силовые постоянные.

Джэкокс рассмотрела реакцию атомов водорода с дифторкарбеном [74]. Газовые смеси, состоящие из прекурсоров  $\text{CF}_2$  ( $\text{CF}_2\text{N}_2$ ) и  $\text{H}$  ( $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), осаждали в криостат при одновременном фотолизе излучением ртутной лампы среднего давления. В спектрах осажденных образцов  $\text{CF}_2\text{N}_2/\text{X}/\text{Ar}$  ( $\text{X} = \text{HI}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ , мольные соотношения от 1/2/200 до 1/2/500) помимо довольно интенсивных линий поглощения  $\text{CHF}_2$  (1165, 1173 и 1317  $\text{cm}^{-1}$ ) были обнаружены полосы  $\text{CF}_2\text{I}$ ,  $\text{HCF}_2\text{I}$  или  $\text{CF}_2\text{S}$  в зависимости от типа используемого прекурсора атомов водорода. Во всех образцах зарегистрированы полосы поглощения  $\text{CF}_2$  и  $\text{C}_2\text{F}_4$ .  $\text{CH}_2\text{F}_2$  был обнаружен лишь в следовых количествах.

### 1.2.5 Фторкарбен

Фторкарбен ( $\text{CHF}$ ) является простейшим карбеном с основным синглетным состоянием. Наличие неподелённой электронной пары определяет реакционную способность молекулы (типичный нуклеофил). Благодаря этому факту фторкарбен служит модельным реактивом для ряда превращений в различных областях химии [75].

Фторкарбен был впервые охарактеризован спектроскопически в работе Мерера и Трависа в 1966 [76]. Для его генерации использовали флэш-фотолиз газовой смеси  $\text{CHFBr}_2/\text{H}_2$ . При этом в УФ-видимом спектре продуктов обнаружили новые полосы в области 430–600 нм, которые должны соответствовать трёхатомной молекуле с атомом водорода и двумя другими легкими атомами (выводы сделаны на основании вычисленных вращательных постоянных). Из анализа полученных спектров следует, что частоты  $\text{H-C-F}$  деформационного колебания в основном и возбужденном состояниях составляют 1403,2 и 1021,3  $\text{cm}^{-1}$ . Исходя из предпо-



ложения, что длина C–H связи в HCF равна таковой в HCCl, авторы оценили длину связи C–F как 1,31 Å, а валентный угол H–C–F в 101,8°. При переходе на возбужденное состояние валентный угол увеличивается до 127,2°, а связь C–F укорачивается до 1,29 Å.

Колебательные спектры фторкарбена в матрицах аргона и азота были впервые получены Джэкокс и Миллиганом в 1968 году [22]. В результате УФ-фотолиза излучением ртутной лампы среднего давления осажденного образца  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$  (1/500) в матрице стабилизировались продукты фотохимического распада фторметана. В УФ-видимом спектре образца были обнаружены линии, отвечающие электронно-колебательно-вращательным переходам CHF в соответствии с работой Мерера и Трависа [76]. В ИК-спектре наблюдались интенсивные полосы поглощения при 1182 и 1405  $\text{cm}^{-1}$ , исчезающие при отжиге образца. В изотопно-обогащённой системе  $\text{CD}_3\text{F}/\text{Ar}$  появились аналогичные линии при 1183 и 1046  $\text{cm}^{-1}$ , которые были отнесены к C–F валентным и H–C–F деформационным колебаниям фторкарбена, соответственно. При этом линии в высокочастотной области, которые можно было однозначно отнести к C–H валентному колебанию CHF, отсутствовали.

В работе группы Ву [23] представлены результаты фотохимических превращений в системе  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ne}$  (1/3000) под действием синхротронного излучения с длиной волны 105–160 нм. В ИК-спектрах облученных образцов были обнаружены ранее известные спектральные линии  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2$ , CHF, CF, CH, HF. Кроме того, была зарегистрирована новая полоса поглощения при 2640,5  $\text{cm}^{-1}$ , поведение которой при фотолизе и отжиге образца напоминало поведение других полос CHF (1185,4 и 1403,4  $\text{cm}^{-1}$ ). Для надежного отнесения данной линии CHF авторы провели эксперименты с образцами  $\text{CD}_3\text{F}/\text{Ne}$  и  $^{13}\text{CH}_3\text{F}/\text{Ne}$ , в результате которых были получены все колебательные частоты для соответствующих изотопологов фторкарбена.

Спектроскопические параметры первого возбужденного состояния CHF ( $^1A''$ ) были измерены в работе [77]. Газовую смесь  $\text{CHFBr}_2/\text{He}$  (1/10) подвергали фотолизу излучением с  $\lambda = 470$  нм, продукты выпускали через ультразвуковое сопло в камеру для измерения спектров флуоресценции под действием набора лазеров на красителях в диапазоне 400–590 нм. В результате анализа спектров получены энергии переходов между основным и колебательно-возбуждёнными состояниями для H–C–F деформационных колебаний, впервые установлены частоты валентных C–F и C–H колебаний в первом возбужденном состоянии (1260,5 и 2852  $\text{cm}^{-1}$ ). Для всех колебательно-возбуждённых состояний также были уточнены соответствующие вращательные постоянные.

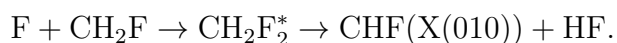
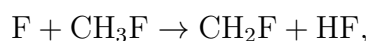
Метод дисперсной флуоресцентной спектроскопии, применённый к HCF и DCF [78], позволил получить наиболее полную информацию о колебательной структуре фторкарбена и его дейтерий-замещенного аналога. Измеренные частоты колебаний хорошо согласуются с предыдущими экспериментальными данными и с результатами проведённых квантово-хими-

ческих расчётов.

В работе [79] представлен детальный анализ спектров поглощения DCF в области 17200–17400 см<sup>-1</sup> с высоким разрешением (ограниченным лишь доплеровским уширением). Авторами была подробно рассмотрена колебательно-вращательная структура полос поглощения и отнесены полосы 858 переходов. Полученные вращательные постоянные и константы центробежного искажения для HCF и DCF позволили установить геометрические параметры основного ( $r(\text{C-H}) = 1,138 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C-F}) = 1,305 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCF} = 104,1^\circ$ ) и первого электронно-возбужденного состояния ( $r(\text{C-H}) = 1,063 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C-F}) = 1,308 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HCF} = 123,8^\circ$ ) фторкарбена.

Природа магнитных взаимодействий между спиновым моментом <sup>19</sup>F в CHF и полным вращательным моментом рассмотрена в работе [80]. Авторами зарегистрирован колебательно-вращательный спектр, отвечающий переходу <sup>1</sup>A(000)–<sup>1</sup>X(000), с высоким разрешением, превышающим доплеровское за счёт использования техники интермодулированной флуоресценции (InterModulated Fluorescence, IMF). Анализ экспериментальных данных позволил оценить константы спин-вращательных взаимодействий и вращательные *g*-факторы. Впервые показано наличие кориолисового взаимодействия в CHF между основным и первым электронно-возбуждёнными состояниями.

Спектр возбуждения лазерно-индуцированной флуоресценции CHF <sup>1</sup>A(000)–<sup>1</sup>X(010) впервые получен в работе [81]. Молекулы фторкарбена в колебательно-возбужденном состоянии были синтезированы в реакции атомов F и CH<sub>3</sub>F в молекулярных пучках:



Авторы проанализовали и отнесли полосы Q-ветви соответствующего перехода в области 605–635 см<sup>-1</sup>. Имеется достаточно большое количество публикаций, связанных с изучением колебательно-вращательных переходов между основным и первым возбуждённым электронными состояниями CHF [82–88]. В этих исследованиях используются различные техники регистрации спектров и генерации фторкарбена. За период с конца 1980-х по настоящее время определены или уточнены вращательные постоянные и другие параметры для различных колебательных уровней <sup>1</sup>A и X электронных состояний фторкарбена. Подробный анализ всех подобных работ выходит за рамки настоящего обзора.

Фотоэлектронные спектры анионов с общей формулой HCX<sup>-</sup> (X = F, Cl, Br, I) измерены в работе [89]. Анионы галокарбенов образовывались при реакции O<sup>-</sup> (продукт пропускания разряда через смесь O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O) с соответствующим CH<sub>3</sub>X. Фотоэлектронные спектры записывали под разными углами к плоскости поляризации иницирующего излучения (351 нм), что позволило различить триплетные и синглетные переходы в спектрах.

Авторами получены значения колебательных частот для аниона фторкарбена, которые находятся в разумном согласии с результатами квантово-химических расчётов. Кроме того, установлено, что энергия синглет-триплетного расщепления в CHF составляет примерно 14,9 ккал/моль. Другим важным результатом является определение сродства к электрону для основного состояния фторкарбена, которое составляет 0,54 эВ для CHF и 0,53 эВ для CDF.

Микроволновые спектры HCF получены с использованием микроволнового-оптического двойного резонанса (Microwave optical double resonance, MODR) в работе [90]. Фторкарбен генерировали при смешении потоков газообразного CH<sub>3</sub>F и продуктов пропускания высоковольтного разряда через CF<sub>4</sub>. Из полученных результатов были уточнены значения вращательных постоянных и выведены компоненты дипольного момента вдоль осей инерции молекулы. Суммарный дипольный момент карбена равен 1,403 Д, что находится в хорошем соответствии с данными квантово-химических расчётов методами CISD (Configuration Interaction With Single and Double Excitation) (1,426 Д) и CEPA (Coupled Electron Pair Approximation) (1,394 Д).

Синтез CHF в результате распада колебательно-возбужденного CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и кинетика реакций с алкенами исследована в работе [91]. Многофотонная «накачка» энергии ИК-излучения осуществлялась за счёт использования импульсного CO<sub>2</sub>-лазера, CHF детектировали при помощи техники лазерной флуоресценции. При этом были измерены колебательная и вращательная температуры молекул фторкарбена, которые, очевидно, зависят от времени между образованием CHF (или распадом CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> вместе с импульсом) и детектированием его сигнала. Оказалось, что вращательные температуры CHF через 0,4 и 3 мкс после синтеза составляют 900 и 600 К (давление CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 20 мм рт. ст.), а колебательная температура через 3 мкс после синтеза равна 790 К (при тех же условиях, или 630 К при добавлении Ag с давлением 1 мм рт. ст.). Впервые были установлены константы бимолекулярных реакций, приводящих к связыванию CHF с различными молекулами алкенов (этилен, пропилен, бутилен и изобутилен), лежащие в диапазоне от 5,4 до 22 (в единицах 10<sup>12</sup> см<sup>3</sup>/молек/с).

В работе [92] исследованы масс-разрешённые спектры резонансной мультифотонной ионизации (REMPI) фторкарбена. В оптических спектрах, отвечающих возбуждению в ридберговское состояние, разрешены колебательные и частично вращательные переходы. Анализ экспериментальных данных позволил установить частоты молекулярных колебаний в данном возбужденном состоянии и оценить вертикальную энергию ионизации CHF, составившую 10,06 эВ. Отнесение спектральных сигналов и величины колебательных частот для основного и ридберговского состояния фторкарбена подтверждены проведенными расчётами на уровне теории CCSD(T) (Coupled-cluster with Single, Double and Perturbative Triple excitations) и CISD (Configuration Interaction With Single and Double Excitation) с базисным набором 6-31+G\*R2.

В недавней работе [93] зарегистрирован ИК-спектр высокого разрешения СНF в области 2600–2700 см<sup>-1</sup>. Фторкарбен был получен в газовой фазе пропусканием электрического разряда через смесь СНF<sub>3</sub>/He/Ne/H<sub>2</sub> (0,12/63/27/9) и инжестирован в кювету для измерений. В результате измерений были охарактеризованы колебательно-возбуждённые состояния (0,0,0), (0,0,1), (0,1,1), (1,0,0) и (1,0,1), причём для трёх из них вращательные постоянные были опубликованы впервые. В работе подробно изучено взаимодействие Кориолиса между (1,0,0) и (0,1,1) состояниями, что внесло важный вклад в интерпретацию ровибронного взаимодействия в HCF.

### 1.2.6 Фторметилидин

Фторметилидин или фторид углерода — двухатомная молекула с формулой CF, считающаяся интермедиатом процессов распада любых фторсодержащих углеводородов [75].

Первое детектирование радикала CF относится к 1950 году [94]. Андриус и Барроу пропускали электрический разряд через пары фторуглеводородов и обнаружили интенсивные полосы в области 235–310 нм, отнесенные к CF<sub>2</sub> [54]. Вместе с тем в более коротковолновой области зарегистрированы две линии вблизи 224 нм и несколько полос испускания в диапазоне 197–220 нм. Исходя из предварительного анализа колебательно-вращательной структуры полос, авторы предположили, что данные спектральные линии можно отнести к CF. Обе серии полос относятся к переходам из возбужденных состояний CF в основное. При этом терм основного состояния разделен на 77 см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с предсказанным мультиплетным расщеплением для CF, равным 60 см<sup>-1</sup>.

В последующей работе, выполненной тем же авторами [95], была подробно проанализирована структура линий испускания CF. Показано, что CF имеет два близлежащих электронно-возбужденных состояния с термами 42705 (A) и 49451 (B) см<sup>-1</sup>. В основном состоянии CF — дублет, длина связи равна 1,27 Å, частота колебаний 1308 см<sup>-1</sup>. Минимум в первом возбужденном состоянии <sup>2</sup>A находится при более коротком межатомном расстоянии — 1,15 Å, частота валентного колебания 1764 см<sup>-1</sup>. Второе возбужденное состояние характеризуется большим расстоянием C–F (1,31 Å) и меньшей частотой колебания (1191 см<sup>-1</sup>). В данном состоянии колебательные уровни довольно быстро сходятся с увеличением соответствующего квантового числа, что даёт возможность оценить энергию диссоциации как 4,9 эВ. Для указанных электронных состояний были определены вращательные постоянные и коэффициенты ангармоничности.

Систематическое исследование переходов между A–X уровнями CF представлено в работе [96]. Авторы рассмотрели вращательную структуру восемнадцати электронно-

колебательных переходов, что позволило установить молекулярные параметры для десяти колебательных уровней основного состояния и двух уровней состояния  $^2A$ . Согласно построенной модели поверхностей потенциальной энергии, в первом приближении для CF кривая состояния  $^2A$  пересекается с диссоциативной кривой той же симметрии. При использовании правила непересечения возникает минимум в состоянии  $^2A$ . Его глубина по оценке авторов невелика: переход на третий колебательный уровень состояния  $^2A$  должен приводить к распаду молекулы CF. В работе приведена оценка энергии диссоциации из состояния X, равная 5,5 эВ. Авторами продемонстрирована несостоятельность оценки энергии диссоциации из состояния  $^2B$ , корректная энергия диссоциации оказалась в разы меньше (2,06 эВ).

Определение силы осциллятора для перехода A–X в CF проведено в работе [97]. Газовая смесь CF<sub>4</sub>/Ar подвергалась шок-нагреву в специальной трубе до высоких температур (примерно 5000 К), спектры испускания фиксировались на фотопластинку. Равновесные концентрации CF в системе рассчитывались на основе табличных термодинамических данных или термодинамических данных, полученных из других экспериментов в этой же шок-трубе. В зависимости от источника исходных данных, авторы показали, что сила осциллятора для оптического перехода A–X равна  $0,046 \pm 0,014$  или  $0,051 \pm 0,015$ .

Подобным образом была исследована система переходов  $^2B$ –X CF в работе [98]. CF образовывался под действием электрического разряда на газообразный CF<sub>4</sub>. Авторами интерпретирована вращательная структура для нескольких колебательных переходов и получены новые значения молекулярных постоянных, уточнены старые результаты. Показано, что потенциальная кривая для состояния  $^2B$  пересекается с диссоциативной кривой  $^2D$  состояния, ведущей к двум изолированным атомам ( $^3P_C$  и  $^2P_F$ ). В работе отмечается, что распад CF из состояния  $^2A$ , по-видимому, связан с переходом на слабосвязанную кривую квартетного состояния молекулярной системы, которая приводит к диссоциации на  $^3P_C$  и  $^2P_F$ . Оценка вертикальной энергии ионизации CF дает 8,91 эВ. В более поздних работах в рамках данной тематики были уточнены известные и опубликованы новые молекулярные константы для основного и двух возбужденных состояний CF [99; 100].

Инфракрасный спектр CF в матрице аргона был впервые зарегистрирован Джэкоксом и Миллиганом [22]. Интенсивная полоса поглощения при  $1279 \text{ см}^{-1}$  образовывалась при длительном фотолизе образцов CH<sub>3</sub>F/Ar (1/500) излучением ртутной лампы среднего давления. Кроме того, полоса поглощения не смещалась при использовании дейтерированного фторметана, а обогащенный  $^{13}\text{C}$  прекурсор приводил к появлению линии при  $1249 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что для основного состояния CF частота колебаний составляет примерно  $1285 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает отнесение указанных полос к валентному колебанию CF. Дополнительные аргументы в пользу сделанного отнесения следуют из УФ-видимых спектров образцов, в которых отчетливо прослеживаются полосы поглощения, соответствующие В–Х системе переходов.

Колебательно-вращательные спектры с детектированием методом зеемановской модуляции рассмотрены в работе [101]. При этом удалось зафиксировать сигналы, отвечающие переходам из первого колебательно-возбужденного состояния во вращательные состояния нулевого уровня с  $J = 1/2$  и  $J = 3/2$ . В результате анализа спектров были уточнены молекулярные параметры CF: вращательные постоянные, длина связи C–F (1,27198 Å), частота валентного колебания (1286,128 см<sup>-1</sup>), энергия диссоциации ( $6,68 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>).

Газофазный колебательный спектр высокого разрешения фторметилидина был получен в работе [102]. Для генерации радикалов в газовой фазе электрический разряд пропускали через смесь CF<sub>4</sub>/Ar. В наблюдаемой спектре с разрешением 0,004 см<sup>-1</sup> хорошо прослеживалась вращательная структура колебательного перехода 0–1. Из анализа экспериментальных данных авторы получили вращательные постоянные для первого и нулевого колебательного уровней. Исходя из распределения полос поглощения по интенсивностям, был оценён дипольный момент перехода, который оказался равным 0,14 Д и противоположным по знаку постоянному дипольному моменту радикала.

ЭПР-спектр CF в газовой фазе был впервые получен Каррингтоном и Ховардом в работе [103]. Продукты пропускания электрического разряда через CF<sub>4</sub> подавали в резонатор спектрометра совместно с потоком ацетонитрила, ацетона или кетена. При этом использование последнего было наиболее предпочтительно из-за большего количества образующегося CF и отсутствия твёрдых продуктов реакции. Полученный спектр демонстрирует, главным образом, сигналы радикалов CF, находящихся во вращательных состояниях с квантовыми числами  $J = 3/2$  и  $J = 5/2$ . Из анализа спектров получены значения вращательной постоянной (1,4 см<sup>-1</sup>) и константы СТВ на атоме <sup>19</sup>F (250 Гс). Авторы показали, что дипольный момент CF превосходит дипольный момент NO, равный 0,158 Д, и соответствует системе знаков C(+)-F(-).

Термодинамические параметры CF были получены из анализа равновесной реакции  $S + CF_2 \rightleftharpoons SF + CF$  в работе [104]. Авторы пропускали газообразный SF<sub>6</sub> через нагретую эффузионную ячейку с углеродом и после фракционирования продуктов определяли степень протекания реакции при разных температурах. В работе показано, что теплота образования CF составляет 58,0 ккал/моль, а энергия диссоциации молекулы равна 130,8 ккал/моль или 5,67 эВ, что сопоставимо с предыдущими спектроскопическими выводами. Авторами была измерена вертикальная энергия ионизации CF, составившая 9,17 эВ (в согласии с ранее полученными результатами).

Образование CF в качестве одного из продуктов распада CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и CCl<sub>3</sub>F показано в исследовании [105]. Облучение указанных фреонов ArF лазером приводит к многофотонным возбуждениям и глубокой фрагментации молекул прекурсоров. В измеренных фотоэлектронных спектрах наблюдаются полосы CF<sup>+</sup> и CCl<sup>+</sup>, при этом первый катион образуется в наибольшем количестве. Авторами оценена колебательная частота CF<sup>+</sup> ( $1800 \pm 40$  см<sup>-1</sup>) и

ангармоническая поправка ( $10 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ ). Энергия ионизации CF составляет  $9,0 \pm 0,2 \text{ эВ}$ , продемонстрировано хорошее согласие с результатами измерений, полученными в рамках других методов.

Вращательные спектры фторметилидина в диапазоне частот до 300 ГГц были исследованы и интерпретированы в работе [106]. Радикал генерировали в абсорбционной кювете спектрометра под действием электрического разряда на газовую смесь  $\text{CF}_4$  и  $\text{CH}_3\text{F}$ . Полученные значения молекулярных постоянных находятся в хорошем соответствии с литературными данными. Авторами вычислены константы  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  для спин-орбитального взаимодействия атома фтора. Из этих результатов было оценено распределение спиновой плотности неспаренного электрона в радикале: показано, что электронная плотность смещается с атома углерода на атом фтора. При этом неспаренный электрон занимает орбиталь, похожую по симметрии на 2p-орбиталь атома углерода. Данные выводы подтверждаются результатами квантово-химических расчётов. В доступной литературе существует несколько работ, посвящённых определению молекулярных констант и констант спин-орбитального взаимодействия, выполненных с помощью лазерного магнитного резонанса [103; 107; 108] и колебательной спектроскопии в дальней ИК области [109].

Терагерцовые спектры радикала CF, полученного при действии электрического разряда на газовую смесь  $\text{CF}_4/\text{Ar}$ , были измерены в работе [110]. В этих исследованиях зарегистрированы 48 вращательных линий основного колебательного состояния CF в диапазоне частот от 455 до 1072 ГГц. Из анализа спектральных данных авторы уточнили молекулярные постоянные и аппроксимировали параметры вращательного гамильтониана радикала. Эти данные дают возможность предсказывать новые вращательные полосы CF с высокой точностью (до 170 кГц), что позволит использовать результаты для поиска сигналов данной частицы в спектрах астрономических объектов.

Фотоэлектронные спектры, соответствующие процессу ионизации CF, проанализированы в работе [111]. Авторы использовали необычный способ генерации CF путём смешения молекулярных пучков, содержащих атомы фтора и молекулы ацетальдегида. Несмотря на то, что механизм протекающих процессов до конца не ясен, авторы утверждают, что это довольно удобный метод. В спектре газовой смеси, измеренном через 2 см после точки смешивания, наблюдаются наибольшее количество фторметилидина. Авторы наблюдали один сигнал в фотоэлектронном спектре, отвечающий переходу  $\text{CF} \rightarrow e^- + \text{CF}^+$ . Исходя из экспериментальных данных адиабатическая и вертикальная энергии ионизации CF составили 9,55 и 9,11 эВ соответственно, что хорошо согласуется с предыдущими экспериментальными результатами. Анализ разрешённой колебательной структуры перехода позволил вычислить значения длины связи C–F ( $1,148 \text{ \AA}$ ) и частоты валентных колебаний ( $1840 \text{ см}^{-1}$ ) в катионе  $\text{CF}^+$ .

### 1.2.7 Ионные продукты

Несмотря на простоту детектирования ионных продуктов при распаде молекул фреонов, например, при помощи масс-спектроскопии, их структурные характеристики исследованы гораздо хуже.

Значительное количество колебательных спектров катионов и анионов, образующихся при фотоионизации фторсодержащих фреонов, охарактеризовано Лестером Андриусом с соавторами (см. раздел 1.1.3). В работе [29] проанализированы ИК-спектры фотоионизации образцов  $\text{CF}_3\text{X}/\text{Ar}$ , где X — H, Cl, Br, I. В случае фтороформа авторы наблюдали образование нейтральных продуктов ( $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CHF}$ ) и новую неизвестную полосу поглощения при  $1666,5 \text{ см}^{-1}$ . В аналогичном эксперименте с  $\text{CDF}_3$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CBrF}_3$  и  $\text{CIF}_3$  проявилась та же линия поглощения. Данная полоса отсутствовала в спектрах фотоионизованных  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Таким образом полоса поглощения при  $1666,5 \text{ см}^{-1}$  была отнесена к C–F валентным колебаниям  $\text{CF}_3^+$ . В опыте с  $^{13}\text{CHF}_3$  в спектре зафиксированы линии поглощения при  $1643$  и  $1600,5 \text{ см}^{-1}$ , причем последняя из них сдвинута на  $20 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область относительно предсказанной из соображений теории гармонических колебаний. Появление новой полосы поглощения и смещение основной линии связаны с наличием Ферми-резонанса в катионе  $^{13}\text{CF}_3^+$  между асимметричным и симметричным валентным C–F и асимметричным деформационным колебаниями. Таким образом, полоса чистой колебательной моды смещается в «красную» область, а комбинационная полоса в «голубую». Образование катиона  $\text{CF}_3^+$  было также зафиксировано при помощи ИК-спектроскопии и в других работах [29; 112–114].

Исследование процессов, происходящих при фотоионизации  $\text{CHF}_2\text{X}/\text{Ar}$  (X = F, Cl, Br, I) проведено в работе [30]. При анализе спектров образца со фтороформом авторы уделили внимание полосам поглощения в областях  $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  и  $3500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ . При этом обнаружилось несколько довольно интенсивных линий ( $567$  и  $603$ ,  $3562$  и  $3599 \text{ см}^{-1}$ ), которые ранее не удавалось зарегистрировать. Кроме того, две полосы поглощения при  $1165$  и  $1174 \text{ см}^{-1}$ , ранее приписанные  $\text{CHF}_2$ , проявились с достаточно большой интенсивностью и обладали скоррелированным поведением с упомянутыми выше спектральными линиями. Эксперименты с изотопно-замещёнными образцами подтвердили, что линии поглощения при  $3562$  и  $3599 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям с участием атома водорода, но не углерода, остальные же полосы претерпевали сдвиг в случае фотоионизации  $^{13}\text{CHF}_3$  относительно полос, образующихся из  $\text{CHF}_3$  с природным соотношением изотопов. На основании данных фактов авторы отнесли все упомянутые полосы поглощения к  $\text{HF}\cdots\text{CF}_2^-$ . При этом в образцах с  $\text{CHF}_2\text{X}$  (X = Cl, Br, I) новые полосы были отнесены как к  $\text{HF}\cdots\text{CFX}^-$ , так и к  $\text{HX}\cdots\text{CF}_2^-$  (кроме X = I). По мнению авторов, данные анионы образуются при захвате электронов молекулой прекурсора.



Теми же авторами исследованы ИК-спектры продуктов распада  $\text{CH}_2\text{F}_2$  [31]. В экспериментах с фотоионизацией смеси  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/400) обнаружались неизвестные группы полос в диапазонах 700–850, 1200–1450, 2700–2850, 3100–3250  $\text{см}^{-1}$ , отдельные линии при 1605, 1608 и 1368  $\text{см}^{-1}$ . Сравнивая эти результаты с данными, полученными в системах  $\text{CD}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  и  $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ , принимая во внимание скоррелированное поведение при фотолизе и отжиге матрицы, авторы отнесли набор низкочастотных (700–850  $\text{см}^{-1}$ ) и высокочастотных (3124, 3243  $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения к анионному комплексу  $\text{HF} \cdots \text{CFH}^-$  (либрации  $\text{HF}$  и  $\text{H-F}$  валентное колебание). Полосы при 1255  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C-F}$  асимметричное валентное колебание), 1408  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C-H}$  деформационное колебание), 2744 и 2854  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C-H}$  валентные колебания) были приписаны катион-радикалу дифторметана. При этом образование линий при 1605 и 1608  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C-F}$  асимметричные валентные) связывали с  $\text{CHF}_2^+$ , а 1369  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C-F}$  асимметричное валентное) с  $\text{CHF}^+$ .

Колебательные и оптические спектры ионов, образующихся в результате фотоионизации  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$ , представлены в работе [32]. В электронном спектре поглощения образца  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$  (1/400) наблюдали полосу при 255 нм. При фотолизе излучением ртутной лампы среднего давления данная спектральная линия исчезала. Поскольку энергии фотонов лампы достаточно для фрагментации катион-радикала  $\text{CH}_3\text{F}^+$ , указанная полоса поглощения была отнесена к этому иону. В другом эксперименте с аналогичным образцом в ИК-спектре не было обнаружено линий поглощения, которые можно было бы приписать катион-радикалу. Однако в работе были зарегистрированы новые полосы при 378, 390, 3498, 3530  $\text{см}^{-1}$  и 2664  $\text{см}^{-1}$ . На основании экспериментов с изотопно-замещенными фторметанами ( $\text{CD}_3\text{F}$  и  $^{13}\text{CHF}_3$ ) авторы сделали вывод, что по аналогии со фтороформом первый набор полос соответствует анионному комплексу  $\text{HF} \cdots \text{CH}_2^-$ , а линия при 2664  $\text{см}^{-1}$  относится к его изомеру  $\text{F}^- \cdots \text{CH}_3$ . При этом никаких дополнительных аргументов для обоснования отнесения в работе не приводится.

В работе Джэкокс с соавторами [33] обнаружили линии поглощения, соответствующие  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_3^+$  (несколько полос вблизи 1666  $\text{см}^{-1}$ ). Кроме того, авторами была впервые зарегистрирована линия  $\text{C-F}$  деформационных колебаний  $\text{CF}_3^+$  (798,1  $\text{см}^{-1}$ ), а также слабые полосы поглощения при 778,4, 778,7, 1050,1, 1051,9  $\text{см}^{-1}$ , которые предположительно были отнесены к  $\text{CF}_3^-$ .

Фотоэлектронные спектры  $\text{CF}_2$  и  $\text{O}_3$  представлены в работе [115]. В спектре наблюдали линии испускания возбуждённых состояний как  $\text{CF}_2$ , так и  $\text{CF}_2^+$ . Анализируя полосы указанного катиона, авторы оценили частоту деформационных колебаний  $\text{CF}_2^+$  как  $650 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ . В работе Андруса, посвященной фотоионизации  $\text{CHFCl}_2$ ,  $\text{CDFCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$  [116], авторами коротко упоминается, что при фотоионизации газовой смеси  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  и последующей конденсации продуктов в криостат в ИК-спектре наблюдали полосы поглощения при 1588 и 1585  $\text{см}^{-1}$ . При использовании  $^{13}\text{CHF}_3$  эти линии смещаются в низкочастотную область (1550,5  $\text{см}^{-1}$ ), использование дейтерированных образцов не при-

водит к сдвигу полос поглощения. Авторы предварительно отнесли данные полосы к  $\text{CF}_2^+$ .

Как указано выше, в работе связанной, с исследованием фотоэлектронного спектра  $\text{CF}$ , частота валентных колебаний в  $\text{CF}^+$  была оценена в  $1840 \pm 30 \text{ см}^{-1}$  [111]. Колебательно-вращательный спектр  $\text{CF}^+$  был впервые зарегистрирован немного позднее (в 1998 г.) при помощи ИК-спектрометра с лазерным диодом и магнитной модуляцией [117]. Авторы наблюдали сигналы *P* и *R* ветвей перехода 0–1. Из анализа спектральных данных авторами были вычислены молекулярные постоянные для  $\text{CF}^+$ , в том числе частота колебаний, равная  $1766,36 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр  $\text{CF}^+$  в конденсированной фазе получен тайваньскими исследователями при фотолизе  $\text{CH}_3\text{F}$  в неоне синхротронным излучением с длиной волны 124 нм [23]. Авторы зафиксировали линии поглощения при  $1759,9$  и  $1762,9 \text{ см}^{-1}$ , накапливающиеся с заметным индукционным периодом. По данным экспериментов с  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$  и  $\text{CD}_3\text{F}$ , эти линии поглощения относятся к частице, содержащей атом *C* и не содержащей атома *H*. Из литературы следовало, что полосы не могут быть отнесены к другим продуктам фотолиза:  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ . Соответственно, данные полосы были приписаны к  $\text{CF}^+$ , что хорошо соотносится с предыдущими оценками.

Таким образом, в доступной литературе довольно подробно рассмотрены молекулы, радикалы и ионы, являющиеся интермедиатами реакций в различных областях химии. Для многих из них молекулярные параметры известны с высокой точностью. Колебательные спектры известны для всех упомянутых частиц (см. таблицу 3), поэтому их экспериментальная идентификация не будет являться самостоятельной целью настоящей работы и поможет установлению механизмов радиолиза фторметанов в матрицах благородных газов. Тем не менее, нельзя исключить наличие ошибок или неточностей в отнесении, связанных как с особенностями экспериментального оборудования, так и с чистотой получаемых образцов. Кроме того, большинство спектроскопических работ по матричной изоляции выполнено без качественной расчётной поддержки, что могло негативно сказаться на надёжности полученных отнесений.

## 1.3 Межмолекулярные комплексы фторметанов

### 1.3.1 Общие особенности комплексообразования фторметанов

Как известно, любые молекулы взаимодействуют между собой, образуя комплексы. Данные процессы, очевидно, сопровождаются отрицательным изменением как энтальпии, так и энтропии. Оптимальные условия для образования слабых межмолекулярных

Таблица 3 — Колебательные спектроскопические характеристики основных интермедиатов радиационно-химических превращений фторметанов (в  $\text{см}^{-1}$ )

Частица	$\text{CF}_3$	$\text{CHF}_2$	$\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CF}_2$	$\text{CHF}$	$\text{CF}$
Частоты колебаний	1086	1164	1163	1102	1406	1275
	1251	1173, 1317		1222	1181	1279
Среда	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
Источник	[47]	[73]	[22]	[56]	[22]	[22]
Частица	$\text{CF}_3^+$	$\text{CHF}_2^+$	$\text{HF}$	$\text{CF}_2^+$	$\text{CHF}^+$	$\text{CF}^+$
Частоты колебаний	1667	1605,	3953,	1588	1368	1759,9
		1608	3962			1762,9
Среда	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ne
Источник	[29]	[31]	[118]	[116]	[31]	[23]

комплексов могут достигаться в условиях матричной изоляции, либо в газовом потоке, охлаждающемся при прохождении через ультразвуковое сопло. Вместе с тем для детектирования таких комплексов подходят далеко не все доступные экспериментальные методы, поскольку в данном случае возмущение молекулярных параметров крайне мало. Наибольшую эффективность демонстрируют колебательная спектроскопия (ИК или КР) и вращательная спектроскопия, используемые в рамках методик матричной изоляции и охлаждения в ультразвуковом сопле соответственно.

Первые работы, связанные с комплексообразованием фторметанов, были экспериментальными и относятся к 70–80-м годам прошлого века [119]. Данные исследования были мотивированы тем фактом, что «классические» хлорфторуглероды, как оказалось [120], представляют опасность для озонового слоя, в связи с чем их необходимо заменить на рассматриваемые фторалканы. Показано, что гидрофторуглероды способны образовывать водородно-связанные комплексы с основаниями Льюиса ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Новый виток интереса на рубеже XX и XXI веков связан с обнаружением «необычных» или «неправильных» водородных связей в комплексах рассматриваемых молекул [121]. Тривиальная концепция водородной связи подразумевает взаимодействие молекулы-акцептора электронной плотности со связью А–Н с донором электронной плотности, например, основанием Льюиса В. Известно, что при этом происходит передача электронной плотности с молекулы В на вакантную  $\sigma^*$ -орбиталь в молекуле Н–А. Это приводит к ослаблению химической связи Н–А, она удлиняется, частота валентных колебаний уменьшается. Говорят, что при комплексообразовании в экспериментальном колебательном спектре наблюдается «красный» сдвиг соответствующей полосы поглощения. Типичные примеры — ассоциаты воды, циановодорода, галогенводородов и другие [122]. Однако, как показано, например, в случае фтороформа, в ИК-спектрах при образовании комплексов с водой или диэтиловым эфиром, частота валентных С–Н колебаний увеличивается, то есть наблюдается «голубой» сдвиг

в экспериментальном спектре. Данный факт был проанализирован и объяснён в работах П. Хобзы [123; 124]. Продемонстрировано, что при образовании водородной связи между фтороформом и донором электронной плотности, последняя передаётся не на  $\sigma^*$ -орбиталь связи С–Н, а на несвязывающие орбитали атомов F. Это приводит к перераспределению электронной плотности в молекулярной системе: связи С–F удлиняются и ослабляются, а связь С–Н укорачивается и становится прочнее. В экспериментах были зафиксированы голубые сдвиги для линии поглощения С–Н валентных колебаний и красные сдвиги для С–F валентных колебаний, что отлично согласуется с данной моделью. Образование «необычных» водородно-связанных комплексов было позднее обнаружено и для других гидрофторалканов. Ниже будут кратко описаны работы, посвященные исследованиям межмолекулярных комплексов фторметанов, разбитые по группам, соответствующим конкретным молекулам  $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$  ( $x = 0-3$ ).

### 1.3.2 Фторметан

Одно из первых наблюдений стабилизации комплекса  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{HF}$  относится к работе Джэкокс [125]. В исследовании рассматривались реакции атомов фтора с метаном в матрице аргона при криогенных температурах. Газовые смеси  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  или  $\text{NF}_3/\text{Ar}$  подвергали действию микроволнового разряда и соосаждали вместе со смесью  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  при 14 К. В колебательных спектрах полученных образцов обнаружили линии  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{HF}$ . Зарегистрированы новые полосы поглощения при 664, 1003 и 3764  $\text{см}^{-1}$ , которые на основании результатов экспериментов с изотопно замещёнными метанами были отнесены к  $\text{CH}_3 \cdots \text{HF}$  (664 и 3764  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{HF}$  (1003 и 3764  $\text{см}^{-1}$ ). Линия поглощения закомплексованного  $\text{HF}$  представляет широкую полосу, что связывают с вкладом комплексов обоих типов. В  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{HF}$  полоса С–F валентного асимметричного колебания сдвинута относительно изолированного  $\text{CH}_3\text{F}$  на  $-37 \text{ см}^{-1}$ , полосы, соответствующие другим колебаниям фторметана, не обнаружены.

Более подробные спектроскопические данные о комплексе  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{HF}$  даны в работе [126]. Авторы использовали два способа синтеза искомым комплексов: фотолиз ртутной лампой высокого давления осаждённых образцов  $\text{CH}_4/\text{F}_2/\text{Ar}$  и прямое соосаждение смесей  $\text{CH}_3\text{F}/\text{Ar}$  и  $\text{HF}/\text{Ar}$ . В обеих системах наблюдали полосы поглощения, отмеченные в работе Джэкокс при 1003 и 3764  $\text{см}^{-1}$  [125]. Кроме того, вблизи других линий  $\text{CH}_3\text{F}$  (1463 и 2969  $\text{см}^{-1}$ ) появились новые полосы при 1461 (С–Н деформационное колебание) и 2975  $\text{см}^{-1}$  (С–Н валентное колебание). Данные полосы обладали скоррелированным поведением со спектральными линиями при 1003 и 3764  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, интенсивность всех упомянутых  $\text{HF}$ -индуцированных полос вблизи  $\text{CH}_3\text{F}$  увеличивалась при отжиге матрицы при 25 К. Указанные факты позволили феноменологически отнести линии поглощения при 1003, 1461,

2975 и 3764  $\text{см}^{-1}$  к комплексу  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{HF}$ . Авторы предположили, что комплекс стабилизируется за счёт водородной связи между неподелённой электронной парой атома  $\text{F}(\text{CH}_3\text{F})$  и  $\text{H}(\text{HF})$ .

Образование межмолекулярного комплекса фторметан-фтороводород наблюдали при фотолизе светом с  $\lambda = 337$  нм бинарной системы  $\text{CH}_4/\text{F}_2$  при 16 К, используя ИК-спектроскопическое детектирование [127]. Линии при 1003 и 3775  $\text{см}^{-1}$  возникали непосредственно после фотолиза, их интенсивность увеличивалась примерно на 30% после отжига образца при 25 К.

Межмолекулярный комплекс  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{BF}_3$  подробно исследован в работе [128] теоретически и при помощи ИК-спектроскопии в газовой фазе и жидком криптоне. Согласно данным расчёта на уровне MP2 (Møller–Plesset second order perturbation theory) с базисным набором 6-31+G\*\*, возможен только один изомер комплекса, в котором неподелённая электронная пара атома фтора фторметана взаимодействует с атомом бора. Вычисленная энергия связывания оказалась равной 6,2 ккал/моль. Благодаря относительно большой энергии взаимодействия, комплекс был зарегистрирован при 205 К в газовой фазе: в области 1000–1100  $\text{см}^{-1}$  наблюдали колебательно-вращательный спектр полосы C–F в комплексе. В жидком криптоне удалось получить большие количества комплекса и зафиксировать все экспериментально доступные линии комплекса, включая слабые полосы межмолекулярных колебаний в области 100–200  $\text{см}^{-1}$ . Авторы продемонстрировали, что при использовании разных концентраций  $\text{CH}_3\text{F}$  и  $\text{BF}_3$  в Кг всегда образуется комплекс со стехиометрическим отношением 1/1; была вычислена экспериментальная энтальпия комплексообразования в жидких Кг и Аг, составившая –4,3 и –4,0 ккал/моль соответственно, что хорошо соотносится с теоретическими результатами.

Комплексообразование между  $\text{CH}_3\text{F}$  и  $\text{BF}_3$  в газовой фазе исследовано в работе [129]. В этом случае регистрировали колебательно вращательные спектры  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{BF}_3$  в области C–F валентных колебаний в газовой в системе, содержащей 8–12 мбар  $\text{CH}_3\text{F}$ , 400–600 мбар  $\text{BF}_3$  и 15 бар Аг. Из анализа зависимости отношения интенсивностей линий поглощения комплекса и мономера от обратной температуры установлено значение энтальпии комплексообразования в газовой фазе (–3,94 ккал/моль). С учётом поправок из статистической термодинамики соответствующая «экспериментальная» энергия комплексообразования равна примерно –4,7 ккал/моль, что хорошо согласуется с результатами расчётов на уровне MP2 с различными базисными наборами.

Димер  $\text{CH}_3\text{F}$  и комплекс  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{H}_2\text{O}$  были изучены теоретически и экспериментально в работе [130]. Квантово-химические расчёты на уровне теории DFT (Density Functional Theory) с функционалом B3LYP и базисным набором 6-311++G предсказали две возможных структуры для димера и один изомер комплекса фторметан-вода. Наиболее устойчивая структура димера — антипараллельная, отвечающая  $\text{C}_{2h}$  симметрии с двумя контактами  $\text{H}(\text{CHF}_3(1))\cdots\text{F}(\text{CH}_3\text{F}(2))$  и  $\text{H}(\text{CHF}_3(2))\cdots\text{F}(\text{CH}_3\text{F}(1))$ . Энергия комплексообразования

составляет  $-1,55$  ккал/моль, в то время как в другом изомере с  $C_{3v}$  симметрией она менее  $-1$  ккал/моль. Комплекс с водой обладает двумя водородными связями  $H(H_2O) \cdots F(CH_3F)$  и  $O(H_2O) \cdots H(CH_3F)$ . В экспериментальной части работы авторы подвергали газовые смеси  $CH_3F/Ar$  и  $CH_3F/H_2O/Ar$  с различными мольными соотношениями расширению в вакуумную камеру и конденсировали на охлаждаемую подложку из CsI. В ИК-спектрах осаждённых образцов  $CH_3F/Ar$  и  $CH_3F/H_2O/Ar$  наблюдали новые линии вблизи полос поглощения изолированных молекул  $CH_3F$ . Из сопоставления опытных и теоретических сдвигов частот колебаний, наблюдаемые полосы были отнесены к антипараллельному изомеру димера  $CH_3F$  и комплексу  $CH_3F \cdots H_2O$ . Следует отметить, что в обоих случаях зарегистрированы голубые сдвиги C–H валентных колебаний и красные сдвиги C–F валентных колебаний фторметана.

В работе [131] исследован комплекс пиридин-фторметан с помощью вращательной спектроскопии и квантово-химических расчётов (MP2/6-311++G(d,p)). Авторы обнаружили три структурных изомера для данного комплекса с энергиями связывания 1,78, 0,34 и 0,33 ккал/моль. Первый комплекс имеет  $H(C_5H_5N) \cdots F(CH_3F)$  и  $N(C_5H_5N) \cdots H(CH_3F)$  водородные связи, структура имеет плоскость симметрии, в то время другие типы комплекса соответствуют взаимодействиям между атомом H фторметана и электронной плотностью ароматического кольца пиридина. В рамках экспериментальной процедуры газовую смесь  $CH_3F/He$  (1/1000, 250 кПа) пропускали над жидким пиридином и расширяли в измерительную камеру спектрометра с остаточным давлением  $5 \cdot 10^{-4}$  мбар. Из анализа газофазных вращательных спектров четырех изотопологов  $C_5H_5N \cdots CH_3F$  авторы установили значения вращательных постоянных, которые однозначно соответствовали образованию комплекса первого типа. Авторы инструментально установили геометрические параметры комплекса: расстояние  $N(C_5H_5N) \cdots C(CH_3F)$  и угол FCN, равные 3,592 Å и  $81,6^\circ$ , соответственно. Оцененная энергия диссоциации комплекса (2,72 ккал/моль) хорошо соответствует теоретическому результату. Вычисленный из экспериментальных данных барьер внутреннего вращения  $CH_3F$  относительно  $C_5H_5N$  составляет 0,37 ккал/моль.

Другой тип связывания для  $CH_3F$  впервые продемонстрирован в работе [132]. Речь идёт о «галогенной» связи, возникающей между фрагментами  $AH \cdots YB$ , где X и Y — атомы галогенов. Обычно, если  $A = C$ , то в таком фрагменте  $\angle CXB \approx 90^\circ$ , а  $\angle XYB \approx 180^\circ$ . Авторы показали с помощью квантово-химических расчётов на уровне MP2/aug-cc-pVDZ(-PP), что фторметан действительно образует межмолекулярные комплексы  $CH_3F \cdots CF_3X$  ( $X = Cl, Br, I$ ) с  $\angle CX \cdots F = 170^\circ$  и  $\angle CF \cdots X = 110^\circ$ . Данные комплексы также были обнаружены экспериментально при помощи ИК-спектроскопии в растворах  $CH_3F$  и  $CF_3X$  ( $X = Br, I$ ) в жидком криптоне. Наблюдаемые сдвиги частот колебаний  $CH_3F$  и  $CF_3X$  хорошо соответствовали предсказанным теоретическим значениям. Следует отметить, что при образовании «галогенной» связи в молекуле  $CH_3F$  зафиксированы красные сдвиги как C–H валентного, так и C–F валентного колебаний. Исходя из измеренных при разных температурах спектров, авторы вычислили энтальпии комплексообразования для  $CH_3F \cdots CF_3Br$  и  $CH_3F \cdots CF_3I$ ,

составившие  $-1,67$  и  $-1,82$  ккал/моль соответственно.

Образование комплекса  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{CF}_3\text{Cl}$  с аналогичной структурой и галоген-галогенной связью показано в работе при помощи вращательной спектроскопии [133]. Авторы провели анализ ППЭ на уровне теории MP2/6-311++G(d,p) для системы  $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{CF}_3\text{Cl}$  и обнаружили четыре минимума, соответствующих межмолекулярным комплексам. Два изомера комплекса имеют водородные связи между молекулами, два других стабилизировали F–Cl связью, причём в одной структуре атомы C–F $\cdots$ Cl–C лежали на одной прямой, а в другой был практически линейным только фрагмент C–Cl $\cdots$ F. Во всех перечисленных случаях энергии взаимодействия были менее 0,31 ккал/моль. Рассчитанные значения вращательных постоянных сопоставили к экспериментальными, что позволило отнести наблюдаемые полосы комплекса к структуре последнего типа. Экспериментальное значение длины связи Cl $\cdots$ F составило 2,995 Å.

### 1.3.3 Дифторметан

Насколько известно из доступных литературных данных, первая работа, в которой изучалось комплексообразование  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , посвящена образованию и описанию комплекса дифторметан-вода [134]. В работе измеряли миллиметровый спектр газовой смеси  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  или  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/20), пропущенной через контейнер с водой. Для однозначного определения молекулярных постоянных авторы использовали D и  $^{18}\text{O}$  изотопно-замещённую воду. Анализ спектральных данных позволил определить структуру комплекса: он стабилизирован за счёт H $\cdots$ F водородной связи, длина которой составляет примерно 2,2 Å; углы, содержащие данный отрезок  $\angle\text{OHF} = 135^\circ$ ,  $\angle\text{HFC} = 93^\circ$ . Экспериментально определённая энергия диссоциации комплекса составляет 1,79 ккал/моль. В работе приведены результаты расчётов, выполненных на уровне теории MP2/6-311+G(d). Продемонстрировано, что возможно существование трёх структурных изомеров данного комплекса, причём энергия связывания для экспериментально обнаруженной структуры с учётом энергии нулевых колебаний составляет 2,5 ккал/моль.

Микроволновый спектр комплекса  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в более низкочастотной области рассмотрен в работе [135]. С учётом данных, полученных в более раннем исследовании, авторы отнесли наблюдаемые линии к аналогичной структуре комплекса, как в системе  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  (1/50) +  $\text{H}_2\text{O}$ , так и в  $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  (1/50) +  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме уточнённых молекулярных параметров, в работе приведен барьер внутреннего вращения молекулы воды в комплексе, составляющий примерно  $340 \text{ см}^{-1}$ .

Комплексы  $(\text{CH}_2\text{F}_2)_n/(\text{H}_2\text{O})_m$  были детально исследованы в работе [136]. Для надёжной регистрации комплексов использовали широкополосные импульсные микроволновые спектрометры с преобразованием Фурье (CP-FTMW), результаты интерпретировали при помощи квантово-химических расчётов на уровне теории MP2/6-311++G(d,p). Авторами получено несколько изомеров комплексов с различным стехиометрическим составом  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$ : 2/1, 1/2, 2/2 и 1/3. Эксперимент проводился с газовыми смесями  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  (1/100), пропущенными через контейнер с  $\text{H}_2\text{O}$  или смесью  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ . Всего изучено и охарактеризовано восемнадцать различных изотопологов рассматриваемых комплексов. На основании сопоставления расчётных и опытных значений вращательных постоянных был сделан вывод о обнаружении линий наиболее термодинамически устойчивых изомеров в экспериментальном спектре. Данные структуры стабилизированы каркасом из нескольких водородных связей и обладают энергиями взаимодействия от  $-6,7$  ккал/моль ( $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$  (2/1)) до  $-17,6$  ккал/моль ( $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1/3)).

Первое экспериментальное исследование димера  $\text{CH}_2\text{F}_2$  выполнено в работе [134] при помощи микроволновой спектроскопии с преобразованием Фурье. Из анализа газофазного спектра  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  (1/100) следовало, что структура комплекса стабилизируется за счёт трёх межмолекулярных водородных связей между молекулами. Авторами предложены молекулярные постоянные для димера, установлены геометрические параметры ассоциата. Расстояние C–C составляет  $3,55$  Å, длины двух водородных связей между молекулами оценены в  $2,759$  и  $2,628$  Å. Из констант центробежного искажения следует, что энергия диссоциации димера может быть оценена в  $1,6$  ккал/моль, что близко к энергии диссоциации комплекса  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  с двумя водородными связями.

Спектроскопические параметры димера уточнены в последующей работе с применением микроволновой спектроскопии молекулярного пучка (MB-FTMW) [137]. Авторы проводили эксперименты как с  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$ , так и с  $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$ , во всех случаях наблюдались полосы ранее охарактеризованного комплекса. В работе впервые получены молекулярные параметры для изотопологов комплекса. Согласно новым данным, расстояние C–C в димере равно  $3,542(7)$  Å.

Энергетика димеризации диформетана подробно рассмотрена в работе [138]. Были исследованы колебательно-вращательные спектры смесей  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{X}$  ( $\text{X} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{N}_2, \text{O}_2$ ) при помощи ИК-спектроскопии с настраиваемым лазерным диодом. Из анализа спектральных данных получены колебательные параметры димера, коэффициенты уширения линий в соответствующих газах. В работе была определена экспериментальная энергия диссоциации для  $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$ , составившая  $2,7 \pm 0,3$  ккал/моль. Данное значение было сравнено с результатами квантово-химических расчётов методами DFT и CCSD(T). Очевидно, что значение энергии диссоциации на уровне CCSD(T)/CBS оказалось наиболее близко к экспериментальному, в то время как результаты теории функционала плотности недооценивают энергию на



60–70% (на 30–40% с учётом дисперсионной поправки).

Комплекс дифторметан-пропин охарактеризован экспериментально и теоретически в работе [139]. Согласно проведённым квантово-химическим расчётам на уровне теории MP2/6-311++G(2d,2p), на потенциальной поверхности для системы обнаружено четыре минимума, соответствующие возможным комплексам. Относительные энергии изомеров лежат в диапазоне 0–322 см<sup>-1</sup>. Во всех комплексах наблюдался H(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)...π(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) контакт, межмолекулярные водородные связи. В экспериментальной части работы смесь CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>/Ne (2/2/100) анализировали при помощи импульсного микроволнового спектрометра с преобразованием Фурье (Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave, CP-FTMW). Исходя из сопоставления теоретических и опытных вращательных постоянных, наблюдаемые линии были приписаны к не самому энергетически предпочтительному комплексу, обладающему двумя H(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)...π(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) водородными связями и двумя контактами F(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)...H(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>). Экспериментально вычислены геометрические параметры: расстояние между атомом C дифторметана и серединой тройной связи пропина (3,480(2) Å) и угол между данным отрезком и прямой, содержащей тройную связь C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (85,86(17)°). В работе обсуждается сравнение геометрий данного комплекса и других ассоциатов дифторметана.

Образование комплексов между CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и CSO, CO<sub>2</sub> исследовано в работах [140; 141]. Выполненные на уровне теории MP2/6-311++G(2d,2p) расчёты показали, что возможно существование нескольких изомеров комплекса CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CO<sub>2</sub> и всего два варианта комплекса CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CSO. При этом полосы поглощения, обнаруженные в экспериментальных спектрах, однозначно соответствуют структуре с H...O водородной связью и плоскостью симметрии, содержащей атомы CO<sub>2</sub> или CSO и HCH (геометрически подобные комплексы CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CO<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CSO). В комплексе наблюдается два кратчайших контакта C(CO<sub>2</sub> или CSO)...C(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>). Из анализа вращательных спектров авторами получены значения молекулярных постоянных и геометрические параметры комплексов: расстояние между атомами C...C составляет 3,41(2) Å (комплекс с CSO) и 3,476 Å (комплекс с CO<sub>2</sub>). Измеренные значения дипольных моментов комплексов хорошо соответствуют теоретическим результатам. Энергии диссоциации, полученные из опытных данных, равны 0,69 и 0,50 ккал/моль для CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CO<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CSO соответственно.

Существует некоторое количество работ, посвящённых межмолекулярным ассоциатам дифторметан-фторуглеводород. В одной из первых рассмотрено комплексообразование между дифторметаном и трифторэтиленом и 1,1-дифторэтаном [142]. Линии комплексов наблюдали в смесях систем CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>/Ne или CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>/Ne (1/1/98) при помощи микроволнового спектрометра с преобразованием Фурье в газовой фазе. Исходя из анализа экспериментальных данных, авторы сделали вывод о геометрии комплексов: обе структуры обладают плоскостью симметрии, расстояние между центрами масс молекул составляет примерно 4,3–4,4 Å, энергии диссоциации лежат в интервале 1,5–1,7 ккал/моль. Для помощи в интерпретации опытных данных использовали квантово-механические расчёты на уровне

теории MP2/6-311++G\*\*. Оказалось, что лучше всего экспериментальным данным соответствуют структуры, связанные тремя водородными связями: в  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CF}_2\text{CH}_2$  одна сильная  $\text{F}(\text{CH}_2\text{F}_2) \cdots \text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)$  и две слабых  $\text{F}(\text{CH}_2\text{CF}_2) \cdots \text{H}(\text{CH}_2\text{F}_2)$ , в  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CHFCH}_2$  это одна сильная  $\text{F}(\text{CHFCH}_2) \cdots \text{H}(\text{CH}_2\text{F}_2)$  и две слабых  $\text{F}(\text{CH}_2\text{F}_2) \cdots \text{H}(\text{CHFCH}_2)$ . Длины водородных связей, полученные теоретически, хорошо согласуются с результатами эксперимента.

В другой работе обсуждалось взаимодействие между винилфторидом и дифторметаном [143]. Авторы теоретически проанализировали ППЭ для данной системы с использованием метода MP2/6-311++G(2d,2p) и обнаружили пять минимумов, отвечающих возможным структурам межмолекулярного комплекса. При этом во вращательном спектре газовой смеси  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CHFCH}_2/\text{He}/\text{Ne}$  (1/1/17,5/82,5) появились полосы, спектроскопические константы которых соответствуют лишь одному комплексу. Данная структура, как и в вышеописанном случае, обладает тремя водородными связями между фрагментами — одной наиболее прочной  $\text{F}(\text{CH}_2\text{F}_2) \cdots \text{H}(\text{CHFCH}_2)$  и двумя слабыми  $\text{F}(\text{CHFCH}_2) \cdots \text{H}(\text{CH}_2\text{F}_2)$ . Экспериментальное значение энергии диссоциации комплекса (2,2 ккал/моль) превосходит аналогичные значения для ассоциатов  $\text{CHFCH}_2$  и  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ . Авторы подчеркнули хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными геометрическими параметрами комплекса.

В работе [144] изучен комплекс между молекулами дифторметана и 1,1,1,2-тетрафторэтана. Теоретическое рассмотрение на уровне MP2/6-311++G(d,p) выявило шесть потенциально возможных изомеров данного комплекса. При этом результаты, полученные с помощью теории функционала плотности (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) и B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP), показали существование только четырех из предложенных структур на ППЭ. Вращательные спектры системы  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}/\text{He}$  (1/1/100), записанные при помощи импульсного микроволнового спектрометра с преобразованием Фурье, показали наличие переходов, отвечающих различным типам комплексов. Из сопоставления теоретических и опытных вращательных постоянных авторы пришли к выводу, что в газовой фазе стабилизируются три изомера комплекса, каждый из которых обладает тремя водородными  $\text{F} \cdots \text{H}$  связями между фрагментами и был предсказан как теорией функционала плотности, так и теорией возмущений. Измеренные энергии диссоциации составили от 1,3 до 2,5 ккал/моль, что хорошо согласуется с теоретическими значениями (1,45–1,55 ккал/моль).

Тем же авторским коллективом было рассмотрено комплексообразование между  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CF}_2\text{HCH}_3$  с использованием комбинации вращательной спектроскопии и квантово-химического моделирования [145]. На ППЭ системы обнаружили три минимума, отвечающие предполагаемым изомерам комплекса. Энергии диссоциации были оценены в 1,5–1,7 ккал/моль. Во вращательном спектре газовой смеси  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_2\text{HCH}_3/\text{He}$  (1/1/100) были зафиксированы линии поглощения, которые можно было приписать всем трём возможным изомерам. Во всех структурах было обнаружено по три водородных  $\text{C}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{C}$  связи с расстояниями  $\text{H} \cdots \text{F}$  2,5–2,7 Å. Исходя из анализа интенсивностей спектральных

линий авторы оценили мольное соотношение изомеров комплекса в газовом потоке как 5/2/6.

Подробное рассмотрение взаимодействия между дифторметаном и третбутиловым спиртом предложено в работе [146]. Авторы детально изучили ППЭ для данной молекулярной системы, причём объектами внимания были как минимумы, соответствующие комплексам, так и максимумы, отвечающие переходным состояниям при их взаимных превращениях, с применением гибридного метода расчётов (B2PLYP-D3/m-aug-cc-pVTZ-dH//B3LYP-D3/SNSD). Проведенный анализ показал, что существует три изомера комплексов, причём два наименее термодинамически устойчивых (2 и 3) имеют невалентные контакты  $\text{H}(\text{CH}_2\text{F}_2)\cdots\text{O}$  и  $\text{F}\cdots\text{H}(\text{CH}_3)$ , в то время как в наиболее энергетически выгодной структуре (1) существуют только  $\text{H}(\text{CH}_2\text{F}_2)\cdots\text{O}$  и  $\text{F}\cdots\text{H}(\text{OH})$  взаимодействия. При этом барьеры для превращения одного комплекса в другой крайне малы (примерно 0,03 ккал/моль), что подразумевает релаксацию комплекса 3 в комплекс 2 и далее в комплекс 1. Для экспериментальной верификации предсказанных результатов использовали метод вращательной спектроскопии с преобразованием Фурье. Газовую смесь  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  пропускали через контейнер с  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  и расширяли через ультразвуковое сопло в кювету спектрометра. Из экспериментальных данных были определены спектроскопические постоянные для комплекса, которые соответствовали структуре 1. Важно отметить, что обнаруженный комплекс изоструктурен комплексу  $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ , что подчеркивается близкими значениями соответствующих межатомных расстояний и углов в  $\text{ROH}\cdots\text{CH}_2\text{F}$  фрагментах. Экспериментальное значение энергии диссоциации составило 4,0 ккал/моль, что хорошо согласуется с теоретическим результатом (3,56 ккал/моль), комплекс дифторметана с третбутиловым спиртом значительно прочнее, чем комплекс дифторметан-вода.

Межмолекулярный комплекс  $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{H}_2\text{CO}$  исследован при помощи квантово-химических расчётов и вращательной спектроскопии [147]. Теоретический анализ ППЭ на уровне MP2/6-311++G(d,p) показал наличие двух возможных структурных изомеров комплекса, в которых молекула формальдегида находится в плоскости, содержащей либо атомы FCF, либо атомы HCH дифторметана. Первый изомер комплекса характеризуется большей энергией взаимодействия и наличием трёх водородных связей между фрагментами. Эксперимент представлял собой измерение микроволнового спектра газовой смеси  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  (1/50), пропущенной над формальдегидом при 60°C. Сопоставление рассчитанных молекулярных постоянных с экспериментальными позволило надёжно отнести наблюдаемые полосы к структуре первого типа. Оцененная из константы центробежного искажения энергия диссоциации комплекса составила 2,49 ккал/моль, что хорошо согласуется с аналогичными значениями для других водородно-связанных комплексов дифторметана. Из экспериментальных спектров авторами вычислен барьер внутреннего вращения фрагмента  $\text{H}_2\text{CO}$ , величина которого равна  $180\text{ см}^{-1}$ .

Аналогичным образом в недавней работе исследовано комплексообразование между дифторметаном и формамидом [148]. Расчёт на уровне MP2/6-311++G(2d,p) продемонстри-

рогал наличие шести минимумов, соответствующих различным комплексам. Однако анализ микроволнового спектра газовой смеси  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{He}$  (1/100), пропущенной над формамидом, показал наличие полос, относящихся только к одному из изомеров. Структура обнаруженного комплекса напоминает структуру  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{CO}$ , где атом Н, связанный водородной связью с атомом F, замещён на  $\text{NH}_2$  группу. Важно подчеркнуть, что фрагмент  $\text{NH}_2\text{CHO}$  также находится в плоскости, содержащей атомы FCF дифторметана. Экспериментальная энергия взаимодействия оказалась равной  $-3,8$  ккал/моль, что напоминает предыдущий результат.

### 1.3.4 Трифторметан

Одно из первых исследований, связанных с изучением комплексообразования фтороформа было выполнено в 1982 году [119]. В работе представлены колебательные спектры  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ , зарегистрированные при помощи техники матричной изоляции с ИК-спектроскопическим детектированием. В спектре осажденных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  и  $\text{CHF}_3/\text{N}_2$  обнаружили широкую линию поглощения вблизи полосы C–H валентного колебания, смещенную в высокочастотную область. Данная полоса поглощения была отнесена к олигомеру фтороформа. При осаждении газовых смесей  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{X}$  и  $\text{CHF}_3/\text{NH}_3/\text{X}$  (1/1/1000 или 1/1/200; X = Ar,  $\text{N}_2$ ) в колебательном спектре наблюдали новые линии, приписанные межмолекулярным комплексам  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CHF}_3 \cdots \text{NH}_3$  соответственно. Были зарегистрированы все линии  $\text{H}_2\text{O}$ , C–H деформационных и C–F валентных колебаний  $\text{CHF}_3$  в комплексах фтороформ-вода, C–H валентных и C–H деформационных колебаний в комплексе фтороформ-аммиак. Кроме феноменологического отнесения некоторых колебаний никаких структурных или энергетических данных в работе не представлено.

Данный пробел частично восполнен в работе, посвященной исследованию комплексообразования между  $\text{CHF}_3$  и  $\text{NH}_3$  методом вращательной спектроскопии [149]. Газовую смесь  $\text{CHF}_3/\text{NH}_3/\text{Ar}$  (3/1/100) подвергали расширению через ультразвуковое сопло в измерительную камеру микроволнового спектрометра с преобразованием Фурье. Авторы наблюдали спектр, соответствующий системе типа симметричный волчок, из анализа которого получены молекулярные параметры комплекса. Фрагменты  $\text{CHF}_3$  и  $\text{NH}_3$  связаны водородной  $\text{N} \cdots \text{H}$  связью с длиной 2,314 Å, расстояние между их центрами масс составляет примерно 3,843 Å. Частота межмолекулярных колебаний, оцененная из псевдодвухатомной модели, составляет примерно  $90 \text{ см}^{-1}$ . Взаимодействие между фрагментами в комплексе обсуждается с точки зрения силовой постоянной соответствующей межмолекулярной связи, которая в данном случае составляет 6,6 Н/м. В работе сделано обобщение, что комплекс  $\text{NH}_3 \cdots \text{CHF}_3$  по структуре и силе взаимодействия напоминает ассоциаты  $\text{NH}_3$  с другими водородсодержа-

щими молекулами, такими как  $\text{HCCH}$  и  $\text{HCN}$ .

Аналогичное исследование выполнено для комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{HCN}$  [150]. В работе наблюдали вращательный спектр газовой смеси  $\text{CHF}_3/\text{HCN}/\text{Ar}$  (1/1/100), зарегистрированный на микроволновом спектрометре с преобразованием Фурье. Из анализа экспериментальных линий поглощения авторы установили значения вращательных постоянных и констант центробежного искажения для шести различных изотопологов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{HCN}$ . Согласно полученным данным, структура комплекса характеризуется осевой симметрией, атомы  $\text{HCN} \cdots \text{HC}$  лежат на одной прямой, фрагменты связаны посредством водородной связи с длиной 2,386 Å. Силовая постоянная водородной связи почти в два меньше, чем в комплексе с аммиаком и равна 3,52 Н/м.

Комплекс фтороформ-этиленоксид получен в газовой фазе и исследован при помощи микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчётов [151]. Комбинация этих методов позволила надёжно определить структуру комплекса: наблюдаемый изомер имеет плоскость симметрии и связан двумя  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{C}$  и одной  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  водородными связями. Энергия связывания, оцененная из экспериментальных данных, составляет 1,6 ккал/моль. Теоретические результаты предсказывают укорачивание  $\text{C}-\text{H}$  связи и голубой сдвиг частоты  $\text{C}-\text{H}$  валентного колебания при образовании комплекса фтороформа. В рамках аналогичных подходов были рассмотрены комплексы  $\text{CHF}_3 \cdots \text{OCS}$ ,  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}_2$  и комплекс фтороформ-хинуклидин [152–154]. В двух первых случаях экспериментальные данные свидетельствуют об образовании комплексов, содержащих плоскость симметрии, в которой располагаются атомы  $\text{F}-\text{C}-\text{H} \cdots \text{OCO}(\text{S})$ . Энергии взаимодействия, оценённые из вращательных спектров, составляют  $-0,38$  и  $-0,83$  ккал/моль для комплексов с  $\text{OCS}$  и  $\text{CO}_2$ , соответственно. Комплекс фтороформ-хинуклидин обладает осевой симметрией и одной  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$  водородной связью. Оценённая из экспериментальных данных энергия диссоциации составляет 2,43 ккал/моль.

Интерес к теоретическим исследованиям межмолекулярных взаимодействий в комплексах фтороформа во многом обусловлен работами [123], в которых был впервые предсказан необычный тип водородной связи (названный даже «антиводородной» — «anti-hydrogen bond»; см. раздел 1.3.1) в комплексах  $\text{CHF}_3 \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , описанных выше. Последующие теоретические исследования обнаружили аналогичные «необычные» водородные связи в ряду комплексов фтороформа с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$  [155];  $\text{C}_2\text{H}_2$  [156];  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  [157].

Образование «обычного» комплекса фтороформа показано в теоретической работе на уровне  $\text{MP2}/6-31+\text{G}(\text{d},\text{p})$  [158] при взаимодействии с  $\text{OH}^-$ . Рассчитанная энергия взаимодействия оказалась равной  $-25,7$  ккал/моль, частота  $\text{C}-\text{H}$  валентного колебания в комплексе заметно меньше, чем в несвязанном мономере. При этом интересно отметить, что подобный комплекс не является глобальным минимумом на соответствующей ППЭ и может подвергаться переносу протона с образованием  $\text{CF}_3^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ .

Инфракрасные спектры комплексов фтороформа с основаниями рассмотрены в работе [159]. Авторы исследовали ИК-спектроскопические отклики газовой смеси  $\text{CHF}_3/\text{Ar} + \text{X}$  (1/500,  $\text{X} = \text{CsF}, \text{CsCl}$ ) и  $\text{CHF}_3/\text{NH}_3/\text{Ar}$  (1/1/500), осаждённых на подложку криостата при 15 К. Во всех случаях авторы обнаружили линии поглощения, которые можно отнести к комплексам  $\text{CHF}_3 \cdots \text{F}^-$ ,  $\text{CHF}_3 \cdots \text{Cl}^-$  или  $\text{CHF}_3 \cdots \text{NH}_3$ . Полосы ассоциатов характеризуются красными сдвигами С–Н валентных колебаний, голубыми сдвигами С–Н деформационных колебаний и красными сдвигами С–F валентных и деформационных колебаний фтороформа, что соответствует классической модели водородной связи [123]. Важно подчеркнуть, что комплексы сохраняют симметрию  $\text{C}_{3v}$ , характерную для фтороформа, поскольку не наблюдается расщепления полосы вырожденного С–Н деформационного колебания. Сдвиги при комплексообразовании для  $\text{CHF}_3 \cdots \text{Cl}^-$  заметно больше, чем для  $\text{CHF}_3 \cdots \text{F}^-$ , что говорит о большей энергии взаимодействия. Вместе с тем известно, что для фторид-аниона сродство к протону выше, чем для хлорида, причина несоответствия этого факта с экспериментальными результатами неочевидна.

Образование «нетипичных» комплексов фтороформа впервые систематически рассмотрено в 2001 году [124]. Авторы исследовали взаимодействие между  $\text{CHF}_3$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  с помощью ИК-спектроскопии в криорастворах ( $\text{CHF}_3/(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{Ar}$ , мольные доли компонентов от  $0,5 \cdot 10^{-5}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$ ), а также квантово-химических расчётов. Последние предсказали наличие только одной структуры комплекса с координацией  $\text{H}(\text{CHF}_3) \cdots \text{O}$  и  $\text{H}(\text{CH}_3) \cdots \text{F}$ , атомы  $\text{COC}$  и  $\text{HCF}$  находятся в одной плоскости. Энтальпия комплексообразования на уровне теории  $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$  составила  $-3,93$  ккал/моль, на уровне  $\text{CCSD(T)}/6-31++\text{G}^{**}$   $-3,88$  ккал/моль без учёта энергии нулевых колебаний и суперпозиционной ошибки базисного набора. Анализ натуральных орбиталей мономеров и комплекса позволил зафиксировать перенос электронной плотности от несвязывающей орбитали атома кислорода на несвязывающие орбитали атомов F. Благодаря этому суммарный эффект заключается в удлинении С–F и укорачивании С–Н валентных расстояний, что ведёт к красному сдвигу частот колебаний первой и голубому сдвигу частоты колебаний последней связи. В ИК-спектре приготовленных криорастворов наблюдали голубое смещение полосы С–Н валентного колебания  $\text{CHF}_3$  ( $+17,7 \text{ см}^{-1}$ ) и красный сдвиг полосы поглощения С–F валентного колебания ( $-12,1 \text{ см}^{-1}$ ) в комплексе относительно мономера, что хорошо соответствует теоретическим закономерностям.

В кратком сообщении [160] описаны эксперименты с криорастворами жидкого криптона, содержащими фтороформ и полностью дейтерированные ацетон или этиленоксид. Показано, что при комплексообразовании полоса поглощения С–Н валентного колебания фтороформа демонстрирует заметный голубой сдвиг. Расчитанные на уровне теории  $\text{MP2}/6-31\text{G(d)}$  энергии связывания составляют 3,3 и 3,2 ккал/моль для комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CD}_3\text{COCOD}_3$  и  $\text{CHF}_3 \cdots \text{C}_2\text{D}_4\text{O}$ , соответственно.

Несколько работ группы Сундарараджана посвящены изучению нетипичных водородно-связанных комплексов фтороформа. В качестве основного экспериментального метода авторами использована техника матричной изоляции с ИК-спектроскопическим детектированием. Отнесение наблюдаемых спектральных полос проводили на основании сопоставления с результатами квантово-химических расчётов на уровнях теории DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) и MP2/aug-cc-pVDZ. Авторами рассмотрены комплексы  $\text{CHF}_3 \cdots \text{C}_2\text{H}_2$  [161],  $\text{CHF}_3 \cdots \text{PO}(\text{OCH}_3)_3$  [162],  $\text{CHF}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$  [163],  $\text{CHF}_3 \cdots \text{HCl}$  [164] и  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  [165]. Во всех случаях в ИК-спектрах были зарегистрированы характерные голубые смещения C–H валентных колебаний фтороформа при комплексообразовании. Комплексы были отнесены путём сопоставления теоретических и экспериментальных сдвигов полос поглощения, во всех случаях наблюдалось удовлетворительное соответствие. Следует отметить, что используемые теоретические методы с небольшими базисными наборами могут давать вычислительные артефакты, анализ которых может приводить к неправильной интерпретации экспериментальных данных.

### 1.3.5 Тетрафторметан

Молекула тетрафторметана не обладает дипольным моментом в основном состоянии, поэтому образованные ей межмолекулярные комплексы должны быть очень слабыми. По этой причине число работ, в которых изучены подобные ассоциаты, ограничено. Кратко рассмотрим все доступные исследования.

В работе [166] обсуждается образование комплексов  $\text{CF}_4 \cdots \text{F}^-$  и  $\text{CF}_4 \cdots \text{CF}_3^-$  при действии электронного удара на газообразный  $\text{CF}_4$  при давлении несколько мм рт. ст. В масс-спектре облучённого газа обнаружены ионы с массами, соответствующими упомянутым комплексам. Экспериментальные энергии связывания в  $\text{CF}_4 \cdots \text{F}^-$  и  $\text{CF}_4 \cdots \text{CF}_3^-$  составляет 6,4 и 3,6 ккал/моль, что довольно мало для заряженных комплексов. Теоретические энтальпии комплексообразования на уровне теории MP4SDQ (Møller–Plesset fourth order perturbation theory with Single, Double and Quadruple excitations) с базисным набором 6-31+G\* хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Расчёты показывают, что структура  $\text{CF}_4 \cdots \text{F}^-$  напоминает ион-дипольный комплекс реагентов в реакциях типа  $\text{S}_\text{N}2$ . В  $\text{CF}_4 \cdots \text{CF}_3^-$  вычисления предсказывают  $\text{F}_2\text{C}-\text{F}^- \cdots \text{CF}_4$  взаимодействие. Авторы обнаружили свидетельства образования олигомеров с формулами  $\text{F}^- \cdots (\text{CF}_4)_n$  ( $n = 2-5$ ) и  $\text{CF}_3^- \cdots (\text{CF}_4)_n$  ( $n = 2-4$ ).

Комплексы  $\text{CF}_4$  с Kr и Xe и их катион-радикалы исследовали при помощи масс-спектрометрии и квантово-химических расчётов [167]. В масс-спектре газовой смеси благородный газ/тетрафторид углерода обнаружены сигналы  $\text{Kr} \cdots \text{CF}_4^+$  и  $\text{Xe} \cdots \text{CF}_4^+$ , авторами сделано

предположение, что этим ионам должны предшествовать соответствующие нейтральные комплексы. Вычисленные энергии диссоциации заряженных комплексов оказались на порядок больше (3–5 ккал/моль), чем аналогичные значения для нейтральных комплексов (0,3–0,6 ккал/моль) на уровне теории CASSCF/CASPT2 (Complete Active Space Self-Consistent Field / Complete Active Space with second-order Perturbation Theory) с базисами ано-гсс-VTZP для атомов благородных газов и ано-гсс-VDZP для атомов С и F.

В работе [168] сравнивали природу взаимодействия в гомодимерах ( $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4 \cdots \text{CF}_4$ ) и гетеродимере  $\text{CF}_4 \cdots \text{CH}_4$ . Авторы пришли к выводам, что дисперсионные взаимодействия примерно одинаковы по величине во всех комплексах, однако электростатические взаимодействия сильнее выражены в гетеродимере. Экстраполированные к полному базисному набору энергии связывания на уровне теории CCSD(T) для  $\text{CH}_4 \cdots \text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_4 \cdots \text{CF}_4$  и  $\text{CF}_4 \cdots \text{CH}_4$  равны 0,52, 0,77 и 0,99 ккал/моль, соответственно.

Комплексообразование между метанолом и тетрафторметаном исследовано при помощи техники матричной изоляции с ИК-спектроскопическим детектированием и квантово-химических расчётов (MP2/6-311+G(2df,2pd) [169]. Вычисления предсказывают существование трёх геометрических изомеров, однако экспериментальные результаты в матрицах аргона и неона однозначно указывают на стабилизацию комплекса, соответствующего  $\text{O} \cdots \text{F}_3\text{CF}$  взаимодействию. Комплекс идентифицирован спектральными сдвигами полос поглощения O–H и C–O валентных, F–C–F деформационных колебаний  $\text{CF}_3\text{OH}$ . Рассчитанная энергия связывания составляет примерно 1 ккал/моль.

Несколько работ посвящены анализу микроволновых спектров комплексов тетрафторметана с этиленоксидом [170], пиридином [171] и молекулой воды [172] при помощи квантово-химических расчётов. Во всех работах показано, что обнаруженный экспериментально изомер комплекса имеет взаимодействие  $\text{FCF}_3 \cdots \text{O}(\text{N})$ , названное в одной из работ галогенной связью. Отнесение наблюдаемых полос во вращательных спектрах было выполнено на основании сопоставления экспериментальных и вычисленных вращательных постоянных. Оцененные из постоянного центробежного искажения энергии диссоциации в комплексах  $\text{CF}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_4 \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и  $\text{CF}_4 \cdots \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  составили 1,2, 0,7 и 2,5 ккал/моль, соответственно.



Выполненный в настоящем обзоре анализ литературных данных по радиационно-индуцированным превращениям фторметанов, их ключевым интермедиатам, комплексообразованию, позволяет сформулировать следующие основные заключения:

1. Радиационно-индуцированные процессы с участием различных фторметанов представлены в доступной литературе. Наиболее подробно исследованы превращения указанных молекул под действием электронного удара, охарактеризованы основные пути распада катион-радикалов  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_4$ . Работы, посвященные воздействию других видов излучения, крайне фрагментарны и посвящены в основном спектроскопической идентификации фрагментов распада. Систематические исследования превращений фторметанов под действием ионизирующего излучения, насколько известно автору, неизвестны.
2. Основные продукты распада фторалканов под действием широкого спектра излучений охарактеризованы различными экспериментальными и теоретическими методами, в том числе с использованием матричной изоляции с ИК-спектроскопическим детектированием. Полученные данные значительно облегчают идентификацию продуктов радиолиза фтороформа и дифторметана, однако некоторые отнесения полос поглощения могут быть ошибочными и нуждаться в корректировке.
3. Показано, что большинство фторметанов образуют устойчивые при криогенных температурах межмолекулярные комплексы с различными молекулами. Среди них выделяется группа «необычных» комплексов с «голубыми» сдвигами C–H валентных колебаний. Подавляющее большинство комплексов стабилизировано одной или несколькими водородными связями, энергии связывания варьируются от десятых до нескольких ккал/моль. Радиационно-индуцированные превращения данных ассоциатов и влияние комплексообразования на данные превращения в доступной литературе не рассматривались.

Данная работа направлена на восполнение указанных пробелов в рамках систематического применения метода матричной изоляции с ИК-спектроскопическим детектированием для установления общего механизма радиолиза некоторых фторированных метанов, уточнения спектроскопических характеристик интермедиатов, исследования комплексообразования фтороформа и дифторметана, а также его влияния на их радиационно-индуцированные превращения.

## Глава 2. Методика эксперимента и квантово-химических расчётов

### 2.1 Исходные вещества и их подготовка

В работе в качестве матричных газов использовались высокочистые благородные газы: Ne, Ar, Kr и Xe. Коммерчески доступные дифторметан, фтороформ и N<sub>2</sub>O использовались без дополнительной очистки. Коммерческий монооксид углерода пропускали через U-образную трубку, погруженную в жидкий азот для улавливания смораживаемых примесей. H<sub>2</sub>O очищали на установке Milli-Q. Подробные характеристики использованных веществ указаны в таблице 4.

Таблица 4 — Используемые в настоящей работе вещества

Вещество	Источник (чистота)
Ne	Акелла-Н (99,996%)
Ar	Акелла-Н (99,998%)
Kr	Акелла-Н (99,99%)
Xe	Акелла-Н (99,9996%)
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Dongyang Welhua Refrigerants (99,9%)
CHF <sub>3</sub>	Хорст, (99,99%)
N <sub>2</sub> O	Fluka (99,98%)
CO	АО “МПЗ” (>98%)
H <sub>2</sub> O	Деионизованная (удельное сопротивление > 15 МОм · см)

### 2.2 Используемое оборудование

Приготовление газовых смесей<sup>1</sup> для экспериментов по матричной изоляции осуществлялось на вакуумной установке, оборудованной пластинчато-роторным форвакуумным насосом центробежного типа, работающим совместно с диффузионным масляным насосом. Схема ключевого фрагмента данной установки показана на рисунке 1.

<sup>1</sup>Газовые смеси были приготовлены вед. инж. Тюльпиной И.В.

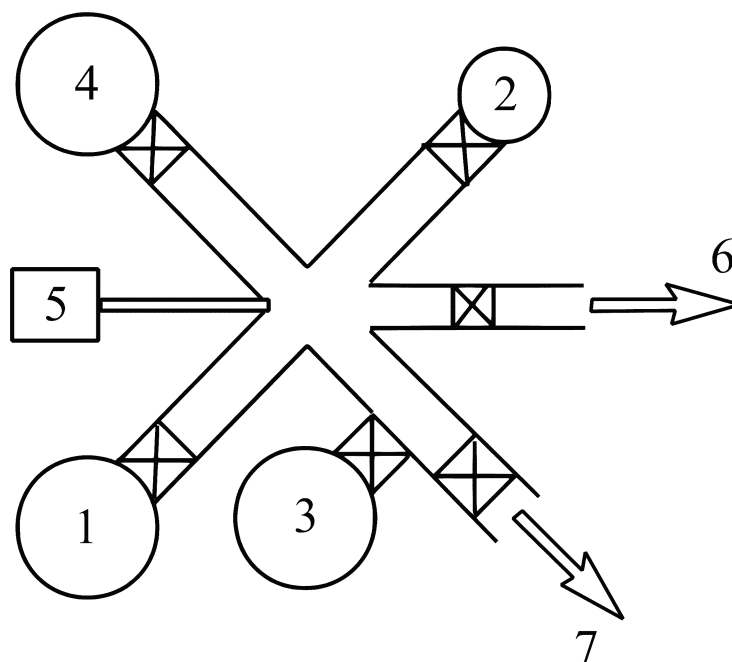


Рисунок 1 — Схема вакуумной установки, использовавшейся для приготовления газовых смесей исследуемое вещество/благородный газ. 1 — ампула с исследуемым веществом; 2 — малая ёмкость с калиброванным объёмом; 3 — большая ёмкость с калиброванным объёмом; 4 — ампула для готовой газовой смеси; 5 — манометр; 6 — подключение вакуумного поста; 7 — подключение баллона с матричным газом (Ne, Ar, Kr, Xe)

Все ИК-спектроскопические исследования проводились с использованием гелиевого криостата оригинальной конструкции, спроектированном и собранном в лаборатории Химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. Ломоносова<sup>2</sup>. Криостат обладает замкнутым гелиевым циклом и собран на базе японского рефрижератора Sumitomo Heavy Ind. RDK-101E. Принципиальная схема прибора представлена на рисунке 2.

Работа криостата основана на цикле Гиффорда—Мак-Магона [173]: сжатый компрессором гелий расширяется в первой ступени рефрижератора, в результате достигается снижение температуры до 44 К. Аналогичный процесс, происходящий на второй ступени, охлаждает подложку из KBr до 6 К, а отработанный гелий возвращается в компрессор. Для обеспечения хороших оптических и холодových характеристик давление внутри криостата не должно превышать  $10^{-4}$  мм. рт. ст., что обеспечивается за счёт коммуникации с вакуумной установкой. Измерение давления осуществляется при помощи вакуумных термопарных ламп ПМТ-4. Вакуумная установка применяется для осаждения образцов на холодную подложку и обслуживания криостата после проведения эксперимента. Она оборудована мембранным безмаслянным насосом и турбомолекулярным насосом, обеспечивающим остаточное давление в коммуникациях  $10^{-6}$  мм. рт. ст. Для регулировки газового потока применялся натекагель игольчатого типа.

<sup>2</sup>Первоначальная версия криостата и установки для осаждения были разработаны д.х.н. Суховым Ф.Ф.; модификация комплекса была проведена к.х.н. Тюриным Д.А.

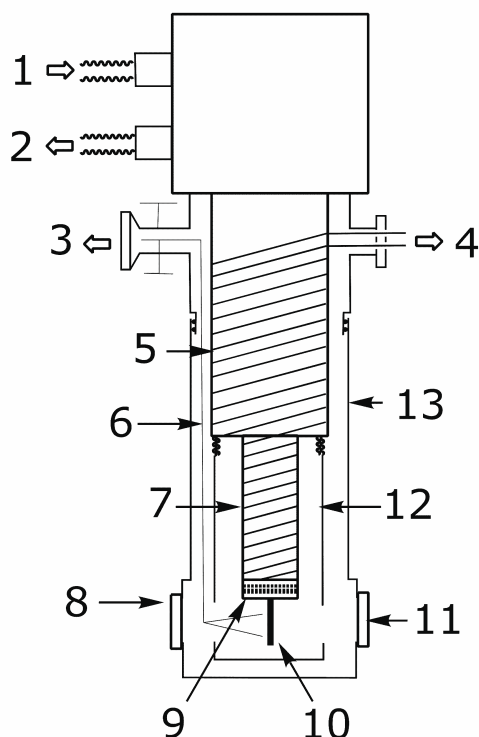


Рисунок 2 — Схема гелиевого криостата замкнутого цикла для проведения ИК-спектроскопических исследований. 1 и 2 — вход и выход компрессора со сжатым гелием; 3 — подключение вакуумной линии и установки осаждения; 4 — подключение термоконтроллера; 5 — первая ступень охлаждения (300-44 К); 6 — капилляр для осаждения образца; 7 — вторая ступень охлаждения (44-6 К); 8 — оптическое окно из КРС-5; 9 — нагреватель 2; 10 — подложка из КВг для осаждения образца, держатель, терморезистивный датчик Cernox, нагреватель 1; 11 — направление луча ИК-спектрометра; 12 — защитный экран от теплового излучения; 13 — вращающийся вакуумный кожух

Контроль температуры образца выполнялся с помощью терморезистивного датчика Cernox, обладающего высокой чувствительностью в интересующем диапазоне температур (6–50 К). Для регулировки температуры образца в криостат встроены два резистивных нагревателя, управляемых термоконтроллером LakeShore.

Поворотная «голова» криостата содержит специальные окошки. Для измерения ИК-спектров установлены окошки из КРС-5 (TiBr/Ti), что обусловлено прозрачностью в среднем ИК-диапазоне и низкой гигроскопичностью данного материала. Кроме того, криостат оснащён окошками из алюминиевой фольги толщиной 45 мкм для облучения рентгеновским излучением и кварца для проведения фотолиза образцов.

Все ИК-спектры записывались при 6 К на Фурье ИК-спектрометре Bruker Tensor II с охлаждаемым полупроводниковым детектором МСТ ( $7000\text{--}420\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $1\text{ см}^{-1}$ , усреднение проводилось по 500 сканированиям). Для оценки количества вещества использовали интегральную интенсивность полос поглощения, погрешность интегрирования составляла примерно 2–5 %. Обработка полученных экспериментальных данных осуществ-

лялась в программе OPUS, предоставленной производителем спектрометра Bruker. Облучение проводилось на рентгеновской трубке 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (полувыпрямленное напряжение с пиковой интенсивностью 45 кВ, анодный ток трубки 80 мА).

Фотолиз образцов проводили посредством светодиодов фирмы Arlight мощностью 1 Вт (БИК ( $840 \pm 10$  нм), красный ( $625 \pm 5$  нм), оранжевый ( $605 \pm 5$  нм), желтый ( $592 \pm 5$  нм), зеленый ( $525 \pm 5$  нм), синий ( $445 \pm 5$  нм) и ультрафиолетовый ( $400 \pm 5$  нм)). В некоторых экспериментах использовались ртутные лампы ДРТ-240 и ДКБу-5 (облучатели ОУФв-02 «Солнышко» и ОУФ-06 «Солнышко»).

## 2.3 Методика проведения эксперимента

### 2.3.1 Приготовление газовой смеси

Для хранения и приготовления газовых смесей применялись стеклянные ампулы, представляющие собой ёмкость с вакуумным краном и имеющие оттянутый кончик. Перед использованием ампулы промывались раствором  $K_2Cr_2O_7$  в концентрированной серной кислоте, дистиллированной водой, откачивались и вакуумировались. После присоединения необходимых ампул к вакуумной установке её внутренний объём откачивался до остаточного давления в  $10^{-3}$  мм рт. ст. Затем малую ёмкость калиброванного объёма ( $V_1$ ) наполняли фторметаном до давления  $p_1$ . Замеренное количество газа при охлаждении кончика ампулы жидким азотом конденсировали в соответствующую ёмкость. В случае приготовления трёхкомпонентной системы фторметан/X/Ng ( $X = CO, H_2O$ ) на следующем этапе отбирали нужное количество второго вещества, пропорциональное давлению  $p_1'$ . В случае воды  $p_1'$ , равное давлению её насыщенных паров, контролировали при помощи температуры. После этого большую калиброванную ёмкость ( $V_2$ ) заполняли инертным газом (Ne, Ar, Kr, Xe) из баллона до требуемого давления  $p_2$  и сморазживали из промежуточной ёмкости отобранный газ в ампулу для газовой смеси. Полученная таким образом газовая смесь имеет следующее мольное соотношение компонентов:  $p_1V_1/p_2V_2$  или  $p_1V_1/p_1'V_1/p_2V_2$  в приближении идеальных газов. В экспериментах использовались газовые смеси: HFC/Ng (1/1000); HFC/CO/Ng' (1/1/1000, 1/2/1000); HFC/H<sub>2</sub>O/Ng' (1/1/1000, 1/2/1000), HFC = CHF<sub>3</sub> или CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Ng = Ne, Ar, Kr, Xe; Ng' = Ar, Kr, Xe.

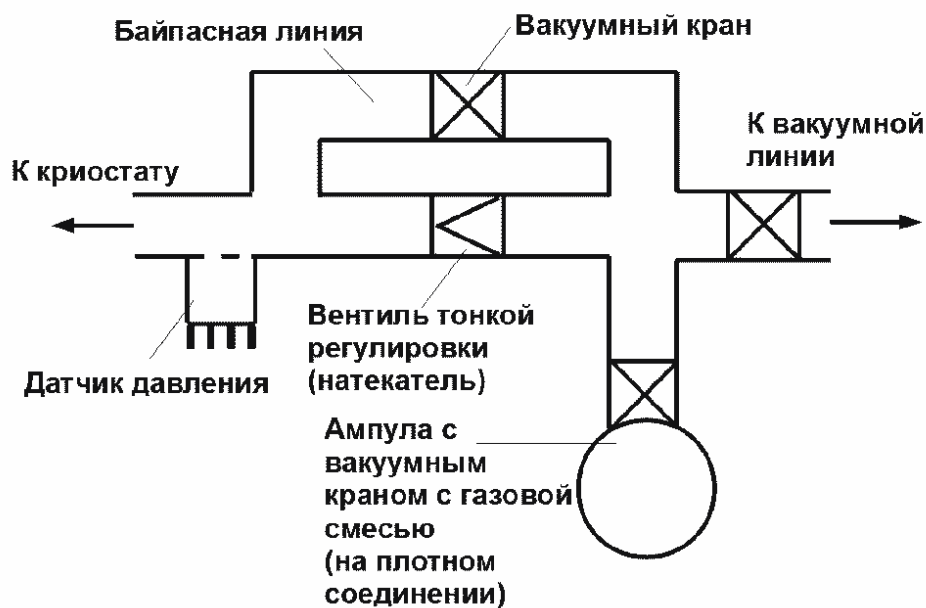


Рисунок 3 — Принципиальная схема узла осаждения вакуумной установки

### 2.3.2 Осаждение газовой смеси

Для осаждения газовых смесей на охлаждаемую подложку криостата использовалась вакуумная установка, принципиальная схема узла осаждения которой представлена на рисунке 3.

Высокий вакуум в линии осаждения (давление не более  $10^{-3}$  мм рт. ст.) обеспечивался за счет использования диффузионного насоса, а в более поздней версии — турбомолекулярного насоса (давление не более  $10^{-5}$  мм рт. ст.). Оптимальная температура подложки криостата во время осаждения подбиралась на основе баланса двух факторов: оптических свойств образующейся пленки из инертного газа и спектральных характеристик осаждаемого вещества. При высоких температурах (выше 21 К (Ar), 29 К (Kr), 40 К (Xe)) происходит заметная агрегация исследуемых молекул, что с одной стороны ведет к увеличению выхода возможных межмолекулярных комплексов, а с другой — к усложнению спектральной картины. При низких температурах осажденный образец обладает плохими оптическими свойствами: имеет низкую прозрачность и высокую рассеивающую способность. В работе образцы осаждались при температурах: 6 К (Ne), 18 К (Ar), 25 К (Kr), 33 К (Xe).

Величина газового потока при осаждении контролировалась при помощи датчика потока Alicat M-Series. Количество осажденного вещества контролировалось по интенсивности его полос в ИК-спектре, толщина матричной плёнки определялась из интерференционной картины по уравнению:

$$d = \frac{5000}{(n \times \Delta\nu)},$$

где  $d$  — толщина слоя в мкм,  $n$  — показатель преломления матрицы (равный 1,2 для Ne; 1,3 для Ar; 1,4 для Kr; 1,5 для Xe),  $\Delta\nu$  — разность между двумя максимума интерференционной картины,  $\text{см}^{-1}$ . Типичная толщина образца обычно составляла 70–120 мкм.

### 2.3.3 Радиолиз образца

Время облучения определялось опытным путём на основании данных о конверсии образца в каждом конкретном эксперименте. Для оценки мощности дозы излучения использовались результаты калибровочной ферросульфатной дозиметрии в геометрии криостата. Пересчет мощности дозы в осажденных пленках твердых благородных газов проводился с использованием результатов численного моделирования, учитывающего реальный спектр излучения трубки и толщину образца, как описано в [174]. Полученная при этом величина резко увеличивается при переходе от неона к криптону и ксенону (максимальная мощность дозы наблюдается в криптоне). Детальная информация о мощности дозы в матрицах в зависимости от толщины приведена в таблице 5.

Таблица 5 — Мощность дозы рентгеновского излучения в матрицах (в Гр/с) в зависимости от толщины

Матрица	Толщина образца, мкм			
	60	80	100	120
Ne	9*	9*	9*	9*
Ar	41,9	38,6	36,0	33,6
Kr	83,3	72,9	64,7	58,2
Xe	63,9	55,0	48,6	43,6

\*Расчётный результат

Тем не менее, данная величина носит оценочный характер, главным образом благодаря неоднородному распределению поглощенной дозы по образцу, причём данная неоднородность заметно возрастает при переходе от неона к «тяжелым» матрицам.

### 2.3.4 Отжиг и фотолиз образцов

Для проведения контролируемых отжигов использовался термоконтроллер LakeShore 325, с помощью которого задавали и поддерживали требуемую температуру

подложки с образцом (время отжига составляло 5 минут, точность термостатирования образца при отжиге  $\approx 2$  К). После проведения отжига образец охлаждали до минимальной температуры для записи ИК-спектра. Фотолиз образца проводили при 6 К через кварцевое окошко криостата с использованием источников света, указанных в п. 2.2. Время фотолиза в каждом эксперименте устанавливалось исходя из конкретных экспериментальных задач и указано в тексте работы.

## 2.4 Методика квантово-химических расчётов

Квантово-химические вычисления проводились в программном пакете PRIRODA-04, любезно предоставленном автором Д.Н. Лайковым [175]. Для установления геометрических и ИК-спектроскопических параметров исследуемых молекул и комплексов использовались теоретические методы CCSD(T) и MP2. В последнем случае для оптимизации потребления памяти и времени вычислений использовалось приближение разложения единицы (resolution of identity, RI). Метод MP2 [176] зачастую переоценивает энергии корреляции, что может приводить к различным артефактам, тем не менее, его использование обосновано для предварительной оценки спектроскопических и энергетических параметров [177]. Метод CCSD(T) [178] широко используется для расчёта геометрических и спектроскопических параметров молекул и межмолекулярных комплексов [179], экстраполированные к полному базисному набору (CCSD(T)/CBS) энергии молекулярных систем достигают химической точности [180]. Расчёт синглетных возбужденных состояний и точек конического пересечения ППЭ выполнен в рамках модели CIS(2) [181]. Данная модель корректно описывает основное и низколежащие синглетно-возбуждённые состояния, конические пересечения между ними, а также имеет такие преимущества, как отсутствие необходимости задания стартовых параметров (например, выбора активного пространства для решения квантово-химической задачи) и умеренная вычислительная сложность. Для молекул, содержащих атомы инертных газов, использовали скалярно-релятивистские аналоги теоретических методов [182;183]. Расчёт возбужденных состояний FKrCF и FXeCF выполняли в рамках подхода LR-CCSD, который обладает невысокой вычислительной сложностью при приемлимой точности [184]. Во всех расчётах использовались оригинальные базисные наборы Lx<sub>a</sub>\_3 (x = 1, 2, 3, 4), разработанные Д.Н. Лайковым [185]. Данные наборы представляют собой усовершенствованные аналоги Даннинговских базисов aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5) [186], отличающиеся лучшим описанием молекулярных свойств при меньших вычислительных затратах. Точность самосогласования электронной задачи составляла  $10^{-8}$  а.е., геометрии оптимизировались до нормы градиента  $10^{-6}$  а.е. На оптимизированных геометриях решалась колебательная задача в гармоническом приближении с определением частот колебаний, ИК интенсивностей и энергии нулевого колебательного уровня. Существование минимума на поверхности потенциальной энергии подтверждалось отсутствием мнимых частот колебаний у данной структуры. Бейдеровский анализ [187] выполняли в том же программном пакете. Энергии взаимодействия в



комплексах определялись как разница между энергией комплекса и энергиями мономеров, с учетом энергии нулевых колебаний. Экстраполяция к полному базисному набору (CBS) для методов CCSD(T) и MP2 осуществлялась по формулам:

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

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

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

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

$$E_{\infty}^{\text{MP2}} = E_x^{\text{HF}} + E_{\infty}^2,$$

где  $E_{\infty}$  — энергия экстраполированная к полному базисному набору,  $E_{\infty}^{(\text{CCSD})}$ ,  $E_x^{(\text{CCSD})}$  и  $E_{x-1}^{(\text{CCSD})}$  — энергии корреляции CCSD, экстраполированные к полному базисному набору и вычисленные на уровнях теории Lха\_3 и L(x-1)а\_3,  $E_{\infty}^{(\text{T})}$ ,  $E_x^{(\text{T})}$  и  $E_{x-1}^{(\text{T})}$  — энергии корреляции поправки (T), экстраполированные к полному базисному набору и вычисленные на уровнях теории Lха\_3 и L(x-1)а\_3,  $E_x^{\text{HF}}$  — энергия на уровне приближения Хартри–Фока, рассчитанная на уровне Lха\_3,  $E_{\infty}^2$ ,  $E_x^2$  и  $E_{x-1}^2$  — энергии корреляции MP2, экстраполированные к полному базисному набору и вычисленные на уровнях теории Lха\_3 и L(x-1)а\_3.

## Глава 3. Радиационно-индуцированные превращения фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов

Основные результаты этой главы опубликованы в работах [188–191]<sup>1</sup>.

### 3.1 Радиолиз $\text{CHF}_3$ в матрицах благородных газов

ИК-спектры осажденных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ng}$  (1/1000) показаны на рисунке 4. Отнесение полос основано на сопоставлении с литературными данными в матрице аргона [29]. Максимумы полос поглощения фтороформа в Ne, Ar, Kr, Xe представлены в таблице 6. Как можно видеть, для полос в различных матрицах наблюдаются характерные сдвиги, вероятно, связанные с различной поляризуемостью и параметрами клетки в конкретной среде. Кроме того, в некоторых случаях хорошо заметна так называемая «сайтовая структура» полос поглощения (например, для валентных колебаний C–F).

При облучении осажденных образцов наблюдалось снижение интенсивности всех полос фтороформа. Для расчёта радиационно-химических выходов расходования использовали полосы поглощения, соответствующие C–H и C–F деформационным колебаниям. Радиационно-химические выходы расходования фтороформа, оцененные из начальных линейных участков кинетических кривых (рисунок 5) составляют 0,3, 0,4, 0,04, 0,01 молекул/100 эВ в матрицах Ne, Ar, Kr и Xe соответственно. При этом радиационно-химические выходы расходования других молекул как правило выше (для HCN в различных матрицах составляет 0,54 и 1,1 мол/100 эВ в аргоне и криптоне, соответственно [192]; для  $\text{C}_2\text{H}_2$  — 0,6, 0,4 и 0,7 молекул/100 эВ в матрицах Ar, Kr и Xe, соответственно [193]). Полученные данные позволяют сделать два предварительных вывода. Во-первых, можно заключить, что изолированные молекулы фтороформа демонстрируют относительно высокую устойчивость к

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Feldman V.I. Mechanism of the radiation-induced transformations of fluorofrom in solid noble gas matrixes // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 138. P. 60–66.
2. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Communication: A hydrogen-bonded difluorocarbene complex: Ab initio and matrix isolation study // J. Chem. Phys., 2017. Vol. 147, №13. P. 131102.
3. **Sosulin I.S.** Feldman V.I. Radiation-induced transformations of difluoromethane in noble gas matrices // Radiat. Phys. Chem., 2021. Vol. 189. P. 109672.
4. **Sosulin I.S.** Tyurin D.A., Feldman V.I. A hydrogen-bonded CHF...HF complex: IR spectra and unusual photochemistry // J. Chem. Phys., 2021. Vol. 154, №10. P. 104310.

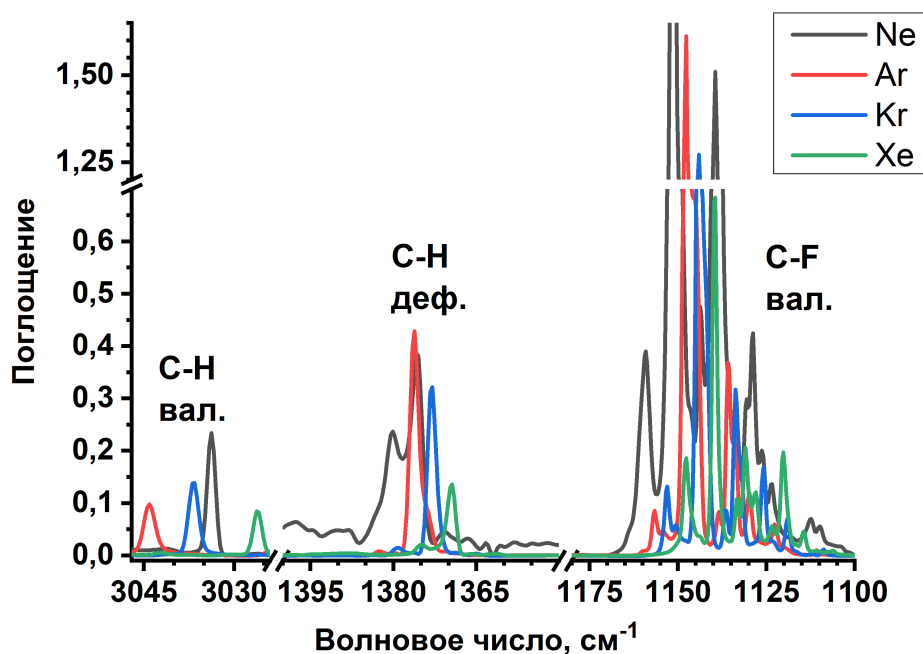


Рисунок 4 — ИК-спектры осажденных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ng}$  (1/1000, Ng = Ne, Ar, Kr, Xe)

Таблица 6 — Максимумы полос поглощения фтороформа в матрицах твердых благородных газов (в  $\text{см}^{-1}$ )

Мода/Матрица	Ne	Ar	Kr	Xe
C-F деф.	507,5	509,9	509,4	508,2
C-F деф. сим.	698,6	700,4	699,9	698,4
C-F вал. асим.	1151,3	1147,8	1144,3	1139,8
C-F вал. сим.	1207,1	1211,3	1209,8	1207,1
C-H деф.	1375,7	1376,2	1373,2	1369,7
C-H вал.	3033,7	3044,1	3036,9	3026,4

радиолизу по сравнению с другими небольшими молекулами, такими, как например, вода, ацетилен, цианистый водород, ацетонитрил. [192; 194–196]. Во-вторых, матрица оказывает существенное влияние на эффективность разложения фтороформа, причем особенно резкое снижение выхода расщепления наблюдается при переходе от аргона к криптону (на порядок величины). В матрице аргона наблюдается максимальная эффективность радиолиза, несколько меньшая в неоне. При переходе к криптону и ксенону наблюдается уменьшение эффективности разложения фтороформа. Соответствующие кинетические кривые расщепления фтороформа в зависимости от поглощенной дозы показаны на рисунке 5.

При радиолизе фтороформа в матрицах твердых благородных газов стабилизируются продукты его превращений. В большинстве случаев они могут быть идентифицированы на основании литературных данных, полученных в исследованиях по фотоионизации газо-

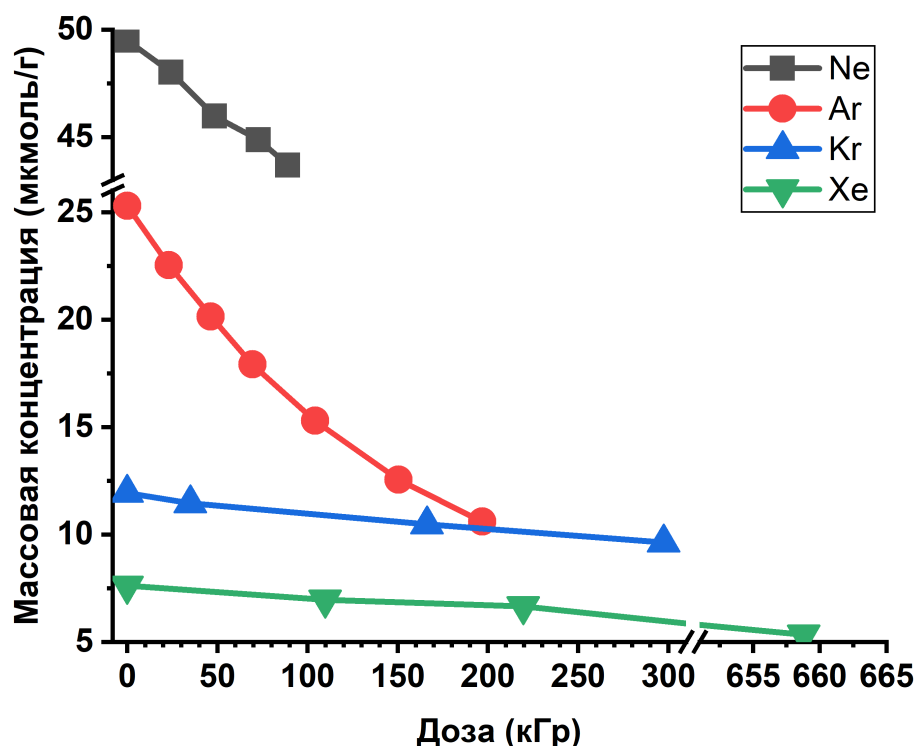


Рисунок 5 — Кривые расхождения фтороформа в зависимости от дозы поглощенного излучения в разных матрицах

вой смеси фтороформа с аргоном с последующей конденсацией продуктов в криостат [29]. Отнесение полос поглощения в других благородных газах выполнено с учётом характерных матричных сдвигов.

ИК-спектры облученных образцов фтороформа в матрицах Ne и Ar показаны на рисунке 6; в матрицах Kr и Xe — на рисунке 7. Можно заметить, что во всех рассмотренных матрицах основными продуктами радиационно-химических превращений являются  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_2$ . Однако в неоне, аргоне и криптоне наиболее интенсивная линия поглощения относится к  $\text{CF}_3$ , а в матрице ксенона превалирует образование  $\text{CF}_4$ . При увеличении поглощенной дозы в «лёгких» матрицах возникают линии  $\text{CF}_2^+$  и  $\text{CF}_3^+$ . При этом линия катиона дифторкарбена хорошо заметна в неоне уже при конверсии фтороформа, равной 12%, однако в аргоне данная полоса поглощения становится заметной только при разложении 40% исходных молекул. При радиолитизе во всех матрицах, кроме Ne, образуются «сольватированные протоны» (катионы  $\text{Ng}_2\text{H}^+$ ), спектры которых представляют собой прогрессии полос в низкочастотной области (наиболее интенсивные полосы при 903, 852 и  $731\text{ см}^{-1}$  для  $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}$  и  $\text{Xe}$ , соответственно [197; 198]). Во всех матрицах дополнительно обнаружены полосы поглощения в низкочастотной области ( $550\text{--}630\text{ см}^{-1}$ ), области C–F валентных ( $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ) и H–F валентных ( $3200\text{--}3950\text{ см}^{-1}$ ). Эти полосы демонстрируют корреляцию между собой и, вероятно, относятся к одной и той же частице (обозначены как X в таблице 7 и на рисунках 6 и 7). Следует отметить, что соответствующая группа полос поглощения наблюдалась ранее в аргоне и приписывалась анионному комплексу  $\text{HF}\cdots\text{CF}_2^-$ ,

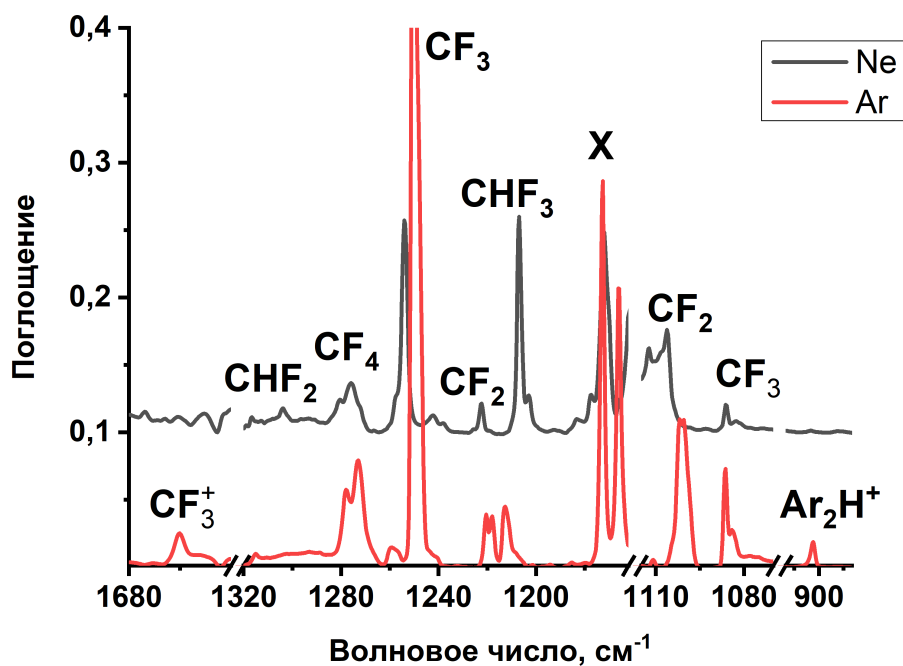


Рисунок 6 — ИК-спектры облученных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ne}$  и  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000) при 6 К

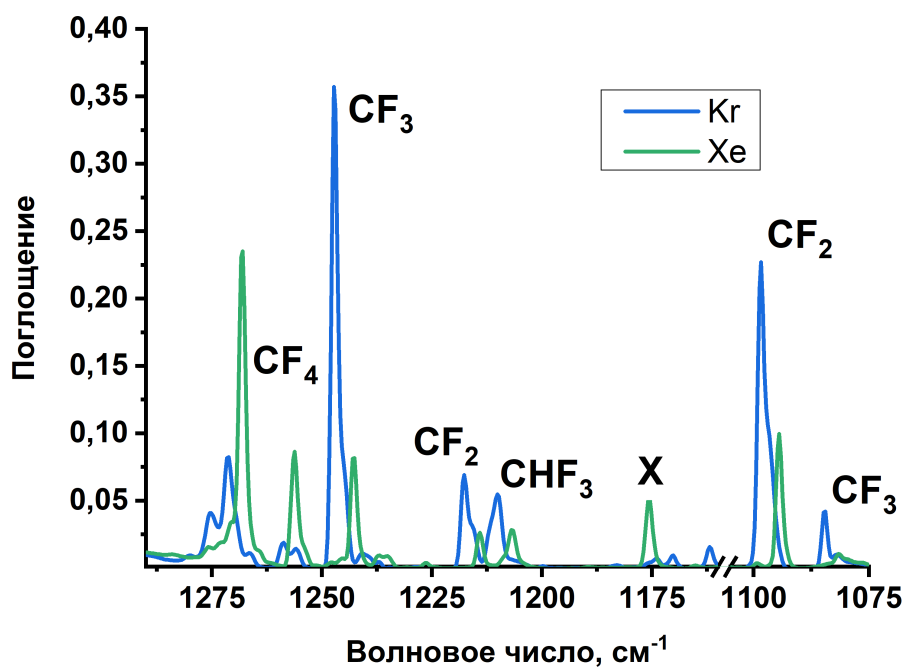


Рисунок 7 — ИК-спектры облученных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  и  $\text{CHF}_3/\text{Xe}$  (1/1000) при 6 К

Таблица 7 — Максимумы полос поглощения фтороформа в матрицах твердых благородных газов (в  $\text{см}^{-1}$ )

Матрица	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_4$	$\text{CHF}_2$	X	$\text{CF}_3^+$	$\text{CF}_2^+$	$\text{Ng}_2\text{H}^+$
Ne	1086, 1254	1106, 1222	1275	1316	572 (уш), 1172, 3527 (уш)	—	1597	—
Ar	1086, 1250	1100, 1219	1275	1314	569, 602, 1166, 1172, 3555, 3594	1664	1589	903
Kr	1084, 1247	1096, 1217	1271	1312	552, 558, 1173, 1175, 3517, 3596	—	—	854
Xe	1081, 1242	1094, 1214	1268	1308	630, 1175, 3470	—	—	730

однако, как будет показано в следующем подразделе диссертации (п. 3.1.1), предложенное отнесение не выглядит надёжным. ИК-спектроскопические характеристики основные продуктов радиационно-химических превращений  $\text{CHF}_3$  в матрицах твердых благородных газов представлены в таблице 7.

Следует особо отметить, что в данных системах, помимо «тривиальных» продуктов радиолиза, также стабилизируются соединения благородных газов, такие как  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{HArF}$  и  $\text{HNgF}$  [199–201]. Образование двух последних молекул представляет особый интерес, поскольку до момента постановки данной работы единственным известным способом их получения был фотолиз  $\text{HF}$  в соответствующей матрице с последующим разогревом, приводящим к диффузии атомов фтора [200; 201]. В работах было показано, что в образцах  $\text{HF}/\text{Ar}$  и  $\text{HF}/\text{Kr}$  с различным мольным соотношением могут быть получены соединения  $\text{HArF}$  и  $\text{HNgF}$ , соответственно. Они были охарактеризованы по интенсивным полосам поглощения, соответствующим валентным колебаниям  $\text{H}-\text{Ng}$  (интенсивность порядка  $10^3$  км/моль), и (в ряде случаев) по другим менее интенсивным колебаниям (например, деформационное колебание  $\text{HNgH}$  при  $700,8 \text{ см}^{-1}$  [202]; деформационное колебание  $\text{HArF}$  при  $693,5$  и  $697,0 \text{ см}^{-1}$  [200],  $\text{O}-\text{H}$  валентное колебание  $\text{HNgOH}$  при  $3602 \text{ см}^{-1}$  [194]). В системах  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000)  $\text{HArF}$  (малоинтенсивные полосы поглощения при  $1967$ ,  $1992$  и  $2041 \text{ см}^{-1}$ , показаны на рисунке 8) образуется непосредственно после облучения [203], в то время как основная масса  $\text{HNgF}$  (максимум полосы поглощения при  $1951,7 \text{ см}^{-1}$ , мультиплет за счет «сайтовой» структуры [201]) наблюдается только после отжига образца.

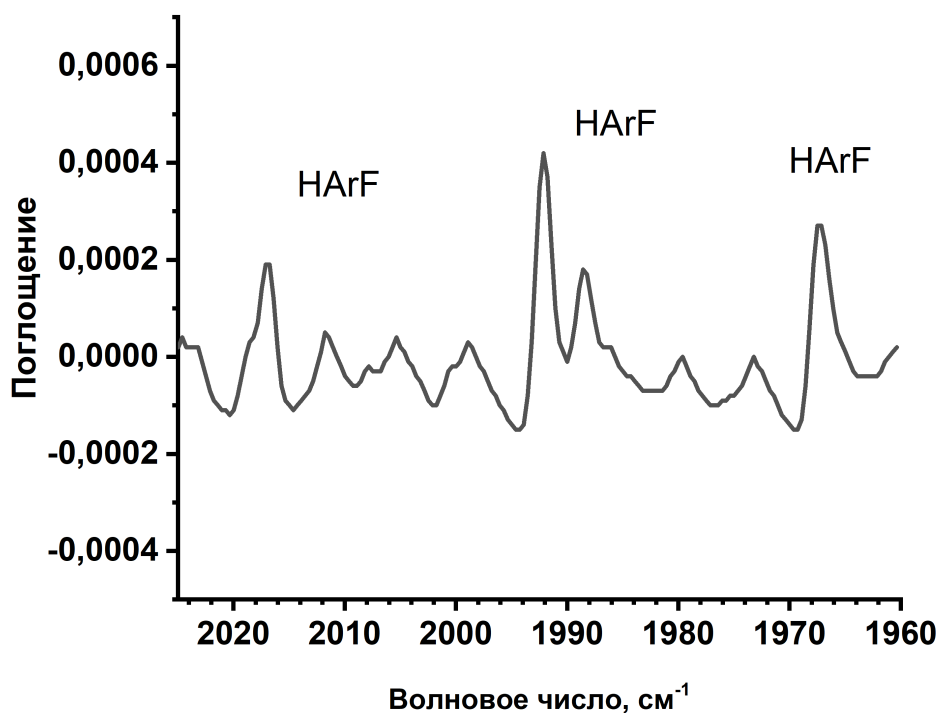


Рисунок 8 — ИК-спектр облучённого образца  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000)

### 3.1.1 Комплекс $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$

Как уже отмечалось выше, группа полос с максимумами при 562, 567, 572, 603, 1167, 1174, 1279, 3562 и 3598  $\text{cm}^{-1}$  (см. рисунок 9), наблюдавшаяся ранее в спектре продуктов фотоионизации газовой смеси  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ , была ранее приписана анионному комплексу  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$  [30]. Данное отнесение основано на экспериментах с изотопно-замещёнными трифторметанами. Такой подход позволяет надёжно установить атомарный состав молекулы, но ничего не говорит о её заряде. Следует отметить, что авторы цитированной работы предположили, что комплекс образуется в результате захвата электрона молекулой  $\text{CHF}_3$ , однако в исследованиях диссоциативного захвата электронов фтороформом методом масс-спектрометрии среди заряженных продуктов обнаружили только фторид-анион [4]. Как показано в разделе 3.1 диссертации, в матрицах криптона и ксенона выходы заряженных частиц гораздо меньше, чем в «лёгких» матрицах. Однако именно в матрице ксенона наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощения при 630, 1175 и 3471  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, похожие спектральные линии были обнаружены при радиолизе фтороформа в криптоне при 552, 558, 11732, 1175, 3517, 3596  $\text{cm}^{-1}$  и неоне при 572, 1172 и 3527  $\text{cm}^{-1}$ . Указанные противоречия свидетельствуют о необходимости пересмотра предыдущего отнесения.

Для верификации предложенного ранее отнесения полос, обозначенных как X в таблице 7, были проведены квантово-химические расчёты комплексов  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$  в рамках уровня теории CCSD(T)/L2a\_3. Согласно полученным результатам, на ППЭ данной системы суще-

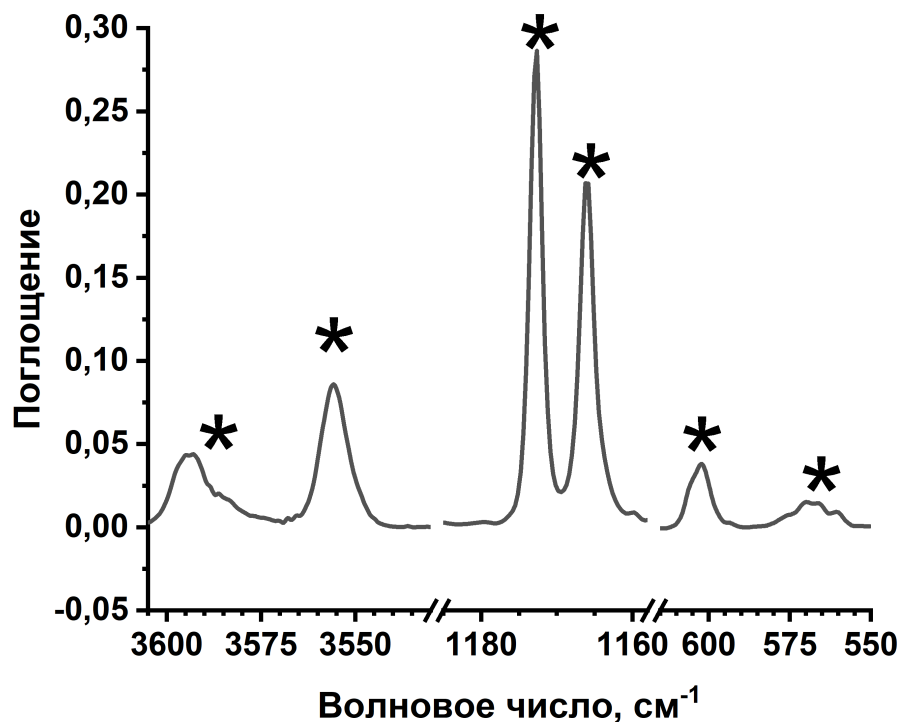


Рисунок 9 — ИК-спектр облучённого образца  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000). Дополнительная информация о полосах, отмеченных звёздочками, указана в тексте

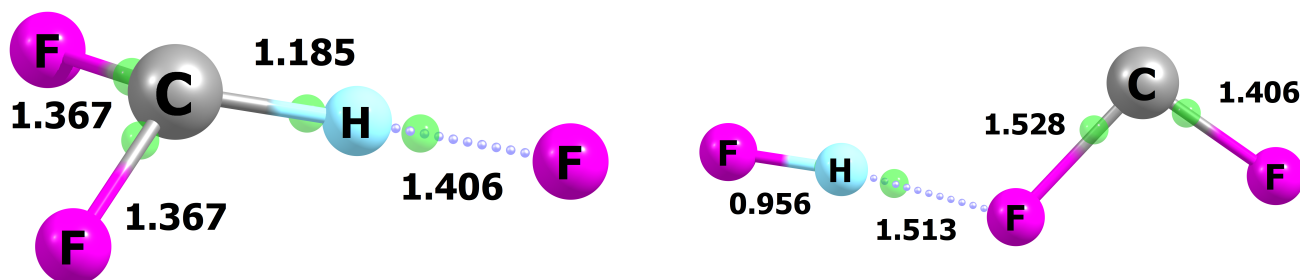


Рисунок 10 — Структуры  $\text{F}^- \cdots \text{CHF}_2$  и  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$ , оптимизированные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах, критические связевые точки обозначены зелёными сферами

ствует всего два минимума, один из которых скорее соответствует комплексу  $\text{F}^- \cdots \text{CHF}_2$ , чем комплексу  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$  (энергии связывания составляют 29,6 и 20,3 ккал/моль на данном уровне теории с учётом энергии нулевых колебаний). Оптимизированные геометрические структуры изомеров показаны на рисунке 10.

Рассчитанные в гармоническом приближении частоты колебаний в анионных комплексах и изолированных  $\text{CF}_2^-$  и HF представлены в таблице 8. Как можно заметить, анион  $\text{CF}_2^-$  имеет относительно низкие частоты валентных C-F колебаний, как и его комплекс, что соответствует общим закономерностям строения молекул. Соответствующие полосы поглощения в ИК-спектрах должны находиться в области 650–800  $\text{cm}^{-1}$  (обычно расчёты дают оценку сверху), что противоречит экспериментальным данным. Строго говоря, ни



Таблица 8 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км/моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{CF}_2^-$ , HF,  $\text{F}^- \cdots \text{CHF}_2$  и  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$

Колебание	Мономеры	$\text{F}^- \cdots \text{CHF}_2$	$\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$
Межмол.	—	128,4 (6)	7,1 (2)
Межмол.	—	198,3 (41)	77,9 (6)
Межмол.	—	376,2 (474)	262,4 (25)
Межмол.	—	527,5 (209)	468,6 (129)
Межмол.	—	962,3 (1489)	600,6 (189)
F–C–F деф.	485,2 (4)	1026,0 (298)	906,6 (48)
C–F асим. вал.	696 (259)	1278,7 (90)	912,3 (125)
C–F сим. вал.	888,8 (133)	1468,4 (9)	962,8 (187)
H–F вал.	4128,8 (104)	1906,1 (4916)	3363,8 (1691)

одно предсказанное значение не соответствует результатам наблюдения. Таким образом, можно с уверенностью заключить, что обсуждаемые экспериментальные линии поглощения не могут быть отнесены к изомерам анионного комплекса  $\text{HF} \cdots \text{CF}_2^-$ .

Исходя из спектрального положения, широкие и интенсивные линии поглощения группы X в высокочастотной области ( $3400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ ) могут относиться только к возмущённому валентному колебанию HF, что характерно для межмолекулярных комплексов фтороводорода. При этом изолированная молекула HF имеет полосу в твёрдых благородных газах при  $3950\text{--}3970 \text{ см}^{-1}$  [30]. Таким образом, ожидаемый сдвиг при комплексообразовании очень большой (приблизительно  $-500 \text{ см}^{-1}$ ), что подразумевает достаточно сильное взаимодействие между фрагментами в комплексе. Кроме того, для связанных молекул HF характерны межмолекулярные колебания — качания вблизи равновесного положения, иногда называемые «либрации» [204]. Данные колебательные моды обладают относительно большой интенсивностью, экспериментально обнаруженные низкочастотные линии в области  $550\text{--}630 \text{ см}^{-1}$  хорошо соответствует этим критериям. При образовании молекулы фтороводорода из молекулы фтороформа остаётся фрагмент  $\text{CF}_2$ , или дифторкарбен. Положения полос поглощения в области  $1160\text{--}1175 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуются с частотами полос C–F асимметричных валентных колебаний в  $\text{CF}_2$ . Симметричное валентное колебание  $\text{CF}_2$ , по-видимому, соответствуют линии поглощения, частично или полностью перекрывающейся с интенсивной полосой  $\text{CF}_4$ , поэтому её непосредственное наблюдение затруднено. В матрицах аргона и ксенона оно проявляется в виде «плеча» вблизи линии  $\text{CF}_4$  при  $1278$  и  $1270 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Известно, что при фотолизе ВУФ-излучением в газовой фазе  $\text{CHF}_3$  диссоциирует на  $\text{CF}_2$  и HF (оба продукта были обнаружены по электронно-колебательным спектрам [16]). Однако в условиях указанного эксперимента оба фрагмента имели значительную кинетическую энергию и не могли образовать межмолекулярный комплекс.

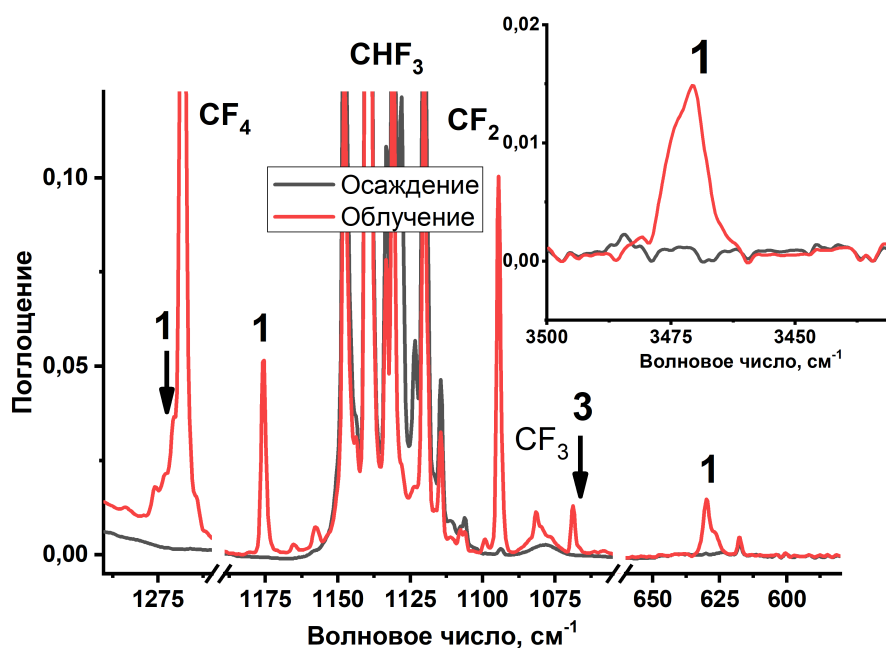


Рисунок 11 — ИК-спектры осаждённого и облучённого образца  $\text{CHF}_3/\text{Xe}$  (1/1000). Дополнительная информация о линиях «1» и «3» указана в тексте

Напротив, в случае твердофазного радиолитического фрагментирования образуются в одной матричной клетке, которая способствует эффективной диссипации избыточной энергии, что сильно повышает вероятность стабилизации межмолекулярного комплекса. Следует отметить, что данный способ является одним из ключевых методов синтеза ассоциатов с участием высоко-реакционноспособных интермедиатов в матрицах благородных газов и подробно рассмотрен, например, в обзоре [205]. Таким образом, можно феноменологически отнести интенсивные полосы поглощения групп X, наблюдаемые во всех матрицах, к нейтральному комплексу  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ .

Для подтверждения предложенного отнесения полос группы X к нейтральному комплексу дифторкарбена с HF были проведены квантово-химические расчёты на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Согласно полученным данным, на ППЭ для данной системы обнаружено три истинных минимума, соответствующих межмолекулярным комплексам. Структуры комплексов представлены на рисунке 12. Все обнаруженные структуры имеют плоскость симметрии и являются водородно-связанными комплексами. Наиболее устойчивым с термодинамической точки зрения является изомер 1, в котором имеется сильное взаимодействие между неподелённой электронной парой карбена и молекулой HF. При этом геометрии фрагментов заметно искажаются при комплексообразовании: равновесное расстояние H-F увеличивается с 0,919 до 0,930 Å, в то время как длины C-F связей сокращаются с 1,303 до 1,289 Å. Энергия взаимодействия в данном комплексе, экстраполированная к полному базисному набору (CCSD(T)/CBS), составляет 2,92 ккал/моль. Изомеры 2 и 3 демонстрируют значительно меньшие энергии взаимодействия ( $\sim 0$  ккал/моль с учётом энергии нулевых колебаний, без неё 0,37 и 0,30 ккал/моль, соответственно), и стабилизированы за счёт водородной связи между неподелённой электронной парой атома F и HF. Искажения

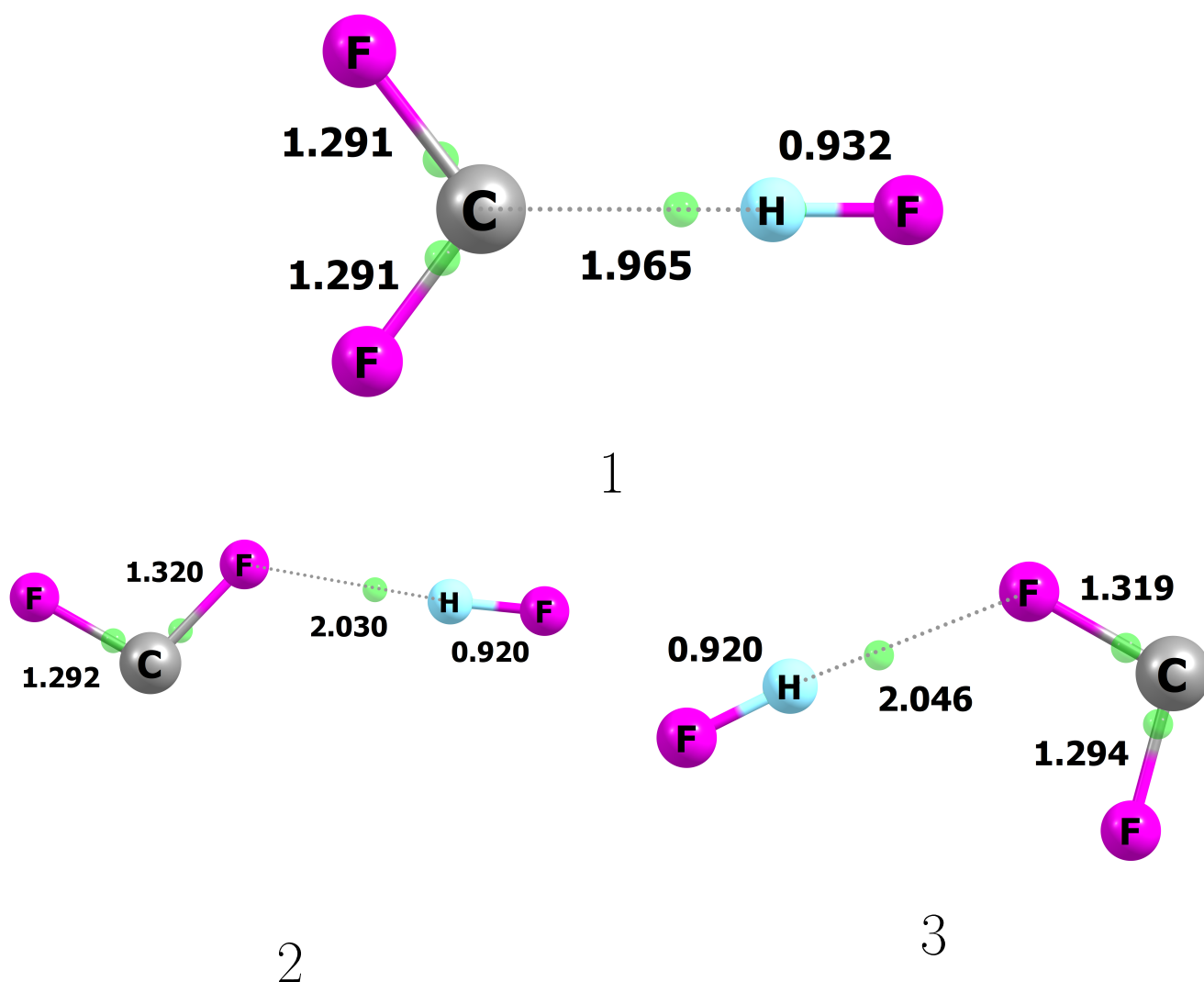


Рисунок 12 — Структуры комплексов  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ , оптимизированные на уровне теории  $\text{CCSD(T)/L2a}_3$ . Длины связей указаны в ангстремах, критические связевые точки обозначены зелёными сферами

геометрических параметров при комплексообразовании в данных случаях незначительны.

Для оценки кинетической стабильности наиболее сильно связанного комплекса  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ , мы провели поиск переходного состояния на пути реакции ассоциации комплекса в исходную молекулу фтороформа. Оказалось, что активационный барьер для превращения составляет примерно 24 ккал/моль ( $\text{CCSD(T)/CBS}$ ), что является огромной величиной для случая криогенных температур, использованных в данной работе. Следовательно, обратная реакция  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF} \rightarrow \text{CHF}_3$  при низких температурах невозможна, что подтверждается экспериментальными данными.

Рассчитанные гармонические частоты колебаний для  $\text{CF}_2$ ,  $\text{HF}$  и их межмолекулярных комплексов показаны в таблице 9. Сильное связывание в изомере 1 сказывается на величинах гармонических частот: ожидается большой красный сдвиг для  $\text{H-F}$  валентных колебаний и

Таблица 9 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км}/\text{моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{CF}_2$ , HF и их комплексов 1, 2 и 3

Колебание	Мономеры	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 3
Межмол.	—	60,7 (3)	26,7 (1)	29,2 (3)
Межмол.	—	143,7 (8)	33,8 (2)	45,1 (12)
Межмол.	—	151 (3)	93,2 (2)	102,5 (3)
Межмол.	—	658,3 (72)	268,7 (119)	255,1 (122)
Межмол.	—	660,3 (83)	275,1 (127)	274,5 (120)
F–C–F деф.	669,3 (3)	680,3 (2)	669 (6)	669 (4)
C–F асим. вал.	1127,4 (385)	1197,5 (372)	1090,9 (411)	1090,8 (382)
C–F сим вал.	1234 (117)	1288,9 (118)	1245,4 (150)	1238,4 (147)
H–F вал.	4128,8 (104)	3835,9 (797)	4106,6 (293)	4103,7 (266)

голубой для C–F валентных. Кроме того, предсказано появление новой моды, отвечающей либрациям HF при  $649 \text{ см}^{-1}$ . В слабо связанных структурах 2 и 3 искажения гармонических частот не такие значительные, наблюдаются качественно аналогичные сдвиги для валентных колебаний C–F и H–F. Новые межмолекулярные колебания предсказываются в области  $250\text{--}270 \text{ см}^{-1}$ , что находится вне диапазона регистрации ИК-спектрометра, использованного в данной работе.

Сопоставление экспериментальных и теоретических данных удобнее всего провести путём сравнения сдвигов частот мономеров при образовании комплекса. Такой подход предполагает, что взаимодействие мономер-матрица и комплекс-матрица примерно одинаковы и значительно меньше, чем связывание между фрагментами в комплексе. Таким образом, можно пренебречь учётом окружения и корректно сравнить результаты расчёта в газовой фазе с твердофазными данными. Сдвиги, возникающие при комплексообразовании  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ , показаны в таблице 10. Как следует из таблицы, для структуры 1 наблюдается хорошее соответствие между наблюдаемыми сдвигами во всех матрицах, абсолютными значениями частот либраций HF и теоретическими результатами. Следует обратить внимание на несколько худшее описание сдвига HF валентного колебания (расчёт предсказывает существенно меньший сдвиг по сравнению с наблюдаемым экспериментально). Данный эффект главным образом связан с ангармонизмом этой колебательной моды, учётом которого обычно пренебрегают при рутинных вычислениях. Однако в простейшем ангармоническом приближении (для этого применяется численное построение потенциала путём сканирования вдоль координаты моды и решение колебательной задачи с учётом этих данных) частоты соответствующих колебаний в комплексе снижаются до  $3593,8 \text{ см}^{-1}$  (сдвиг для ангармонического приближения указан в таблице 10), что гораздо лучше согласуется с наблюдаемыми значениями. Таким образом, полосы, наблюдаемые во всех матрицах и обозначенные символом X в таблице и

Таблица 10 — Экспериментальные и теоретические частоты либрации HF и сдвиги частот колебаний при образовании комплексов  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  по отношению к мономерам  $\text{CF}_2$  и HF (в  $\text{см}^{-1}$ )

Мода	Эксперимент				Расчёт CCSD(T)/L2a_3		
	Ne	Ar	Kr	Xe	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 3
Частоты колебаний							
HF либр.	572	569; 602	552; 558	630	649,0; 649,9	257,2; 266,7	250,9; 268,5
Сдвиги							
C–F вал. асим.	+66	+70; +63	+77; +75	+81 (-18; -26)	+69	-35	-36
H–F вал.	-402	-400; -370	-439; -360	-483	-297 (-345,7)*	-23	-26

\*В скобках указан сдвиг при расчёте ангармонических частот колебаний на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3

на рисунках, относятся к нейтральному комплексу  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ .

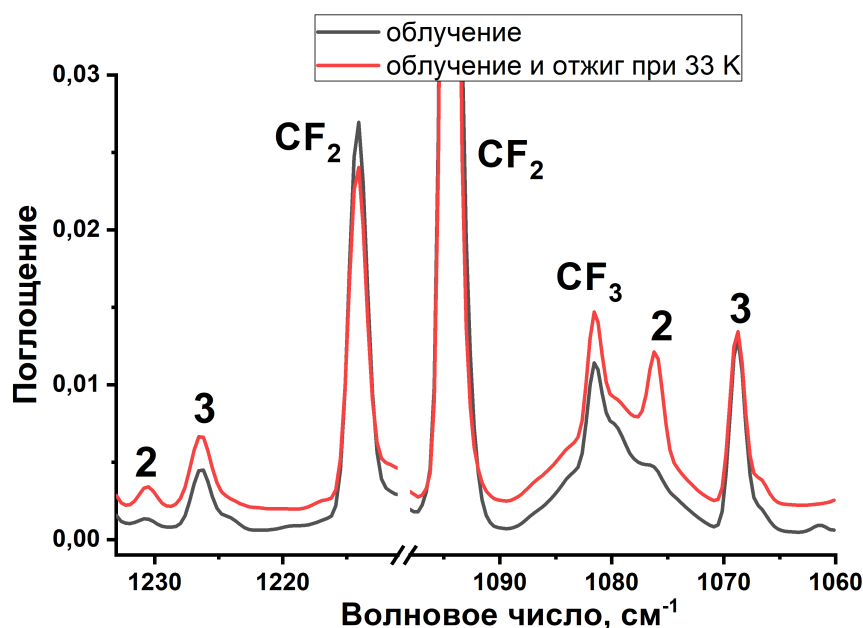


Рисунок 13 — ИК-спектры осаждённого и облучённого образца (А) и облучённого и отожжённого при 33 К образца (Б)  $\text{CHF}_3/\text{Xe}$  (1/1000). Дополнительная информация о линиях «2» и «3» указана в тексте

Необходимо отметить, что колебательные спектры облученного образца  $\text{CHF}_3/\text{Xe}$ , кроме достаточно интенсивных полос поглощения при 630, 1175 и 3471  $\text{см}^{-1}$ , демонстрируют слабые линии, отсутствующие в спектрах облучённых образцов на основе неона, аргона или

криптона. Полосы с максимумами при 1069 и 1227  $\text{см}^{-1}$  (обозначены цифрой «3» на рисунках 11 и 13) обладают скореллированным поведением при радиолизе и отжиге образцов, что позволяет приписать их к одной молекулярной системе. Кроме того, при отжиге образцов при 33 К возникают дополнительные линии, обозначенные цифрой «2» (максимумы при 1076 и 1231  $\text{см}^{-1}$ ), поведение которых коррелирует между собой. Эти спектральные полосы, зарегистрированные только в ксеноне, также соответствуют возмущённым  $\text{CF}_2$ , причём можно чётко выделить полосы как симметричного, так и асимметричного валентных колебаний. Соответствующие сдвиги для асимметричного колебания указаны в скобках в таблице 10, а для симметричного экспериментальные значения составляют +12 и +16  $\text{см}^{-1}$ , в то время как предсказанные значения для структур 2 и 3 равны +11 и +4  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. В области валентных колебаний HF полос, которые можно было бы отнести к подобным слабым комплексам, не обнаружено. На основании этих результатов можно предположить, что указанные менее интенсивные полосы поглощения в ксеноне принадлежат менее устойчивым изомерам  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  (структуры 2 и 3), однако прямое соответствие между конкретным изомером и его спектральными характеристиками установить невозможно. Окончательное отнесение с указанием колебательной моды приведено в таблице 11.

Таблица 11 — Отнесение полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ )  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  с приблизительным описанием колебательных мод в матрицах благородных газов

Колебание	Ne	Ar	Kr	Xe
HF либр.	572	569; 602	552; 558	630
C–F асим. вал.	1172	1166; 1172	1173; 1175	1175
C–F сим. вал.	—	1278	—	1270
H–F вал.	3592	3555; 3594	3517; 3596	3471

### 3.2 Радиолиз $\text{CH}_2\text{F}_2$ в матрицах благородных газов

Инфракрасные спектры осаждённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) приведены на рисунке 14. Для отнесения были использованы литературные данные [31]. Наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют C–F и C–H валентным колебаниям. В первом случае наблюдается хорошо разрешимая сайтовая структура полос поглощения. Положения максимумов полос поглощения  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в рассмотренных матрицах указаны в таблице 12.

При радиационно-индуцированном распаде  $\text{CH}_2\text{F}_2$  проявляется определённый матричный эффект, аналогичный описанному выше для фтороформа. На рисунке 15 показаны

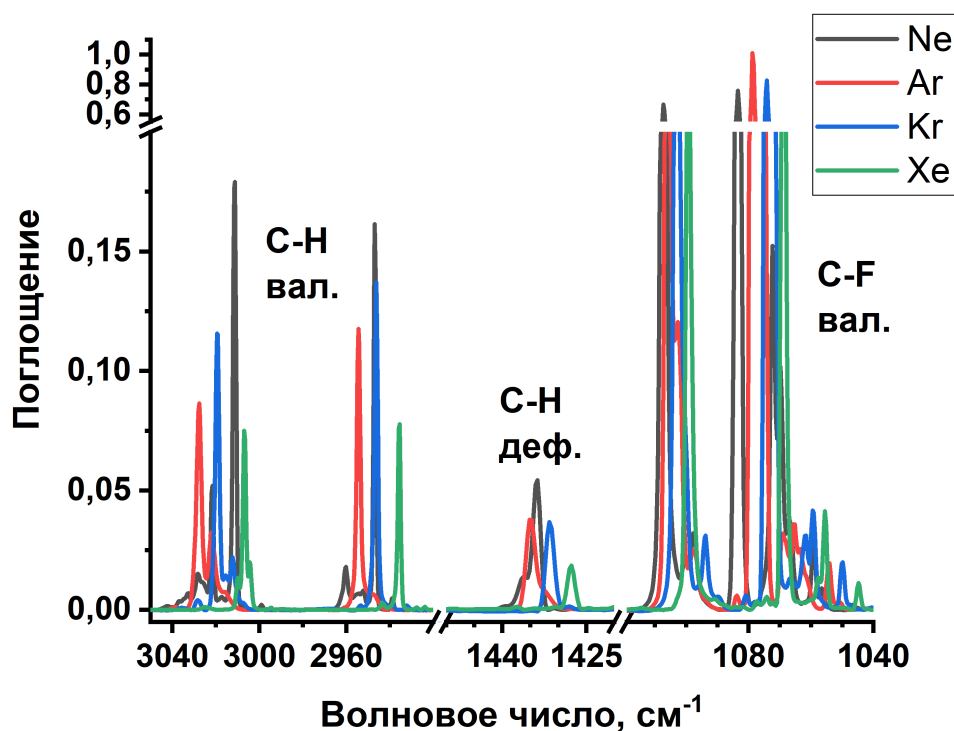


Рисунок 14 — ИК-спектры осажденных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ng}$  (1/1000, Ng = Ne, Ar, Kr, Xe)

Таблица 12 — Максимумы полос поглощения дифторметана в матрицах твердых благородных газов (в  $\text{см}^{-1}$ )

Мода/Матрица	Ne	Ar	Kr	Xe
C-F деф.	528,6	532,3	531,2	529,3
C-F вал. асим.	1083,6	1078,7	1074,3	1068,9
C-F вал. сим.	1107,6	1106,0	1103,2	1099,2
H-C-H деф.	1177,9	1177,7	1175,2	1171,3
H-C-H деф.	1433,8	1435,3	1431,5	1427,8
C-F вал. сим.	2947,0	2954,5	2946,4	2936,1
C-F вал. асим.	3011,4	3027,9	3019,4	3007,3

зависимости доли молекул дифторметана, не претерпевших химических изменений, от поглощённой дозы излучения. Как можно видеть, радиолиз в твёрдом ксеноне характеризуется крайне низкой эффективностью. Радиационно-химические выходы расходования дифторметана, оцененные из начальных линейных участков кинетических кривых (рисунок 15) составляют 1,3; 1,0; 0,8; 0,1 молекул /100 эВ для в матрицах Ne, Ar, Kr и Xe соответственно. Следует отметить, что полученные значения заметно превосходят значения выходов, полученных в случае фтороформа.

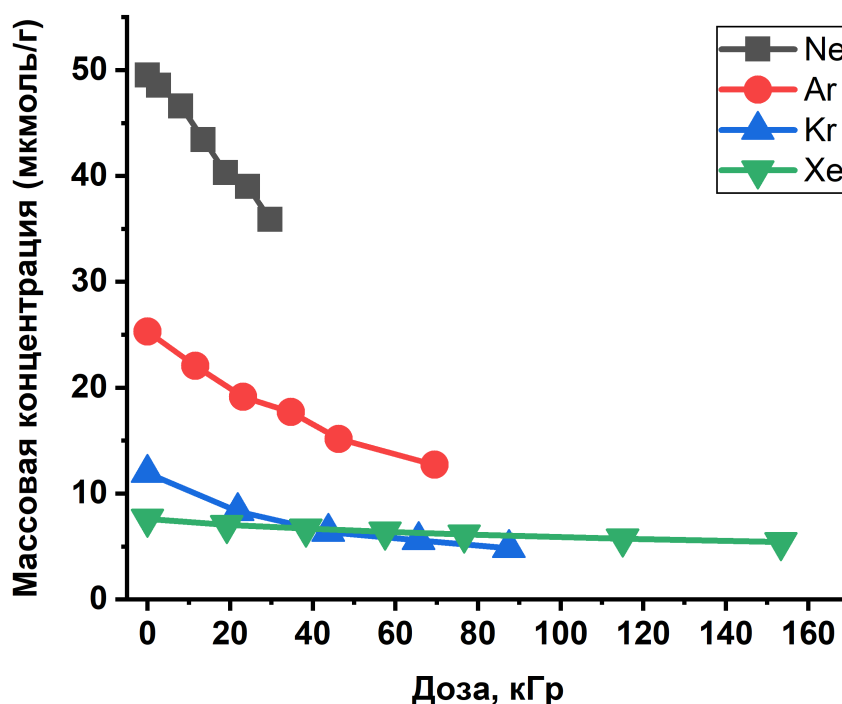


Рисунок 15 — Кривые расхождения дидфторметана в матрицах Ne, Ar, Kr и Xe (образцы  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ng}$  1/1000)

При радиолитическом расщеплении дидфторметана в матрицах благородных газов образуются различные ионные и радикальные частицы. Отнесение спектральных линий выполнено на основании литературных данных [29; 31] и сопоставления с результатами экспериментов по радиолитическому расщеплению фтороформа. Основными продуктами радиолитического расщепления являются  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CHF}$ ,  $\text{HNgH}^+$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ , см. рисунок 16 и таблицу 13). Полосы радикала  $\text{CH}_2\text{F}$  сильно перекрываются с линиями  $\text{CHF}_2$  (по литературным данным для  $\text{CH}_2\text{F}$  в Ar наблюдается малоинтенсивная полоса поглощения при  $997\text{ см}^{-1}$  и средней интенсивности полоса при  $1163\text{ см}^{-1}$ , в то время как к  $\text{CHF}_2$  в Ar отнесены интенсивные полосы поглощения при  $1165$  и  $1175\text{ см}^{-1}$  и полоса средней интенсивности при  $1317\text{ см}^{-1}$  [73]). В матрицах неона, аргона и криптона появляется группа линий в низкочастотной области ( $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ), области C–F валентных колебаний ( $1100\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ , обозначены как X на рисунке 16) и в высокочастотной области ( $2700\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ). Отнесение этих полос поглощения рассмотрено в разделе 3.2.1. В матрицах криптона и ксенона при высоких степенях конверсии  $\text{CH}_2\text{F}_2$  можно заметить полосы поглощения радикала  $\text{CF}_3$ . С другой стороны, в неоне и аргоне обнаружены линии  $\text{CHF}_2^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  и  $\text{CHF}^+$ . Интересно отметить, что в образцах также стабилизируются в относительно небольших количествах соединения благородных газов, такие как  $\text{HArF}$ ,  $\text{HKrF}$ ,  $\text{HXeH}$  и  $\text{XeF}_2$ , как и в случае радиолитического расщепления фтороформа. В «тяжёлых» матрицах были зарегистрированы новые спектральные линии при  $438,6$  и  $1300,5\text{ см}^{-1}$  (обозначены как Y на рисунке 16) в Kr,  $1239,6\text{ см}^{-1}$  в Xe, отнесение которых будет обсуждаться дополнительно (раздел 4.2).



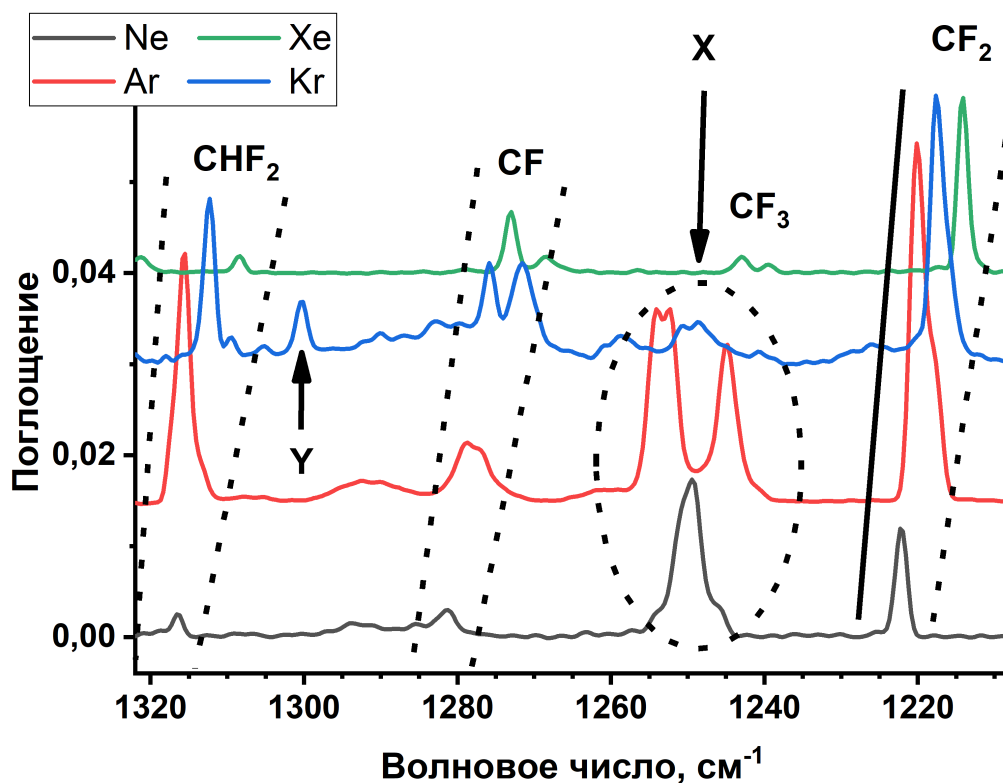


Рисунок 16 — ИК-спектры облученных образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ng}$  (1/1000, Ng = Ne, Ar, Kr, Xe) при 6 К

### 3.2.1 Комплекс $\text{CHF}\cdots\text{HF}$

При фотоионизации газовой смеси дифторметан/аргон и последующей конденсации продуктов в криостат в ИК-спектрах образцов были обнаружены новые полосы поглощения [31]. Они были приписаны к катион-радикалу  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  (1245, 1252+1254 (дублет), 1407, 2722, 2739+2741 (дублет)  $\text{cm}^{-1}$ ) и анионному комплексу  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$  (758, 789, 802, 814, 835, 848, 3114 (уш.), 3239 (уш.)  $\text{cm}^{-1}$ ). Однако данное отнесение не выглядит убедительным по ряду причин. Во-первых, как и в случае с пересмотренным выше отнесением  $\text{CF}_2\cdots\text{HF}$ , выводы основаны исключительно на влиянии изотопного замещения, что не позволяет судить о заряде молекулярной системы. Во-вторых, квантово-химические расчеты не использовались для верификации отнесения. В-третьих, можно отметить, что в работах, связанных с действием электронного удара на фторалканы, отмечена низкая устойчивость катион-радикалов  $\text{CHF}_3^+$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  по отношению к фрагментации, и первый из них действительно не наблюдался в наших экспериментах по радиолузу в условиях матричной изоляции (см. раздел 3.3.2).

В настоящей работе указанные полосы поглощения, отнесение которых является дискуссионным, были обнаружены в спектре облученного образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000). Они демонстрируют сходные кривые накопления при радиолузе без индукционного периода, что позволяет отнести их к первичным продуктам радиолуза. Отжиг и фотолиз образцов позво-

Таблица 13 — Максимумы полос поглощений (в  $\text{см}^{-1}$ ) основных продуктов радиолиза дифторметана в матрицах неона, аргона, криптона и ксенона

Частица	Ne	Ar	Kr	Xe
$\text{CHF}_2$	1166; 1177; 1316	1165; 1174; 1316	1162; 1171; 1312	1158; 1165; 1308
$\text{CF}_2$	1105; 1222	1102; 1220	1098; 1218	1095; 1214
$\text{CF}_3$	—	—	1247	1242
CF	1282	1278	1276; 1271	1273
X	751, 758, 783, 791, 1250 (уш.), 1409, 2713+2722 (дуб- лет), 3303(уш.), 3328	758, 789, 802, 814, 835, 848, 1245, 1252+1254 (дуб- лет), 1407, 2722, 2739+2741 (дуб- лет), 3114 (уш.), 3239 (уш.)	810, 827, 841, 859, 1249+1251 (дублет), 1404, 2732+2738 (дублет), 3063 (уш.)	—
HF	3952; 3993	3919	3958; 3968	3900; 3955
$\text{CF}_2^+$	1596	1590	—	—
$\text{CHF}_2^+$	1620	1608; 1605	—	—
$\text{CHF}^+$	1377	1368	—	—
CHF	1180	1181	1177	1176
$\text{Ng}_2\text{H}^+$	—	903	853	730
Y	—	—	1300,5; 438,5	1239,5

ляет разделить наблюдаемые линии на две группы: группа А: 758, 789, 1245, 2722, 3239  $\text{см}^{-1}$  и группа Б: 802, 814, 835, 848; дублет 1252+1254, дублет 2739+2741, 3114  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 17). Их особенность заключается в следующем: при отжиге при 21–27 К интенсивность полос поглощения группы А увеличивается почти двукратно, а полос группы Б — уменьшаются на 10%. Все упомянутые спектральные линии чувствительны к фотолизу синим светом в течение 5 минут (445 нм), при этом эффективность фотолиза полос группы Б несколько выше. Между тем, интенсивность полосы при 1407  $\text{см}^{-1}$  немного увеличивается при отжиге и уменьшается при фотолизе, данное поведение не коррелирует ни с группой А, ни с Б. Следует особо отметить, что при фотолизе светом с  $\lambda = 445$  нм обнаружено небольшое увеличение количества  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в образце.

В ИК-спектрах образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  (1/1000) после облучения были зарегистрированы аналогичные довольно интенсивные полосы поглощения при 751, 758, 783, 791, 1250 (уш.), 1409, 2713+2722 (дублет), 3303 (уш.), 3328  $\text{см}^{-1}$ . Данные линии также демонстрируют однотипное поведение при облучении образца (накопление) и фотолизе синим светом с  $\lambda = 445$  нм в течение 15 минут (расходование). Описанные выше спектральные изменения проил-

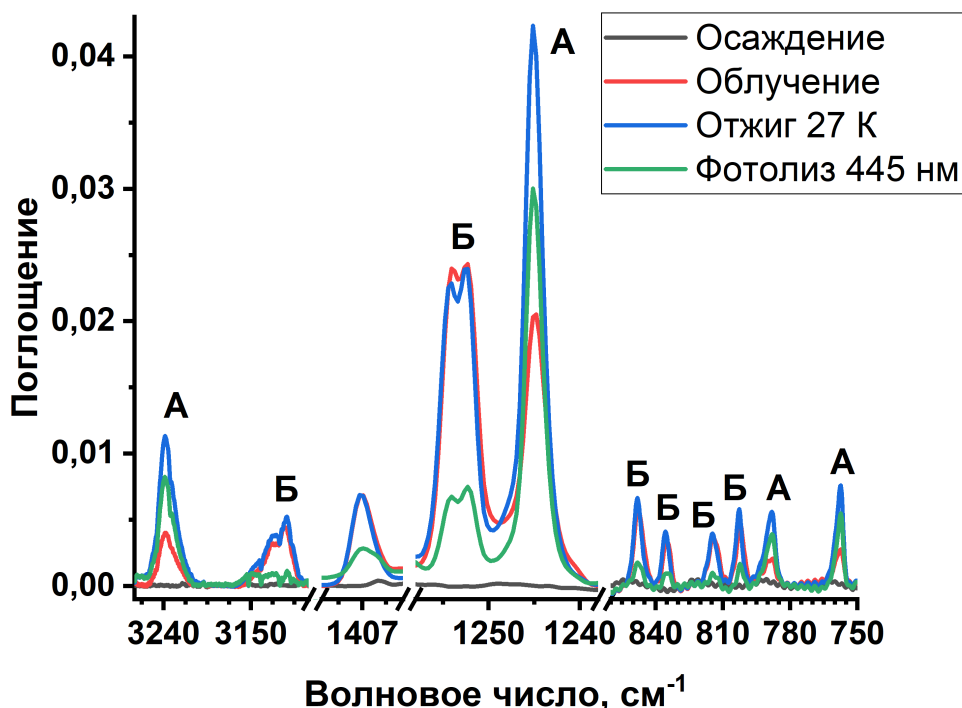


Рисунок 17 — ИК-спектры образца CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar (1/1000), демонстрирующие различное поведение полос поглощения групп А и Б (см. текст) при отжиге и фотолизе

люстрированы на рисунке 18. Контролируемый отжиг образцов в случае неона невозможен из-за термической нестабильности матрицы.

Колебательные спектры облученных образцов CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Kr демонстрируют новые линии поглощения при 810, 827, 841, 859, 1249+1251 (дублет), 1404, 2732+2738 (дублет), 3063 (уш.) (обозначены как «X» на рисунке 19), поведение которых коррелирует между собой, как и в случае образцов на основе аргона или неона. Однако указанные полосы в криптоне обладают значительно меньшей (на порядок) интенсивностью, чем полосы, наблюдаемые в аргоне и неоне. При этом отжиг при 17 К приводит к умеренному росту интенсивности (на 10–15%) всех указанных полос поглощения. Последующий фотолиз синим светом (445 нм) в течение 5 минут приводит к их полному исчезновению, что согласуется с результатами для матриц аргона и неона. Разностные спектры, отражающие описанные изменения, представлены на рисунке 19.

В ксеноновых образцах аналогичные спектральные линии не были обнаружены. Важно подчеркнуть, что в матрицах неона, аргона и криптона выделенные полосы поглощения не меняют интенсивность при фотолизе светом с  $\lambda = 840, 625, 605$  и  $592$  нм. Однако при действии зелёного ( $525$  нм) или еще более коротковолнового ( $400$  нм) света интенсивность полос немного уменьшается (на 3–8 %). Таким образом, указанные спектральные характеристики с большой вероятностью относятся к одной молекулярной системе, а не к двум, как указано в предшествующей работе [31]. Кроме того, сходное поведение при отжиге и фотолизе в

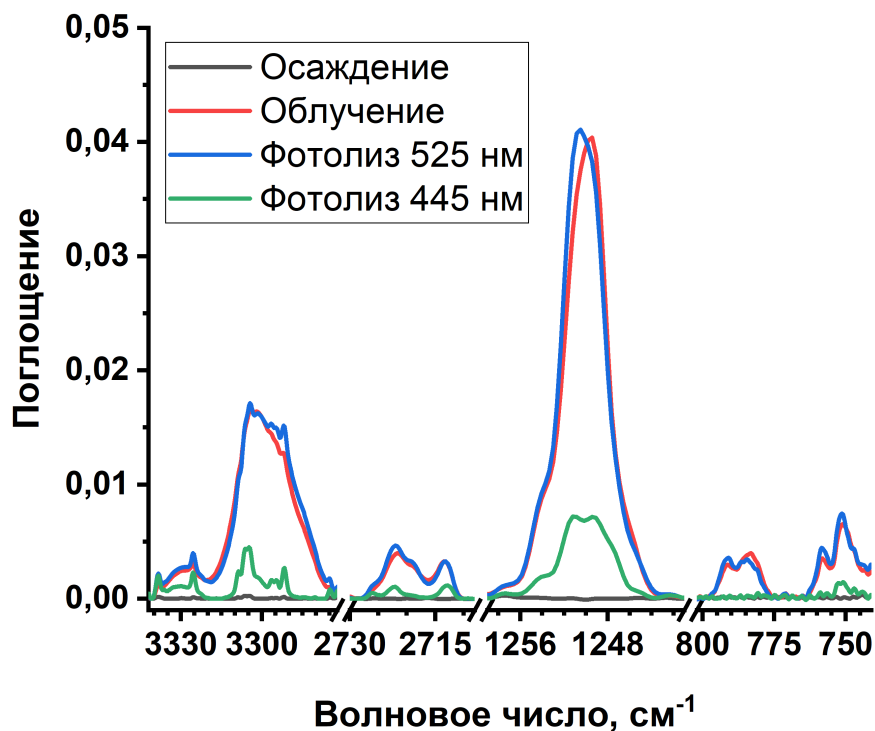


Рисунок 18 — ИК-спектры образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  (1/1000), демонстрирующие скоррелированное поведение указанных полос поглощения (см. текст) при радиолитизе и фотолитизе

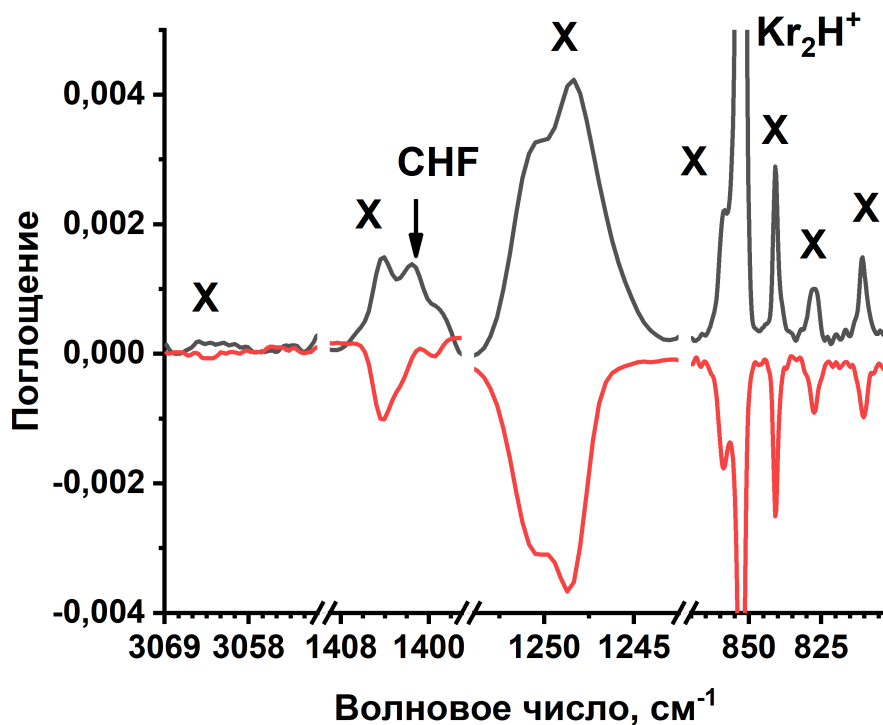


Рисунок 19 — Фрагменты разностных спектров образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$  (1/1000), демонстрирующие скоррелированное поведение выбранных полос поглощения (см. текст). Верхний спектр показывает эффект облучения и отжига при 17 К, нижний спектр — эффект последующего фотолитиза синим светом (445 нм)

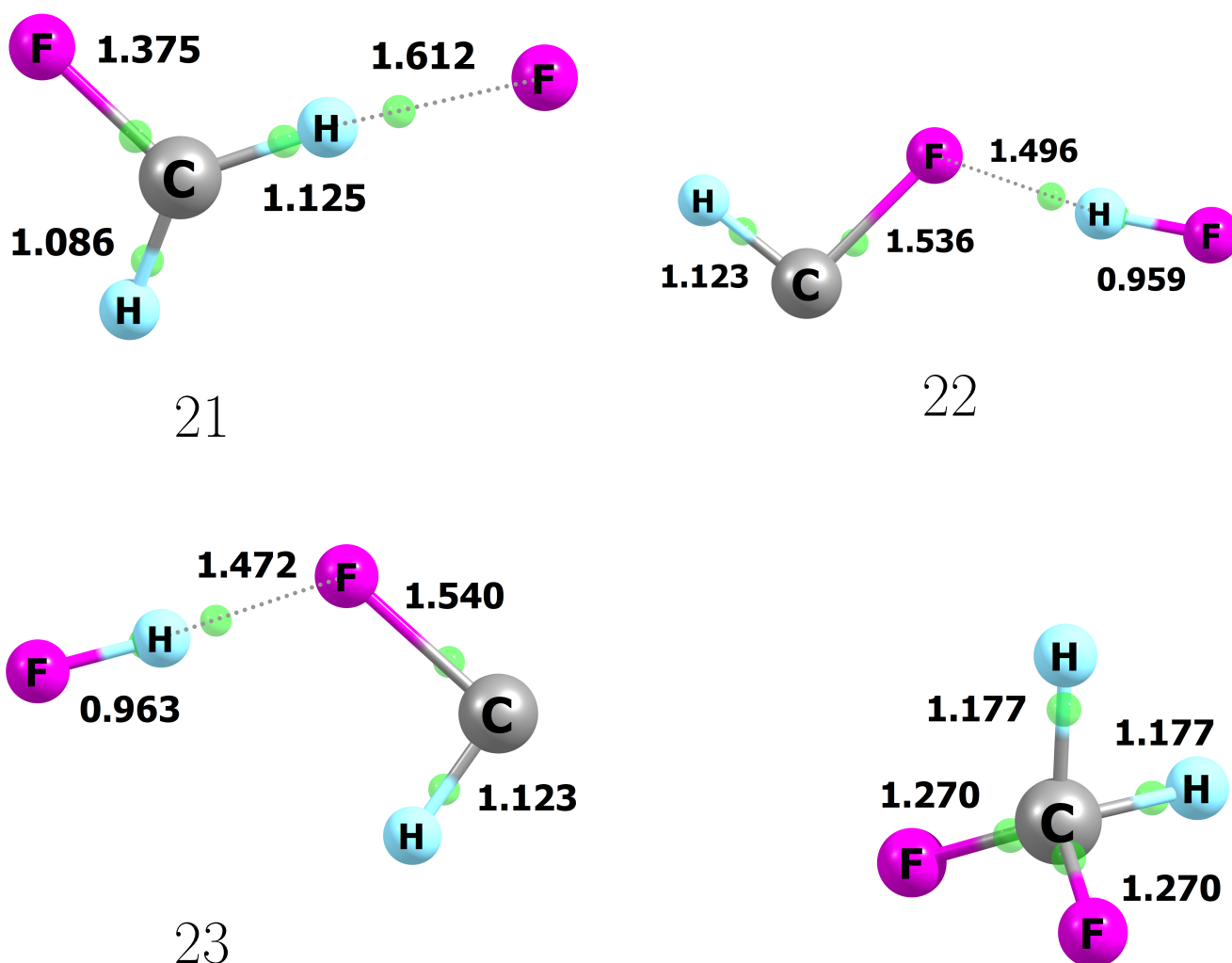


Рисунок 20 — Структуры катион-радикала дифторметана и анионных комплексов  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$ , оптимизированные на уровне теории  $\text{CCSD(T)/L2a}_3$ . Длины связей указаны в ангстремах, критические связевые точки обозначены зелёными сферами

трёх различных матрицах, по всей вероятности, указывает на стабилизацию одного и того же соединения во всех случаях.

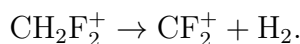
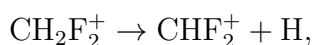
Для проверки возможности проведенного ранее отнесения этих полос к ионным частицам [31], мы провели квантово-химические расчёты структурных и спектроскопических параметров  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  и  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$  на уровне теории  $\text{CCSD(T)/L2a}_3$ . На поверхности потенциальной энергии для анионных комплексов было найдено три истинных минимума, соответствующих межмолекулярным комплексам. Структуры  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  и изомеров  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$  приведены на рисунке 20. Рассчитанные спектроскопические характеристики ионных продуктов показаны в таблице 14.

Следует отметить, что, согласно теоретическим результатам,  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  не должен обладать полосами поглощения в области выше  $2500\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, наиболее интенсивные

Таблица 14 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км/моль}$ , указаны в скобках) для катион-радикала дифторметана и анионных комплексов  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$

Мода	Комплекс 21	Комплекс 22	Комплекс 23	$\text{CH}_2\text{F}_2^+$
1	133,5(13)	93,7(54)	103,6(81)	582,8(39)
2	264,6(8)	102,2(17)	105,2(13)	601,8(25)
3	283,1(120)	310,4(37)	330,8(54)	985,8(0)
4	853,1(32)	627,3(164)	623,8(195)	1083,6(80)
5	1048,3(237)	936,9(90)	952,6(94)	1085,4(129)
6	1205,5(50)	956,2(110)	1005,7(84)	1269,5(117)
7	1529,1(5)	1267,8(9)	1275,1(12)	1470,4(214)
8	2544,2(966)	2727,8(482)	2734,2(346)	2026,9(261)
9	3154,2(45)	3294,2(1774)	3214,6(1932)	2489,9(58)

спектральные линии должны находится примерно при 2026, 1470 и 1085  $\text{см}^{-1}$ , что противоречит экспериментальным результатам (отметим, что достаточно хорошее соответствие между теоретическим описанием и экспериментальными измерениями при использовании данного метода было показано нами ранее [189]). По-видимому, катион-радикалы депротонируются на матрицу с образованием ионов  $\text{Ar}_2\text{H}^+$  и  $\text{Kr}_2\text{H}^+$  (полосы поглощения этих частиц действительно обнаружены в колебательных спектрах образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$ ). Аналогичные процессы были зафиксированы при радиолизе фтороформа. В матрице неона катион-радикал дифторметана не может депротонироваться из-за низкой поляризуемости матрицы, однако может диссоциировать следующим образом:



При этом слабые полосы поглощения  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CHF}^+$  и  $\text{CHF}_2^+$  были обнаружены в Ne (отнесение основано на литературных данных) [29].

Результаты расчётов анионных комплексов  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$  показывают, что все изомеры стабилизированы за счёт водородных связей молекулы HF с неподелённой электронной парой карбена или атома фтора, что подтверждается наличием связевых критических точек. Энергии взаимодействия между фрагментами в комплексах, рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний составляют 40,12, 19,36 и 19,40 ккал/моль, что значительно больше, значения для незаряженных комплексов. Расчёт предсказывает линии валентного колебания HF для комплексов 21–23 в области 3100–3300  $\text{см}^{-1}$ , что, на первый взгляд, неплохо согласуется с экспериментальными данными. Однако теоретические результаты предсказывают довольно интенсивные полосы при 1048,3 и 2544,2  $\text{см}^{-1}$  для структуры

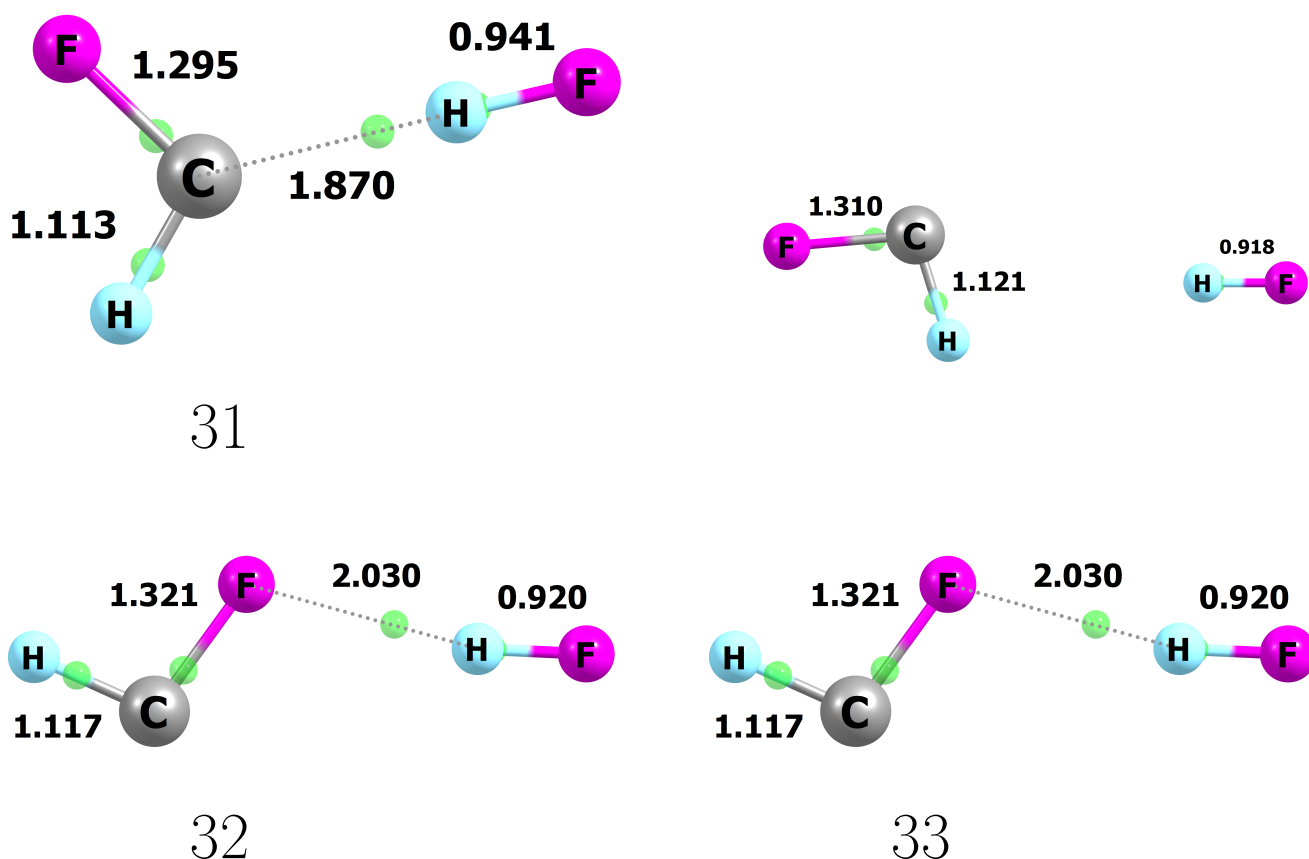


Рисунок 21 — Структуры CHF, HF и их межмолекулярных комплексов, оптимизированные на уровне теории CCSD(T)/L3a\_3. Длины связей указаны в ангстремах, критические связевые точки обозначены зелёными сферами

21; 627,3, 936,9, 956,2  $\text{см}^{-1}$  для структуры 22; 623,8, 952,6, 1005,7  $\text{см}^{-1}$  для структуры 23, что не находит экспериментального подтверждения. Кроме того, экспериментальные полосы поглощения в области 1240–1410  $\text{см}^{-1}$  полностью выпадают из рассмотрения. Таким образом, явное несоответствие между предсказанными и экспериментально наблюдаемыми спектральными характеристиками указывает на ошибочность предыдущего отнесения. Следовательно, наблюдаемые полосы в различных матрицах не могут принадлежать  $\text{CH}_2\text{F}_2^+$  и анионным комплексам  $\text{HF}\cdots\text{CHF}^-$ .

Альтернативная молекулярная структура, которая могла бы соответствовать указанным спектральным линиям — нейтральный комплекс  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ . Для установления геометрических и спектральных характеристик таких комплексов мы провели квантово-химические расчёты на уровне теории CCSD(T)/L3a\_3. Согласно результатам расчётов, на поверхности потенциальной энергии системы имеется три минимума, которые отвечают межмолекулярным комплексам. Структуры мономеров и ассоциатов показаны на рисунке 21.

Энергии взаимодействия, оцененные на уровне CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний, составили 6,48 и 0,79, 0,57 ккал/моль для изомеров 31 и 32, 33, соответственно. Как можно видеть, по структуре и типу взаимодействия комплексы напоминают приведённые выше структуры 21 и 22, 23. Нейтральные комплексы демонстрируют водородные связи между фрагментами, что подтверждается результатами анализа электронной плотности. Можно заметить, что комплексообразование наиболее заметно сказывается на геометрии фрагментов CHF и HF в случае изомера 31: длина связи в HF увеличивается с 0,918 до 0,941 Å, при этом валентное расстояние C–F сокращается с 1,310 до 1,295 Å. Структуры 32 и 33 демонстрируют более слабое взаимодействие между фрагментами, поэтому искажения геометрических параметров мономеров при образовании комплексов минимальны.

Для анализа кинетической стабильности комплексов мы провели исследование переходного состояния реакции перегруппировки комплекса в молекулу дифторметана на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 с учётом нулевых колебаний. На данной поверхности потенциальной энергии CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> представляет собой глобальный минимум, располагающийся на 69,72 ккал/моль ниже, чем наиболее стабильный комплекс 31. Энергетический барьер реакции CHF⋯HF → CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> равен 9,45 ккал/моль. Эта величина довольно значительна и позволяет с уверенностью говорить об отсутствии реакции рекомбинации фрагментов в комплексе при криогенных температурах, используемых в эксперименте. Вместе с тем, значение барьера существенно ниже, чем аналогичное значение для превращения комплекса CF<sub>2</sub>⋯HF в CHF<sub>3</sub> (23,85 ккал/моль) (можно полагать, что последний должен быть достаточно стабилен даже при комнатной температуре). С другой стороны, барьеры для превращений между комплексами 31, 32 и 33 довольно малы (менее 0,2 ккал/моль), что указывает на возможную релаксацию структур 32 и 33 в наиболее устойчивый изомер 31 даже при низких температурах.

Рассчитанные частоты гармонических колебаний для CHF, HF и их межмолекулярных комплексов на уровне теории CCSD(T)/L3a\_3 приведены в таблице 15. Как можно видеть, для комплекса 31 расчёты предсказывают заметные «голубые» сдвиги для всех колебаний фторкарбенового фрагмента и значительный красный сдвиг для валентных колебаний HF. Следует отметить, что интенсивность данной колебательной моды при комплексообразовании увеличивается более, чем в десять раз, что также было отмечено в случае CF<sub>2</sub>⋯HF. Кроме того, в комплексе возникают новые межмолекулярные колебания, причём наиболее интенсивное из них — либрации HF — должны наблюдаться в области 800–900 см<sup>-1</sup> и могут быть зарегистрированы в экспериментальном спектре. Для структур 32 и 33 напротив предсказаны красные сдвиги для C–F валентных и H–C–F деформационных колебаний фторкарбена и более слабые (до 50 см<sup>-1</sup>) сдвиги валентных H–F колебаний фтороводорода. При этом межмолекулярные колебания должны находиться в области 30–350 см<sup>-1</sup>, что выходит за пределы рабочего диапазона ИК-спектрометра, используемого в настоящей работе. Рассчитанные гармонические частоты для изомера 31 хорошо соответствуют наблюдаемым полосам поглощения в ИК-спектре облученных образцов. Для однозначного отнесения мы



Таблица 15 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L3a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км}^2/\text{моль}$ , указаны в скобках) для CHF, HF и их комплексов

Номер	Колебание	Мономеры	Комплекс 31	Комплекс 32	Комплекс 33
1	Межмол.	—	87,9 (2)	35,1(5)	76,5(27)
2	Межмол.	—	226,9(3)	101,9(3)	136,5(31)
3	Межмол.	—	266,7 (5)	107,0(11)	138,5(112)
4	HF либр.	—	811,3 (70)	246,4(111)	309,2(107)
5	HF либр.	—	844,2(91)	340,8(185)	324,0(206)
6	C–F вал.	1211,2(171)	1277,3(170)	1171,3(185)	1162,7(168)
7	H–C–F деформ.	1437,5 (23)	1439,6 (24)	1433,8(25)	1445,9(24)
8	C–H вал.	2795,5 (153)	2888,6(105)	2839,4(122)	2840,00(90)
9	H–F вал.	4140,8 (106)	3612,7 (1183)	4103,9 (298)	4092,8 (177)

сравнили экспериментальные и теоретические сдвиги частот колебаний фрагментов при образовании комплексов (Таблица 16). Как следует из таблицы, для всех колебаний фторкарбена наблюдается хорошее соответствие между обнаруженными и рассчитанными на уровнях теории CCSD(T)/L3a\_3 сдвигами. Некоторые различия в сдвигах валентного колебания HF связаны с использованием гармонического приближения при вычислении частот колебаний. При применении ангармонического подхода (построение профиля ППЭ вдоль колебательной моды и решение колебательной задачи с его учётом), были получены значения, которые лучше соответствуют экспериментальным сдвигами (приведены в таблице в скобках).

Важно отметить, что другим непосредственным доказательством образования комплекса служит наличие теоретически предсказанных линий, соответствующих межмолекулярным колебаниям (либрациям HF), которые проявляются в области  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$  в различных матрицах. Таким образом, можно с уверенностью приписать все дискуссионные полосы поглощения к изомеру 31 комплекса CHF...HF.

Как было показано выше, в аргоновой матрице наблюдается две группы полос поглощения, обозначенные символами А и Б. Изменения усреднённых интегральных интенсивностей полос в этих группах при отжиге и фотоллизе образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000) показаны на рисунке 22. По-видимому, данные группы спектральных линий соответствуют различным матричным сайтам. Известно, что подобные сайты сдвиги (около  $20\text{ см}^{-1}$ ) характерны как для изолированных молекул HF, так и для их межмолекулярных комплексов [206; 207]. Исходя из термического поведения (см. рисунок 22) можно сделать предположение, что полосы поглощения группы А относятся к наиболее термодинамически стабильному сайту. Комплексы, стабилизированные в данном сайте, также демонстрируют большую устойчивость

Таблица 16 — Экспериментальные и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 сдвиги частот колебания (в  $\text{см}^{-1}$ ) комплекса  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  (31) относительно мономеров. В случае, когда представлено несколько значений, они соответствуют разным матричным сайтам

Колебание	Эксперимент				Расчёт / Комплекс 31	
	Ne	Ar, группа А	Ar, группа Б	Kr	CCSD(T) L2a_3	CCSD(T) L3a_3
C–F вал.	+65	+63	+70; +72	+72; +74	+66,6	+66,1
H–C–F деф.	+3*	+1	+1	+3	+3,3	+2,1
C–H вал.	+76; +84	+82*	+99; +101*	+98; +104*	+93,1	+93,1
H–F вал.	-649; -624	-724	-849	-891	-520,6 (-636,7)**	-428,1 (-651,4)**

\*Значения сдвига рассчитано относительно литературных данных [23]

\*\*В скобках указан сдвиг ангармонической частоты, см. описание в тексте

Таблица 17 — Максимумы полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) комплекса  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  в матрицах Ne, Ar и Kr

Колебание	Ne	Ar, группа А	Ar, группа Б	Kr
HF либр.	751, 758, 783, 791	758, 789	802, 814, 835, 848	810, 827, 841, 859
C–F вал.	1250 (уш.)	1245	1252+1254 (дублет)	1249+1251 (дублет)
C–H деф.	1409	1407	1407	1404
C–H вал.	2713+2722 (дублет)	2722	2739+2741 (дублет)	2732+2738 (дублет)
H–F вал.	3303 (уш.), 3328	3239 (уш.)	3114 (уш.)	3063 (уш.)

к фотолизу, чем комплексы, локализованные в нестабильном сайте Б. К сожалению, анализ конкретной структуры возможных сайтов связан с очень большим объемом дополнительных расчетов, и здесь мы ограничиваемся феноменологическим отнесением. Окончательное отнесение полос комплекса представлено в таблице 17.

Наконец, следует обсудить особенности фотохимических превращений  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ . Исчезновение линий комплекса не приводит к каким-либо качественным изменениям в спектре, наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивности линий  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Как можно видеть на

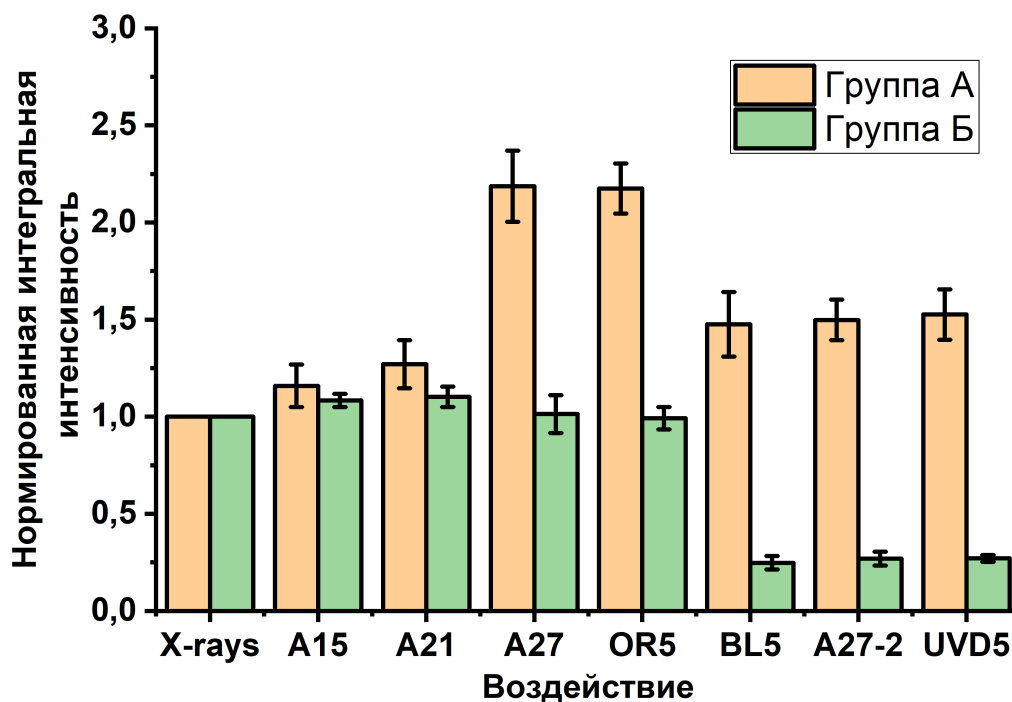


Рисунок 22 — Изменения усреднённых интегральных интенсивностей полос поглощения групп А и Б при отжиге и фотолизе образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ag}$  (1/1000). Используемые обозначения: X-rays — после рентгеновского облучения, A15 — после отжига при 15 К, A21 — после отжига при 21 К, A27 — после отжига при 27 К, OR5 — после фотолиза светом с длиной волны 605 нм в течение 5 минут, BL5 — после фотолиза светом с длиной волны 445 нм в течение 5 мин, A27-2 — после второго отжига при 27 К, UVD5 — после фотолиза светом с длиной волны 400 нм в течение 5 минут.

рисунке 23, фотолиз светом с длиной волны 445 нм приводит к уменьшению интенсивности полос, отвечающих сайту А, на 30% и сайту Б — на 60%, в то время как все полосы поглощения дифторметана увеличиваются примерно на 6%. Таким образом, фотолиз комплекса  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ , вероятно, приводит к его обратному превращению в  $\text{CH}_2\text{F}_2$ .

Из литературных данных известно, что переход  $S_0 \rightarrow S_1$  в карбене  $\text{CHF}$  в матрице аргона представлен группой слабых спектральных полос в области 470–550 нм электронного спектра [22]. При этом молекула  $\text{HF}$  поглощает в области вакуумного УФ-излучения [208], поэтому наблюдаемое фотохимическое превращение может быть связано исключительно с возбуждением и реакцией карбенового фрагмента в комплексе.

Энергии вертикальных переходов в  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  рассчитаны на уровне теории CIS(2)/L2a\_3 и указаны в таблице 18. Как можно видеть, для фтороводорода, дифторметана и фторкарбена наблюдается хорошее соответствие между рассчитанными и литературными данными. Для комплекса расчёт предсказывает наличие заметного голубого сдвига для оптического поглощения в 60 нм, что качественно соответствует экс-

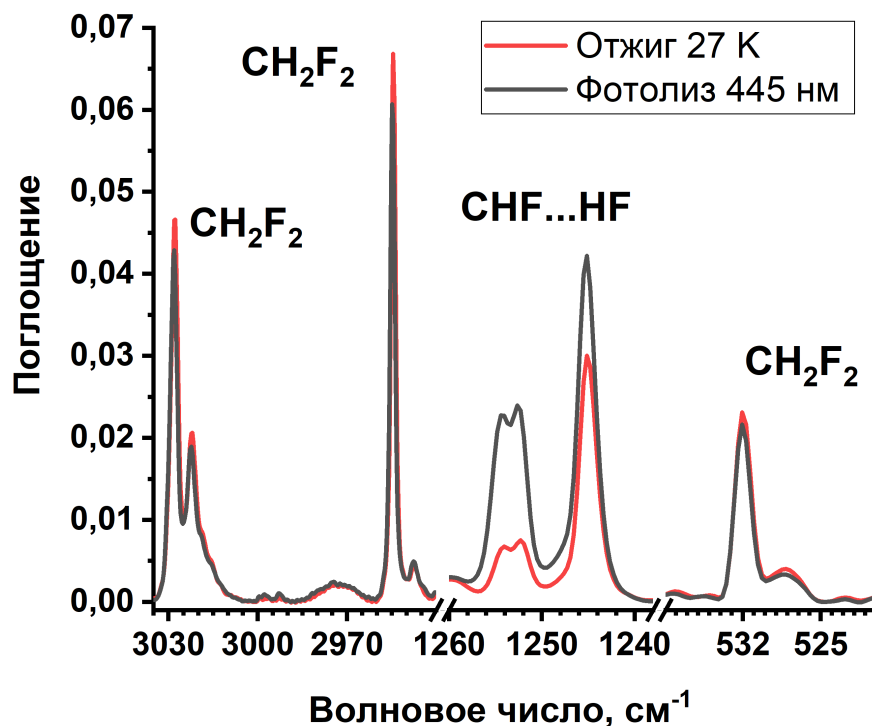


Рисунок 23 — ИК-спектры облучённого и отожженного образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000) до и после фотолиза синим светом (445 нм)

периментальным результатам. Молекулярная система  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  имеет минимум на ППЭ, соответствующей состоянию  $S_1$ , при этом геометрия несколько отличается от равновесной в основном состоянии: увеличивается межмолекулярное расстояние  $\text{C}(\text{CHF})\cdots\text{H}(\text{HF})$ , симметрия  $C_s$  сохраняется (рисунок 24). Вместе с тем, расчёт показывает, что возбужденная в состояние  $S_1$  из  $S_0$  молекула  $\text{CH}_2\text{F}_2$  нестабильна (соответствующий минимум на ППЭ отсутствует) и претерпевает диссоциацию на  $\text{CF}_2$  и  $\text{H}_2$ . Более того, энергия возбуждения для дифторметана составляет свыше 10 эВ, в то время как  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  на поверхности основного состояния всего лишь на 3 эВ выше, чем  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Таким образом, протекание рассматриваемого фотохимического превращения через образование возбужденной молекулы дифторметана и её релаксацию невозможно. Также маловероятным выглядит и реакция с участием триплетных состояний. Такие процессы запрещены по спину, причем данное ограничение является довольно строгим и может быть смягчено вследствие спин-орбитального взаимодействия лишь в «тяжёлых» ксеноновых матрицах. В проведённых экспериментах показано, что увеличения эффективности фотолиза при переходе от Ne к Ar и Kr не наблюдается.

Альтернативный механизм превращения подразумевает коническое пересечение между потенциальными поверхностями основного и возбужденного состояний. Такое пересечение действительно было обнаружено для  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  в рамках расчёта CIS(2)/L2a\_3, его структура показана на рисунке 24. Энергетическая диаграмма, соответствующая данной фотохимической реакции, представлена на рисунке 25. Коническое пересечение расположено

Таблица 18 — Вертикальные энергии ионизации и длины волн, соответствующие  $S_0 \rightarrow S_1$  переходу в  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ , рассчитанные на уровне теории CIS(2)/L2a\_3

Молекула	CIS(2)/L2a_3		Эксперимент
	E, эВ	$\lambda$ , нм	$\lambda$ , нм
$\text{CH}_2\text{F}_2$	10,5	119	132 [15]
$\text{CHF}\cdots\text{HF}$ (31)	3,0	407	*
$\text{CHF}$	2,7	466	470–550
$\text{HF}$	10,6	117	120 [209]

\*Точное определение максимума  
полосы поглощения невозможно

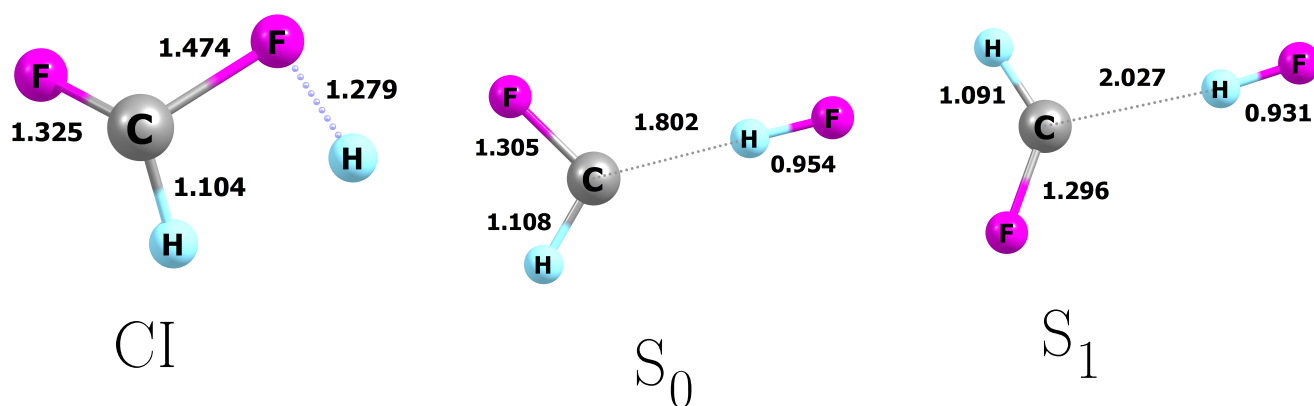


Рисунок 24 — Структуры конического пересечения (CI) и  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  комплекса в основном ( $S_0$ ) и синглетном возбужденном состоянии ( $S_1$ ), рассчитанные на уровне теории CIS(2)/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах

на 18 ккал/моль выше, чем точка, соответствующая равновесной геометрии  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  в основном состоянии ( $S_0$ ) и расположенная на поверхности возбужденного состояния ( $S_1$ ). С учётом энергии возбуждающего света данный барьер должен быть легко преодолеваем. После прохождения конического пересечения комплекс превращается в радикальную пару  $\text{CHF}_2 + \text{H}$  в основном состоянии. Логично предположить, что в условиях эксперимента небольшая избыточная энергия будет эффективно передаваться на матричное окружение, что позволит фрагментам рекомбинировать с образованием  $\text{CH}_2\text{F}_2$ .

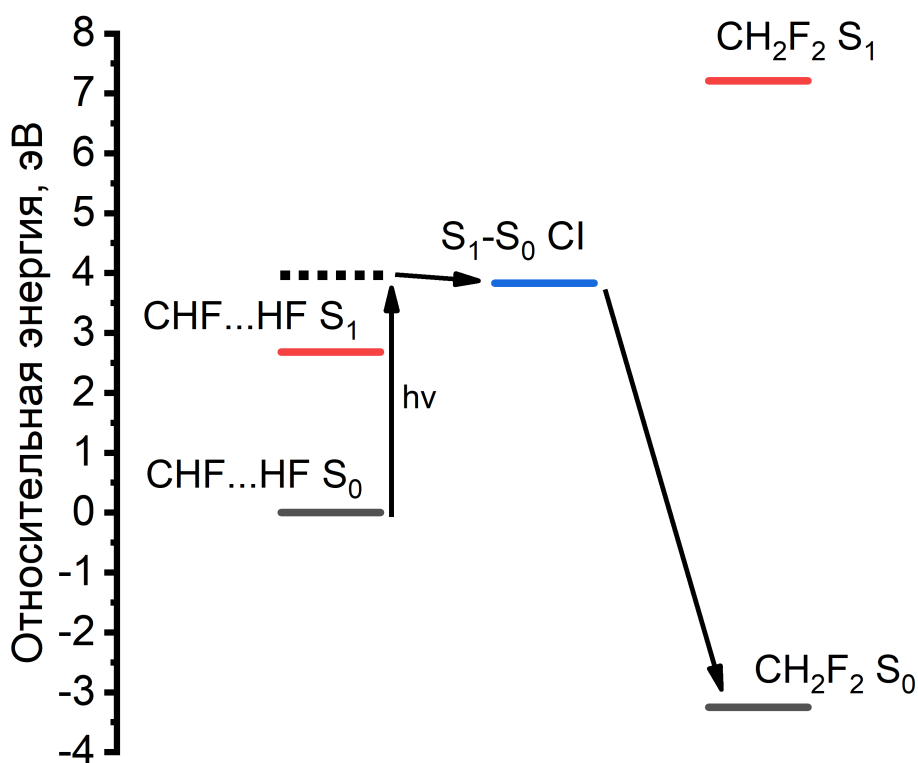


Рисунок 25 — Энергетическая диаграмма фотохимического превращения  $\text{CHF} \cdots \text{HF} \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2$  согласно расчётам на уровне теории CIS(2)/L2a\_3

### 3.3 Механизм радиационно-химических превращений фтороформа и дифторметана в матрицах благородных газов

Как было показано выше, при радиолизе фтороформа и дифторметана наблюдаются определённые матричные эффекты. Для их понимания важно иметь в виду, что при действии рентгеновского излучения на образцы, представляющие собой твёрдые инертные газы с небольшими добавками исследуемых молекул (как правило, соотношение изолированная молекула/матрица равно 1/1000), энергия излучения неселективно поглощается матрицей, происходит ионизация и возбуждение атомов благородных газов [210]. Превращения исследуемых молекул происходят только благодаря косвенному действию излучения — передаче заряда или возбуждения от матрицы (так называемые «ионный» и «нейтральный» каналы, соответственно). Передача заряда (ионизация) возможна при выполнении условия:  $\text{IE}(\text{Ng}) \geq \text{IE}(\text{молекулы})$ , что верно не всегда. Процессы, связанные с образованием и распадом катион-радикалов изучаемых молекул, можно объединить в рамках общего термина «ионный канал». Энергии ионизации благородных газов даны в таблице 19. Для молекулы фтороформа энергия ионизации составляет около 14,2 эВ [15], откуда передача заряда невозможна в матрице ксенона и может быть неэффективна в матрице криптона. Этот факт напрямую подтверждается низким выходом «сольватированных протонов» ( $\text{Kr}_2\text{H}^+$  и  $\text{Xe}_2\text{H}^+$ ), являющихся продуктами реакции катион-радикала водородсодержащей молекулы.

Таблица 19 — Энергии ионизации благородных газов [211], поляризуемости в основном состоянии [212] и радиационно-химические выходы расщедования  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CHF}_3$  в соответствующих матрицах

Значение	Ne	Ar	Kr	Xe
IE, эВ	21,5	15,8	14,0	12,1
Поляризуемость $\cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>	0,4	1,64	2,48	4,04
G( $-\text{CHF}_3$ ), молекул/100 эВ	0,3	0,4	0,04	0,01
G( $-\text{CH}_2\text{F}_2$ ), молекул/100 эВ	1,3	1,0	0,8	0,1

Следовательно, «ионные каналы» распада фтороформа в матрице Хе и Кг практически не представлены. Вместе с тем, аналогичное значение для дифторметана уже меньше и составляет 13,3 эВ [15]. Таким образом, «ионный канал» превращений дифторметана должен реализовываться в Ne, Ar и Кг, но не в Хе. Количественной характеристикой эффективности распада является радиационно-химический выход расщедования, значения этих величин для фтороформа и дифторметана представлены в таблице 19. Можно заметить, что в обоих случаях резкое падение выхода расщедования (на два порядка величины для  $\text{CHF}_3$  и на один порядок для  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) характерно как раз при переходе к матрицам, в которых невозможна ионизация молекул соответствующего фторметана. Таким образом, можно предположить, что за превращения фтороформа в Кг и Хе и дифторметана в Хе ответственны исключительно реакции возбуждённых состояний соответствующих молекул. Рассмотрим «нейтральный» канал радиолиза фтороформа и дифторметана более подробно.

### 3.3.1 Нейтральный канал радиолиза фтороформа и дифторметана

Для установления механизма возможных реакций возбуждённых состояний обратимся к анализу кривых накопления, построенных в координатах степень превращения — нормированная интегральная интенсивность. Нормированная интегральная интенсивность определяется как интегральная интенсивность полосы поглощения соответствующего продукта радиолиза, делённая на максимальную интегральную интенсивность данной полосы поглощения в рассматриваемых спектрах. Такой подход позволяет сравнивать особенности образования различных продуктов в различных образцах в одном масштабе. Кривые накопления основных продуктов радиолиза фтороформа в криптоне и ксенона и дифторметана в ксеноне показаны на рисунках 26 — 28, соответственно.

Как следует из кривых накопления для фтороформа, в обеих матрицах  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  появляются уже при малых степенях превращения фтороформа, что позволяет отнести

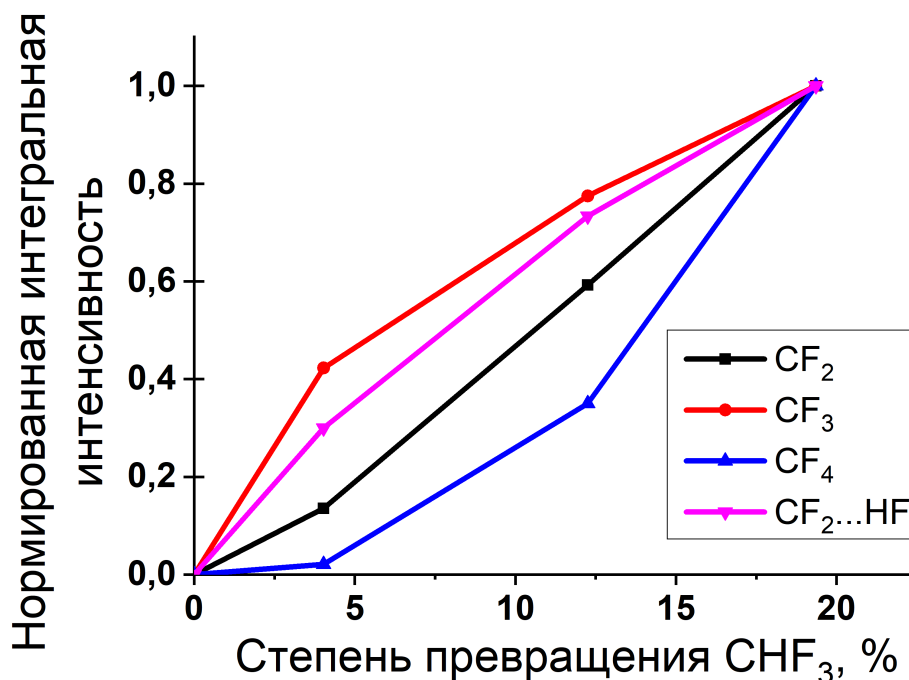


Рисунок 26 — Кривые накопления основных продуктов радиолитического распада фтороформа в криптогене

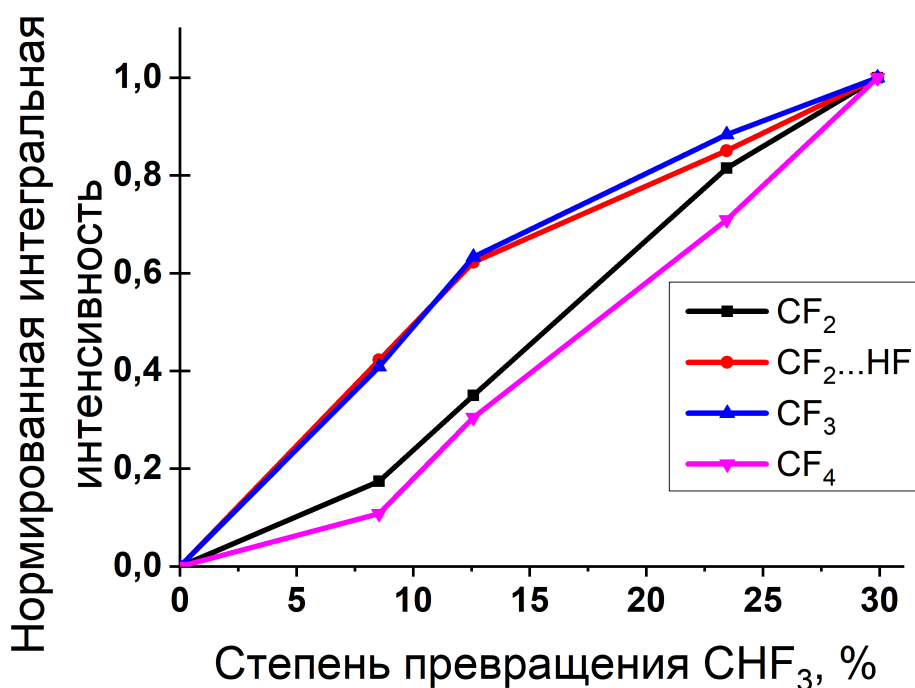


Рисунок 27 — Кривые накопления основных продуктов радиолитического распада фтороформа в ксеноне

данные частицы к первичным продуктам радиолитического распада. Квантово-химические расчёты, проведённые на уровне CIS(2)/L2a\_3, показывают, что первое синглетно-возбуждённое состояние фтороформа обладает диссоциативным термом и распадается на  $\text{CF}_3$  и  $\text{H}$ .  $\text{CF}_2 \dots \text{HF}$ , по-видимому, является продуктом диссоциации более высоких возбуждённых состояний. В то же время  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_4$  демонстрируют некоторую задержку (индукцию) в накоплении, хорошо заметную при низких степенях конверсии. Это указывает на то, что данные продукты



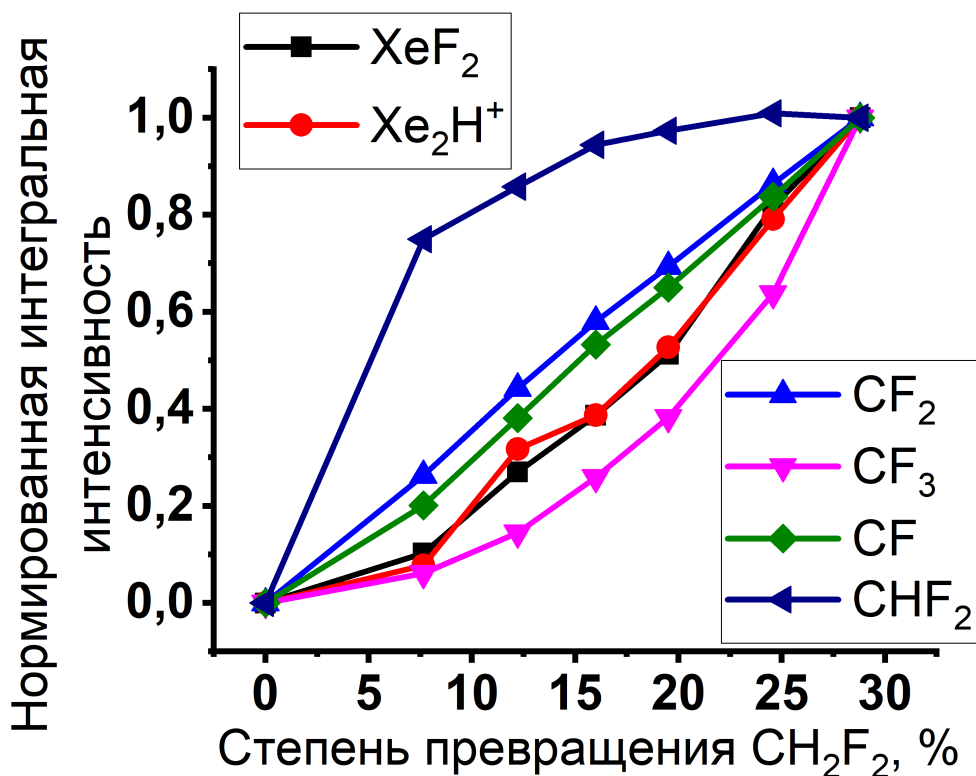


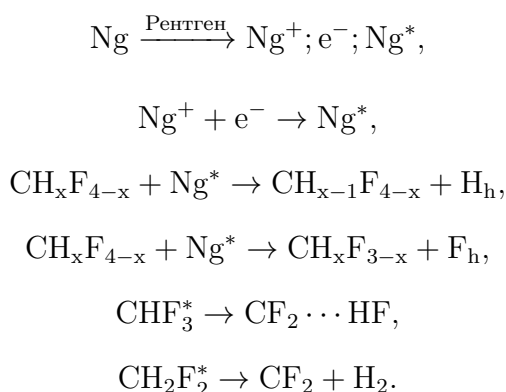
Рисунок 28 — Кривые накопления основных продуктов радиолиза дифторметана в ксеноне

являются вторичными, то есть образуются в результате распада или реакций трифторметильного радикала.

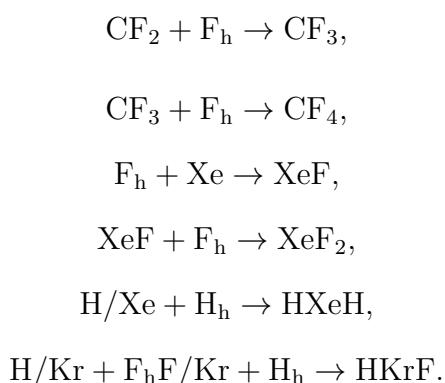
В случае дифторметана первичным продуктом, несомненно, является радикал  $\text{CHF}_2$ , образующийся в результате отрыва атома водорода от исходной молекулы. Линейное накопление в зависимости от степени конверсии дифторметана демонстрирует дифторкарбен  $\text{CF}_2$ , который получается из  $\text{CH}_2\text{F}_2$  при выбросе молекулы водорода. Согласно проведенным квантово-химическим расчётам на уровне теории CIS(2)/L2a\_3, данный процесс происходит из первого синглетно-возбуждённого состояния  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (вертикальное значение энергии перехода из основного состояния составляет около 10 эВ). Образование  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}$  демонстрирует наличие некоторого индукционного периода, что логично, поскольку данные частицы могут быть получены только в реакциях присоединения или отрыва атома F от  $\text{CF}_2$ . Основное отличие от фтороформа заключается в полном отсутствии комплекса карбен-фтороводород среди продуктов распада дифторметана в ксеноне. Также следует отметить, что фтороформ примерно в 10 раз менее эффективно распадается по нейтральному каналу, чем дифторметан, что следует из радиационно-химических выходов расходования (0,01 и 0,1 молекул/100 эВ, соответственно). Различие, по-видимому, связано с различной структурой возбуждённых состояний для  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Наличие низколежащих состояний обычно предполагает большую восприимчивость молекулы к нейтральной диссоциации. Например, известно, что  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  имеют такие состояния с энергиями 6–8 эВ [213], которые эффективно заселяются, в том числе за счет резонансной передачи энергии от матричных экситонов. Энергии вертикального перехода между состояниями  $S_0$  и  $S_1$ , рассчитанные на

уровне теории CIS(2)/L2a\_3 для дифторметана и фтороформа составляют примерно 10 и 12 эВ, соответственно. Данные значения качественно коррелируют с эффективностью распада фтороформа и дифторметана по нейтральному каналу.

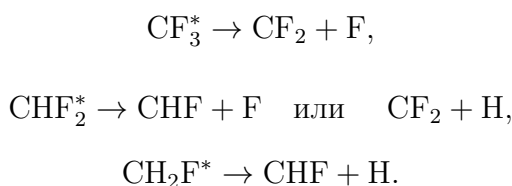
Представленные результаты могут быть обобщены в виде следующей схемы нейтрального канала радиолиза:



Как можно видеть, распад возбуждённых состояний фтороформа и дифторметана протекает с разрывом С–Н и С–F связей. Образующиеся в подобных процессах атомы являются «горячими» (обозначения  $\text{H}_h$  и  $\text{F}_h$ ), т.е. обладают избыточной кинетической энергией и способны перемещаться по образцу, вступая в различные химические превращения, например:



$\text{XeF}$  является слабосвязанным радикалом, образующийся при взаимодействии соответствующих атомов. ИК-спектр данного радикала до сих пор неизвестен, однако из спектров люминесценции можно вычислить его колебательную частоту, находящуюся между 200 и 300  $\text{см}^{-1}$  [214].  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{HXeH}$  и  $\text{HKrF}$  надёжно зарегистрированы в спектрах облучённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  и  $\text{CHF}_3/\text{Xe}$ . Следует отметить, что образующиеся при распаде молекул фтороформа и дифторметана радикалы могут находиться в колебательно-возбуждённом состоянии и диссоциировать следующим образом:

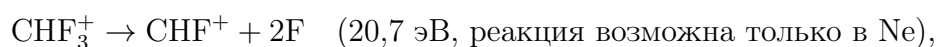
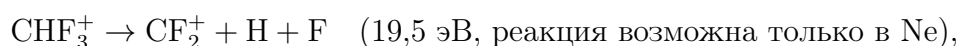
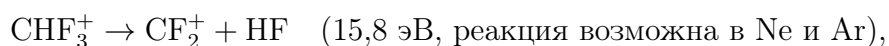
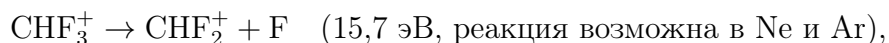
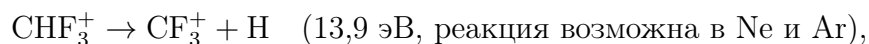


Прямые доказательства данных процессов экспериментально недоступны, однако косвенные свидетельства можно обнаружить при проведении отжига облучённых образцов, данный вопрос подобно обсуждается в главе 4. В целом, приведённые схемы нейтрального канала радиолиза хорошо описывают радиационно-индуцированные реакции в образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Xe}$ ,  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  и  $\text{CHF}_3/\text{Xe}$ . Данные превращения происходят и при радиолизе фтороформа и дифторметана в других матрицах, однако в этих случаях они протекают совместно с «ионными» превращениями, характеризующимися гораздо большей эффективностью.

### 3.3.2 Ионный канал радиолиза фтороформа и дифторметана

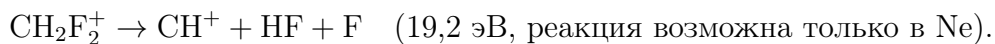
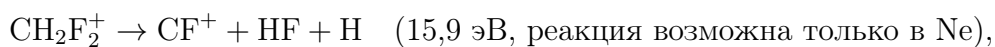
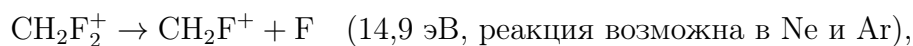
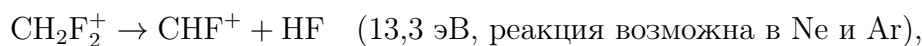
В матрицах неона и аргона (и криптона в случае дифторметана) возможна ионизация исследуемых молекул с образованием соответствующих катион-радикалов. Тривиальной реакцией распада водородсодержащего катион-радикала является процесс, связанный с депротонированием на матрицу и стабилизацией соответствующего радикала. В образцах на основе аргона и криптона действительно наблюдается значительный выход продуктов депротонирования — ионов  $\text{Ar}_2\text{H}^+$  и  $\text{Kr}_2\text{H}^+$ . В менее поляризуемом неоне (см. таблицу 19) депротонирование не происходит ( $\text{Ne}_2\text{H}^+$  не существует).

Альтернативным путём является так называемая «горячая ионная фрагментация», которая играет важное значение при радиолизе  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Качественно её вероятность связана с величиной избыточной энергией (ЕЕ), которую можно определить как разницу между энергией ионизации матричного вещества и изолированной молекулы. Используя данные таблицы 19, нетрудно подсчитать, что в случае фтороформа ЕЕ составляет 7,3 эВ для Ne и 1,6 эВ для Ar, в то время как для дифторметана аналогичные величины в Ne, Ar и Kr равны 8,2; 2,5 и 0,7 эВ, соответственно. Таким образом, следует ожидать появления эндотермичных продуктов распада катион-радикалов в матрицах неона и аргона. Данные процессы достаточно подробно изучены в газовой фазе (см. обзор литературы, глава 1). Следовательно, можно ожидать присутствия следующих каналов фрагментации  $\text{CHF}_3$  [9]:



и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  [8]:





В скобках указаны энергии появления соответствующих ионов в газофазном эксперименте. В случае криптона первая реакция для  $\text{CHF}_3$  и первые три для  $\text{CH}_2\text{F}_2$  тоже термодинамически возможны, однако соответствующие ионные продукты не были зарегистрированы экспериментально. Криптон обладает большой поляризуемостью, достаточной для эффективной релаксации горячих катион-радикалы без химических превращений. При этом в облучённых образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  были обнаружены линии  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CHF}_2^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  и  $\text{CHF}^+$ , что соответствует приведённым реакциям. В образце  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  ионные продукты проявляются только при высоких поглощенных дозах излучения, что указывает на образование  $\text{CF}_3^+$  и  $\text{CF}_2^+$  преимущественно в результате ионизации  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2$ , соответственно. В случае фтороформа «горячая» ионная фрагментация ярко проявляется только в неоне.

Для более определенного установления роли ионных и нейтральных каналов в образовании продуктов в тех случаях, где возможны оба пути, следует обратиться к анализу кривых накопления для систем  $\text{CHF}_3/\text{Ne}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$ ,  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$ . Данные для системы  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  представлены на рисунке 29. Как следует из графика, все продукты, кроме  $\text{CF}$ , накапливаются практически линейно с увеличением степени конверсии, кривые малоинформативны. Такое поведение, по-видимому, связано как с фрагментацией первичных катион-радикалов (именно в неоне этот процесс наиболее вероятен), так и с возможностью заселения высоколежащих нейтральных возбуждённых состояний. При этом благодаря низкой поляризуемости неона безызлучательная релаксация таких состояний должна быть не очень эффективной, поэтому они могут приводить к химическим реакциям. Более информативные кривые получены при анализе накопления продуктов в системах  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$ . (рисунки 30 — 32).

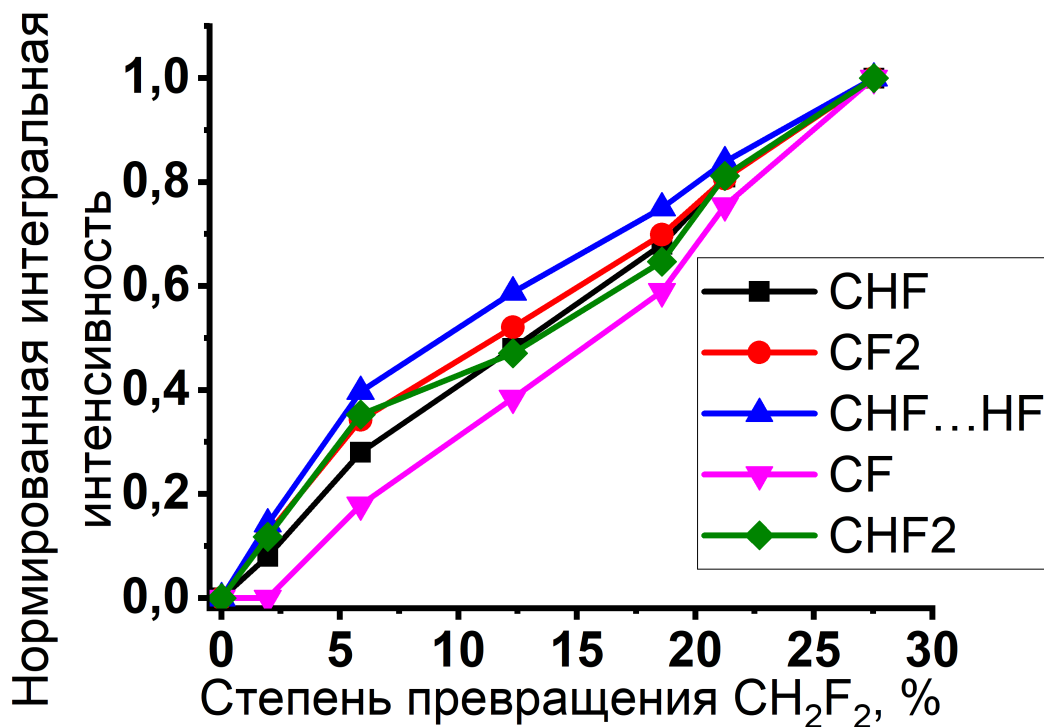


Рисунок 29 — Кривые накопления основных продуктов радиоллиза дифторметана в неоне

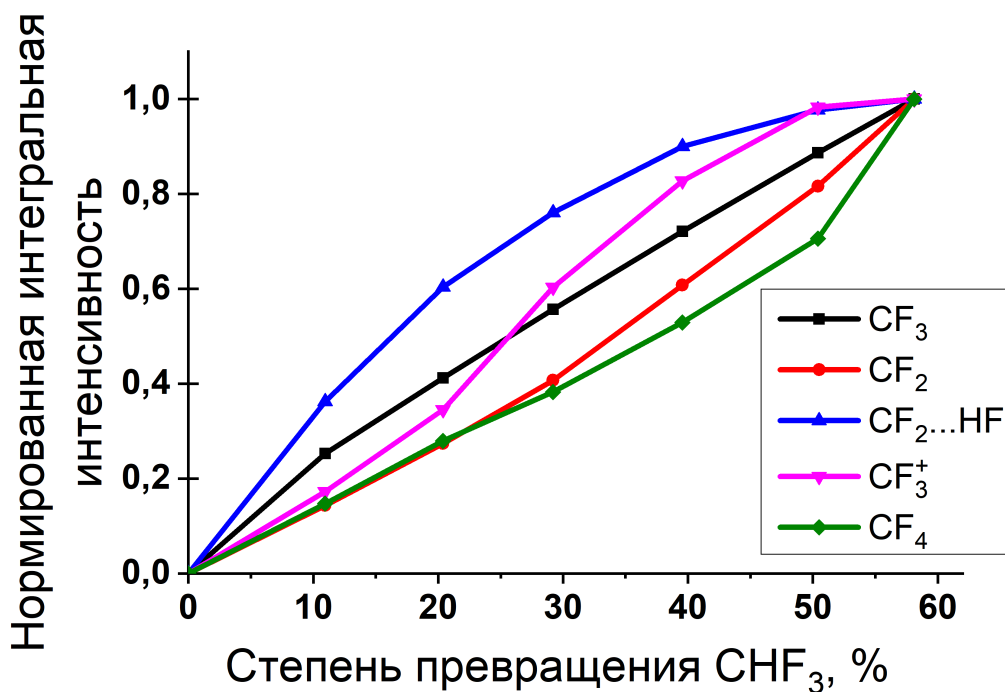


Рисунок 30 — Кривые накопления основных продуктов радиоллиза фтороформа в аргоне

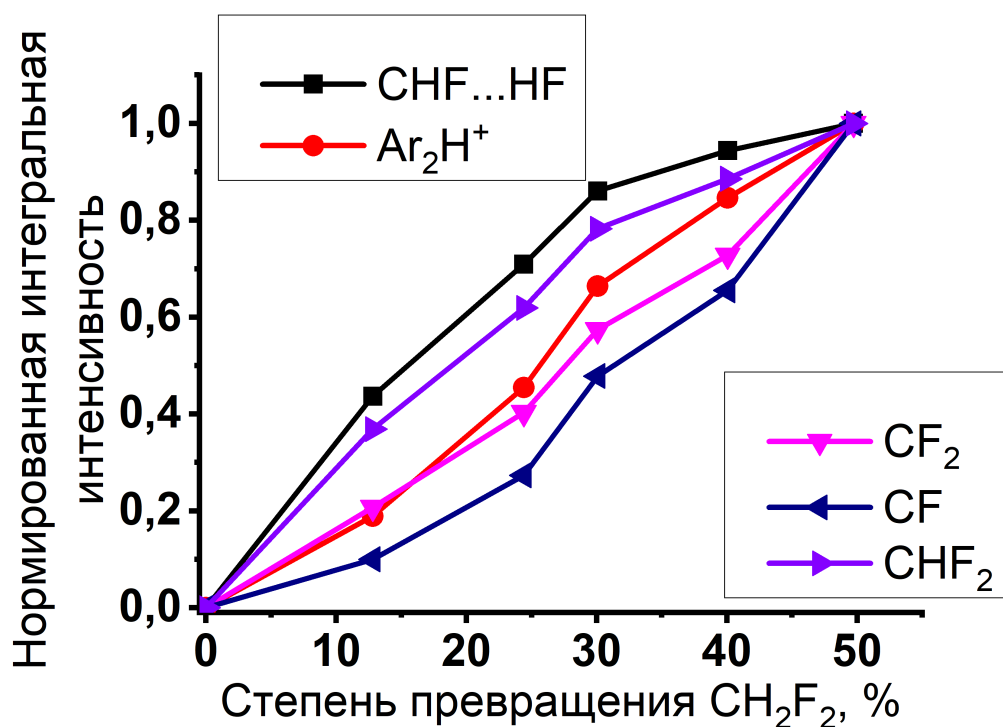


Рисунок 31 — Кривые накопления основных продуктов радиолитического распада дифторметана в аргоне

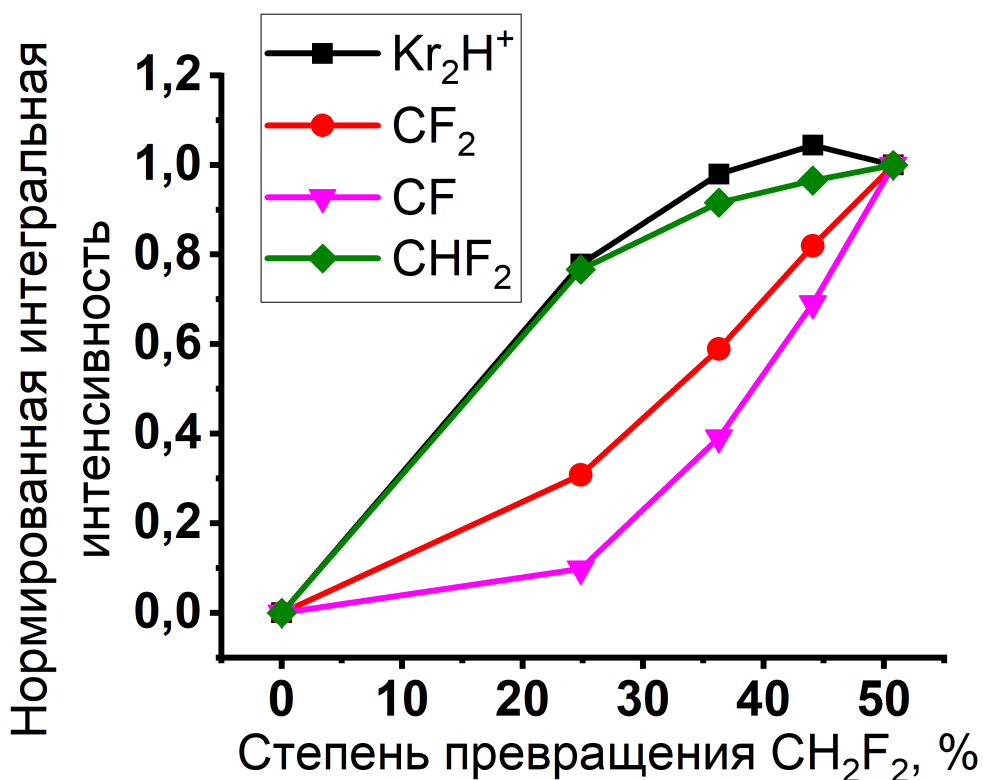
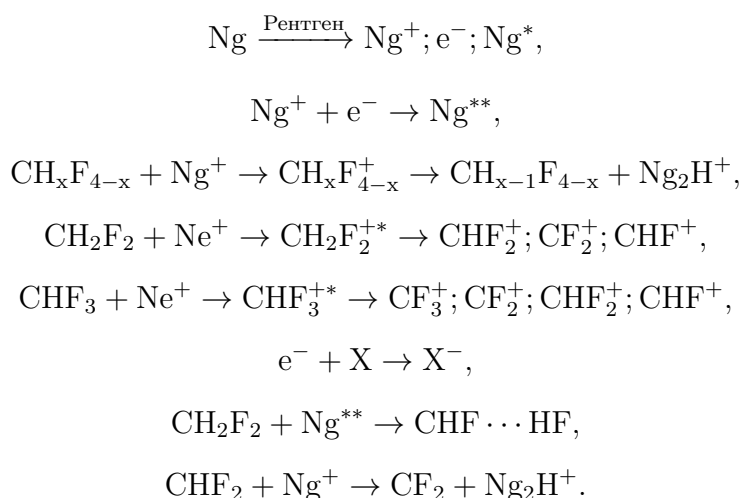


Рисунок 32 — Кривые накопления основных продуктов радиолитического распада дифторметана в криптоне

Из рисунков следует, что радикалы, образующиеся при депротонировании катион-радикала родительской молекулы, появляются уже при малых поглощённых дозах, что позволяет приписать их к первичным продуктам. Схожее поведение демонстрируют комплекс карбен-фтороводород и сольватированный протон (и CF<sub>2</sub>, образующийся из CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>). Для CF,

образующихся при распаде  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , а также  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_4$ , возникающих из  $\text{CHF}_3$ , имеется заметный индукционный период, следовательно, их можно отнести ко вторичным продуктам радиолиза. Набор протекающих реакций в рамках «ионного» канала распада может быть представлен следующей схемой:



В данной схеме  $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}$  ( $\text{Kr}$  только в случае  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), символами  $**$  обозначены рекомбинационные возбуждённые состояния, близкие по энергии к энергии ионизации, символами  $+^*$  отмечены «горячие» катион-радикалы.  $\text{X}$  соответствует любому продукту радиолиза, обладающему положительным сродством к электрону (к таковым, например, можно отнести  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{F}$  или катионы). Помимо данных реакций в каждой матрице протекают и «нейтральные» процессы, однако их эффективность невелика.

Интересно отметить, что при радиолизе  $\text{CHF}_3$  комплекс  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  обнаруживается в значительных количествах в ксеноне, в то время как радиолиз  $\text{CH}_2\text{F}_2$  приводит к стабилизации  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$  только в матрицах неона, аргона и ксенона. Наиболее вероятный механизм образования комплекса фторкарбена — распад высших возбуждённых состояний  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Подобные состояния могут заселяться в матрицах  $\text{Ne}, \text{Ar}$  и  $\text{Kr}$ , в то время как в случае  $\text{Xe}$  это маловероятно, так как его энергия ионизации уже сопоставима с энергией  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  перехода в дифторметане (примерно 10 эВ на уровне теории CIS(2)/L2a\_3). Также можно предположить, что эффективность релаксации высших возбуждённых состояний уменьшается в ряду  $\text{Kr}-\text{Ar}-\text{Ne}$ . Это связано с уменьшением поляризуемости и ростом «жесткости» электронной структуры, что ведёт к уменьшению вероятности диссипации энергии. Данный фактор позволяет объяснить рост выходов  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$  в этом же ряду слева направо. Необходимо прокомментировать возможность синтеза  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$  через трансформацию катион-радикала дифторметана в  $\text{CHF} \cdots \text{HF}^+$  с последующей нейтрализацией. Данная версия объясняет отсутствие комплекса фторкарбена в ксеноне, однако не согласуется с другими экспериментальными фактами. Так, комплекс  $\text{CHF} \cdots \text{HF}^+$  должен быть достаточно устойчивым и обнаруживаться экспериментально, однако в колебательных спектрах не было найдено полос, которые можно было бы отнести к данному катионному продукту. Не обнаружено никаких полос поглощения, которые можно было бы приписать катион-радикальному комплексу, и в спектрах облученных образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}$ ), хотя известно, что

$N_2O$  — типичный акцептор электронов, повышающий выходы других катионных продуктов, таких как  $CF_2^+$  и  $CHF_2^+$ .

Приведённая схема неявно указывает на то, что в результате превращений по «ионному» каналу преимущественно происходит разрыв C–H связи. Что касается разрыва C–F связей, он тоже происходит (скорее всего, из возбужденных состояний), поскольку при радиолизе  $CHF_3$  и  $CH_2F_2$  в аргоне и  $CH_2F_2$  в криптоне наблюдается образование необычных соединений  $NArF$  и  $NKrF$ , соответственно. За их синтез могут быть ответственны только реакции «горячих» атомов H или F, образующихся при распаде исследуемых фторметанов по ионному механизму.

Наконец, остановимся на вероятной судьбе электронов, образующихся одновременно с разнообразными катионами. На начальных стадиях радиолиза в качестве ловушек для электронов могут выступать либо специфические структурные дефекты, либо молекулы фтороформа или дифторметана. Известно, что газофазные значения сродства к электрону для  $CHF_3$  и  $CH_2F_2$  отрицательны, и они не могут захватывать тепловые электроны. Однако «горячие» электроны могут захватываться с последующей диссоциацией возбуждённого аниона, образуя главным образом фторид-анион. Например, для  $CHF_3$  известны эффекты резонансного захвата электронов с энергиями 4,5; 10,1; 12,3 эВ [6].  $CH_2F_2$  может аналогично реагировать с электронами с избыточной энергией 1,9; 9,8; 11,2; 11,4; 15,2 эВ [215]. Таким образом, «горячие» электроны, в принципе, могут быть захвачены молекулами фтороформа или дифторметана с образованием как экспериментально зафиксированных продуктов диссоциации, так и спектроскопически невидимых фторид-анионов.

С другой стороны, термические электроны могут быть захвачены различными продуктами радиолиза с положительным сродством, образующихся при более длительном облучении образцов. Проведённые квантово-химические расчёты на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 показывают, что  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_2$ ,  $CHF_2$  и  $CHF$  демонстрируют заметные положительные значения сродства к электрону в газовой фазе (см. таблицу 20). В экспериментальных спектрах были зарегистрированы полосы поглощения в области 650–900  $cm^{-1}$ , которые могут быть приписаны данным частицам (таблица 20). Однако однозначное спектроскопическое отнесение данных полос невозможно из-за их небольшой интенсивности и близости предсказанных значений колебательных частот. В целом важно отметить, что практически все продукты радиолиза фтороформа и дифторметана являются потенциальными ловушками для электронов (распад каждой указанной молекулы приводит к появлению хотя бы одного фрагмента с положительным сродством к электрону).



Таблица 20 — Гармонические частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивности колебательных переходов в некоторых анионах, значения сродства к электрону (ЕА, в эВ) для соответствующих нейтральных частиц, рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3

Мода/ЕА	$\text{CF}_3$	$\text{CHF}_2^-$	$\text{CH}_2\text{F}^-$	$\text{CF}_2^-$	$\text{CHF}^-$
1	450,0 (11)	446,8 (3)	719,6 (102)	486,0 (4)	747,3 (141)
2	450,0 (11)	702,8 (211)	1146 (6)	700,4 (258)	1274,3 (10)
3	611,4 (1)	860,1 (112)	1190,2 (4)	891,1 (132)	2632,6 (654)
4	770,3 (258)	1273,4 (22)	1407,1 (2)	—	—
5	770,3 (258)	1311,4 (1)	2776,5 (456)	—	—
6	1000,8 (110)	2706,2 (432)	2829,8 (333)	—	—
ЕА	1,61	0,65	0,13	0,09	0,45

## Глава 4. Термические реакции в облученных системах фтороформ/благородный газ и дифторметан/благородный газ, образование FKrCF и FXeCF

Основные результаты этой главы опубликованы в работах [188; 216]<sup>1</sup>.

### 4.1 Общая характеристика пострадиационных термических реакций

При проведении отжигов облученных образцов в колебательных спектрах наблюдаются изменения, вызванные протеканием термических реакций. Данные процессы определяются термической подвижностью и реакционной способностью атомов H и F, стабилизирующихся в образце после проведения радиолитического разложения. При этом важно помнить, что «горячие» атомы водорода и фтора, образующиеся при облучении, реагируют уже при 6 К и ответственны за «мгновенное» образование CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, HArF, HKrF, HXeH и XeF<sub>2</sub> в соответствующих системах. Тем не менее, хорошо известно, что значительная часть атомов водорода и фтора стабилизируется в матрицах при температуре облучения (в частности, захваченные атомы водорода непосредственно наблюдаются в спектрах ЭПР после облучения любых молекул водородсодержащих соединений в матрицах всех благородных газов, см., например, [195; 217–220]). Термические реакции в матрице неона не будут рассматриваться, поскольку даже незначительное повышение температуры (до 10 К) приводит к увеличению давления в криостате и размораживанию образца. Следует отметить, что процессы не зависят от прекурсора атомов H или F, поэтому термические реакции будут подробно рассмотрены только для образцов, содержащих фтороформ.

В аргоновых образцах значительные количества реакционноспособных атомов фтора образуются непосредственно в процессе облучения при 6 К, что подтверждается, например, образованием HArF. Спектры облученного и отожженного образца CHF<sub>3</sub>/Ar (1/1000) показаны на рисунке 33. Следует отметить, что до момента постановки данной работы это весьма необычное соединение было получено только путём фотолиза HF в матрице [200; 203; 221],

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Feldman V.I. Mechanism of the radiation-induced transformations of fluoroform in solid noble gas matrixes // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 138. P. 60–66.
2. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Carbene-insertion noble gas compounds: FKrCF and FXeCF // Chem. Phys. Lett., 2020. Vol. 744. P. 137211.

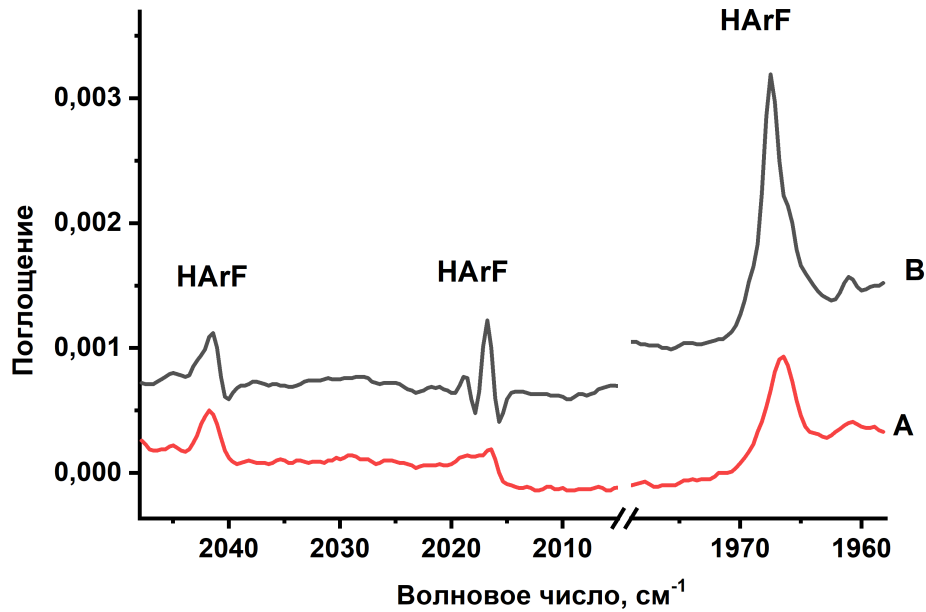
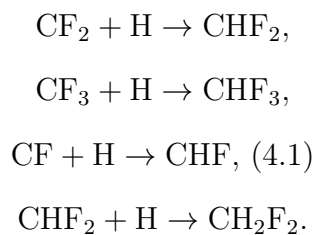


Рисунок 33 — Разностные ИК-спектры образца  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000): А — облучённый минус осаждённый; В — облучённый и отожженный минус осаждённый образец

поэтому образование  $\text{HArF}$  в образцах  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  представляет особый интерес. При этом не наблюдается увеличения количества маркеров реакций атомов фтора ( $\text{CF}_4$  в случае  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  и  $\text{CHF}_3$  в случае  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ ) в диапазоне температур 22–26 К, характерном для подвижности атомов F [222–224]. Начиная даже с низких температур (15 К) и далее до 25 К зафиксировано плавное увеличение количества  $\text{HArF}$  с одновременным падением интенсивности полос  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  в случае  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}$ ,  $\text{CF}$  в случае  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Иллюстрационные кривые отжига для образца  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  представлены на рисунке 34. Можно считать, что данные превращения связаны с реакциями атомов водорода. Литературные данные [225;226] свидетельствуют об отсутствии так называемой «глобальной подвижности» (миграция на расстояния, во много раз превышающие размер элементарной ячейки) атомов водорода в твёрдом аргоне. Поэтому наблюдаемые процессы, скорее всего, объясняются так называемой «локальной подвижностью», то есть рекомбинацией атома H с частицей, захваченной в соседней матричной клетке. К таким реакциям принадлежит зарегистрированное увеличение концентрации водородсодержащих радикалов,  $\text{CHF}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ :



В целом следует подчеркнуть, что вклад термических реакций атомов F в аргоне значительно меньше, чем вклад реакций атомов H. Это может быть связано как с особенностями

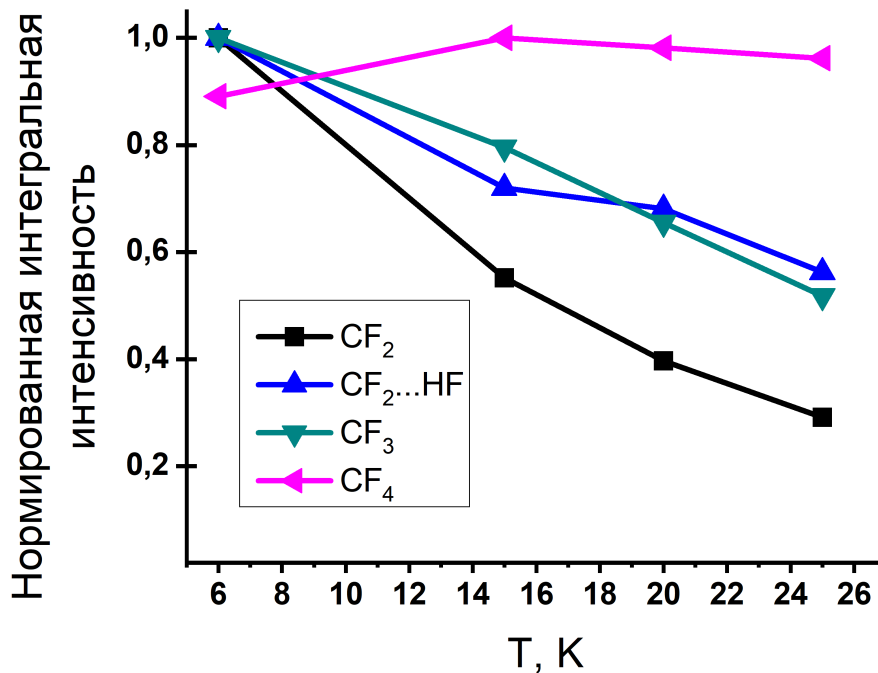
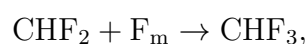
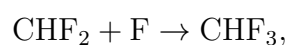
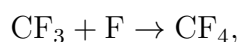
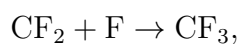
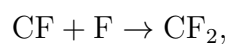


Рисунок 34 — Термическое поведение основных продуктов радиолитического разложения образца  $\text{CHF}_3/\text{Ag}$  (1/1000). Интегральные интенсивности полос поглощения нормированы на максимальное значение для каждой частицы подвижности, так и с меньшим выходом атомов F при радиолитическом разложении  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ .

подвижности, так и с меньшим выходом атомов F при радиолитическом разложении  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ .

Термическое поведение продуктов радиолитического разложения  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  показано на рисунке 36. Как можно видеть, отжиг облученных образцов в матрице криптона имеет несколько другие особенности. При низких температурах (12–16 K) в случае фтороформа зарегистрирован рост количества  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_4$  и расходование  $\text{CF}_2$  и  $\text{CHF}_2$ . Аналогично, в образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$  фиксируется увеличение интенсивности полос поглощения  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_3$  при одновременной убыли количества CF и  $\text{CHF}_2$ . В обоих образцах при указанных режимах отжига значительно увеличивается интенсивности спектральных полос в области  $1920\text{--}1955\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к молекуле  $\text{NKrF}$  (рисунок 35) [201]. Очевидно, что все указанные изменения связаны с термической подвижностью атомов F:



где символом  $\text{F}_m$  обозначен термически подвижный атом F. Важно подчеркнуть, что образование  $\text{NKrF}$  в образцах  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$  преимущественно происходит именно в

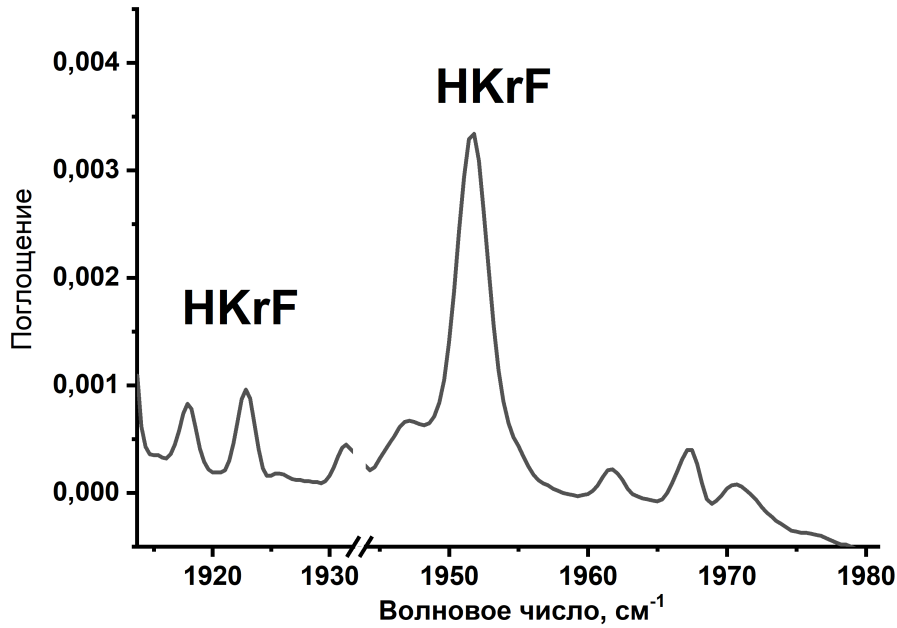


Рисунок 35 — ИК-спектр облучённого и отожженного при 20 К образца  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  (1/1000)

термических, а не радиационно-индуцированных процессах, что хорошо видно из представленной кривой отжига (рисунок 36). При этом образование  $\text{HKrF}$ , так же как и в случае с  $\text{NAgF}$ , впервые наблюдалось в образцах, отличных от используемых в единственной известной нам работе по его синтезу из  $\text{HF}$  в матрице  $\text{Kr}$  [201].

Согласно литературным данным [201; 227], подвижность атомов фтора в твердом криптоме активируется вблизи 15 К, что хорошо соотносится с полученными в работе результатами. Отдельно следует отметить, что интенсивность новых (ранее неизвестных) линий с максимумами при 1300,5 и 438,6  $\text{cm}^{-1}$ , обнаруженных в случае радиолиза  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$ , значительно увеличивается в данном температурном интервале. Их отнесение будет рассмотрено в следующем разделе данной главы. Образование  $\text{CF}_4$  в образцах  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  и  $\text{CF}_3$  в  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$  наблюдается во всём температурном диапазоне, что связано с диффузией атомов фтора на значительные расстояния при высокой температуре. Вместе с тем известно, что в криптоме наблюдается и «глобальная подвижность» атомов водорода, размораживаемая при несколько более высокой температуре (25–30 К) [195; 228]. В данном интервале наблюдается уменьшение интенсивности спектральных линий  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_3$  при одновременном росте количества  $\text{CHF}_2$  и  $\text{CHF}_3$  в случае фтороформа, превращение  $\text{CF}$  и  $\text{CF}_2$  в  $\text{CHF}$  и  $\text{CHF}_2$  в случае дифторметана, соответственно (реакции (4.1)). Переход от области с преимущественным вкладом реакций атомов  $\text{F}$  к области реакций атомов  $\text{H}$  хорошо заметен на примере радикала  $\text{CF}_3$  (рисунок 36). При низких температурах (до 20 К) количество этого радикала увеличивается благодаря реакции атомов фтора с  $\text{CF}_2$ . Отжиг при 20–35 К вызывает заметное расхождение  $\text{CF}_3$  и его превращение в  $\text{CHF}_3$ . Важно отметить, что значительного прироста концентрации  $\text{HKrF}$  в данных условиях не происходит, что говорит о небольшой

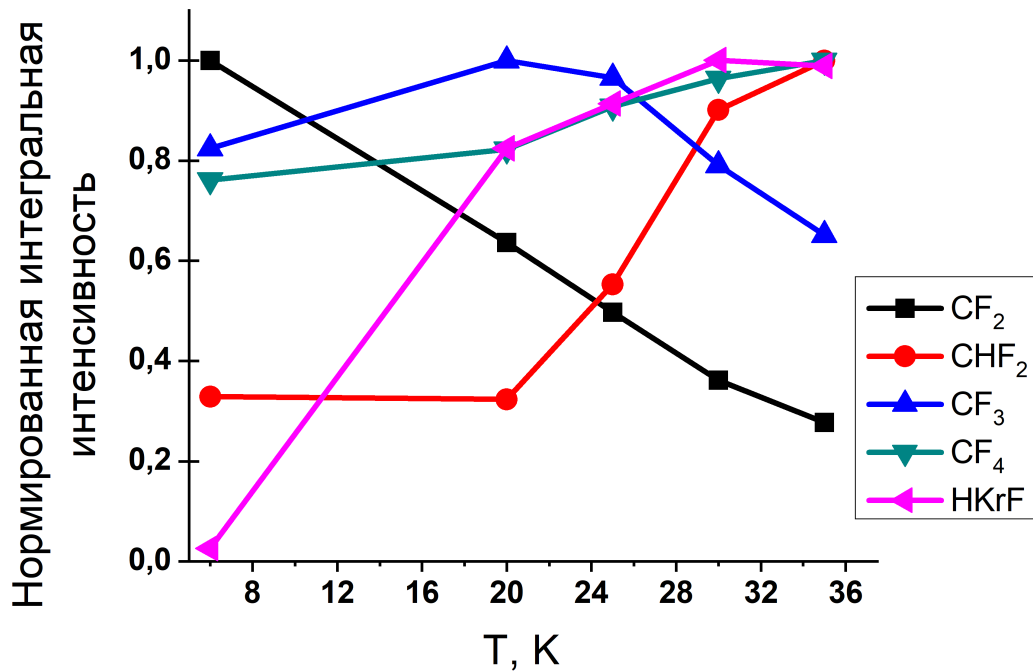


Рисунок 36 — Термическое поведение основных продуктов радиолитического разложения образца CHF<sub>3</sub>/Kr (1/1000). Интегральные интенсивности полос поглощения нормированы на максимальное значение для каждой частицы

роли реакций атомов Н в синтезе данной молекулы.

Термическое поведение некоторых продуктов радиолитического разложения в образце CHF<sub>3</sub>/Xe показано на рисунке 37. В случае ксенона окружение не может считаться инертным, поскольку даёт химические соединения как с атомами водорода, так и с атомами фтора. В последнем случае вначале формируется слабосвязанный радикал ХеF (известны ЭПР-спектроскопические свидетельства его существования, тогда как соответствующий ИК-спектр не зарегистрирован [214; 229]), а затем молекула ХеF<sub>2</sub>, которой отвечает полоса поглощения при 543 см<sup>-1</sup> [199]. «Глобальная подвижность» атомов F отсутствует в твердом ксеноне, на что указывает незначительное изменение концентрации CF<sub>4</sub> в случае CHF<sub>3</sub> или CHF<sub>3</sub> в случае CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> при отжигах. Любопытно, что в интервале 6–15 К наблюдается заметное разложение CHF<sub>2</sub> и CF с одновременным синтезом CHF<sub>3</sub> и CF<sub>2</sub>. По-видимому, речь идёт о реакциях между ХеF и CHF<sub>2</sub> или CF, стабилизированных в соседних матричных клетках, после протекания реакций распада соответствующих прекурсоров. Рост температуры вызывает увеличение амплитуды межмолекулярных колебаний, провоцирующее обратную реакцию между указанными фрагментами. Однако в данной ситуации нельзя исключать и участие «свободных» атомов фтора, стабилизированных в специфических ловушках («сайтах»). Отнесение и термическое поведение новой спектральной линии при 1239,6 см<sup>-1</sup> в образцах CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Xe описано в отдельной части работы (см. раздел 4.2). При последующем повышении температуры до 33 К в образцах CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Xe и CHF<sub>3</sub>/Xe наблюдаются «локальные» реакции атомов водорода с частицами, захваченными в соседних клетках, на что указывает прирост

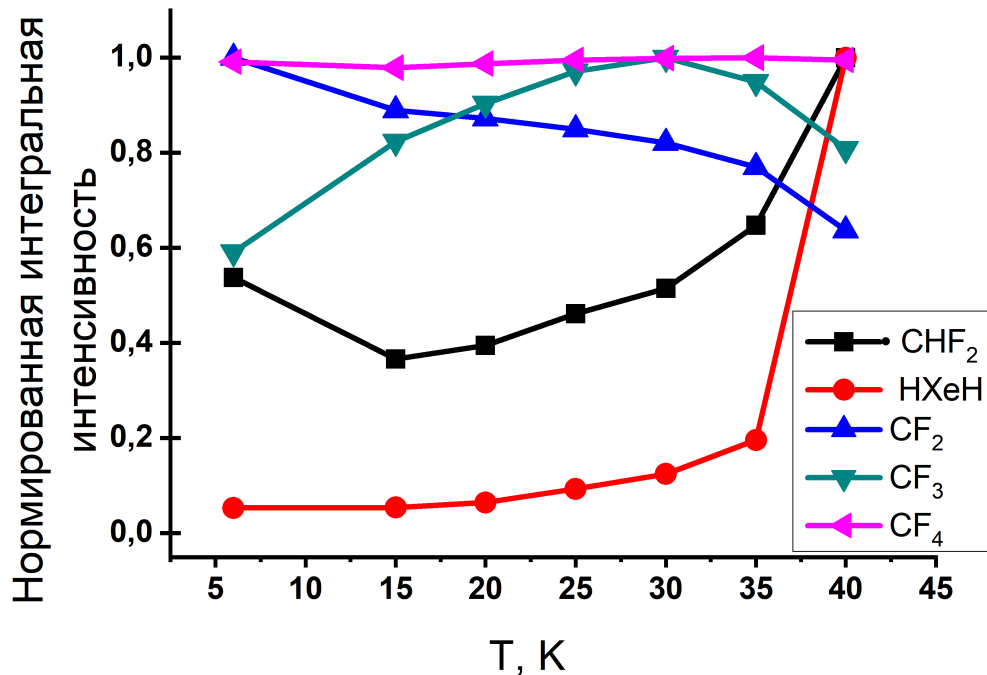


Рисунок 37 — Термическое поведение основных продуктов радиолитического разложения образца CHF<sub>3</sub>/He (1/1000). Интегральные интенсивности полос поглощения нормированы на максимальное значение для каждой частицы

количества CHF<sub>2</sub> и HXeH. Одновременно продолжаются реакции между XeF и радикальными фрагментами. При температурах, превышающих 33 К, доминирующими становятся термические реакции атомов водорода. В ряде работ, посвященных синтезу гидридов ксенона, продемонстрировано, что подвижность атомов H наблюдается главным образом при 37–40 К [202; 230–233]. В этом диапазоне и происходит резкое увеличение количества CHF, CHF<sub>2</sub> и HXeH (полосы поглощения при 1165 и 1182 см<sup>-1</sup>), что соответствует реакциям (4.1). Интересно подчеркнуть, что радиолитическое разложение CHF<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> приводит к образованию значительных количеств HXeH, что свидетельствует о стабилизации значительных количеств атомов H при радиолитическом разложении в обеих системах.

Наконец, следует обсудить возможности синтеза новых (прежде неизвестных) соединений благородных газов в облученных образцах CHF<sub>3</sub>/Ng и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ng. При радиолитическом разложении CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> в матрицах стабилизируются значительные количества радикала CF, который может образовывать FNgCF при реакциях атомов фтора. Стабильность FKrCF и FXeCF предсказана теоретически [234], и синтезу данных фторидов посвящена следующая часть работы. В образцах, содержащих фтороформ, ключевым радикалом является CF<sub>3</sub>, поэтому следовало бы ожидать стабилизации FNgCF<sub>3</sub>. Согласно литературным данным, молекулам FKrCF<sub>3</sub> [235] и FXeCF<sub>3</sub> [236] отвечают локальные минимумы на ППЭ, которые лежат примерно на 108–142 ккал/моль выше, чем глобальный минимум CF<sub>4</sub> + Ng. При этом необычные соединения демонстрируют достаточно большие барьеры для мономолекулярного разложения (10–30 ккал/моль). Тем не менее, в экспериментальных спектрах облученных

образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ng}$  не было обнаружено полос поглощения, которые можно было бы отнести к данным соединениям.

Другими возможными вариантами являются неизвестные до настоящего времени гидриды благородных газов. Такие молекулы могут быть представлены общей формулой  $\text{HNgY}$ , где Ng — атом инертного газа, а Y — достаточно электроотрицательный фрагмент [237]. В случае  $\text{CHF}_3$  в матрицах стабилизируется значительное количество как радикалов  $\text{CF}_3$  (сродство к электрону 1,82 эВ [238]), так и атомов H, что указывает на потенциальную возможность синтеза соединений вида  $\text{HNgCF}_3$ . С другой стороны, CF, имеющий довольно интенсивные полосы поглощения в образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ng}$ , может образовывать соответствующий гидрид  $\text{HNgCF}$ . В доступной литературе теоретические или экспериментальные исследования, посвящённые данным соединениям, отсутствуют. Проведённые в настоящей работе предварительные квантово-химические расчёты на уровне теории MP2/L1a\_3 показывают отсутствие минимумов на ППЭ, соответствующих  $\text{HNgCF}$ . На аналогичном уровне теории в случае  $\text{HCrCF}_3$  и  $\text{HXeCF}_3$  минимумы обнаружены, однако их энергии лежат выше энергий продуктов диссоциации на три фрагмента (F, Ng и  $\text{CF}_3$ ) на 26 и 10 ккал/моль, соответственно. Очевидно, что полученные результаты представляют собой артефакты расчёта, и данные молекулы не являются устойчивыми. При этом в экспериментальных спектрах нет никаких полос поглощения, которые можно приписать соединениям структуры  $\text{HNgCF}_3$  или  $\text{HNgCF}$ .

## 4.2 Новые соединения благородных газов: $\text{FKrCF}$ и $\text{FXeCF}$

Как уже отмечалось, в результате реакций атомов водорода в матрицах благородных газов ранее было обнаружено образование новых соединений — гидридов с общей формулой  $\text{HNgX}$  (см., например, [230; 239; 240]). Особое внимание привлекают соединения со связью Ng–C, из которых на настоящий момент известны  $\text{HNgCN}$  [241],  $\text{HNgCCH}$  с производными [232; 233; 242],  $\text{HNgC}_4\text{H}$  [243],  $\text{HNgCCF}$  [244] и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCNgH}$  [240]. Кроме того, известны необычные соединения благородных газов с фрагментами F–Ng–C или F–Ng–N, такие как  $\text{FNgCN}$ ,  $\text{FXeNC}$ ,  $\text{FKrCCH}$  [244; 245]). В работе [234] при помощи квантово-химических расчётов было показано, что соединения с общей формулой  $\text{FNgCX}$ , (X — атом галогена, Ng — Kr или Xe), в частности  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ , могут существовать в условиях низких температур. Авторы показали, что соединения метастабильны относительно превращения в  $\text{CF}_2$  и Kr или Xe, однако имеют заметный энергетический барьер на пути подобных превращений, т.е. кинетически устойчивы. Как было показано выше, при радиолизе дифторметана в матрицах криптона и ксенона образуется значительное количество как атомов фтора, так и фторида углерода, что открывает возможности к синтезу  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ .



В самом деле, в колебательных спектрах облученного образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kt}$  помимо полос продуктов радиолитического распада дифторметана были обнаружены достаточно интенсивная линия при  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  и более слабая при  $438,6 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность первой полосы заметно увеличивается при больших поглощенных дозах излучения, что свидетельствует о принадлежности данного соединения ко вторичным продуктам радиолитического распада. При отжигах облученного образца при относительно низких температурах (12–17 К) интенсивность полосы при  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  фактически удвоилась. При этом наблюдались и другие спектральные изменения, которые можно связать с термическими реакциями атомов фтора, подробно рассмотренными выше.

Последующий фотолиз образца инфракрасным светом ( $\lambda = 840 \text{ нм}$ ) приводит к некоторому уменьшению интенсивности спектральной линии при  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  при одновременном увеличении количества радикала  $\text{CF}$  (дублет при  $1276/1271 \text{ см}^{-1}$ ). Дальнейший фотолиз красным светом ( $\lambda = 625 \text{ нм}$ ) вызывает аналогичные спектральные изменения. Повторный отжиг при 17 К вновь увеличивает интенсивность новой полосы поглощения (практически до значений, предшествующих отжигу), и интенсивность линий  $\text{CF}_2$ , при этом количество  $\text{CF}$  несколько снижается. Другие спектральные изменения при повторном отжиге отсутствуют. Изменения полос поглощения в ИК-спектре и интегральных интенсивностей линий  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{CF}$  показаны на рисунке 38. После проведения нескольких подобных циклов отжиг-фотолиз-отжиг абсолютное количество частиц, соответствующих новым спектральным линиям, всё же уменьшается, вероятно, из-за наличия альтернативных каналов превращений.

Важно отметить, что новая полоса поглощения чувствительна к действию излучения в широкой области (от ближнего ИК до УФ-диапазона). При этом действие света с длиной волны 840–592 нм в течение 5 минут вызывает падение интенсивности полосы поглощения на 10–30%, тогда как фотолиз зелёным светом (525 нм) за то же время приводит к разложению 60–70% соответствующих молекул, а действие более коротковолнового излучения приводит к полному исчезновению полосы при  $1300,5 \text{ см}^{-1}$ . Для менее интенсивной полосы при  $438,6 \text{ см}^{-1}$  справедливы те же особенности поведения при отжиге и фотолизе. Следует отметить, что данная полоса поглощения находится в области сравнительно низкой чувствительности детектора ИК-спектрометра, поэтому количественный анализ изменений при различных воздействиях на образец затруднен из-за невысокого отношения сигнал/шум. Тем не менее, можно наблюдать чёткую корреляцию между поведением обеих полос в результате облучения и отжига образца, а также при фотолизе светом с  $\lambda = 445 \text{ нм}$ , как показано на рисунке 39. Таким образом, наблюдаемые спектральные линии, скорее всего, относятся к одной молекулярной системе.

В матрице ксенона при облучении в ИК-спектре появляется новая полоса поглощения при  $1239,6 \text{ см}^{-1}$ , частично перекрывающаяся с интенсивной линией  $\text{CF}_3$  при  $1243 \text{ см}^{-1}$ , как показано на рисунке 40. Поведение данной полосы поглощения схоже с таковым для ранее описанных линий при  $1300,5$  и  $438,6 \text{ см}^{-1}$  в криптоне. Накопление частиц, связанных с новой полосой в ксеноне, соответствует вторичному продукту радиолитического распада. Однако интенсивность

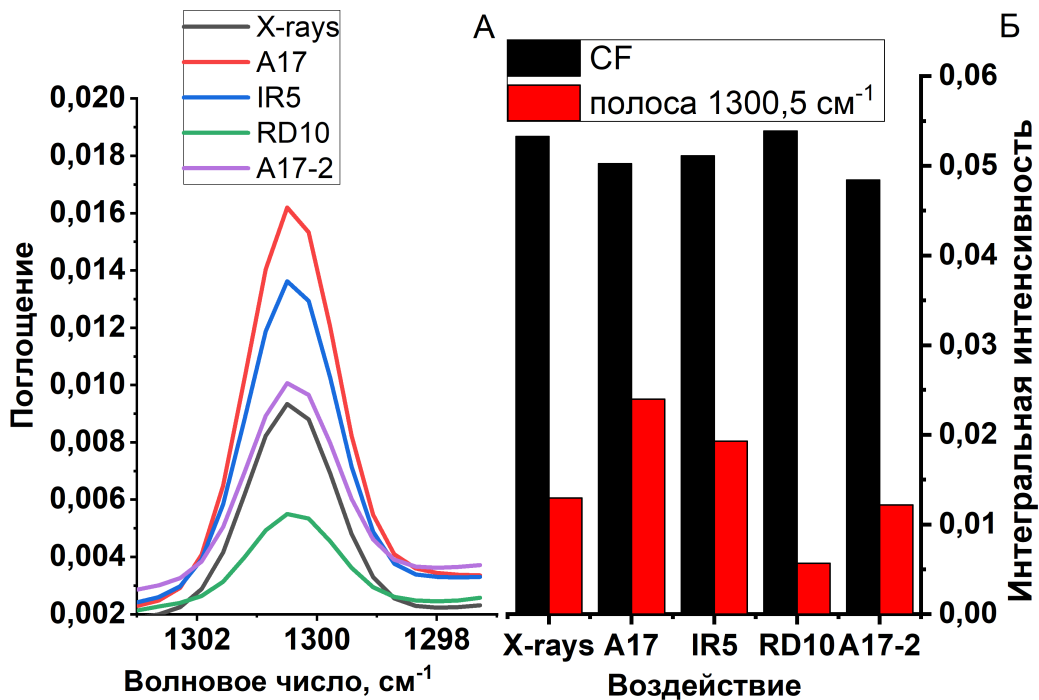


Рисунок 38 — ИК-спектры, демонстрирующие поведение полосы поглощения  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  (А), изменение интегральной интенсивности данной полосы и полосы CF (Б) в облученном образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kг}$  при проведении отжига и фотолиз. Используемые обозначения: X-rays — облученный образец, A17 — после проведения отжига при 17 К, IR5 — после фотолиза светом с длиной волны 840 нм в течение 5 минут, RD10 — после последующего фотолиза светом с длиной волны 625 нм в течение 10 минут, A17-2 — после второго отжига при 17 К

полосы при  $1239,6 \text{ см}^{-1}$  значительно меньше, чем для полосы с максимумом при  $1300,5 \text{ см}^{-1}$ , и изменение интенсивности линии CF при аналогичных фотолизах и отжигах минимальное. Для того чтобы установить связь между реакциями атомов F и поведением данной полосы в Хе, рассмотрим корреляцию с интегральной интенсивностью  $\text{XeF}_2$  (полоса поглощения при  $543 \text{ см}^{-1}$ ).

Изменения интегральных интенсивностей полос поглощения при  $1239,6 \text{ см}^{-1}$  и линии  $\text{XeF}_2$  при проведении последовательных отжига и фотолиз показаны на рисунке 41. Как следует из рисунка, термическая и радиационно-индуцированная подвижность атомов фтора при проведении облучения и отжига образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Хе}$  (1/1000) приводит к увеличению содержания как  $\text{XeF}_2$ , так и частиц, которым отвечает рассматриваемая неидентифицированная полоса в спектре образца. При этом фотолиз светом с различными длинами волн вызывает уменьшение интенсивности полосы при  $1239,6 \text{ см}^{-1}$  и рост интенсивности линии  $\text{XeF}_2$ , т.е., можно предположить, что «новая» молекула эффективно диссоциирует с образованием атомов F. Наконец, можно отметить, что в последовательных циклах отжиг-фотолиз-отжиг не наблюдается полного восстановления интенсивности полосы при  $1239,6 \text{ см}^{-1}$ , что логично объяснить участием «каналов стока» (альтернативных реакций

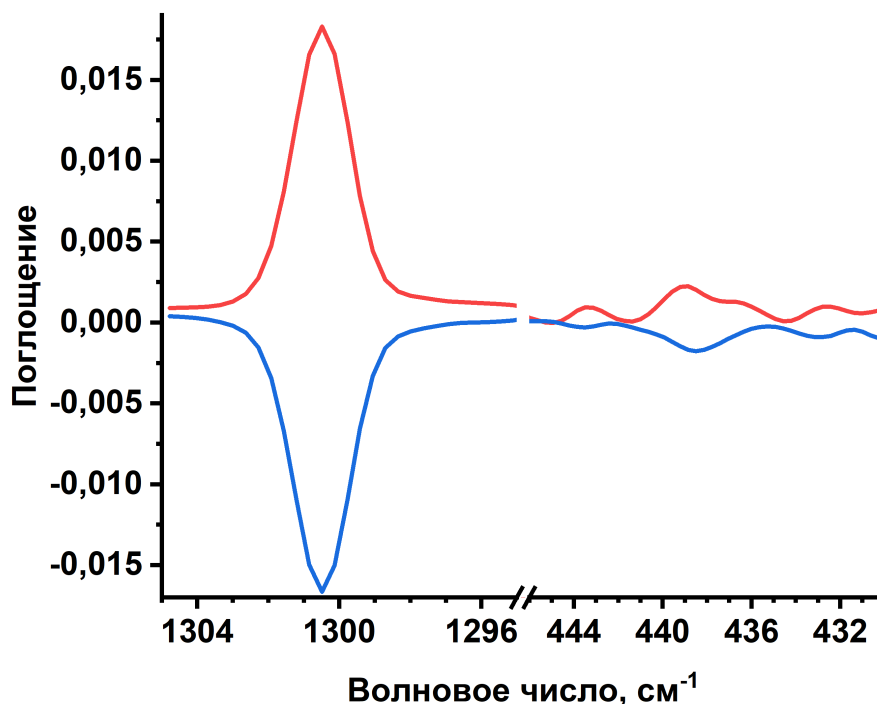


Рисунок 39 — Разностные ИК-спектры образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$  (1/2000), демонстрирующие корреляцию в поведении между полосами поглощения при  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  и  $438,6 \text{ см}^{-1}$ . Верхний спектр показывает эффект облучения и отжига образца, нижний — эффект последующего фотолиза светом с  $\lambda = 445 \text{ нм}$

атомов фтора).

Следует отметить, что в образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ne}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  не было обнаружено никаких специфических полос поглощения в области  $1000\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ , которые можно было бы приписать новым соединениям.

Для однозначного отнесения были проведены квантово-химические расчёты на уровнях MP2/L2a\_3 и CCSD(T)/L2a\_3. Структуры FKrCF и FXeCF, оптимизированные на уровне теории MP2/L2a\_3, представлены на рисунке 42. Интересно отметить, что в рамках данного подхода на ППЭ существует даже минимум, соответствующий FArCF, и располагающийся на 11,2 ккал/моль выше, чем фрагменты его диссоциации (F, Ar и CF). В случаях FKrCF и FXeCF значение энергии связывания относительно трёх аналогичных фрагментов равны 5,2 и 24,5 ккал/моль. Теория возмущения зачастую переоценивает энергии связывания [246], поэтому можно однозначно утверждать, что молекула FArCF не существует. При этом более точный метод CCSD(T)/L2a\_3 предсказывает существование только ксенонового соединения, минимумов, соответствующих его аргоновому и криптоновому аналогам на ППЭ не обнаружено. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с ранее полученными теоретическими результатами [234]. При этом FKrCF представляет собой пограничный случай — истинный минимум существует на ППЭ в рамках расчетов методами

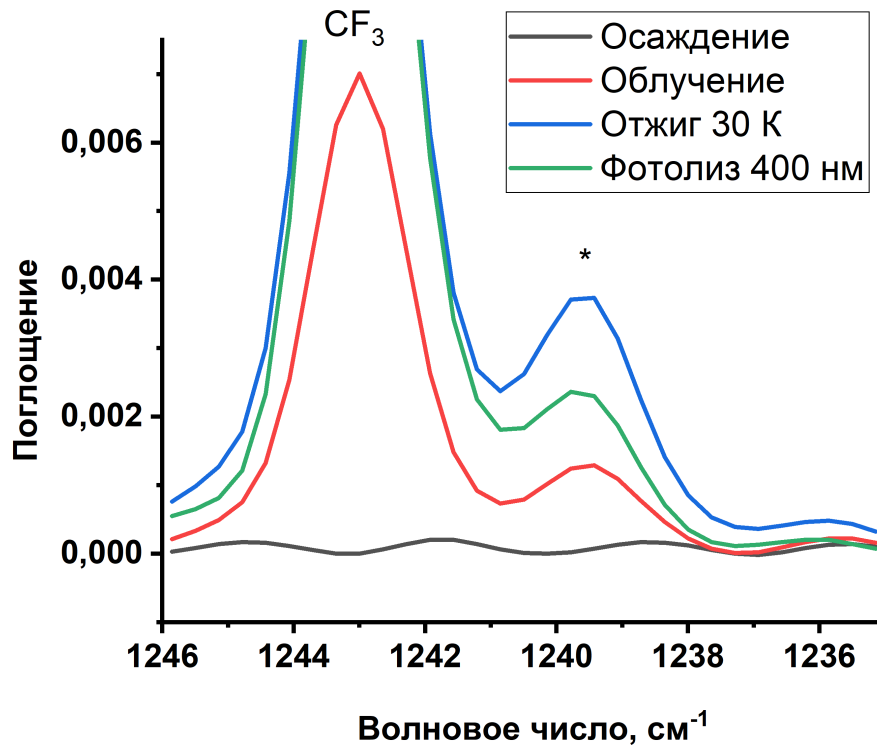


Рисунок 40 — ИК-спектры образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Xe}$ : после осаждения (черный), после облучения (красный), после отжига при 30 К (синий), после фотолиза ближним ультрафиолетом (400 нм) в течение 5 минут (зелёный)

MP2/L2a\_3 и отсутствует при рассмотрении на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Несовпадение между данными результатами может быть связано с отсутствием учёта среды в проведённых расчётах. Известно, что молекулярное окружение может играть ключевую роль в стабилизации необычных соединений благородных газов относительно диссоциации на три фрагмента [246], что, возможно, обеспечило бы наличие минимума для  $\text{FKrCF}$  на ППЭ при анализе методом CCSD(T)/L2a\_3. Эффект окружения может быть учтён при рассмотрении фрагмента кристаллической решётки инертного газа с включённой внутрь него исследуемой молекулой [246]. Однако подобный расчёт на высоком уровне теории, используемом в настоящей работе, требует значительных вычислительных и временных затрат.

Рассчитанные гармонические частоты колебаний для  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$  представлены в таблице 21. Как можно видеть, теоретические результаты находятся в хорошем соответствии с ранее полученными данными. Молекулы характеризуются шестью колебательными модами. Из них три низкочастотных (до  $260 \text{ см}^{-1}$ ) и малоинтенсивных колебания соответствуют изгибам и деформациям валентных углов, данные линии поглощения не могут быть зарегистрированы на экспериментальном оборудовании, использованном в настоящей работе. Валентное колебание  $\text{Ng-C}$  отличается относительно малой интенсивностью, поэтому его наблюдение выглядит затруднительным. Вместе с тем валентные колебания  $\text{F-Ng}$  и  $\text{C-F}$  находятся в экспериментально доступных областях, и при этом полосы поглощения должны быть достаточно интенсивными. Спектральные линии  $\text{F-Ng}$  других необычных молекул

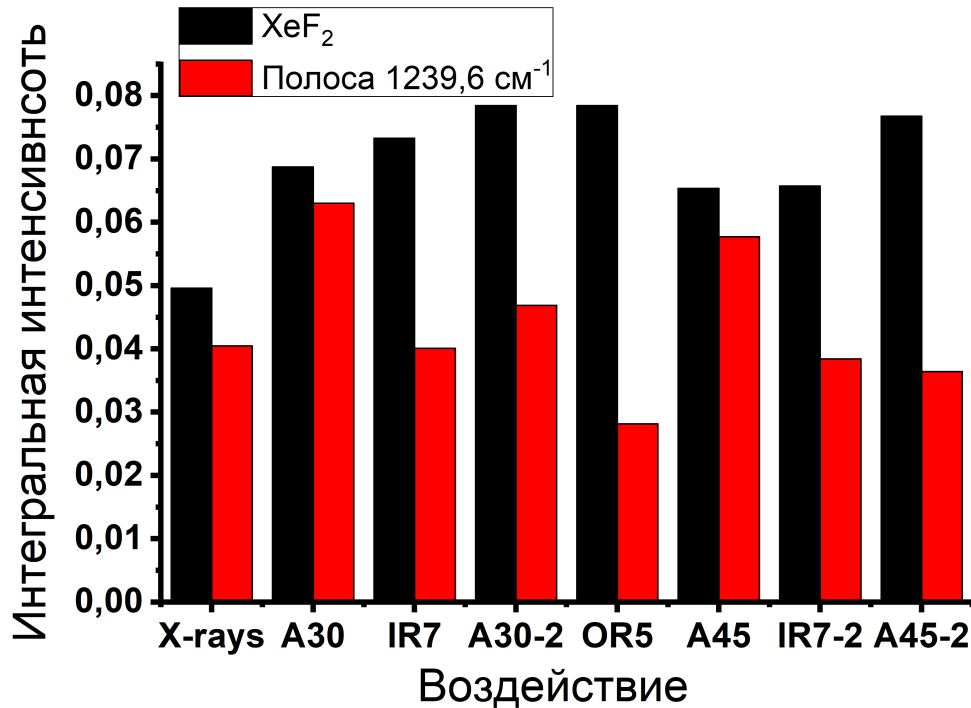


Рисунок 41 — Изменение интегральных интенсивностей полос поглощения при  $1239.6 \text{ см}^{-1}$  и линии XeF<sub>2</sub> ( $543 \text{ см}^{-1}$ ) при проведении последовательных отжига и фотолизе образца CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Xe (1/1000). Используются следующие обозначения: X-rays — после облучения, A30 — после первого отжига при 30 К, IR7 — после фотолиза светом с  $\lambda = 840 \text{ нм}$  в течение 7 минут, A30-2 — после второго отжига при 30 К, OR5 — после фотолиза светом с  $\lambda = 605 \text{ нм}$  в течение 5 минут, A45 — после отжига при 45 К, IR7-2 — после повторного фотолиза светом с  $\lambda = 840 \text{ нм}$  в течение, A45-2 — после повторного отжига при 45 К

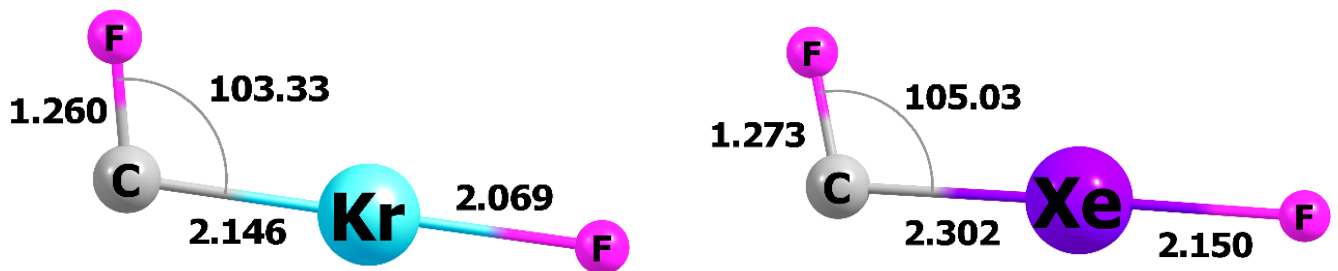


Рисунок 42 — Структуры FKrCF и FXeCF, оптимизированные на уровне теории MP2/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах, валентные углы в градусах

были предсказаны и экспериментально зарегистрированы в том же спектральном регионе для FKrCN (эксперимент:  $505 \text{ см}^{-1}$ , расчет MP2/def2-TZVPPD:  $529,9 \text{ см}^{-1}$ ) [245], FXeCN (эксперимент:  $487 \text{ см}^{-1}$ , расчет MP2/def2-TZVPPD:  $499,3 \text{ см}^{-1}$ ) [245], FXeNC (эксперимент:  $517 \text{ см}^{-1}$ , расчет MP2/def2-TZVPPD:  $533,9 \text{ см}^{-1}$ ) [245], FKrCCH (эксперимент:  $510 \text{ см}^{-1}$ , расчет MP2/aug-cc-pVTZ:  $468 \text{ см}^{-1}$ ) [244]. В случае FKrCF новые полосы при  $438,6 \text{ см}^{-1}$  и  $1300,5 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями ( $435,9 \text{ см}^{-1}$  и  $1310,3 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогично, новая линия, обнаруженная в ксеноновой матрице, соответствует расчётному значению на уровнях теории MP2/L2a\_3 или CCSD(T)/L2a\_3 ( $1266,4$  или  $1245,8 \text{ см}^{-1}$  соответственно). Полоса поглощения, отвечающая валентному колебанию F–Xe не была обнаружена экспериментально. Она, как показывают расчёты, находится в низкочастотной области, и, кроме того, должна быть заметно менее интенсивной из-за меньшего содержания FXeCF в образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Xe}$  по сравнению с количеством FKrCF в образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$ .

Таблица 21 — Рассчитанные различными теоретическими методами гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в км/моль, указаны в скобках) для FKrCF и FXeCF

№	Колебание	FKrCF		FXeCF		
		MP2 L2a_3	MP2 def2-TZVPPD*	MP2 L2a_3	CCSD(T) L2a_3	MP2 def2-TZVPPD
1	F–Ng–C–F изгиб.	116,7 (11)	118,3 (11)	106,4 (11)	101,4 (10)	107,1 (11)
2	F–Ng–C деф.	142,5 (12)	144,6 (12)	125,4 (14)	120 (12)	126,9 (15)
3	Ng–C–F деф.	250,2 (6)	250,8 (10)	243,8 (11)	213,2 (9)	242,8 (14)
4	F–Ng вал.	435,9 (312)	424,0 (321)	428,9 (264)	407,6 (224)	413,0 (266,1)
5	C–Ng вал.	538,9 (4)	539,7 (4)	529,0 (1)	486,6 (4)	527,4 (2)
6	C–F вал.	1310,3 (531)	1321,3 (546)	1266,4 (449)	1245,8 (441)	1277,5 (460)

Полученные результаты позволяют однозначно отнести новые радиационно-индуцированные полосы поглощения к молекулам FKrCF и FXeCF. Наблюдаемые спектральные линии в области  $1100\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$  являются характеристичными для C–F валентных колебаний и не являются линиями ни одного из известных продуктов распада дифторметана. Кроме того, образование новых молекул напрямую связано с уменьшением количества CF, а их разложение приводит к образованию фторида углерода. В матрицах криптона и ксенона наблюдаются различные полосы поглощения, что указывает на непосредственное участие

разных матричных атомов в составе молекулы.

Образование новых соединений при 6 К после облучения рентгеновским излучением возможно благодаря радиационно-индуцированной подвижности атомов фтора, которая наблюдалась в предыдущих исследованиях [199; 201; 227]. Однако основное количество FKrCF и FXeCF образуется именно в результате термических реакций атомов фтора, протекающих преимущественно при низких температурах: 12–17 К в криптоне и 10–30 К в ксеноне.

Фоточувствительность характерна для многих соединений благородных газов. Известно, что гидриды благородных газов распадаются под действием как видимого, так и УФ- и ИК-излучения из электронно- или колебательно-возбужденных состояний. Так, колебательное возбуждение приводит к разложению молекул NXeCC, NXeI, NXeH и NXeSH под действием излучения среднего ИК-диапазона, испускаемого источником ИК-спектрометра [233; 247; 248]. Эффективность данных процессов, как правило, невысока. Электронное возбуждение с последующей эффективной диссоциацией для большинства гидридов инициируется УФ-излучением. Кроме того, даже фторпроизводные, такие как FKrCN и FXeCN, легко распадаются под действием ВУФ-излучения ( $\lambda = 193$  нм) [245]. Обнаруженные в настоящей работе новые полосы поглощения, отнесенные к FKrCF и FXeCF, полностью исчезают при фотолизе излучением ртутной лампы среднего давления в течении 5 минут. Интересно отметить, что линии FKrCF демонстрируют небольшое уменьшение интенсивности при фотолизе ближним ИК и видимым светом ( $\lambda = 840\text{--}592$  нм), заметно уменьшаются при фотолизе зелёным светом ( $\lambda = 525$  нм) и полностью исчезают при облучении синим светом и ультрафиолетом ( $\lambda = 445\text{--}400$  нм). При этом интенсивность линий FXeCF умеренно уменьшается при фотолизе светом с  $\lambda = 840\text{--}605$  нм, а также 445 нм, резко уменьшается при фотолизе ближним ультрафиолетом (400 нм) и практически не изменяется при действии зелёного света (525 нм). Основываясь на данных о фоточувствительности, можно оценить сверху энергию диссоциации FNgCF в 1,47 эВ или 33,8 ккал/моль. Процессы, происходящие при облучении длинноволновым излучением, вероятно, связаны с частично-запрещённым низкоэнергетическим электронным переходом с довольно широкой полосой поглощения. Аналогичные свойства проявляют NXeH и NXeSH [248]. Можно предположить, что фотолиз более коротковолновым излучением ( $\lambda < 445$  нм) вызывает разрешённый переход на диссоциативный терм, что сказывается на общей эффективности процесса. Интересно отметить, что FXeCF, как и NXeSH, имеет некоторую промежуточную область спектральной чувствительности, где отсутствуют фотохимические превращения, в то время как в FKrCF полосы коротковолнового и длинноволнового поглощения перекрываются. Для проверки данного предположения были проведены квантово-химические расчёты на уровне теории LR-CCSD/L2a\_3. Согласно полученным данным, для FKrCF энергии переходы из основного состояния в первое и второе синглетно-возбуждённые состояния составляют 1,8 и 4,2 эВ, что соответствует длинам волн возбуждающего излучения 680 и 290 нм, соответственно. Аналогичные значения для FXeCF равны 1,8 и 4,9 эВ или 680 и 250 нм, соответственно. Следует отметить, что расчёт предсказывает на 0,7 эВ больший энергетический зазор между первым и вторым возбуждённым

состояниями в соединении ксенона, чем в соединении криптона, что качественно согласуется с наблюдаемой разницей в фоточувствительности этих молекул.



## Глава 5. Радиационно-индуцированные превращения комплексов фтороформа и дифторметана в матрицах благородных газов

Основные результаты этой главы опубликованы в работах [249–252]<sup>1</sup>.

### 5.1 Радиационная химия комплексов с монооксидом углерода

#### 5.1.1 Идентификация комплексов $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$

Экспериментальные или теоретические данные о комплексах фтороформ-монооксид углерода в доступной литературе отсутствуют. В связи с этим нами было проведено теоретическое исследование энергетических, структурных и спектроскопических характеристик комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  в рамках методов теории возмущений и теории связанных кластеров. При анализе ППЭ данной молекулярной системы на уровне теории MP2/L2a\_3 были найдены шесть истинных минимумов, отвечающих межмолекулярным комплексам. Более точный метод CCSD(T)/L2a\_3 предсказывает наличие только пяти истинных минимумов на соответствующей ППЭ. Шестая структура обладает небольшими мнимыми колебательными частотами (2,0i и 2,4i), поэтому, по-видимому, является вычислительным артефактом. Оптимизированные структуры комплексов и мономеров приведены на рисунке 43.

Энергии связывания в комплексах 41, 42, 43, 44, 45, экстраполированные к полному базисному набору (CCSD(T)/CBS) с учётом нулевых колебаний, составляют 0,90, 0,69, 0,41, 0,37 и 0,26 ккал/моль, соответственно. Как можно заметить, изомер 41 наиболее термодинамически стабилен. В нём реализуется водородное связывание между атомом углерода CO и атомом водорода  $\text{CHF}_3$ . Данный факт подтверждается наличием критической связевой точки непосредственно между указанными атомами. Структура 42 стабилизируется за счёт

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Sosulin I.S.**, Shiryayeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Matrix Isolation and Ab Initio Study on the  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  Complex // J. Phys. Chem. A., 2018. Vol. 122, №16. P. 4042–4047
2. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I.  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  complex revisited: a matrix isolation and ab initio study // Struct. Chem., 2019. Vol. 30, №2. P. 559–566.
3. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. Radiation-Induced Transformation of  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  to the  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$  Complex: Matrix Isolation and Ab Initio Study // J. Phys. Chem. A., 2020. Vol. 124, №10. P. 1954–1958.
4. **Sosulin I.S.**, Tyurin D.A., Feldman V.I. A hydrogen-bonded  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  complex: ab initio and matrix isolation study // J. Mol. Struct., 2020. Vol. 1221. P. 128784.

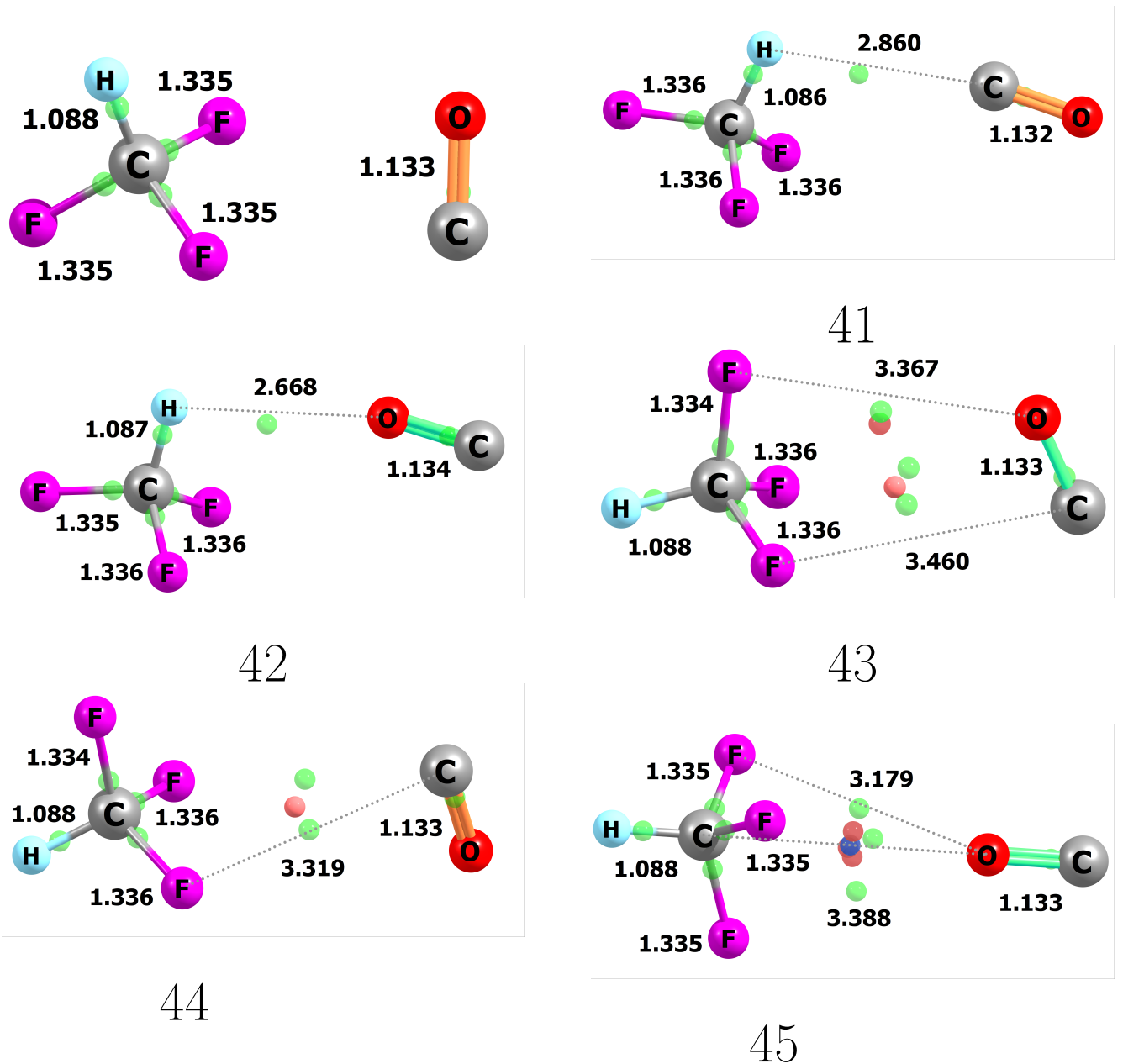


Рисунок 43 — Структуры  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CO}$  и комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  (41–45), оптимизированные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Значения длин связей приведены в ангстремах. Связевые, кольцевые и клеточная критические точки обозначены зелёными, красными и синей сферами соответственно

$O(CO) \cdots H(CF_3)$  водородной связи и имеет значительно меньшую энергию взаимодействия. В комплексах 43–45 наблюдается более сложный характер связывания (согласно бейдеровскому анализу, в данных структурах обнаружены как связевые, так и циклические и клеточные критические точки), однако энергия взаимодействия составляет менее 0,4 ккал/моль. Гармонические частоты колебаний для фтороформа, монооксида углерода и их межмолекулярных комплексов были рассчитаны на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Образование ассоциатов приводит к сдвигам частот колебаний в соответствующих молекулах и к появлению новых межмолекулярных колебательных мод (таблица 22). Последние находятся в низкочастотной области (ниже  $100 \text{ см}^{-1}$ ) и не могут быть зарегистрированы при помощи ИК-спектрометра, использованного в данной работе.

Как можно видеть из таблицы, в структурах с плоскостью симметрии комплексообразование снимает вырождение для C–F валентных асимметричных и C–H деформационных мод. В водородно-связанных структурах 41 и 42 хорошо заметны голубые сдвиги C–H валентных колебаний, являющиеся характеристичными для комплексов фтороформа. При этом возмущения остальных колебательных частот в структуре 42, 43, 44 и 46 довольно слабы и не превышают  $5 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что предсказанные спектральные характеристики для структур 43 и 44 практически совпадают, следовательно, их полосы поглощения невозможно различить в эксперименте.

Инфракрасные спектры осаждённых образцов  $CHF_3/Ng$  и  $CHF_3/CO/Ng$  ( $Ng = Ar, Kr$ ) показаны на рисунках 44 и 45. Как можно видеть, при добавлении CO в ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения вблизи линий, соответствующих мономерным молекулам  $CHF_3$ . При этом они не могут относиться к димерам CO или  $CHF_3$ , которые подробно рассмотрены в других работах [29; 253; 254]. Важно подчеркнуть, что интенсивность указанных полос увеличивается примерно в два раза при увеличении содержания CO в образцах  $CHF_3/CO/Ar$  (1/1/1000 и 1/2/1000). Кроме того, в области колебаний монооксида углерода наблюдается как полоса несвязанного CO, так и новая полоса поглощения с характерным голубым сдвигом, которая также имеет большую интенсивность при большем содержании  $CHF_3$  в образце. Подобные особенности позволяют феноменологически отнести данные полосы поглощения к межмолекулярным комплексам  $CHF_3 \cdots CO$ . Данные спектральные полосы отмечены звёздочками на рисунках. Детальная информация об экспериментальных спектральных характеристиках комплексов приведена в таблице 23. Интересно отметить, что в случае образцов на основе криптона относительная интенсивность полос комплексов (которая характеризует эффективность комплексообразования) выше, чем в случае аргоновых образцов. Природа данного матричного эффекта не до конца понятна, но он наблюдался в некоторых других системах [196; 255; 256], поэтому при получении комплексов оптимальную матрицу и условия осаждения необходимо подбирать эмпирически.

Новые CO-индуцированные полосы поглощения с красным сдвигом вблизи полосы, отвечающей валентному асимметричному колебанию C–F в  $CHF_3$ , перекрываются со лини-

Таблица 22 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км/моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{CO}$ ,  $\text{CHF}_3$  и их межмолекулярных комплексов (41–45)

№	Колебание	ММ*	41	42	43	44	45
1	Межмол.	—	19,6 (0,5)	22,5 (0,5)	13,7 (0,0)	4,4 (1,8)	7,8 (0,1)
2	Межмол.	—	25,0 (1,6)	24,8 (0,9)	24,8 (1,8)	21,1 (0,6)	7,8 (0,1)
3	Межмол.	—	67,2 (1,1)	49,6 (1,3)	33,0 (0,0)	31,4 (0,1)	44,1 (2,0)
4	Межмол.	—	80,9 (0,1)	51,6 (0,2)	36,1 (2,1)	37,7 (1,0)	44,1 (2,0)
5	Межмол.	—	84,3 (0,1)	71,7 (0,7)	50,0 (0,1)	59,9 (0,1)	50,2 (0,0)
6	C–F деф.	510,4 (2,5)	510,2 (2,3)	510,4 (2,4)	510,0 (2,3)	510,2 (2,4)	509,4 (2,3)
7	C–F деф.	703,7 (13,1)	511,3 (3,1)	511,3 (3,2)	510,1 (2,3)	510,3 (2,5)	509,4 (2,3)
8	C–F деф.	1150,6 (94,9)	702,6 (13,5)	703,0 (13,2)	702,9 (15,3)	703,2 (14,7)	702,0 (16,0)
9	C–F вал. сим.	1176,5 (284,7)	1148,6 (96,2)	1149,3 (94,1)	1149,7 (107,1)	1149,8 (105,9)	1149,3 (108,2)
10	C–F вал. асим.	1407,9 (46,5)	1171,8 (264,7)	1173,4 (267,7)	1172,5 (265,6)	1172,2 (264,3)	1176,7 (271,3)
11	C–F вал. асим.	510,4 (2,5)	1174,5 (311,4)	1175,7 (315,7)	1177,3 (263,3)	1177,6 (275,1)	1176,7 (271,3)
12	C–H деф.	703,7 (13,1)	1402,5 (36,1)	1406,9 (37,3)	1407,0 (39,8)	1406,7 (39,4)	1408,9 (42,2)
13	C–H деф.	1150,6 (94,9)	1412,5 (41,8)	1409,9 (43)	1408,2 (41,6)	1408,2 (45,6)	1408,9 (42,2)
14	C–O вал.	2154,1 (63,4)	2163,79 (63,4)	2150,3 (77,1)	2154,3 (60,2)	2153,7 (59,7)	2156,5 (68,1)
15	C–H вал.	3163,8 (25,1)	3184,1 (20,3)	3178,2 (21,5)	3162,9 (27,5)	3163,6 (26,5)	3160,0 (30,0)

\*Мономеры

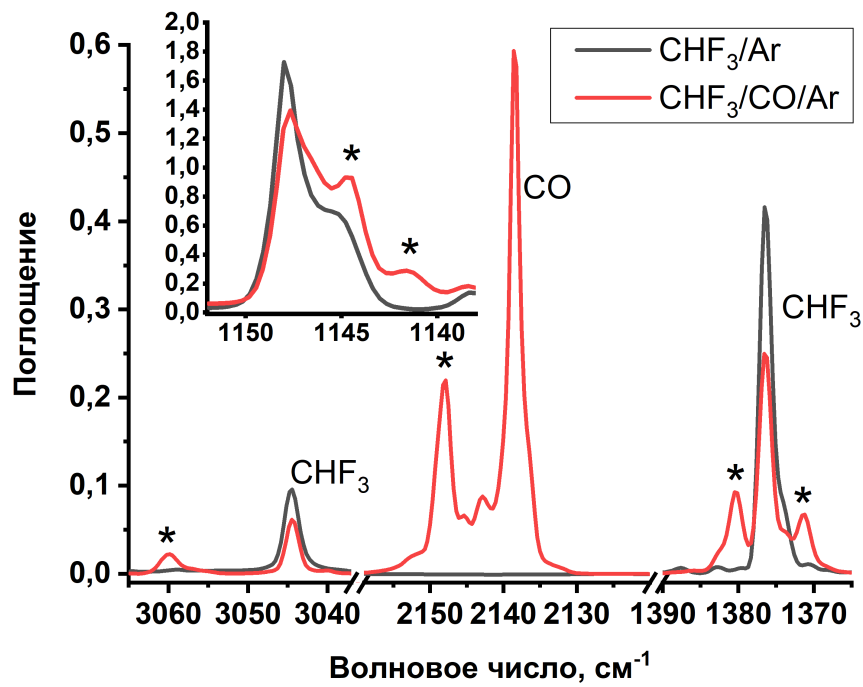


Рисунок 44 — ИК-спектры осажденных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000). Полосы поглощения комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  отмечены звёздочками

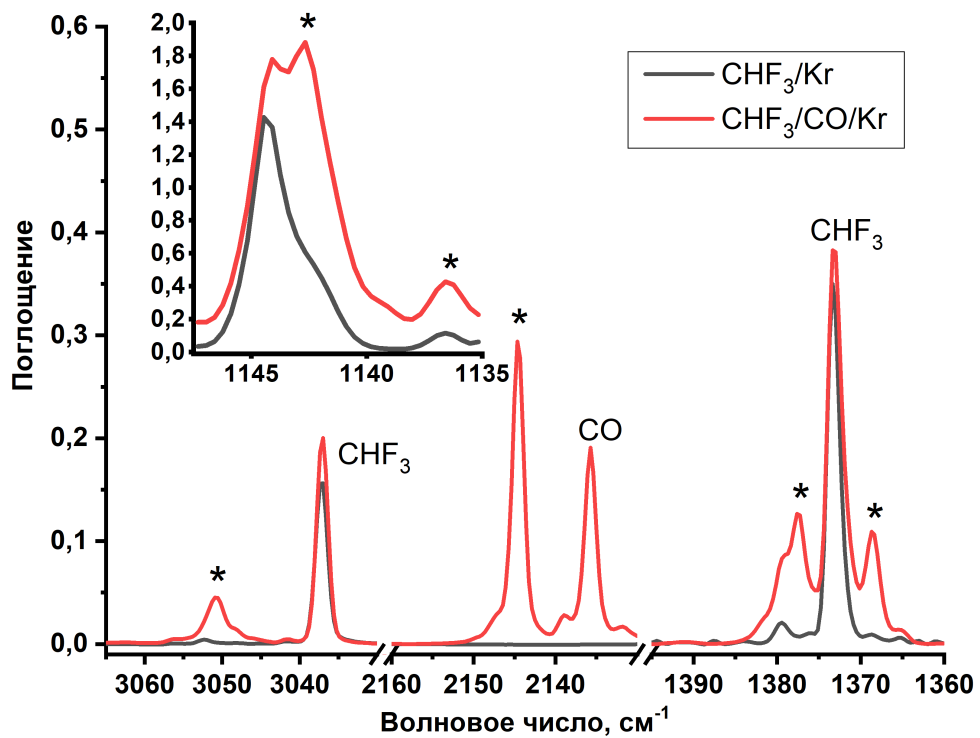


Рисунок 45 — ИК-спектры осажденных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  (1/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kr}$  (1/2/1000). Полосы поглощения комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  отмечены звёздочками

Таблица 23 — Максимумы полос поглощения (в  $\text{см}^{-1}$ ), соответствующих комплексам  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  в матрицах аргона и криптона

Среда	$\text{CF}_3$ асим. вал.	CН деф.	CН вал.	СО вал.
Ar	1141,4, 1144,6	1371,2, 1380,4	3060,0	2148,0
Kr	1139,3, 1142,4	1368,5, 1377,4	3051,2	2144,6

Таблица 24 — Экспериментальные сдвиги полос поглощения мономеров  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CO}$  при комплексообразовании и рассчитанные на уровне теории  $\text{CCSD(T)}/\text{L2a}_3$  сдвиги соответствующих гармонических частот колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ )

Колебание	Эксперимент		Расчёт $\text{CCSD(T)}/\text{L2a}_3$				
	Ar	Kr	41	42	43	44	45
$\text{CF}_3$ асим. вал.	-6, -3	-4,9, -1,6	-4,7, -2,0	-3,1, -0,8	-4,0, +0,8	-4,3, 1,1	+0,2
CН деф.	-5, +4	-4,8, +4,4	-5,4, +4,6	-1,0, +2,0	-0,9, +0,3	-1,2, +0,3	+1
CН вал.	+15,5	+13,7	+20,3	+14,4	-0,9	-0,2	-3,8
СО вал.	+11	+9	+9,7	-3,8	+0,2	-0,4	+2,4

ями, обусловленными сложной «сайтовой» структурой соответствующей полосы. При этом новые спектральные полосы поглощения вблизи линии C–H деформационного колебания хорошо разрешены и демонстрируют как высокочастотное, так и низкочастотное смещение в образцах на основе аргона и криптона. Характеристичные полосы поглощения комплексов  $\text{CHF}_3$  с голубым сдвигом относительно линии C–H валентного колебания фтороформа зафиксированы в обеих матрицах. Новая линия вблизи полосы поглощения мономерного  $\text{CO}$  сдвинута в высокочастотную область в обеих матрицах. Отжиги осаждённых образцов (до 29 К в Ar и 35 К в Kr) не приводят ни к появлению новых спектральных особенностей, ни к падению интенсивностей обозначенных спектральных полос. По-видимому, наблюдаемые новые линии соответствуют наиболее устойчивым межмолекулярным комплексам.

Для однозначного отнесения описанных линий поглощения к конкретной молекулярной структуре мы провели анализ теоретических и экспериментальных сдвигов частот колебаний  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CO}$  при образовании комплексов (таблица 24). Как можно заметить, наблюдаемые сдвиги лучше всего соответствуют структуре 41. При этом комплекс 42 можно исключить из рассмотрения, поскольку для него ожидается красный сдвиг  $\text{CO}$  валентного колебания, что не согласуется с опытными данными. Структуры 43, 44 и 45, как было отмечено выше, должны характеризоваться небольшими смещениями колебательных частот, поэтому не могут быть отнесены к наблюдаемым полосам. Тем не менее, полностью исключить возможность их образования в системах  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$  и  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kr}$  нельзя.

Таким образом, было показано, что в образцах  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ag}$  и  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kf}$  образуются межмолекулярный комплекс  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  с наиболее стабильной водородно-связанной структурой 41 с энергией взаимодействия между фрагментами в комплексе 0,90 ккал/моль (CCSD(T)/CBS).

### 5.1.2 Идентификация комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$

Как и в случае фтороформа, никаких данных о комплексах  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  не было обнаружено в доступных литературных источниках. Детальный анализ ППЭ системы  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}$  на уровне теории MP2/L2a\_3 и более надёжном CCSD(T)/L2a\_3 выявил четыре истинных минимума, соответствующих межмолекулярным комплексам. Оптимизированные структуры молекул дифторметана, монооксида углерода и их межмолекулярных комплексов показаны на рисунке 46.

Как можно видеть, все изомеры комплекса обладают плоскостью симметрии. В структурах 51 и 53 наблюдается водородное связывание между атомами С или О молекулы СО и дифторметаном. Данный факт подтверждается наличием критической связевой точки (показана в виде зелёной сферы) между фрагментами комплекса. Структура 52 демонстрирует циклическую систему межмолекулярных и валентных связей: хорошо прослеживаются  $\text{C}(\text{CO})\text{--C}(\text{CH}_2\text{F}_2)$  и  $\text{C}(\text{CO})\text{--F}(\text{CH}_2\text{F}_2)$  контакты. Кроме того, в данной структуре присутствует кольцевая критическая точка. В изомере 54 связывание осуществляется за счёт невалентного взаимодействия  $\text{O}(\text{CO})\text{--C}(\text{CH}_2\text{F}_2)$ . Во всех случаях при комплексообразовании возмущение геометрических параметров мономерных молекул незначительны (не превышают 0,002 Å). Интересно отметить, что структуры комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  демонстрируют те же особенности координации, что и структуры  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$ . Общим эффектом является небольшое укорачивание С–Н валентных связей и удлинение С–F валентных связей, что хорошо согласуется с рассмотренными в обзоре особенностями образования необычных водородно-связанных комплексов фторметанов.

Энергии связывания в комплексах 51, 52, 53 и 54, экстраполированные к полному базисному набору (CCSD(T)/CBS) с учётом нулевых колебаний, составляют 0,78, 0,75, 0,71 и 0,61 ккал/моль, соответственно, что довольно близко к энергиям связывания в комплексах  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  (0,26–0,90 ккал/моль). Аналогичные величины для других межмолекулярных комплексов дифторметана, вычисленные в рамках теории возмущений ( $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (MP2/6-31G\*) [257],  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  (MP2/6-311++G(d,p)) [144],  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (MP2/6-311++(d,p)) [258],  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CF}_2\text{CH}_2$  (MP2/6-311++G\*\*) [142],  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{HF}$  (MP2/aug-cc-pVTZ) [259]) находятся в диапазоне 0,5–4,3 ккал/моль.

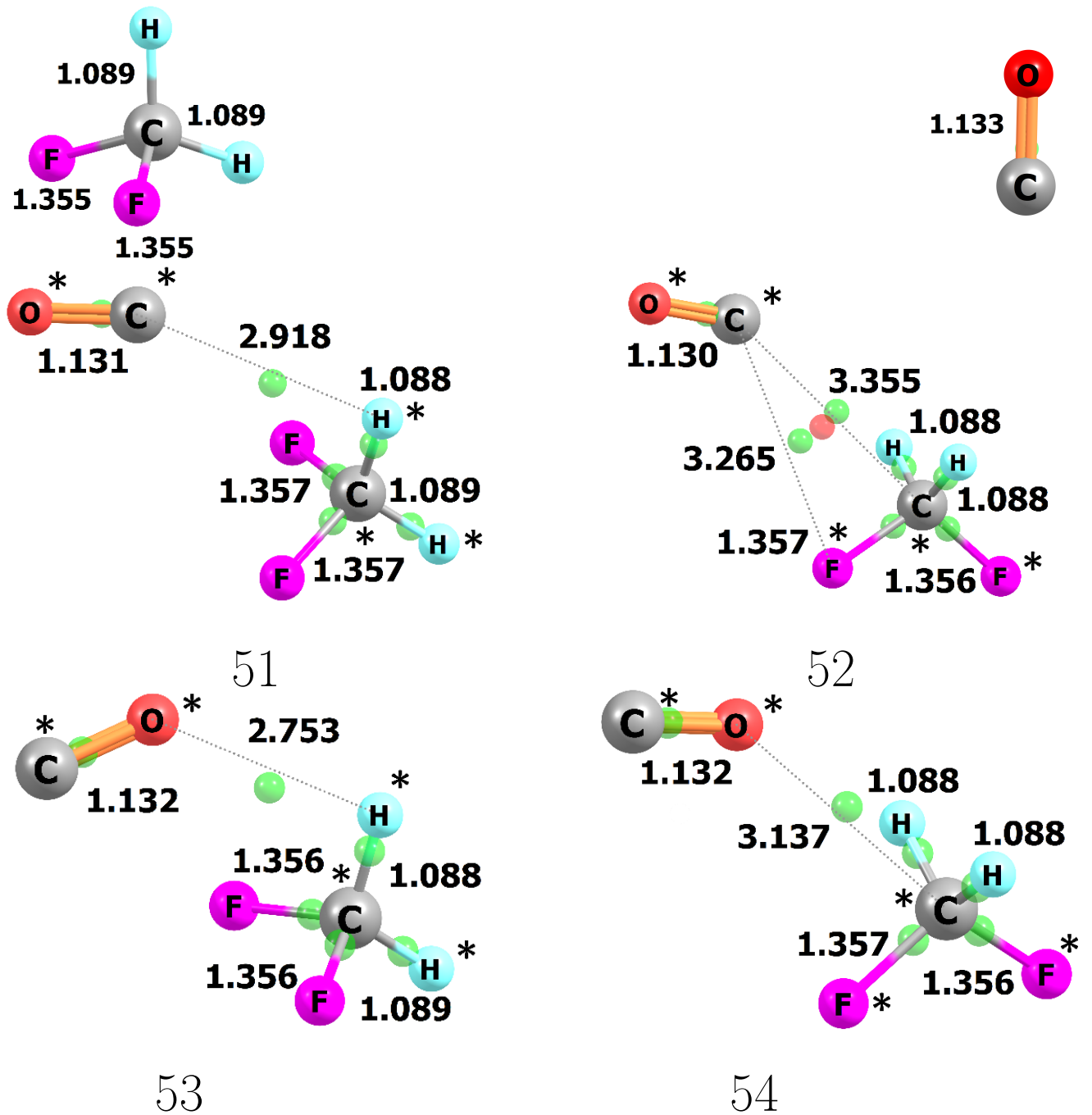


Рисунок 46 — Структуры  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CO}$ , и комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$ , оптимизированные на уровне теории  $\text{CCSD(T)}/\text{L2a}_3$ . Длины связей в ангстремах, критические связевые и кольцевая точки обозначены как зелёные и красная сферы, соответственно. Атомы, располагающиеся в плоскости симметрии, обозначены звёздочкой



Таблица 25 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км/моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и их межмолекулярных комплексов (51–54)

№	Колебание	ММ*	51	52	53	54
1	Межмол.	—	23,00(1)	23,8 (2)	21,1 (0)	20,3 (1)
2	Межмол.	—	30,9 (3)	36,1 (5)	32,1 (1)	29,5 (1)
3	Межмол.	—	75,7 (0)	55,0 (6)	47,5 (0)	53,4 (11)
4	Межмол.	—	94,6(0)	62,0 (1)	64,1 (3)	53,8 (2)
5	Межмол.	—	111,2 (17)	95,1 (0)	101,2 (15)	68,35 (0)
6	$\text{CF}_2$ деф.	531,7 (5)	531,9 (5)	532,1 (6)	532,4 (5)	532,2 (5)
7	$\text{CF}_2$ асим. вал.	1108,6 (245)	1101,7 (224)	1103,8 (252)	1104,9 (227)	1105,8 (254)
8	$\text{CF}_2$ сим. вал.	1124,7 (97)	1122,4 (93)	1121,7 (105)	1124,0 (94)	1122,8 (102)
9	$\text{CH}_2$ деф.	1196,0 (17)	1195,0 (16)	1192,0 (15)	1196,1 (17)	1193,8 (15)
10	$\text{CH}_2$ крут.	1283,2 (00)	1284,6 (0)	1282,1 (0)	1283,5 (0)	1283,5 (0)
11	$\text{CH}_2$ маят.	1465,5 (14)	1466,8 (12)	1462,2 (12)	1465,9 (11)	1463,8 (12)
12	$\text{CH}_2$ ножн.	1549,9 (0)	1546,2 (0)	1545,7 (0)	1549,2 (0)	1547,2 (0)
13	$\text{CO}$ вал.	2154,1 (63)	2159,9 (64)	2161,7 (65)	2150,8 (69)	2150,0 (76)
14	$\text{CH}_2$ сим. вал.	3078,3 (39)	3084,4 (37)	3084,8 (39)	3082,7 (37)	3083,1 (39)
15	$\text{CH}_2$ асим. вал.	3158,4 (28)	3167,8 (26)	3167,0 (24)	3164,6 (26)	3164,8 (25)

\*Мономеры

Гармонические частоты колебаний для комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  были рассчитаны на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3, полученные результаты представлены в таблице 25. Как и аналогичные ассоциаты фтороформа, комплексы дифторметана демонстрируют новые малоинтенсивные межмолекулярные колебательные моды в низкочастотной области (менее  $110 \text{ см}^{-1}$ ), недоступной для непосредственных наблюдений. При этом собственные частоты колебаний  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CO}$  претерпевают заметные смещения. Все изомеры характеризуются заметными голубыми сдвигами C–H валентных симметричных и асимметричных колебаний по сравнению с изолированным мономером, что подчеркивает принадлежность всех структур к необычному классу водородно-связанных комплексов. Голубые сдвиги характерны и для F–C–F деформационных колебаний, в то же время C–F валентные и  $\text{CH}_2$  маятниковые деформационные моды (кроме изомера 53) демонстрируют смещения полос в область более низких частот. Для C–O валентных колебаний предсказываются голубые сдвиги в случае C-координированных и красные сдвиги в случае O-координированных структур.

В ИК-спектрах осажденных образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ag}$  появляются новые, связанные с добавлением  $\text{CO}$ , полосы поглощения (приведены в таблице 26), отсутствующие в спек-

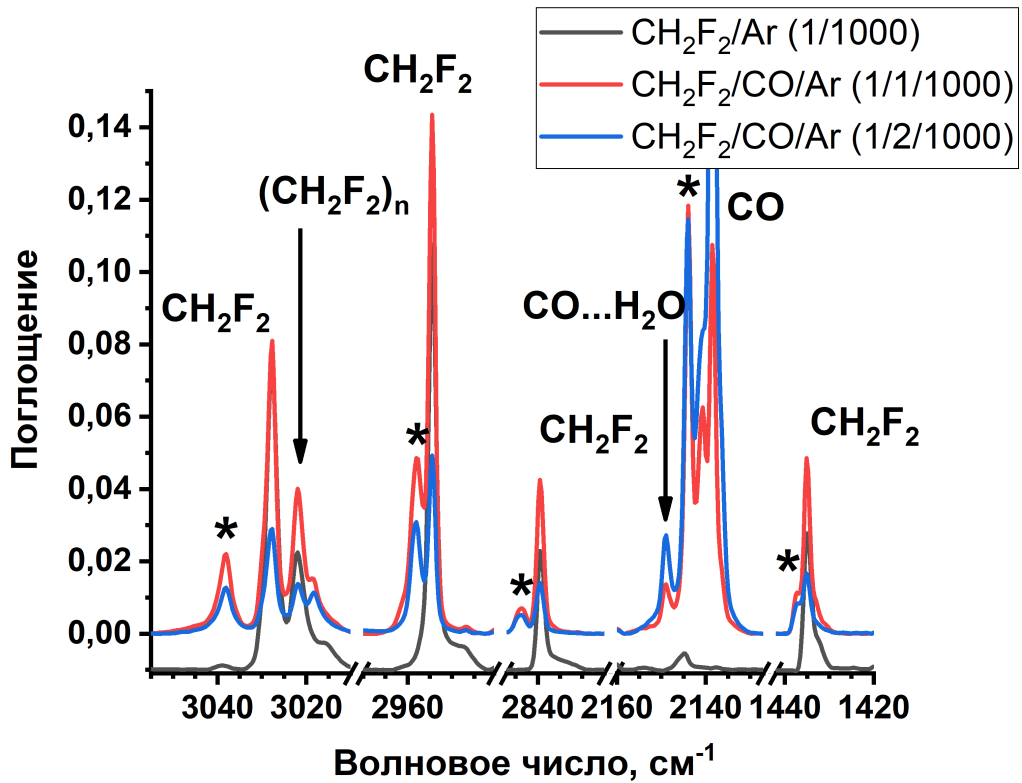


Рисунок 47 — ИК-спектры осажденных образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000) и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000). Полосы поглощения комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  отмечены звёздочками

Таблица 26 — Полосы поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CO}$  и их межмолекулярных комплексов в матрице аргона

	$\text{CF}_2$ деф.	$\text{CF}_2$ асим. вал.	$\text{CF}_2$ сим. вал.	$\text{CH}_2$ деф..	$\text{CH}_2$ крут.	$\text{CO}$ вал.	$2 \cdot \text{CH}_2$ крут.	$\text{CH}_2$ сим. вал.	$\text{CH}_2$ асим. вал.
Мономер	531,8	1078,7	1106,0	1177,8	1435,1	2138,6	2839,5	2954,5	3027,8
Комплекс	—	1074,5	1105,2	—	1437,3	2144,0 2140,8*	2843,8	2958,3	3038,2

\*см. комментарий в тексте

трах осаждённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (рисунок 47). Данные спектральные линии находятся вблизи полос поглощения несвязанных молекул дифторметана, причём их интенсивность увеличивается линейно с ростом концентрации  $\text{CO}$  в образце. Так, при переходе от образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/1/1000) к образцу  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000) интенсивность данных полос возрастает примерно вдвое. Вблизи полосы поглощения несвязанного  $\text{CO}$  наблюдаются сателлитные линии, связанные с наличием  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в образце, как показано на рисунке 47. Таким образом, можно утверждать, что при осаждении газовых смесей, содержащих молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CO}$ , в полученных образцах стабилизируются их межмолекулярные комплексы.

Таблица 27 — Экспериментальные сдвиги полос поглощения мономеров  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CO}$  при комплексообразовании и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 сдвиги соответствующих гармонических частот колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ )

	$\text{CF}_2$ деф.	$\text{CF}_2$ асим. вал	$\text{CF}_2$ сим. вал	$\text{CH}_2$ деф.	$\text{CH}_2$ крут.	$\text{CO}$ вал.	$\text{CH}_2$ сим. вал.	$\text{CH}_2$ асим. вал.
51	+0,2	-6,9	-2,3	-1,0	+1,3	+5,8	+6,1	+9,4
52	+0,4	-4,8	-3,0	-4,0	-3,3	+7,6	+6,5	+8,6
53	+0,7	-3,7	-0,7	+0,1	+0,4	-3,3	+4,4	+6,2
54	+0,5	-2,8	-1,9	-2,2	-1,7	-4,1	+4,8	+6,4
Эксперимент	—	-4,2	-0,8	—	+2,2	+2,2, +5,4	+3,8	+10,4

Для надёжного отнесения наблюдаемых полос поглощения использовали сравнение экспериментальных и теоретических сдвигов колебательных частот дифторметана и монооксида углерода при комплексообразовании. Соответствующие величины приведены в таблице 27. Экспериментальные сдвиги частот колебаний не удалось обнаружить в случае  $\text{CF}_2$  деформационных и  $\text{CH}_2$  маятниковых колебаний. Вероятно, полосы комплекса слабо смещены относительно полос мономера, поэтому наблюдаемые линии в спектре не разрешаются. Как следует из таблицы, изомеры 53 и 54 могут быть исключены из рассмотрения, поскольку для них характерны красные сдвиги  $\text{C}-\text{O}$  валентных колебаний и небольшие ( $6-7 \text{ см}^{-1}$ ) голубые сдвиги для  $\text{C}-\text{H}$  валентных асимметричных колебаний, что противоречит экспериментальным данным. Структура 52 тоже не соответствует наблюдаемым полосам поглощения по двум причинам. Во-первых, для  $\text{CH}_2$  маятниковых колебаний предсказывается заметный красный сдвиг ( $-4 \text{ см}^{-1}$ ), однако он не обнаружен в ИК-спектре. Во-вторых,  $\text{CH}_2$  веерное колебание должно характеризоваться красным сдвигом, в то время как в эксперименте зафиксирован голубой сдвиг. Спектроскопические сдвиги для изомера 51 хорошо согласуются с предсказанными значениями, поэтому можно сделать вывод, что данная структура комплекса стабилизируется в осаждённых образцах. Интересно подчеркнуть, что аналогичный тип связывания ( $\text{H}(\text{CHF}_3)\cdots\text{C}(\text{CO})$ ) характерен и для обнаруженного нами комплекса фтороформ-монооксид углерода (см. раздел 5.1.1).

Следует прокомментировать малоинтенсивную  $\text{CH}_2\text{F}_2$ -индуцированную полосу поглощения вблизи линии  $\text{CO}$  при  $2140,8 \text{ см}^{-1}$ . Поведение этой полосы при изменении содержания  $\text{CO}$  или  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в образце коррелирует с поведением полос, отнесённых к комплексу 51. Однако спектроскопический сдвиг в данном случае не согласуется ни с одним из предсказанных типов комплексов.

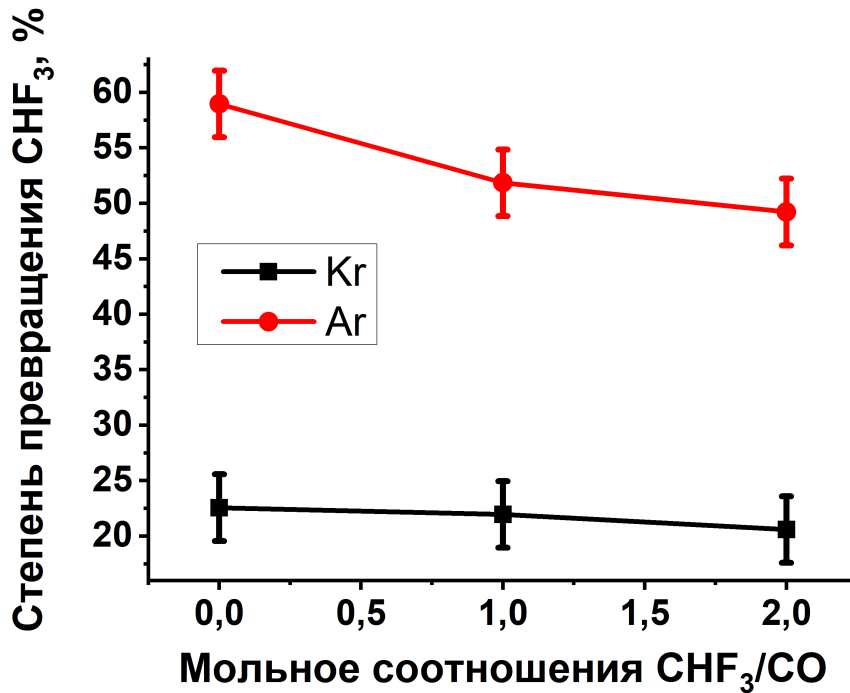


Рисунок 48 — Зависимость степени превращения суммарного количества фтороформа при радиолизе (после облучения в течение 60 минут) от мольного соотношения  $\text{CO}/\text{CHF}_3$

### 5.1.3 Радиационная химия комплексов фтороформа и дифторметана с монооксидом углерода

Как было продемонстрировано выше, комплексообразование между  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CO}$  наиболее ярко проявляется в матрицах аргона и криптона, а между  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CO}$  — в матрице аргона. Поэтому радиационная химия комплексов будет рассмотрена только в этих системах. При облучении образцов  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ng}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  происходит радиационно-индуцированное разложение как изолированных молекул фтороформа и дифторметана, так и их межмолекулярных комплексов с монооксидом углерода. При этом наблюдаются эффекты как сенсбилизации, так и защиты молекул фторметанов при комплексообразовании.

В случае фтороформа комплексообразование приводит к снижению суммарной эффективности радиолиза, что хорошо прослеживается на рисунке 48. При этом снижение скорости расходования фтороформа в присутствии  $\text{CO}$  в аргоне более выражено, чем в криптоне.

В образцах, содержащих комплексы дифторметана, наблюдается противоположный эффект. Зависимости конверсии дифторметана от поглощенной дозы излучения приведены на рисунке 49. Как следует из рисунка, добавление в образец  $\text{CO}$  увеличивает скорость превращения дифторметана. При этом следует отметить, что комплексы распадаются гораздо

эффективнее, чем изолированные молекулы  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (см. рисунок 50).

Для объяснения наблюдаемых эффектов необходимо иметь в виду, что при радиолизе фтороформа и дифторметана в матрицах благородных газов наиболее эффективный распад изолированных молекул обеспечивает так называемый «ионный» канал распада, связанный с передачей положительного заряда от атомов матрицы. Такие процессы возможны в матрице аргона для обеих молекул, в то время как в криптона ионизация фтороформа, по-видимому, не протекает. Молекула  $\text{CO}$  имеет энергию ионизации 14,0 эВ [260], что меньше, чем энергия ионизации фтороформа и больше, чем дифторметана. Следовательно, в матрице аргона молекулы  $\text{CO}$  могут захватывать «дырки», локализованные на молекуле фтороформа, что наиболее эффективно должно происходить как раз в комплексах  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$ . Отметим, что молекула  $\text{CO}$  является радиационно-стойкой в условиях эксперимента. Её катион-радикал не диссоциирует, поэтому он может быть нейтрализован электроном и превращён в исходную молекулу. Таким образом, изолированные молекулы и комплексы  $\text{CO}$  могут выступать как ловушки дырок в образцах, с чем и связано проявление защитного эффекта. Данный тип защитного эффекта иногда называют защитой по типу «губки». В матрице криптона передача дырки на фтороформ невозможна по энергетическим соображениям, поэтому добавление  $\text{CO}$  не влияет на ионные процессы при радиолизе. Однако молекулы  $\text{CO}$ , вероятно, могут играть роль акцепторов возбужденных состояний, что объясняет небольшое уменьшение конверсии  $\text{CHF}_3$  в присутствии монооксида углерода.

В случае дифторметана молекула  $\text{CO}$  не только не может быть ионизирована за счет передачи дырки катион-радикалом дифторметана, но, напротив, возможен обратный процесс, что, как показано выше, будет приводить к более эффективному разложению  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Передача заряда должна проходить с большей вероятностью в комплексе. Рассчитанные на уровне  $\text{CCSD(T)}/\text{L2a}_3$  энергии ионизации  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  составляют 14,0, 13,5 и 13,4 эВ, соответственно. Как можно видеть, результаты для мономерных молекул хорошо соотносятся с экспериментальными данными [13; 14; 260]. В целом, можно заключить, что добавление  $\text{CO}$  приводит к более эффективной деградации дифторметана под действием ионизирующего излучения в матрицах благородных газов, хотя детальный механизм не вполне ясен.

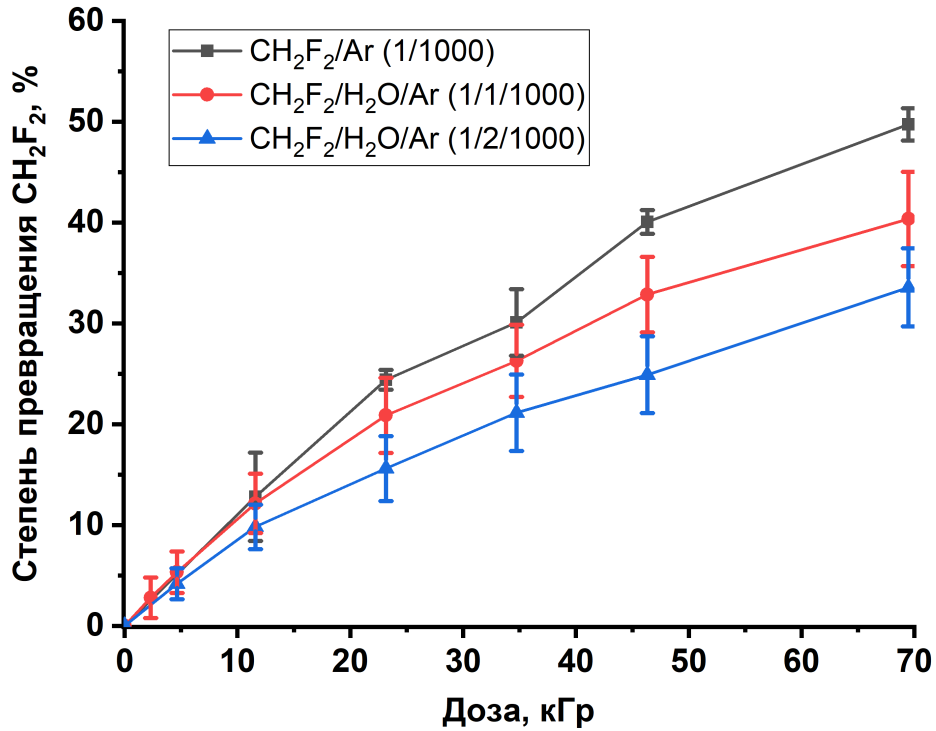


Рисунок 49 — Степень превращения дифторметана (суммарного количества) в образцах CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar (1/1000) и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CO/Ar (1/1/1000 и 1/2/1000) в зависимости от поглощенной дозы излучения

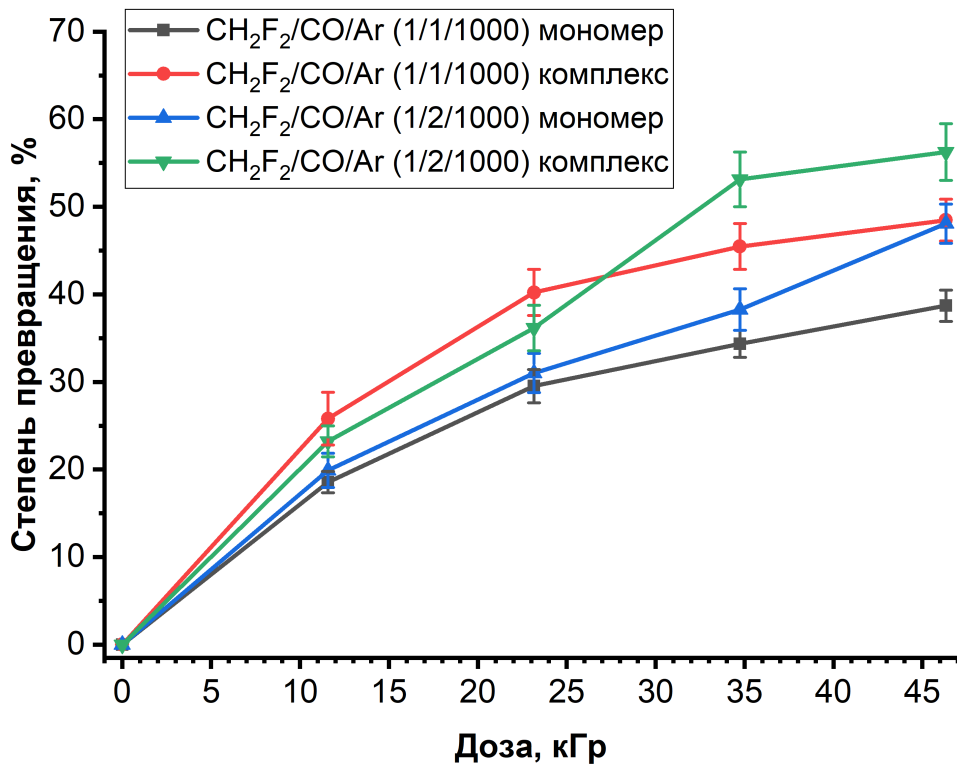


Рисунок 50 — Степень превращения CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> в образцах CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CO/Ar (1/1/1000 и 1/2/1000) в форме мономера и комплекса CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>·CO в зависимости от поглощенной дозы излучения

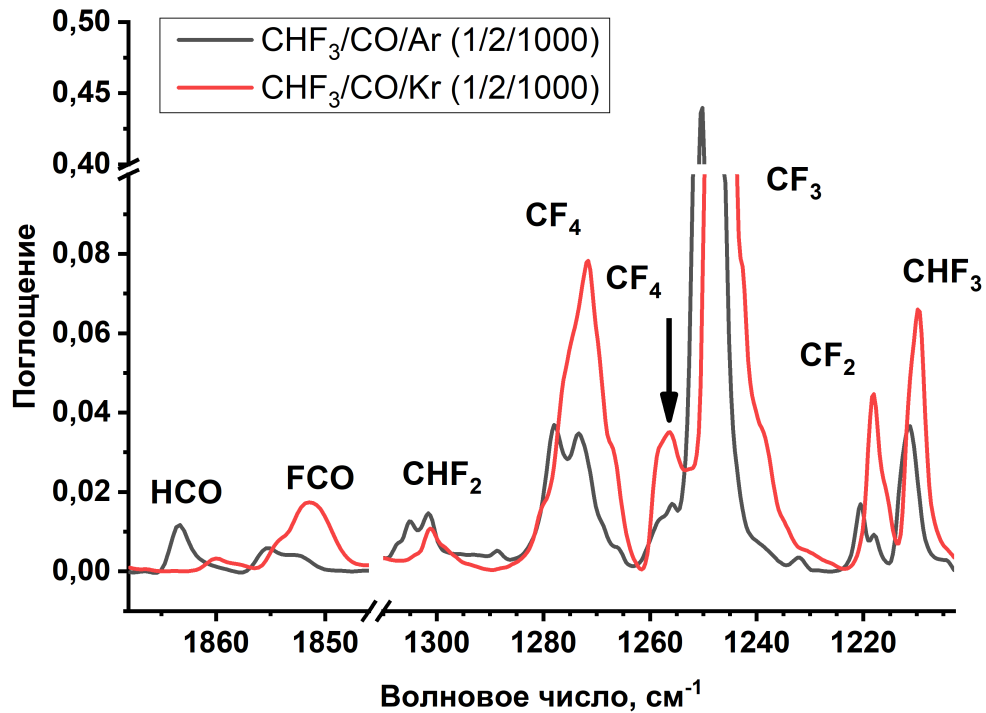


Рисунок 51 — ИК-спектры осажденных и облученных образцов  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kr}$  (1/2/1000)

Колебательные спектры облучённых образцов  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kr}$  (1/2/1000) показаны на рисунке 51. Как можно видеть, при радиолизе образуются в основном те же продукты, что и в случае изолированных молекул фтороформа в матрицах благородных газов. В спектрах обнаружены полосы поглощения  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_2$  и сольватированных протонов. При этом полоса поглощения  $\text{CF}_3$  демонстрирует более сложную структуру, что будет подробно обсуждено ниже. В спектрах обнаружены новые СО-индуцированные полосы при  $1855$  и  $1863\text{ см}^{-1}$  (Ar) и  $1851$  и  $1860\text{ см}^{-1}$  (Kr). Согласно литературным данным [261; 262], эти полосы относятся к продуктам захвата атомов F и H молекулами СО — FCO и HCO, соответственно. Других качественных изменений в спектрах обнаружено не было.

Следует отметить, что добавление СО в системы  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  и  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  приводит к перераспределению каналов распада фтороформа. Эти эффекты легче всего проследить, введя так называемые «нормированные концентрации», определяемые как:

$$C_{\text{norm}} = I_x/I_p,$$

где  $I_x$  — интегральная интенсивность полосы продукта радиолиза,  $I_p$  — интегральная интенсивность С–F деформационных колебаний родительской молекулы (в данном случае фтороформа). Данная величина позволяет проводить количественные сопоставления между разными образцами. Так, в образцах с мольным соотношением  $\text{CHF}_3/\text{CO} = 1/1$  в обеих матрицах наблюдается увеличение нормированной концентрации трифторметильного радикала и тетрафторметана примерно в полтора раза по сравнению с образцами без монооксида

углерода. Кроме того, в случае мольного отношения  $\text{CHF}_3/\text{CO} = 1/2$  в образцах после облучения накапливаются примерно вдвое большие количества  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_4$ , чем в образцах  $\text{CHF}_3/\text{Ng}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}$ ). При этом во всех описанных случаях выход других продуктов радиолиза меняется незначительно. Поскольку  $\text{CF}_3$  является первичным продуктом радиолиза фтороформа как при ионном, так и при нейтральном канале распада, то увеличение его содержания в образцах должно быть связано с его дополнительной стабилизацией, в частности за счёт комплексообразования с  $\text{CO}$ . Идентификация комплексов  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$  будет рассмотрена в разделе 5.1.3.1.

При облучении образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  появляются полосы, характерные для продуктов радиолиза  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ( $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$ ,  $\text{CF}$  и  $\text{Ar}_2\text{H}^+$ ), а также продуктов реакций атомов с  $\text{CO}$  —  $\text{HCO}$  и  $\text{FCO}$ . ИК-спектры облучённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  показаны на рисунке 52. Кроме того, в спектрах обнаружен ряд новых полос поглощения, которые можно разделить на две группы: А ( $981, 1159, 1265, 3131 \text{ см}^{-1}$ ) и Б ( $1035, 1170, 1383, 2154, 3837 \text{ см}^{-1}$ ). Внутри каждой группы наблюдается схожее поведение при отжигах и фотолизах образцов. Кривые накопления новых линий и ключевых продуктов радиолиза показаны на рисунке 53. Из представленных данных следует, что новые полосы демонстрируют накопление, характерное для  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2$  и  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$ , то есть являются первичными продуктами радиолиза  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$ .

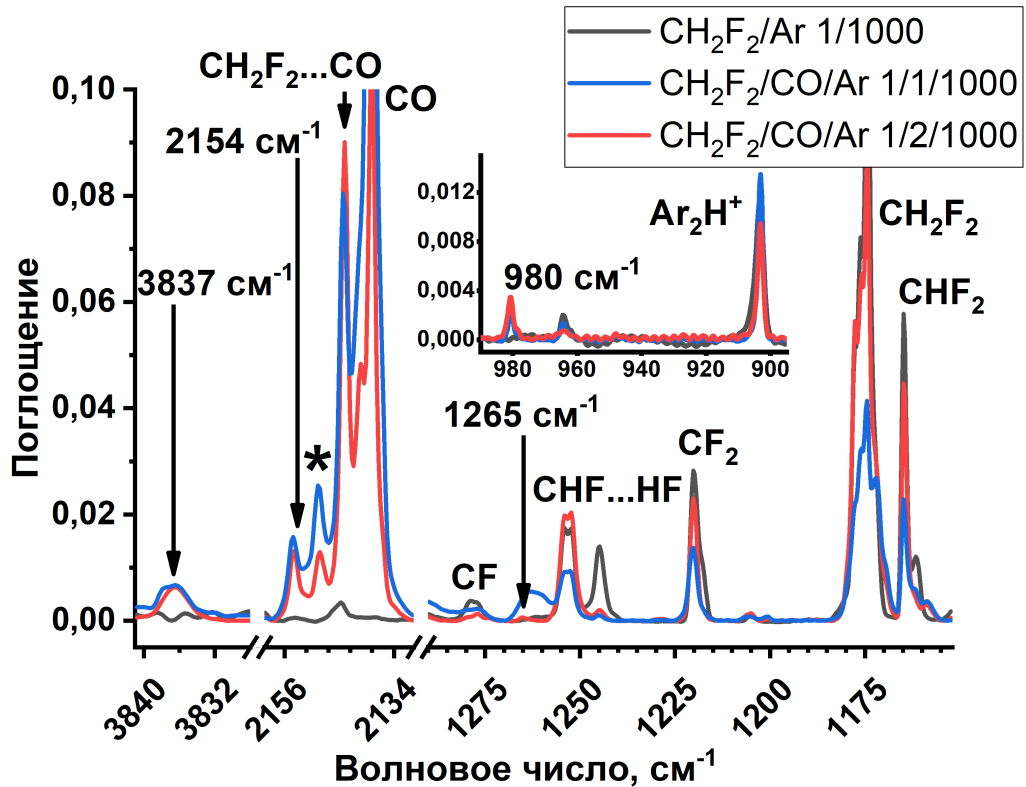


Рисунок 52 — ИК-спектры облучённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000),  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/1/1000 и 1/2/1000). Комплекс  $\text{CO} \cdots \text{H}_2\text{O}$  обозначен звёздочкой



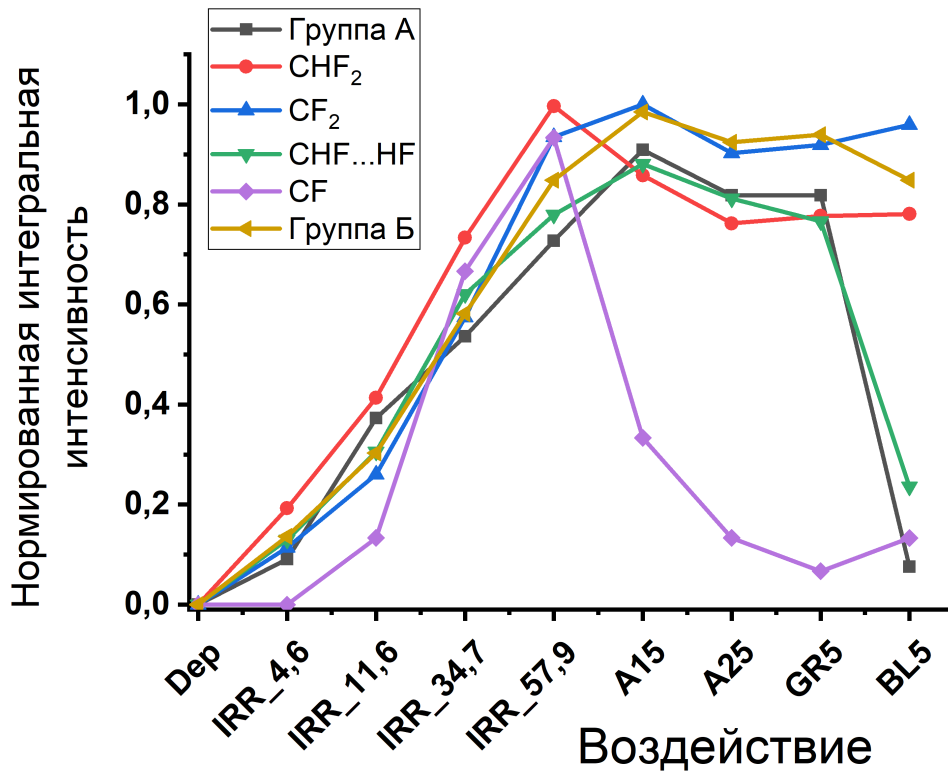


Рисунок 53 — Кривые, отражающие изменения нормированной интегральной интенсивности продуктов радиолита  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и комплекса  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  в образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/1/1000) при облучении (IRR\_X, где X поглощенная доза в кГр), отжиге (A15 — отжиг при 15 К, A25 — отжиг при 25 К), и фотолизе (GR5 — фотолиз зелёным светом с  $\lambda = 525$  нм в течение 5 минут, BL5 — фотолиз синим светом с  $\lambda = 445$  нм в течение 5 минут)

Важно подчеркнуть, что добавление CO в систему  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  влияет на относительные выходы продуктов радиолита  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Так, нормированные концентрации ключевых продуктов распада  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , таких как  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2$  и  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$ , падают при увеличении содержания CO в образце, при этом одновременно наблюдается рост интенсивностей новых полос поглощения, отнесённых к группам А и Б. Это объясняется большей эффективностью распада комплексов, по сравнению с изолированными молекулами дифторметана, что приводит к увеличению количества продуктов радиолита  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$ . Выход радикала CF при добавлении CO не уменьшается, что связано, по-видимому, с возможностью его синтеза как из молекул дифторметана, так и из комплекса при их глубокой фрагментации (суммарная конверсия  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , как было показано выше, при этом увеличивается). Отнесение новых полос, принадлежащих группам А и Б, будет выполнено в отдельном подразделе 5.1.3.2.

### 5.1.3.1 Идентификация комплексов $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$

В доступной литературе не было обнаружено теоретических или экспериментальных данных, относящихся к комплексам трифторметильный радикал-монооксид углерода. Анализ ППЭ для системы  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$ , проведенный на уровне теории MP2/L2a\_3, показывает наличие четырех истинных минимумов, соответствующих межмолекулярным комплексам. Проверка результатов на более высоком уровне теории (CCSD(T)/L2a\_3) подтвердила полученные данные. Структуры возможных изомеров показаны на рисунке 54. Все комплексы характеризуются небольшими значениями энергии взаимодействия: 0,38, 0,30, 0,30 и 0,25 ккал/моль для структур 61–64, соответственно, в рамках метода CCSD(T) с экстраполяцией к полному базисному набору и учётом энергии нулевых колебаний. Как можно видеть, изомеры 61 и 64 обладают плоскостью симметрии, в то время как остальные ассоциаты демонстрируют ось симметрии третьего порядка. Возмущения молекулярных параметров для  $\text{CF}_3$  и  $\text{CO}$  при образовании комплексов минимальны, что хорошо согласуется с низкими энергиями взаимодействия. Критические связевые точки электронной плотности подтверждают наличие межмолекулярных взаимодействий между фрагментами и указывают на тип координации в комплексах.

Гармонические частоты колебаний, вычисленные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 для комплексов  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$ , представлены в таблице 28. Межмолекулярные колебания характеризуются низкой интенсивностью и частотам ниже  $100 \text{ см}^{-1}$ , поэтому не представляют интереса для интерпретации экспериментальных спектров. Наибольшей интенсивностью обладают только валентные колебания  $\text{CF}_3$  и  $\text{CO}$ , соответствующие им полосы поглощения могут быть обнаружены. Интересно отметить, что для структур 61 и 64 предсказано снятие вырождения с C–F ассиметричного валентного колебания, что может быть причиной расщепления полосы в эксперименте.

Структура полос поглощения трифторметильного радикала в спектрах облучённых образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000),  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  (1/1000),  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kr}$  (1/2/1000) показана на рисунке 55. Добавление  $\text{CO}$  приводит к появлению дополнительных «плеч» у линии C–F ассиметричного валентного колебания ( $1245$  и  $1249 \text{ см}^{-1}$  в Kr,  $1245 \text{ см}^{-1}$  в Ar), новых полос близки линий C–F симметричного валентного колебания ( $1081$  и  $1083 \text{ см}^{-1}$  в Kr,  $1086 \text{ см}^{-1}$  в Ar, на рисунке не показаны). Кроме того, в криптоновых матрицах после облучения появляется слабая полоса в области валентных колебаний C–O при  $2138 \text{ см}^{-1}$ . В целом, важно подчеркнуть, что интенсивность новых полос в матрице криптона выше, чем в матрице аргона, что коррелирует с количеством комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  в исходных образцах. Линии  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$  в окрестности  $700 \text{ см}^{-1}$  не могут быть достоверно обнаружены, поскольку они перекрываются с сильными полосами поглощения C–F деформационных колебаний  $\text{CHF}_3$ . Низкочастотные колебания трифторметильного радикала и комплексов не

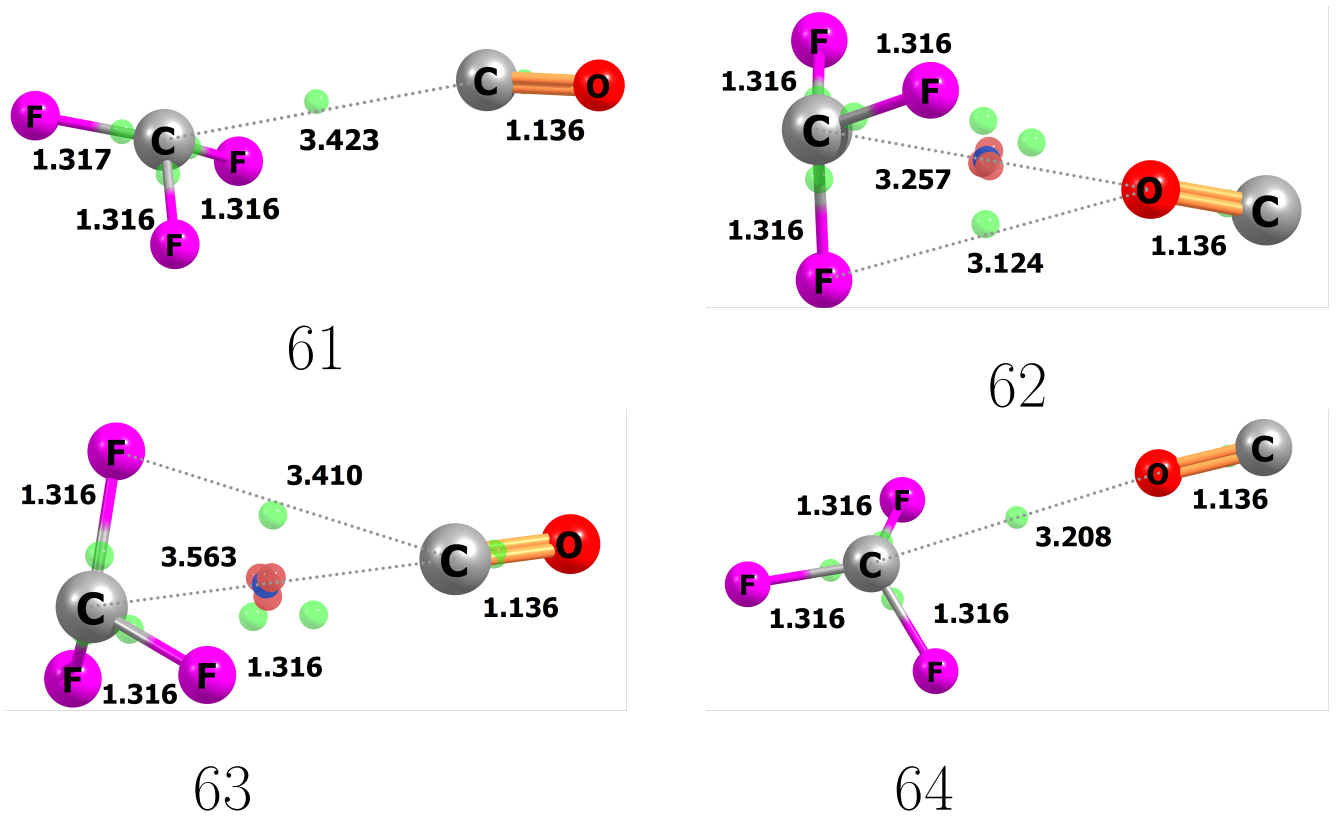


Рисунок 54 — Структуры комплексов  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$ , оптимизированные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Значения длин связей приведены в ангстремах. Связевые, кольцевые и клеточные критические точки обозначены зелёными, красными и синей сферами соответственно

были обнаружены по причине их малой интенсивности.

Для надёжного отнесения полос поглощения комплексов трифторметильного радикала были сопоставлены теоретические и экспериментальные сдвиги частот колебаний  $\text{CF}_3$  и  $\text{CO}$  при комплексообразовании (см. таблицу 29). Как следует из представленных данных, новые полосы, обнаруженные в матрице аргона, могут соответствовать только изомеру 61. При этом в эксперименте не была найдена полоса поглощения со сдвигом  $-2 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{C-F}$  валентного асимметричного колебания, которая, по-видимому, перекрывается с другими полосами  $\text{CF}_3$  и его комплекса. Полосы остальных типов комплексов в спектрах не проявляются, однако они должны быть слабо смещены относительно линий несвязанного  $\text{CF}_3$ , поэтому исключить их стабилизацию полностью невозможно. В криптоновых образцах можно однозначно указать на наличие полос поглощения комплекса 61 по линиям в областях  $\text{C-F}$  валентных и  $\text{C-O}$  валентных колебаний. Кроме того, сложная  $\text{CO}$ -индуцированная форма линии  $\text{C-F}$  валентного асимметричного колебания позволяет предположить стабилизацию изомеров 62 и 63 в условиях эксперимента (слабые линии при  $1081$  и  $1249 \text{ см}^{-1}$ ). К сожалению, однозначное отнесение в данном случае невозможно из-за близости предсказанных

Таблица 28 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км}/\text{моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CO}$  и их комплексов (61–64)

№	Колебание	ММ*	61	62	63	64
1	Межмол.	—	18,6 (0)	22,3 (0)	20,2 (0)	20,2 (0)
2	Межмол.	—	19,3 (0)	22,3 (0)	20,2 (0)	20,7 (0)
3	Межмол.	—	44,4 (0)	53,3 (0)	51,5 (0)	38,4 (0)
4	Межмол.	—	58 (0)	53,3 (0)	67,9 (0)	45,7 (0)
5	Межмол.	—	60,8 (0)	56,5 (0)	67,9 (0)	53,9 (0)
6	C–F деф.	511,6 (2)	511,6 (2)	510,4 (1)	510,1 (1)	511,7 (2)
7	C–F деф.	511,6 (2)	512,3 (2)	510,4 (1)	510,1 (1)	512,2 (2)
8	C–F деф.	707,3 (12)	706,5 (14)	704,8 (16)	704 (16)	706,9 (13)
9	C–F вал. сим.	1098,9 (41)	1097,5 (44)	1096 (49)	1095,4 (49)	1098,2 (43)
10	C–F асим. вал.	1273,7 (349)	1268,8 (371)	1274,1 (329)	1274,3 (323)	1270,6 (373)
11	C–F асим. вал.	1273,7 (349)	1272 (322)	1274,1 (329)	1274,3 (323)	1272,9 (331)
12	C–O вал.	2154,13 (63)	2157,8 (68)	2154,3 (72)	2156,7 (71)	2153 (73)

\*Мономеры

Таблица 29 — Экспериментальные сдвиги полос поглощения мономеров  $\text{CF}_3$  и  $\text{CO}$  при комплексообразовании и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 сдвиги соответствующих гармонических частот колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ )

Колебание	Расчёт CCSD(T)/L2a_3				Эксперимент	
	61	62	63	64	Ar	Kr
C–F вал. сим.	-1,5	-2,9	-3,5	-0,7	-2	-1, -3
C–F вал. асим.	-4,9, -1,7	+0,3, +0,5	+0,6	-3,1, -0,8	-4	-2, +2
C–O вал.	+3,7	+0,2	+2,6	-1,1	—	+3

спектроскопических характеристик для комплексов 62 и 63.

Таким образом, при радиационно-индуцированном распаде наиболее устойчивого комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  (41) в матрицах Ar и Kr образуется комплекс  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$  (61), соответствующий отрыву атома водорода от молекулы фтороформа. Примечательно, что в данном случае можно говорить о сохранении координации в высокоэнергетических процессах, включающих электронное возбуждение и ионизацию.

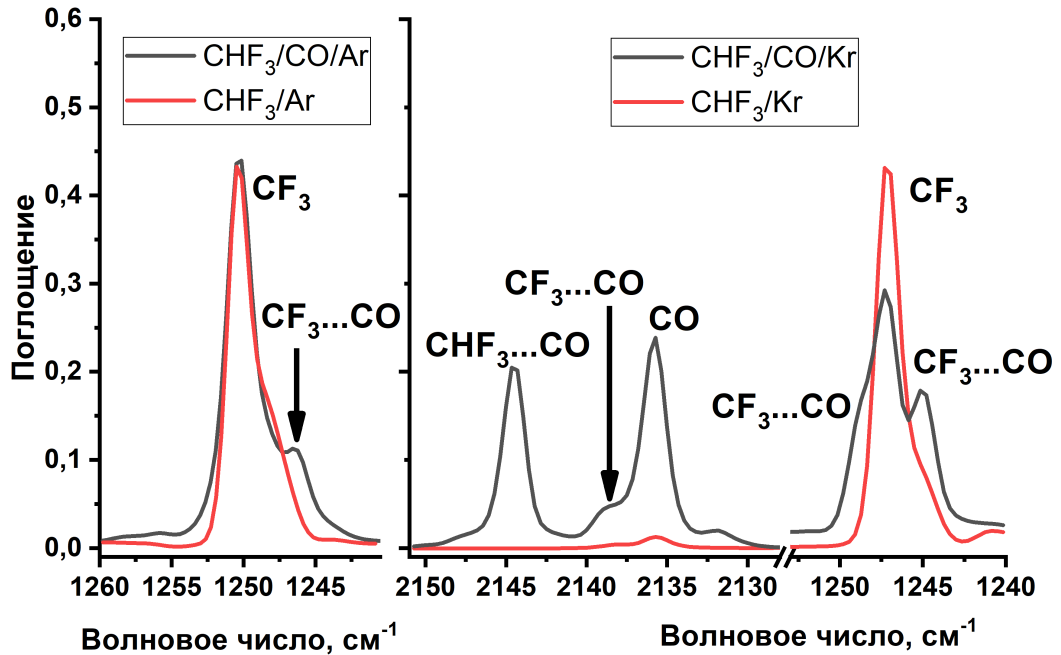


Рисунок 55 — ИК-спектры осажденных и облученных образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000),  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$  (1/2/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{Kr}$  (1/1000),  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Kr}$  (1/2/1000)

### 5.1.3.2 Идентификация продуктов радиолиза комплекса $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$

Как было показано выше, новые полосы поглощения, объединённые в группу А, появляются при радиолизе осаждённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ . Как и линии группы Б, данные спектральные полосы отсутствуют в экспериментальных спектрах облучённых образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ ,  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ . Наиболее интенсивной линией из первой группы является полоса при  $981 \text{ см}^{-1}$ , остальные линии частично перекрываются с полосами поглощения продуктов радиолиза  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , но могут быть легко обнаружены в разностных спектрах. Следует отметить, что из анализа кривых накопления, отжига и фотолиза хорошо видно (рисунок 53), что новые спектральные линии хорошо коррелируют с поведением  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$  в случае всех манипуляций с образцом. Они, как и полосы комплекса фторкарбена с фторводородом, накапливаются без индукционного периода с увеличением поглощенной дозы, претерпевают небольшое разложение при отжигах (15 и 25 К) и эффективно распадаются при фотолизе синим светом ( $\lambda = 445 \text{ нм}$ ). Фотолитическое поведение полос  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$ , групп А и Б показано на рисунке 56. Таким образом, можно феноменологически отнести линии группы А к тримолекулярным комплексам  $\text{CHF} \cdots \text{HF} \cdots \text{CO}$ .

Для верификации данной гипотезы были проведены предварительные квантово-химические расчёты. Анализ ППЭ для системы  $\text{CHF}/\text{HF}/\text{CO}$  на уровне теории MP2/L2a\_3 выявил несколько минимумов, соответствующих межмолекулярным комплексам. Структу-

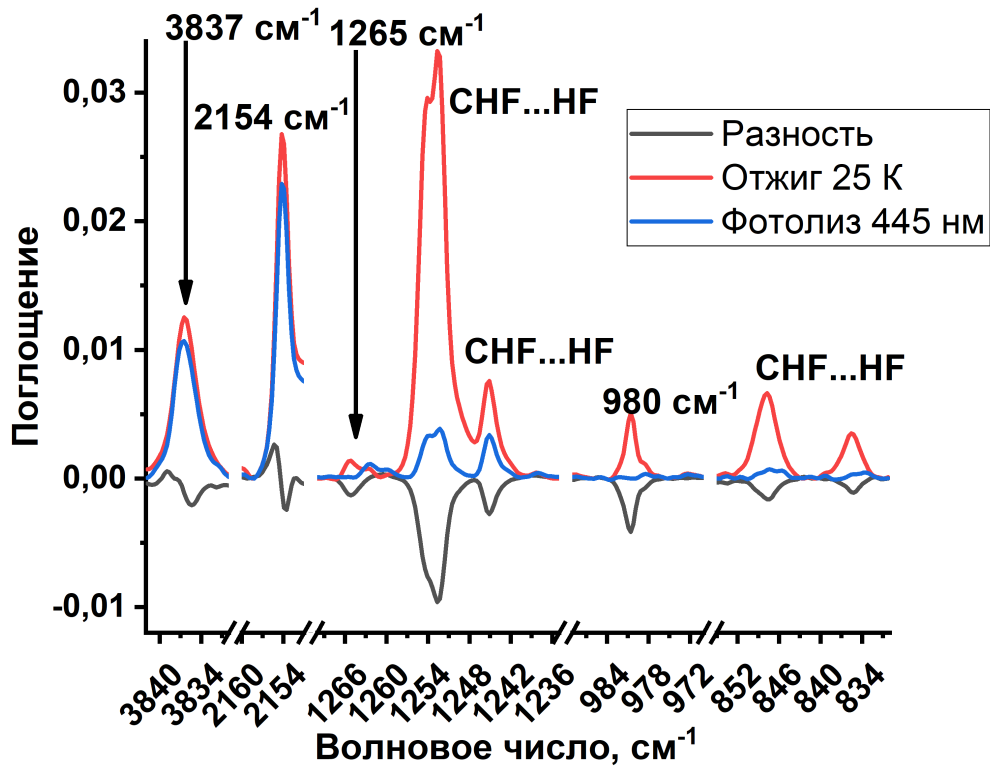


Рисунок 56 — ИК-спектры облученного и отожженного при 25 К и фотолизированного ( $\lambda = 445$  нм) образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ag}$  (1/1/1000), разностный спектр для облученного и отожженного при 25 К и фотолизированного ( $\lambda = 445$  нм) образца  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ag}$  (1/2/1000)

ры изомеров показаны на рисунке 57. Как можно видеть, в четырех случаях наблюдается структуры, в которых комплекс  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  (образующийся при радиолитическом разложении дифторметана) взаимодействует с молекулой  $\text{CO}$ . В оставшихся изомерах наблюдается координация более слабых изомеров  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  молекулой  $\text{CO}$  или известные комплексы  $\text{CO}\cdots\text{HF}$  [263], связанные с  $\text{CHF}$ .

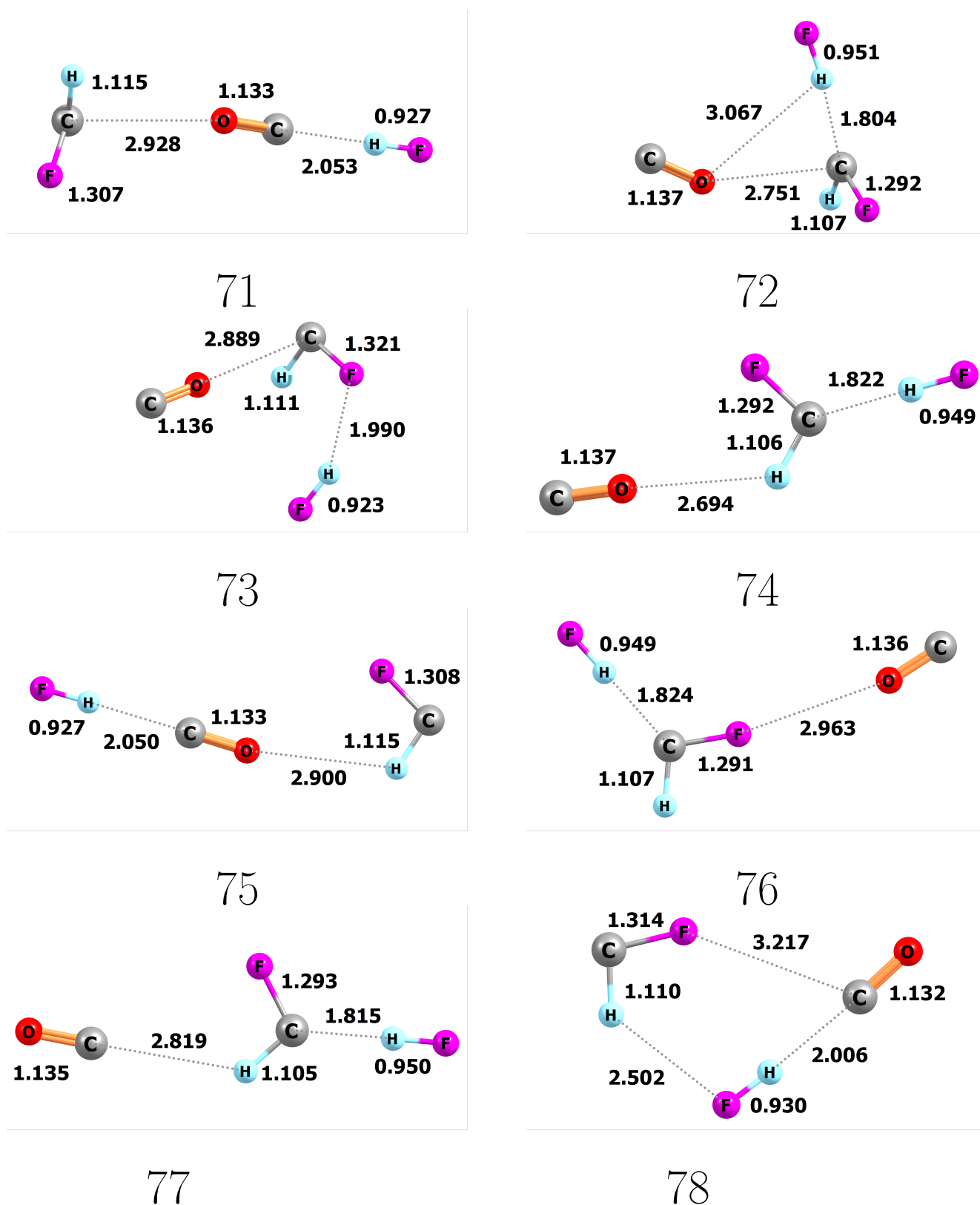


Рисунок 57 — Структуры комплексов CHF...HF...CO, оптимизированные на уровне теории MP2/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах

Рассчитанные гармонические частоты для комплексов представлены в приложении А.12. Довольно интенсивная полоса поглощения при  $980\text{ см}^{-1}$ , расположенная в

Таблица 30 — Экспериментальные сдвиги полос поглощения мономеров CHF, HF и CO при комплексообразовании и рассчитанные на уровне теории MP2/L2a\_3 сдвиги соответствующих гармонических частот колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ )

Колебание	Расчёт MP2/L2a_3								Эксперимент
	71	72	73	74	75	76	77	78	
C–F вал.	+0,38	+68,4	-55,8	+72,0	-4,7	+72,0	+70,0	-24,0	+84
C–H деф.	-0,8	-3,6	+5,5	-0,7	-0,1	-1,7	0,7	8,5	—
C–O вал.	+27,5	-5,1	-1,3	-3,3	+27,1	-3,0	+8,7	+31,4	+42
C–H вал.	-0,1	+91,7	+45,6	+97,7	-0,2	+84,7	+109,7	+56,9	+62
H–F вал.	-162,9	-711,7	-59,9	-664,8	-164,0	-658,1	-688,7	-222,2	-808

специфическом спектральном регионе, вероятно, относится к либрациям HF. Частота колебания является относительно высокой (в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными для комплекса CHF $\cdots$ HF), но подобные особенности характерны для сильносвязанных комплексов фтороводорода [206; 207]. Полоса H–F валентного колебания располагается при  $3131 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо соотносится с положением либрационной моды. Логично предположить, что другие линии поглощения при  $1159$  и  $1265 \text{ см}^{-1}$  должны соответствовать C–F валентным колебаниям. Полосы C–H и C–O валентных колебаний в экспериментальных спектрах не зарегистрированы. Опираясь на предложенное выше отнесение колебательных частот, можно сопоставить теоретические и экспериментальные сдвиги при комплексообразовании. При этом частота колебаний для либрации HF может быть сравнена с теоретическими результатами непосредственно. Указанные характеристики приведены в таблице 30. Из таблицы хорошо видно, что несколько изомеров, в принципе, могут отвечать за наблюдаемые в эксперименте полосы. При этом также нельзя выделить одну конкретную структуру, ответственную за все спектральные линии. Интересно отметить, что уменьшение интенсивностей обсуждаемых спектральных линий при фотолизе сопровождается небольшим ростом количества CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> $\cdots$ CO в образцах, что косвенно подтверждает стабилизацию тримолекулярных CHF $\cdots$ HF $\cdots$ CO комплексов.

Таким образом, одними из продуктов радиолиза CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> $\cdots$ CO предположительно являются тримолекулярные комплексы CHF $\cdots$ HF $\cdots$ CO, однако структуры конкретных изомеров невозможно установить в рамках используемых в работе экспериментальных и теоретических подходов.

Спектральные полосы поглощения, отнесённые к группе Б, также соответствуют первичным продуктам радиолиза CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> $\cdots$ CO, претерпевают небольшое уменьшение в интенсивности при отжигах ( $15$  и  $25 \text{ К}$ ) и чувствительны к действию синего света ( $445 \text{ нм}$ ). Однако эффективность фотопревращения значительно ниже, чем в случаях CHF $\cdots$ HF или



Таблица 31 — Известные из литературы полосы поглощения фторкетена в ксеноне, некоторые спектральные характеристики группы Б и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний CHF<sub>3</sub>CO (в см<sup>-1</sup>)

	C–C вал.	C–F вал.	C–H деф.	C–O вал.
Литература [264]	1031,5	1168,0	1383,0	2142,2
Группа Б	1035	1170	1383	2154
CCSD(T)/L2a_3	1036,2	1191,7	1412,7	2190,3

CHF<sub>3</sub>CO, как следует из рисунков 53 и 56. Комплексы фторкарбена при фотолизе расходятся примерно на 70–80%, в то время как полосы группы Б уменьшаются всего на 10–15%. Очевидно, что полосы поглощения с максимумами при 2154 и 3837 см<sup>-1</sup> могут отвечать только валентным C–O и H–F колебаниям, соответственно. Аналогично, логично предположить, что полоса при 1170 см<sup>-1</sup> отвечает валентным колебаниям C–F, а спектральная линия при 1383 см<sup>-1</sup> расположена в области, характерной для деформационных колебаний C–H (аналогичные колебания для CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и CHF<sub>3</sub>CO имеют полосы в матрице аргона при 1376, 1435 и 1407 см<sup>-1</sup>, соответственно). Таким образом, наличие связей C–O, C–F, C–H и H–F указывает на стабилизацию комплекса фторкетена со фтороводородом. ИК-спектр фторкетена известен в матрице ксенона [264], сравнение гармонических частот, рассчитанных на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3, литературных и экспериментальных данных представлено в таблице 31. Как можно заметить, наблюдается хорошее соответствие между обнаруженными новыми полосами, литературными данными и экспериментальными данными для фторкетена [264]. Другим косвенным доказательством стабилизации CHF<sub>3</sub>CO является отмеченная фоточувствительность линий группы Б. Расчёт первого возбуждённого состояния фторкетена был выполнен на уровне теории CIS(2)/L2a\_3. Согласно полученным результатам, вертикальная энергия перехода S<sub>0</sub>–S<sub>1</sub> составляет 3,4 эВ (что отвечает длине волны 360 нм), что качественно хорошо соотносится с экспериментальными фактами. Таким образом, стабилизация фторкетенового фрагмента в результате радиолиза комплекса CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>CO не вызывает сомнений.

Тем не менее, в группе Б присутствует полоса при 3837 см<sup>-1</sup>, которая демонстрирует такое же поведение, как и линии, отнесённые к фторкетену. По-видимому, в эксперименте наблюдается не изолированная молекула фторкетена, а его слабосвязанный комплекс с HF. На данный факт указывает относительно небольшой сдвиг колебательной частоты HF в –117 см<sup>-1</sup>, что в разы меньше, чем сдвиги, характерные для CHF<sub>3</sub>CO и CF<sub>2</sub>CO (–724, –849 и –483 см<sup>-1</sup>). Следовательно, полоса, отвечающая либрационному колебанию HF, для CHF<sub>3</sub>CO·HF должна располагаться в области низких частот и вряд ли доступна для экспериментального наблюдения.

Квантово-химический анализ ППЭ для системы CHF<sub>3</sub>CO/HF на уровне теории MP2/L2a\_3 выявил пять истинных минимумов, отвечающих различным изомерам ком-

плекса. Энергии связывания в комплексах, оценённые на том же уровне теории с учётом нулевых колебаний, лежат в диапазоне 1,8–2,7 ккал/моль. Структуры комплексов представлены на рисунке 58.

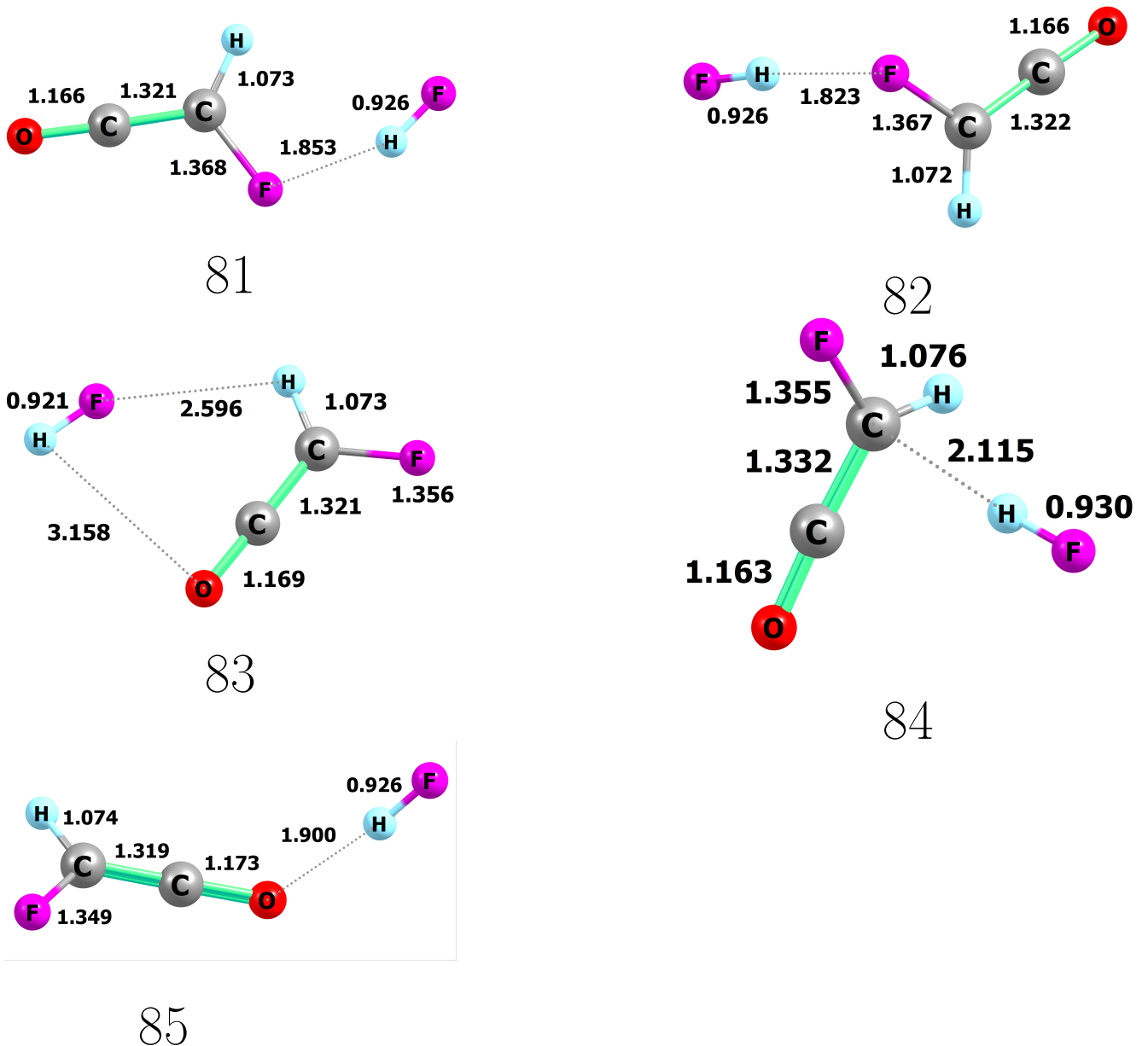


Рисунок 58 — Структуры комплексов  $\text{CHFCO} \cdots \text{HF}$ , оптимизированные на уровне теории MP2/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах

Рассчитанные на уровне теории MP2/L2a\_3 гармонические частоты для комплексов фторкетен-фтороводород приведены в приложении А.29. Как можно заметить, все изомеры демонстрируют схожие спектральные отклики для экспериментально наблюдаемых колебательных мод. Отнесение зарегистрированных полос поглощения к конкретным структурам затруднено, поскольку в спектрах присутствуют только полосы связанного в комплекс, но не мономерного  $\text{CHFCO}$ . Следовательно, сдвиги, возникающие при взаимодействии  $\text{CHFCO}$

и HF, вычислить невозможно. Литературные данные в матрице ксенона в данном случае малоинформативны, поскольку матричный сдвиг (между соответствующими полосами одной и той же молекулы в разных матрицах) составляет 5–10  $\text{см}^{-1}$ , что сопоставимо со сдвигами при комплексообразовании. Таким образом, можно однозначно заключить, что другим ключевым продуктом радиолиза  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  является комплекс  $\text{CHF}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$ .

## 5.2 Радиационная химия комплексов фторметанов с водой

### 5.2.1 Идентификация комплексов $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$

Колебательные спектры комплексов фтороформ-вода опубликованы впервые в 1982 году [119]. Полосы поглощения при 1388, 1594, 3634 и 3726  $\text{см}^{-1}$  были приписаны к комплексам  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , однако в работе не были представлены их структурные или энергетические характеристики. Теоретическим исследованиям  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  посвящено несколько работ [265–269]. В всех самой устойчивой структурой является изомер со взаимодействием  $\text{H}(\text{CHF}_3) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ , причём соответствующий угол  $\angle \text{CHO}$  составляет около 180 градусов. В недавней работе комплекс фтороформ-вода был изучен при помощи ИК-спектроскопии в матрицах неона и аргона и квантово-химических расчётов на уровнях теории MP2/6-311++G(d,p) и MP2/aug-cc-pVDZ [165]. Опираясь на сравнение теоретических и экспериментальных сдвигов при комплексообразовании, авторы отнесли наблюдаемые полосы поглощения в ИК-спектре к структуре, аналогичной описанной выше. Тем не менее, тщательный анализ указывает на некоторые несоответствия в таком отнесении. Так, расчёты предсказывают сдвиг +39,4  $\text{см}^{-1}$  для C–H валентного колебания при комплексообразовании, в то время как в эксперименте наблюдается значительно меньшее значение (+20,3  $\text{см}^{-1}$ ). Другое несоответствие можно заметить в описании смещения C–H деформационного колебания: теоретические сдвиги +22,4 и +38,0 также плохо соответствуют наблюдаемому результату в +11,4  $\text{см}^{-1}$ . В связи с этим были проведены собственные квантово-химические расчёты для проверки указанного отнесения.

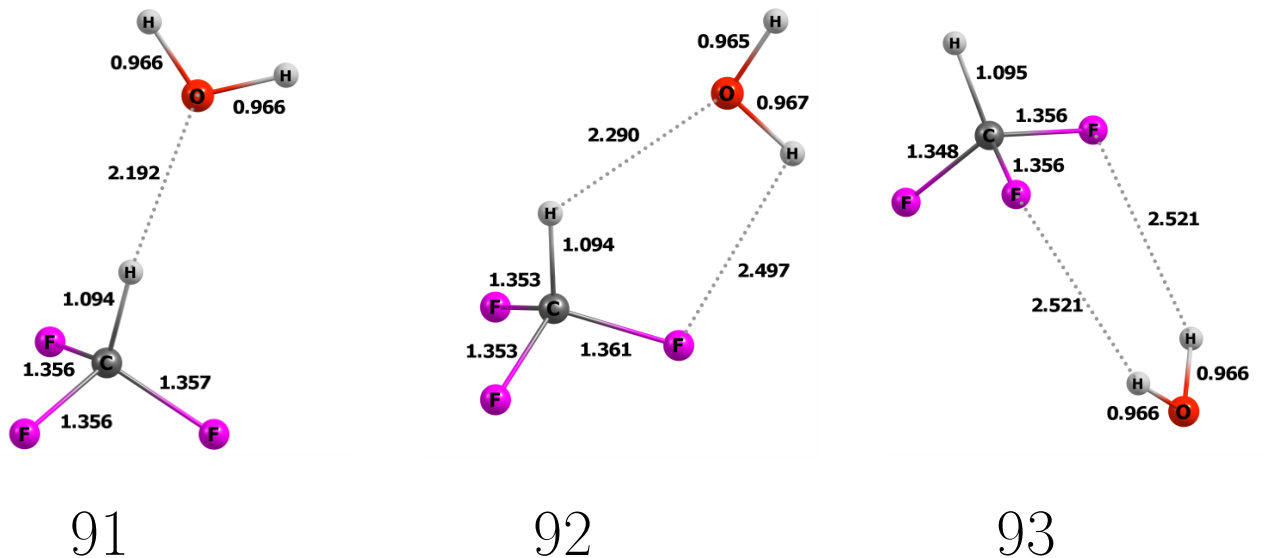


Рисунок 59 — Структуры комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , оптимизированные на уровне теории  $\text{MP2/aug-cc-pVDZ}$ . Длины связей приведены в ангстремах

С целью воспроизведения ранее опубликованных результатов было проведено детальное исследование ППЭ данной системы на аналогичном теоретическом уровне  $\text{MP2/aug-cc-pVDZ}$ . Анализ показал, что на ППЭ присутствуют три минимума, относящиеся к межмолекулярным комплексам. Структуры изомеров представлены на рисунке 59. Все изомеры обладают одной или несколькими межмолекулярными водородными связями и плоскостью симметрии. Комплекс 91 имеет одну водородную связь  $\text{H}(\text{CHF}_3) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ , его параметры хорошо соответствуют результату, полученному в ранее опубликованных расчетах [265–269]. При этом структуры 92 и 93 характеризуются системой из двух водородных связей, причём последний изомер не был обнаружен в предшествующих структурных исследованиях. Энергии связывания для всех изомеров приведены в таблице 32. Как можно видеть, несмотря на наличие одной водородной связи, комплекс 91 является более термодинамически стабильным, чем остальные изомеры.

Поскольку базис  $\text{aug-cc-pVDZ}$  является наименьшим из даннинговских базисов с диффузными функциями, были проведены расчёты с большими наборами. Использование следующего по размеру набора  $\text{aug-cc-pVTZ}$  приводит к качественно тем же результатам и несколько большим энергиям связывания (см. таблицу 32). Однако с набором  $\text{aug-cc-pVQZ}$  минимумы, соответствующие комплексам 91 и 93, на ППЭ не обнаруживаются, расчёт предсказывает существование единственной структуры 92 для комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . Данное представление ППЭ справедливо как для метода теории возмущений, так и для метода связанных кластеров.

Интересно отметить, что базисные наборы, разработанные Д.Н. Лайковым [185], рекомендуемые как замена даннинговским базисам [186], демонстрируют несколько иное

Таблица 32 — Рассчитанные энергии связывания с учётом энергии нулевых колебаний (в ккал/моль) для комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  на уровнях теории CCSD(T) и MP2 (значения в скобках). Прочерк обозначает отсутствие минимума на ППЭ

	aug-cc- pVDZ	aug-cc- pVTZ	aug-cc- pVQZ	L1a_3	L2a_3	L3a_3	L∞a_3
91	2,57 (2,54)	2,71 (2,62)	—	2,47 (2,45)	—	—	—
92	2,30 (2,26)	2,58 (2,47)	2,68 (2,56)*	2,27 (2,23)	2,56 (2,44)	2,66 (2,57)**	2,73**
93	0,25 (0,25)	0,51 (0,48)	—	0,21 (0,17)	—	—	—

\*Энергия нулевых колебаний рассчитана с базисом aug-cc-pVTZ

\*\*Энергия нулевых колебаний рассчитана с базисом L2a\_3

описание ППЭ для данной системы. Наименьший корреляционно-согласованный набор с диффузными функциями L1a\_3 в рамках методов MP2 и CCSD(T) предсказывает три аналогичных изомера для комплекса, но начиная со следующего по размеру (L2a\_3) и далее расчёты показывают только один минимум — комплекс 92. Следовательно, базисные наборы Д.Н. Лайкова типа L2a\_3, образованные трёхэкспоненциальными функциями (triple-zeta), демонстрируют правильное представление ППЭ для  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , которое с классическими базисами Т. Даннинга достигается только на уровне aug-cc-pVQZ (с четырёхэкспоненциальными функциями (quadruple-zeta)). Использование базисов типа Lxa\_3 для расчёта межмолекулярных комплексов позволяет получить качественное описание молекулярных и спектроскопических параметров с меньшим базисным набором, что значительно сокращает вычислительные затраты. Общеизвестно, что увеличение базисного набора приводит к более правильной оценке свойств молекулярных систем. Таким образом, можно сделать вывод, что изомеры 91 и 93 являются вычислительными артефактами, характерными для небольших базисных наборов, а единственно возможной структурой является изомер 92. Интересно, что аналогичные структуры с системой из двух водородных связей были обнаружены экспериментально и теоретически в исследованиях других комплексов фтороформа, например,  $\text{CHF}_3 \cdots \text{HCl}$  [164] и  $\text{CHF}_3 \cdots \text{C}_2\text{H}_2$  [161].

Структура межмолекулярного комплекса фтороформа и воды, рассчитанная на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3, представлена на рисунке 60. Комплексообразование приводит к небольшому сокращению С–Н связи и удлинению С–F и О–Н связей во фтороформе и молекуле воды, соответственно. Энергия взаимодействия в комплексе, рассчитанная на уровне теории CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний, составляет 2,73 ккал/моль, что значительно превосходит аналогичное значение для комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$ . Проведённый анализ электронной плотности комплекса показывает, что он действительно имеет две водородные связи, образующие с валентными С–Н, С–F и О–Н контактами циклическую систему, как показано на рисунке 60 при помощи связевых и кольцевой критических точек.

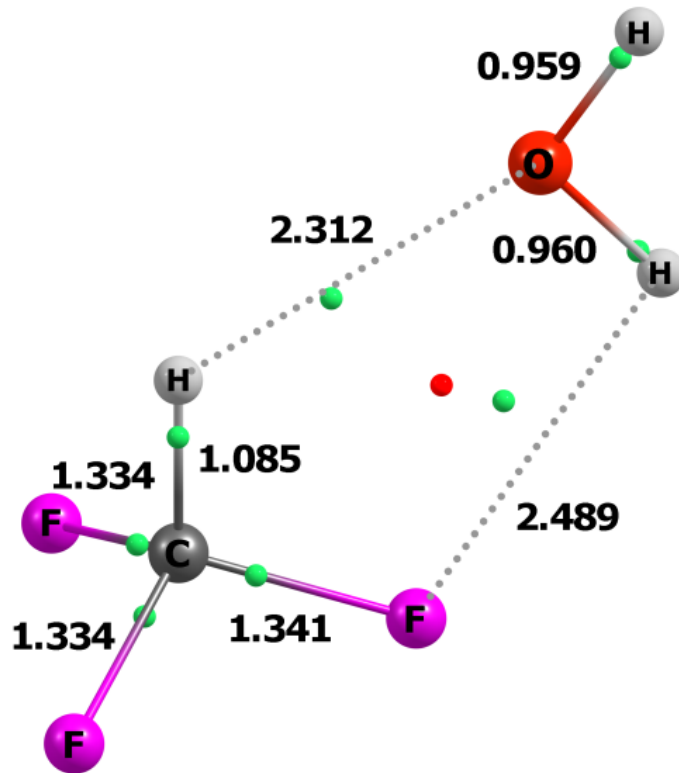


Рисунок 60 — Структура комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , оптимизированная на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Длины связей в ангстремах, связевые и кольцевая критические точки показаны зелёными и красной сферами

ИК-спектроскопические параметры комплекса рассчитаны на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Гармонические частоты колебаний представлены в таблице 33. Можно видеть, что комплексообразование приводит к возникновению новых межмолекулярных колебаний и сдвигам существующих полос относительно мономерных фрагментов. Межмолекулярные колебания для подобных комплексов располагаются в недоступной для измерения области спектра. Для C–F валентных и C–H валентных колебаний характерны красное и голубое смещения, соответственно, что напоминает изменения, вызванные взаимодействием фтороформа с молекулой монооксида углерода. Как и в предыдущем случае, комплексообразование приводит к расщеплению полос C–F валентных и C–H деформационных колебаний. Интересно отметить, что в комплексе  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  интенсивность полосы поглощения C–H валентной моды снижается примерно в пять раз по сравнению с мономером  $\text{CHF}_3$ .

В ИК-спектрах осаждённых образцов  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$  (1/1/1000) помимо полос поглощения, относящихся к изолированным молекулам  $\text{CHF}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , наблюдались линии, относящиеся к их гомоолигомерам. Кроме того, в образце зарегистрированы полосы поглощения, ранее отнесённые к несуществующему изомеру 91 комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (см. рисунок 61). Кроме того, была обнаружена новая линия, соответствующая C–F деформационному колебанию в комплексе, которая не наблюдалась ранее [165]. Отнесение полос

Таблица 33 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км}/\text{моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (изомер 92)

№	Колебание	Мономеры	$\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$
1	Межмол.	—	17,8 (1)
2	Межмол.	—	81,8 (17)
3	Межмол.	—	120,7 (153)
4	Межмол.	—	123,0 (1)
5	Межмол.	—	202,7 (88)
6	Межмол.	—	204,9 (61)
7	$\text{CF}_3$ деф.	510,4 (2)	508,6 (3)
8	$\text{CF}_3$ деф.	510,4 (2)	511,2 (2)
9	$\text{CF}_3$ деф.	703,7 (13)	700,8 (15)
10	$\text{CF}_3$ вал. сим.	1150,6 (95)	1140,3 (122)
11	$\text{CF}_3$ вал. асим.	1176,5 (285)	1160,5 (306)
12	$\text{CF}_3$ вал. асим.	1176,5 (285)	1172,6 (282)
13	C–H деф.	1407,9 (46)	1410,8 (25)
14	C–H деф.	1407,9 (46)	1421,4 (44)
15	H–O–H-деф.	1649,3 (70)	1648,1 (82)
16	C–H вал.	3163,8 (25)	3203,9 (5)
17	H–O вал. сим.	3825,8 (3)	3822,2 (7)
18	H–O вал. асим.	3937,9 (56)	3934,4 (69)

Таблица 34 — Полосы поглощения (в  $\text{см}^{-1}$ ) отнесённые к комплексу  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в матрицах Ne, Ar и Kr. Литературные данные из работы [165] представлены в скобках

	CF деф.	$\text{CF}_3$ вал. сим.	$\text{CF}_3$ вал. асим.	CH деф.	CH вал.
Ne	696 (—)	1134 (1133,9)	1140, 1146 (1139, 1146)	— (—)	3065 (3066,1)
Ar	698 (—)	1128 (1127,8)	1136, 1138 (1135,6, 1138,3)	1388 (1387,6)	3065 (3064,7)
Kr	697	1124	1139, 1128	1376, 1384	3056

поглощения приведено в таблице 34. Схожие спектральные отклики для комплексов фтороформ-вода получены в матрицах неона и криптона (отнесение выполнено с учётом характерных матричных сдвигов). Интенсивность линий  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  увеличивается при увеличении содержания воды в образцах, что подтверждает истинность феноменологического отнесения полос поглощения. Как видно из спектров, в области асимметричных C–F валентных колебаний наблюдается перекрывание линий комплекса и других форм фтороформа.

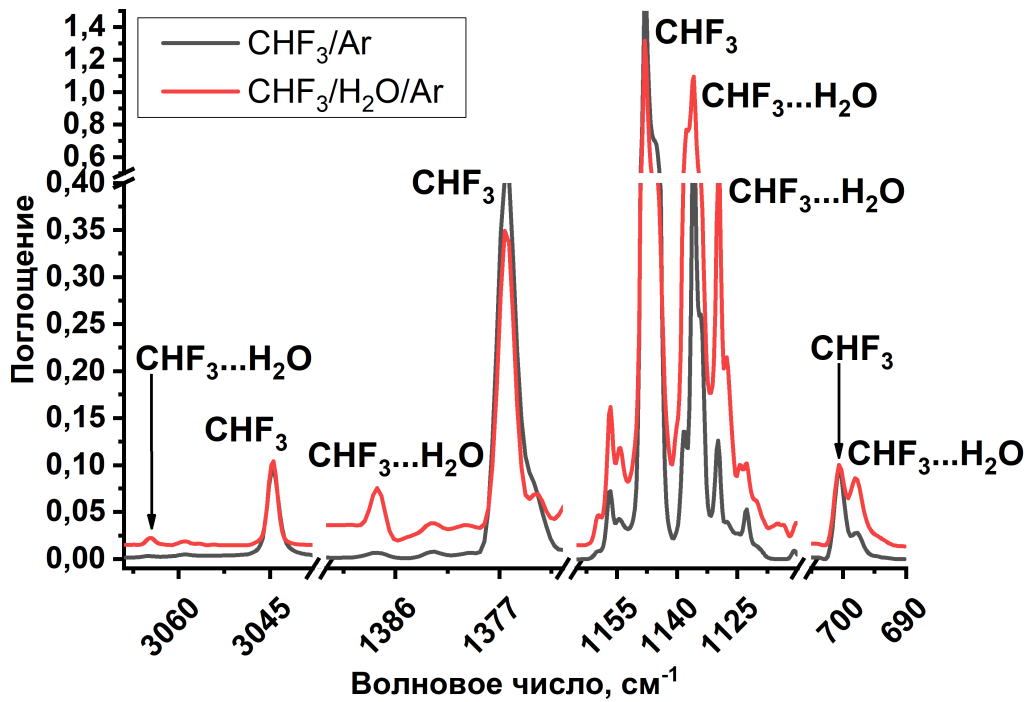


Рисунок 61 — ИК-спектры осаждённых образцов  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000) и  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1/1/1000)

Таблица 35 — Экспериментальные и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 сдвиги (в  $\text{cm}^{-1}$ ) полос поглощения фтороформа при образовании комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (литературные значения указаны в скобках [165])

Колебание	CCSD(T)/L2a_3	Эксперимент		
		Ne	Ar	Kr
CF деф.	-2,9	-3	-3	-3
CF вал. сим.	-10,3	-4 (-3,1)	-8 (-7,9)	-9
$\text{CF}_3$ вал. асим.	-3,9, -16,0	-5 (-5,1), -11 (-12,1)	-4 (-9,7), -10 (-12,4)	-5, -12
CH деф.	+2,9, +13,5	— (—)	+11 (+11,4)	+3, +11
CH вал.	+40,1	+31 (+32,3)	+20 (+20,3)	+15

Рассчитанные сдвиги частот фтороформа при комплексообразовании на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 представлены в таблице 35. Сдвиги спектральных линий воды невозможно определить однозначно, поскольку для Н–О–Н деформационных и О–Н валентных колебаний мономеров  $\text{H}_2\text{O}$  известно по три полосы поглощения в матрицах [256], поэтому данные сдвиги рассматриваться не будут. Следует отметить, что зарегистрированные сдвиги хорошо согласуются с ранее полученными экспериментальными данными в матрицах неона и аргона [165].

Представленные в таблице экспериментальные и теоретические значения хорошо согласуются между собой, что указывает на правильность отнесения наблюдаемых полос к единственно возможному комплексу  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . В случае С–Н валентного колебания



наблюдается заметный матричный эффект: сдвиг при комплексообразовании уменьшается в ряду Ne–Ar–Kr, причём наилучшее согласие с теорией наблюдается в наименее поляризуемой неоновой матрице. Впервые зарегистрированные в настоящей работе сдвиги для C–F деформационного колебания хорошо соответствуют предсказанным значениям. Следует подчеркнуть, что изомер 92 демонстрирует сдвиг для C–H деформационного колебания равный  $+13,5 \text{ см}^{-1}$ , что лучше соответствует наблюдаемой величине в  $+11 \text{ см}^{-1}$  в Ar и Kr, чем указанный в предыдущей работе результат для структуры 91  $+22,4$  и  $+38,0 \text{ см}^{-1}$  [165]. Вторая полоса поглощения данной моды обладает небольшим голубым сдвигом (теоретическое значение  $+2,9 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, его линия перекрывается с линией изолированной молекулы фтороформа. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемые полосы поглощения, приписанные комплексу  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , должны соответствовать структуре 92 с двумя водородными связями  $\text{H}(\text{CHF}_3) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{H}(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{F}(\text{CHF}_3)$ .

### 5.2.2 Идентификация комплексов $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$

Комплекс  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  исследован в меньшей степени, чем его аналог со фтороформом. В ряде работ опубликованы вращательные спектры и молекулярная структура, полученная из их анализа [134]. Известно, что комплекс имеет плоскость симметрии, содержащую атомы  $\text{HOH} \cdots \text{FCF}$ . Кроме того, комплекс изучен теоретически (в рамках методов MP2 и DFT/B3LYP) [135;257;270], наблюдается хорошее соответствие между рассчитанными и найденными из эксперимента вращательными параметрами. Экспериментальные или теоретические ИК-спектроскопические характеристики комплекса неизвестны и представляют интерес.

Проведённые квантово-химические расчёты на уровне теории MP2/L2a\_3 продемонстрировали наличие трёх истинных минимумов на ППЭ для данной системы. Тем не менее, в рамках более надёжного метода CCSD(T)/L2a\_3 было подтверждено существование только двух изомеров  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . Оптимизированные структуры показаны на рисунке 62.

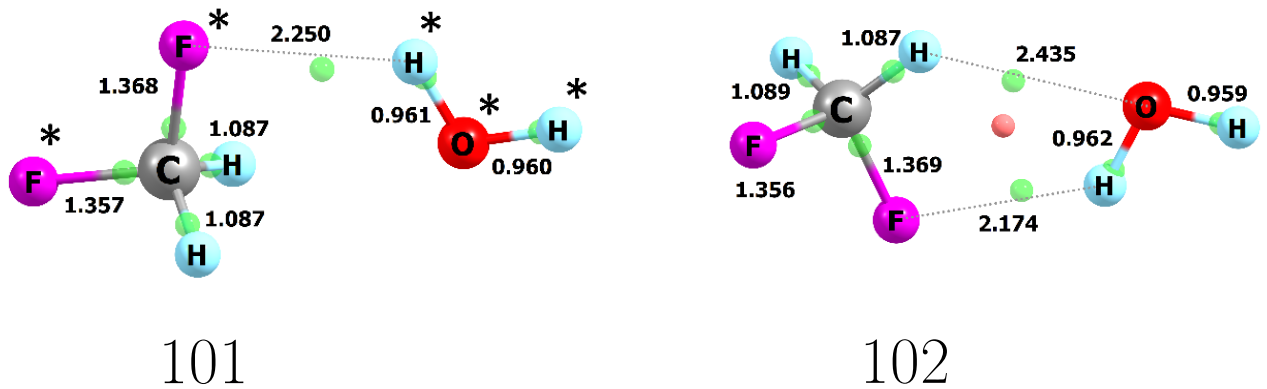


Рисунок 62 — Структуры комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , оптимизированные на уровне теории  $\text{CCSD(T)/L2a}_3$ . Длины связей указаны в ангстремах, критические связевые и кольцевая точки показаны в виде зелёных и красной сфер. Атомы, располагающиеся в плоскости симметрии, отмечены звёздочками

Как можно видеть, изомер 101 обладает одной межмолекулярной водородной связью  $\text{F}(\text{CH}_2\text{F}_2) \cdots \text{H}(\text{H}_2\text{O})$  и аналогичен структурам, полученным в газовой фазе и предыдущих вычислениях. Второй тип комплекса напоминает обнаруженный в матрицах комплекс  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , он также имеет циклическую систему из двух водородных  $\text{H}(\text{CH}_2\text{F}_2) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{H}(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{F}(\text{CH}_2\text{F}_2)$  и трёх валентных  $\text{H-C}$ ,  $\text{C-F}$  и  $\text{H-O}$  связей. Проведённый анализ распределения электронной плотности в обоих случаях наглядно подтверждает образование данных водородных связей наличием соответствующих критических точек (см. рисунок 62.). Комплексообразование  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к некоторому удлинению  $\text{C-F}$  связей, в то же время изменения других геометрических параметров молекулы незначительны. Энергии связывания с учётом нулевых колебаний, экстраполированные к полному базисному набору, составляют 2,65 и 2,50 ккал/моль для изомеров 101 и 102, соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с предыдущими расчётными (2,4 ккал/моль, одна точка на уровне теории  $\text{CCSD(T)/6-311+G(d)}$  [21]; 3,1 ккал/моль на уровне теории  $\text{MP2/6-311++G(d,p)}$  [22]; 2,1 ккал/моль на уровне теории  $\text{MP2/6-31G}^*$  [15]) и экспериментальными (1,8 ккал/моль, оценка силовой постоянной из вращательных спектров) данными. Кроме того, близкая энергия связывания была обнаружена в случае комплекса  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (2,73 ккал/моль) на том же уровне теории ( $\text{CCSD(T)/CBS}$ ).

Рассчитанные гармонические частоты колебаний для дифторметана, воды и их межмолекулярных комплексов на уровне теории  $\text{CCSD(T)/L2a}_3$  указаны в таблице 36. В результате взаимодействия в комплексе возникают новые межмолекулярные моды (в недоступной экспериментально области ниже  $310 \text{ cm}^{-1}$ ) и сдвиги основных колебательных частот фрагментов относительно мономеров. Оба возможных изомера демонстрируют выраженные голубые сдвиги для  $\text{C-H}$  валентных колебаний, что является общей закономерностью для

Таблица 36 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км}/\text{моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и их межмолекулярных комплексов (101, 102)

№	Колебание	Мономеры	101	102
1	Межмол.	—	43,3 (9)	12,9 (5)
2	Межмол.	—	88,0 (18)	99,2 (89)
3	Межмол.	—	128,9 (151)	120,8 (90)
4	Межмол.	—	131,0 (1)	134,3 (8)
5	Межмол.	—	229,8 (109)	241,3 (99)
6	Межмол.	—	285,4 (64)	302,0 (73)
7	$\text{CF}_2$ деф.	531,7 (5)	532,5 (6)	530,2 (6)
8	$\text{CF}_2$ вал. асим.	1108,6 (245)	1083,0 (221)	1081,2 (222)
9	$\text{CF}_2$ вал. сим.	1124,7 (97)	1121,2 (148)	1123,2 (134)
10	$\text{CH}_2$ деф.	1196,0 (17)	1186,9 (16)	1198,5 (17)
11	$\text{CH}_2$ крут.	1283,2 (00)	1281,6 (0)	1287,1 (1)
12	$\text{CH}_2$ веерн.	1465,5 (14)	1462,2 (12)	1468,4 (9)
13	$\text{CH}_2$ ножн.	1549,9 (0)	1546,0 (0)	1553,3 (1)
14	НОН деф.	1649,3 (70)	1646,6 (88)	1648,7 (85)
15	$\text{CH}_2$ вал. сим.	3078,3 (39)	3101,3 (26)	3092,4 (30)
16	$\text{CH}_2$ вал. асим.	3158,4 (28)	3187,2 (18)	3183,8 (12)
17	О-Н вал. сим.	3825,8 (3)	3817,6 (10)	3816,4 (15)
18	О-Н вал. асим.	3937,9 (56)	3932,0 (77)	3930,8 (85)

водородно-связанных комплексов фторметанов.

Новые полосы поглощения вблизи полос изолированных  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были обнаружены в ИК-спектрах осаждённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1/1/1000 и 1/2/1000), как показано на рисунке 63. Интенсивность указанных линий, расположенных рядом с полосами дифторметана, зависит от количества воды в образце: наблюдается усиление новых линий с увеличением мольного отношения  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}$  от 1/1 до 1/2. Аналогичным образом изменяется интенсивность новых полос вблизи зарегистрированных линий  $\text{H}_2\text{O}$ . Полный список обнаруженных полос поглощения приведён в таблице 37. Описываемый набор новых полос поглощения можно феноменологически отнести к комплексам  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . В других матрицах благородных газов выходы комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  крайне малы, поэтому процессы в этих средах обсуждаться не будут.

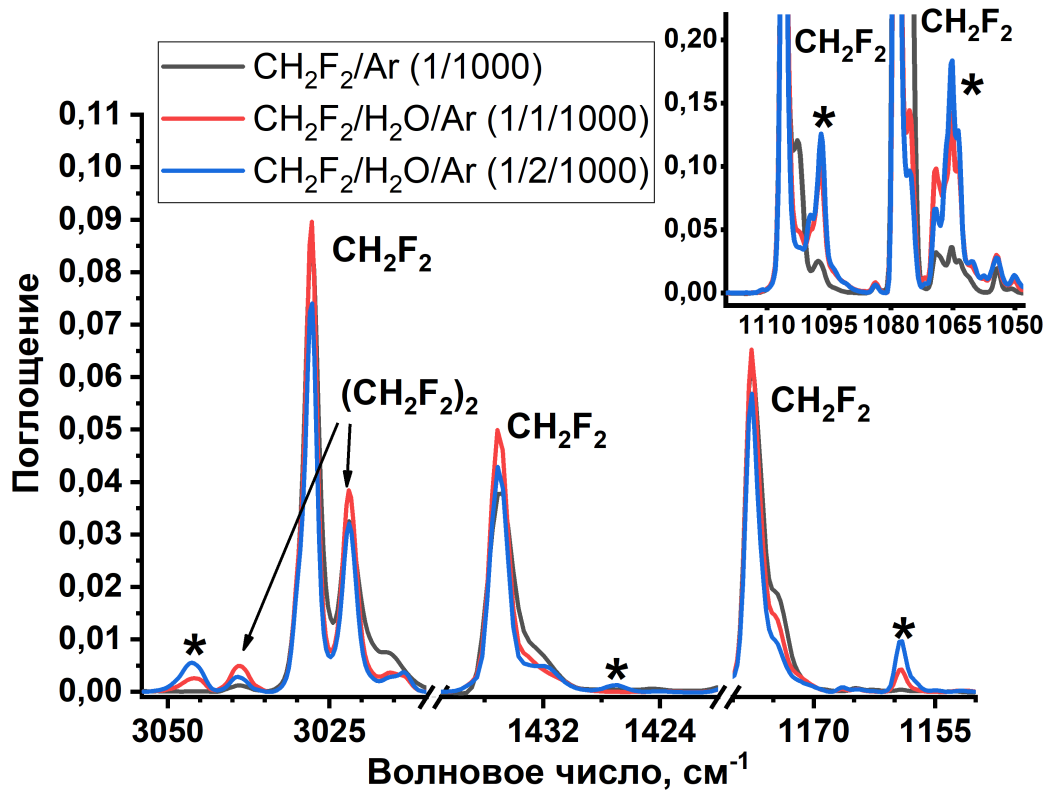


Рисунок 63 — ИК-спектры осаждённых образцов CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar (1/1000) и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar (1/1/1000, 1/2/1000). Полосы поглощения, соответствующие комплексам CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>···H<sub>2</sub>O, обозначены звёздочками

Таблица 37 — Полосы поглощения (в см<sup>-1</sup>) CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (ММ) и их межмолекулярных комплексов (К) в матрице аргона

	CF <sub>2</sub> деф.	CF <sub>2</sub> вал. асим.	CF <sub>2</sub> вал. сим.	CH <sub>2</sub> деф.	CH <sub>2</sub> ве- ерн.	НОН деф.	2×CH <sub>2</sub> ве- ерн.	CH <sub>2</sub> вал. сим.	CH <sub>2</sub> вал. асим.	ОН вал. сим.	ОН вал. асим.
ММ	531,8	1078,7	1106,0	1177,8	1435,1	1608,1, 1624,1, 1636,3, 1662,1	2839,5	2954,5	3027,8	3653,5, 3669,8	3711,1, 3756,2, 3776,5
К	—	1065,2	1096,9	1159,3	1427,1	1597,6, 1601,8	—	2960,5	3046,3	3637,3, 3632,7, 3622,9	3726,2, 3722,2, 3708,2

Для установления структуры стабилизированного в матрице комплекса сопоставили значения теоретических и экспериментальных сдвигов частот колебаний при комплексообразовании. Как было показано в части про комплексообразование CHF<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O (раздел 5.2.1), линии воды представляют собой довольно сложную структуру благодаря наличию сайтового расщепления, поэтому расчёт экспериментальных сдвигов для этих полос поглощения

Таблица 38 — Экспериментальные и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 сдвиги колебательных частот при образовании комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) относительно несвязанных молекул

	$\text{CF}_2$ вал. асим.	$\text{CF}_2$ вал. сим.	$\text{CH}_2$ деф.	$\text{CH}_2$ ве- ерн.	$\text{CH}_2$ вал. сим.	$\text{CH}_2$ вал. асим.
Комплекс 101	-25,6	-3,5	-9,1	-1,5	+23,0	+28,8
Комплекс 102	-27,4	-1,5	+2,5	+4,8	+14,1	+25,4
Эксперимент	-13,5	-9,1	-18,4	-8,1	+5,9	+18,7

затруднён. В целом можно отметить, что спектральные положения полос комплексов в данных регионах не противоречат теоретическим данным. Поэтому далее будут обсуждаться только сдвиги, связанные с полосами поглощения  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Данные величины представлены в таблице 38. Как можно заметить, наблюдаются схожий для обоих структур набор сдвигов. Заметные различия выражены лишь для  $\text{CH}_2$  маятниковых и веерных колебаний: для изомера 101 характерны красные, а для 102 — голубые смещения. В эксперименте, между тем, проявляются только заметные красные сдвиги, что позволяет отнести наблюдаемые спектральные линии к структуре 101. Таким образом, в матрице аргона при осаждении стабилизируется тот же изомер комплекса  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , что и был ранее обнаружен в газовой фазе при помощи вращательной спектроскопии. Вместе с тем экспериментальные свидетельства образования другого изомера, аналогичного структуре  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в аргоновой матрице, отсутствуют.

### 5.2.3 Радиационная химия комплексов фтороформа и дифторметана с водой

Облучение осаждённых образцов  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  приводит к разложению как изолированных молекул фторметанов, так и их межмолекулярных комплексов. Следует отметить, что эффективность расходования  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  с добавлением воды в образцы снижается. Например, при поглощении дозы в 62 кГр в образце  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (1/1000) распадается примерно 30% от общего количества фтороформа, в то время как в системе  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  конверсия мономерного фтороформа не превышает 15% при той же дозе, как показано на рисунке 64. Аналогично, в образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000) степень превращения при поглощенной дозе 70 кГр составляет 50%, при добавлении одного мольного эквивалента величина снижается до 40%, при двукратном избытке воды — до 33%, как показано на рисунке 65. При этом во всех случаях можно отметить, что комплексы фторметанов расхо-

дуются лучше, чем изолированные молекулы. Данный факт подтверждается зависимостями степеней расщепления молекул и комплексов дифторметана от поглощенной дозы, как показано на рисунке 66.

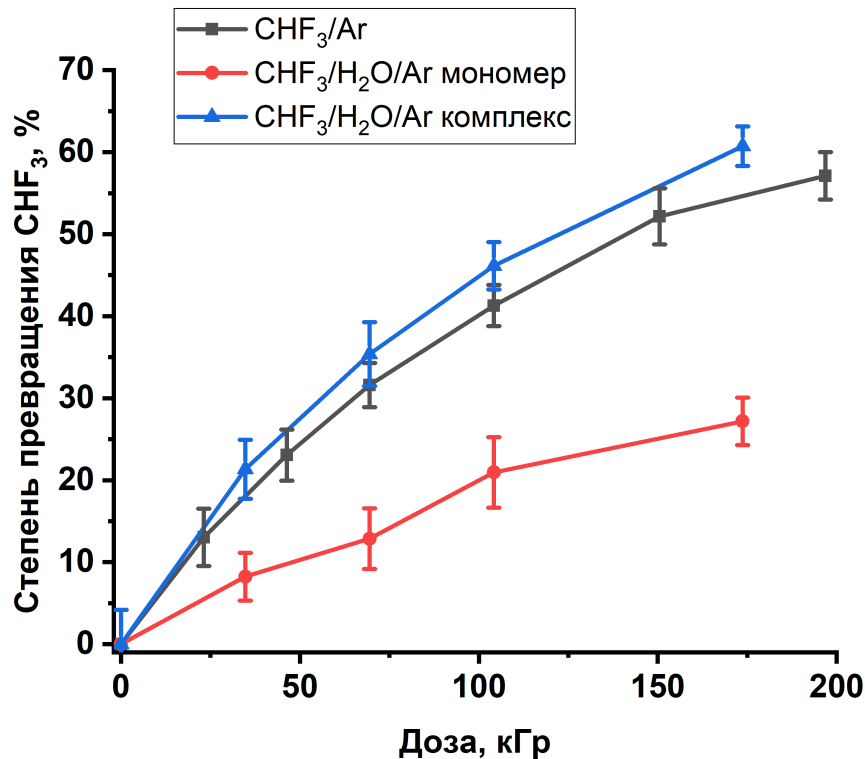


Рисунок 64 — Степень превращения молекул фтороформа и комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в образцах  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  ( $1/1000$ ) и  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  ( $1/1/1000$ ) в зависимости от поглощенной дозы

Для объяснения наблюдаемых особенностей обратимся к механизмам радиолитического распада фтороформа и дифторметана в матрице аргона. Как было продемонстрировано выше, в твердом аргоне большая часть молекул фторметанов превращается по «ионному» каналу, и незначительная доля — по «нейтральному» каналу. Энергия ионизации для молекулы воды равна 12,6 эВ [271], что меньше, чем для фтороформа и дифторметана. Поэтому в обоих случаях становится возможной передача положительного заряда от молекулы фторметана на молекулу воды. В отличие от  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в матрицах эффективно диссоциирует при радиолитическом расщеплении с образованием  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  [272]. Проявление защитного эффекта и снижение конверсии  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  наблюдается за счёт передачи части энергии излучения различным формам молекул воды (мономерам, олигомерам и комплексам с  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ). При этом сами молекулы воды эффективно разлагаются, поэтому этот эффект можно определить как защиту «по типу жертвы».

При радиолитическом расщеплении  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  в ИК-спектрах появляются типичные продукты радиолитического расщепления как соответствующих фторметанов, так и воды ( $\text{OH}$ ,  $\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ) [273]. Следует отметить, что количества продуктов радиолитического расщепления  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  в образцах, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$ , заметно снижаются, что тривиально при уменьшении общей

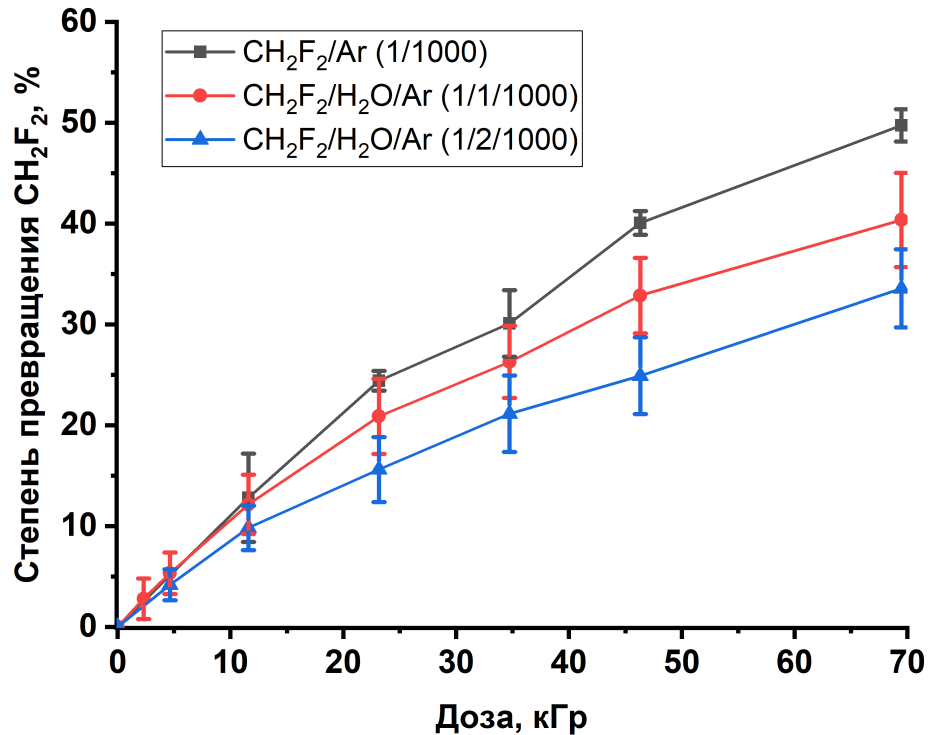


Рисунок 65 — Степень превращения молекул дифторметана и комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000) и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1/1/1000 и 1/2/1000) в зависимости от поглощенной дозы

конверсии. Кроме того, в случае фтороформа обнаружены новые полосы. Слабая спектральная линия при  $2138,8 \text{ см}^{-1}$  указывает на образование молекулы CO [274]. Новые полосы поглощения при  $767,9, 968,8, 1243,5, 1911,3$  и  $1941,5 \text{ см}^{-1}$  на основании литературных данных [275] могут быть отнесены к продукту окисления фтороформа —  $\text{COF}_2$ . Кривые накопления для  $\text{COF}_2$  и CO представлены на рисунке 67. Как можно видеть, образование продуктов окисления происходит с заметным индукционным периодом. Это указывает на формирование  $\text{COF}_2$  и CO преимущественно в результате вторичных реакций, а не превращений комплексов  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . Наиболее вероятно, что в этих процессах важную роль играют атомы кислорода, которые образуются при радиолитическом разложении молекул воды. Возможны одностадийный ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$ ) и двухстадийный ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{O}$ ) пути генерации атомов O, причём квантовые выходы фотолиза в газовой фазе свидетельствуют о преобладании второго канала [276]. Атомы кислорода, возникающие при радиолитическом разложении, могут обладать некоторой избыточной кинетической энергией (известно, что фотолиз OH вакуумным ультрафиолетом с  $\lambda = 120 \text{ нм}$  дает атомы  $\text{O}(^1\text{D})$  с энергией  $69\text{--}92 \text{ ккал/моль}$  [277]), следовательно, способны реагировать с изолированными молекулами даже при наличии энергетического барьера. Подробное описание свойств и реакционной способности радиационно-индуцированных атомов кислорода выходит за рамки настоящей работы. Важно подчеркнуть, что полосы, которые можно было бы отнести к продуктам первичных радиационно-индуцированных превращений  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в ИК-спектрах не были обнаружены.

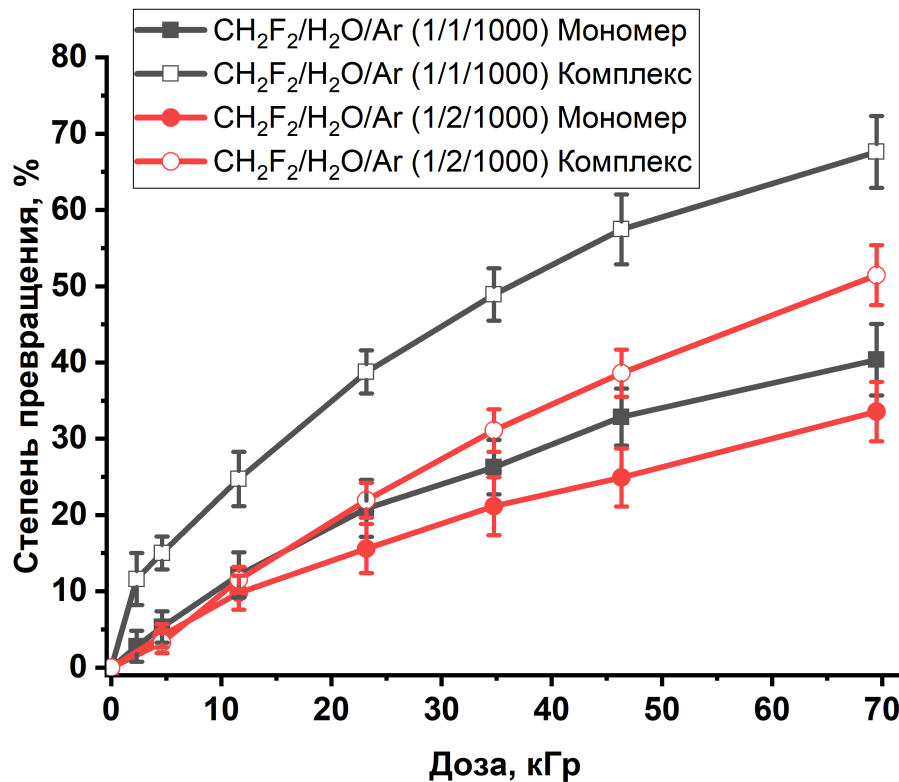


Рисунок 66 — Степень превращения изолированных молекул дифторметана и комплексов дифторметан-вода (изомер 101) в образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1/1/1000 и 1/2/1000) в зависимости от поглощенной дозы

Спектр нетривиальных продуктов радиолитического разложения дифторметана оказывается более разнообразным (рисунок 68). Как и при радиолитическом разложении образца  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  были обнаружены малоинтенсивные спектральные линии  $\text{COF}_2$  и  $\text{CO}$ , и набор новых полос поглощения при 572,1 (слабая), 1006,2 (слабая), 1011,8 (слабая), 1024,3 (умеренная), 1130,3 (умеренная), 1228,5 (слабая), 1236,0 (умеренная), 1807,7, (слабая) 1846,0 (умеренная), 2979,2 (слабая) и 3742,5 (умеренная)  $\text{см}^{-1}$ . Для отнесения новых спектральных линий обратимся к их кривым накопления, представленным на рисунке 69. Как следует из рисунка,  $\text{COF}_2$  и  $\text{CO}$  накапливаются с заметным индукционным периодом (интересно, что полоса  $\text{CO}$  проявляется при меньшей поглощенной дозе, чем  $\text{COF}_2$ ), что согласуется с их особенностями образования, отмеченными выше. Аналогичный профиль демонстрирует полоса при 1846,0  $\text{см}^{-1}$  и скоррелированная с ней линия при 1024,3  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на их принадлежность к продуктам окисления  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Исходя из спектральных характеристик, эти линии должны быть приписаны некоторой форме  $\text{FCO}$  (литературные данные для аргона: 1023 и 1857  $\text{см}^{-1}$  [261]), однако более детальный анализ затруднителен из-за малой интенсивности данных полос поглощения.

Возвращаясь к новым умеренно интенсивным полосам поглощения при 1130,6, 1236,0 и 3742,5  $\text{см}^{-1}$ , следует отметить, что они проявляются исключительно в облученных образцах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  и отсутствуют в спектрах  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  и во всех системах, содержащих фтороформы. Из приведенных на рисунке 69 кривых накопления для этих полос однозначно можно



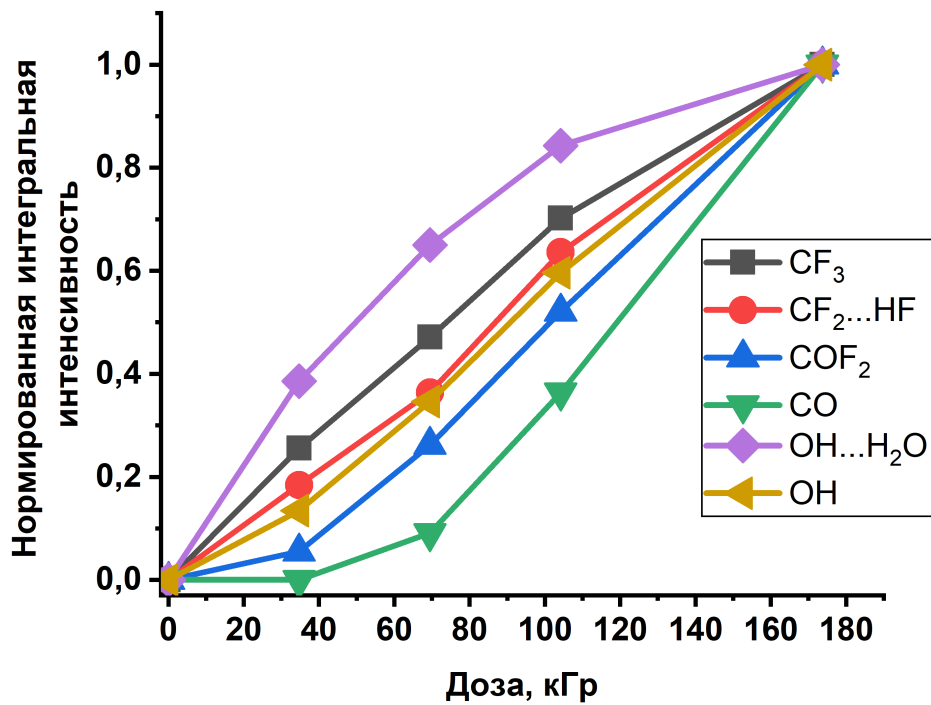


Рисунок 67 — Кривые накопления основных продуктов радиолитического распада в образце  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$

сделать вывод, что они относятся к некоторым первичным продуктам радиолитического распада (кривые накопления для  $\text{CHF}_2$  и  $\text{OH}$  демонстрируют схожее поведение при радиолитическом распадае). Можно отметить, что накопление полос при 1130,6, 1236,0 и 3742,5  $\text{см}^{-1}$  коррелировано, следовательно, они, вероятно, принадлежат одной молекулярной системе. Спектральное положение полос при 1130,6 и 1236,0  $\text{см}^{-1}$  позволяет приписать их «возмущённым» колебаниям  $\text{CF}_2$ , что характерно для межмолекулярных комплексов. Поскольку эти линии проявляются только в присутствии воды, то разумно предположить, что они относятся к комплексу  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . С этим согласуется наблюдение полосы с максимумом при 3742,5  $\text{см}^{-1}$ , расположенной в области O–H валентных колебаний.

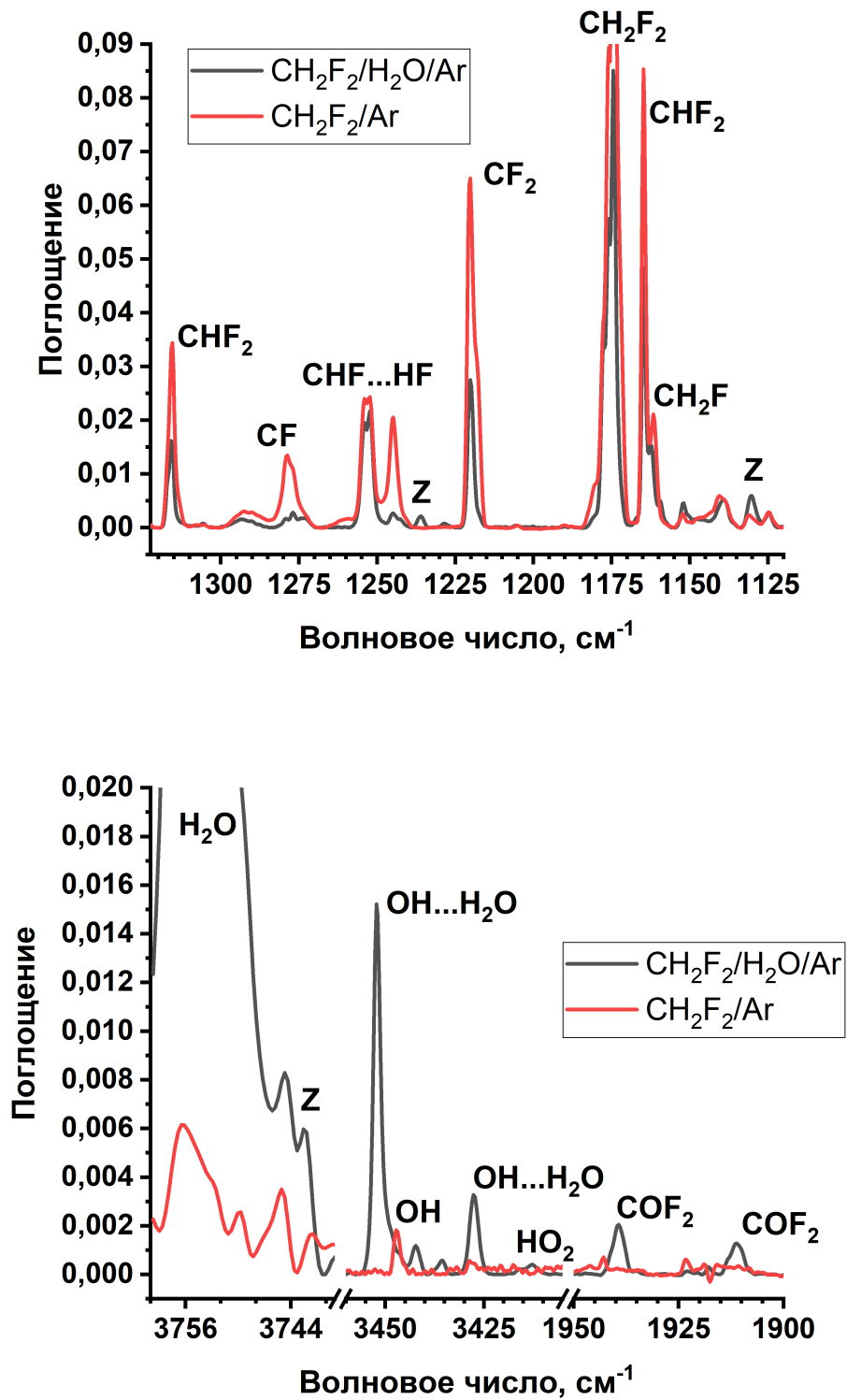


Рисунок 68 — ИК-спектры облучённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$  (1/1000) и  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1/2/1000). Полосы поглощения, соответствующие межмолекулярным комплексам  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , обозначены буквой Z

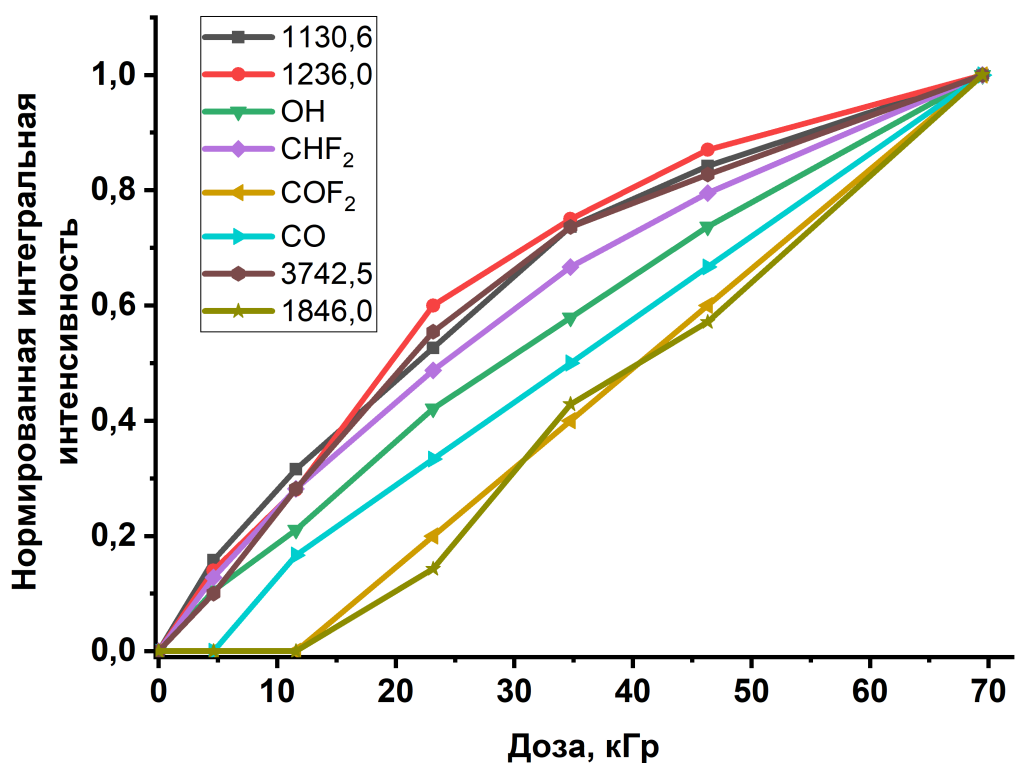


Рисунок 69 — Кривые накопления некоторых продуктов радиолитического распада и новых (ранее не отмечённых) полос поглощения в образце  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  (1/2/1000)

### 5.2.3.1 Идентификация комплекса $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$

Для определения структурных и спектроскопических параметров комплексов  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  были проведены квантово-химические расчёты на уровне теории MP2/L2a\_3. В результате анализа ППЭ найдено два истинных минимума, соответствующих межмолекулярным комплексам. Такое же представление ППЭ было получено при исследовании методом CCSD(T)/L2a\_3. Полученные структуры комплексов представлены на рисунке 70.

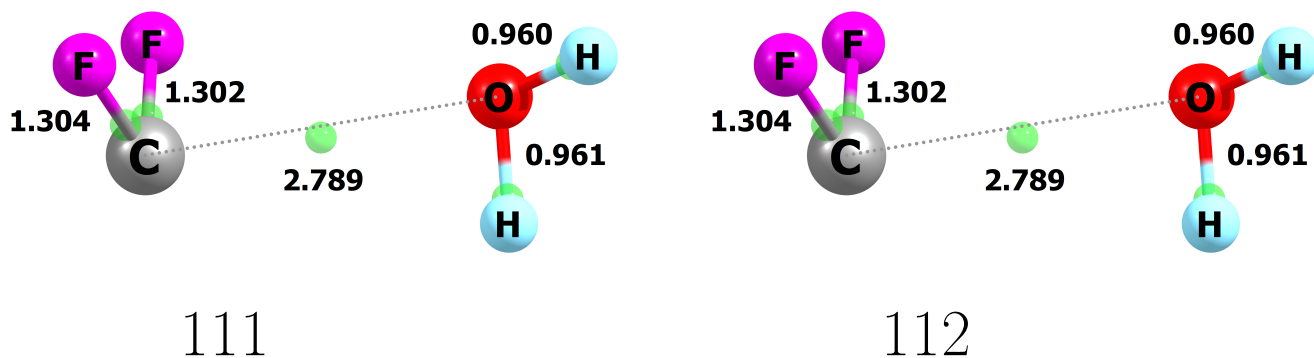


Рисунок 70 — Структуры комплексов  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , оптимизированные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах, критические связевые точки обозначены зелёными сферами

Как можно видеть, изомер 111 имеет водородную связь между молекулой воды и неподелённой электронной парой карбена, комплекс 112 стабилизируется за счёт ван-дер-ваальсова взаимодействия между атомами углерода и кислорода. Искажения геометрических параметров при образовании комплексов небольшие. Энергии связывания в комплексах, экстраполированные к полному базисному набору (CCSD(T)/CBS) с учётом энергии нулевых колебаний, составляют 1,37 и 1,43 ккал/моль для изомеров 111 и 112 соответственно. Полученные значения уступают энергиям стабилизации, характерным для комплексов карбенов, обнаруженных в настоящей работе (6,48 ккал/моль для  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$  и 2,92 ккал/моль для  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ ).

Гармонические частоты колебаний  $\text{CF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и их комплексов показаны в таблице 39. Как и в случае с межмолекулярными комплексами  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , описанными выше, новые колебательные моды в данном случае располагаются в низкочастотной области  $20\text{--}460\text{ см}^{-1}$ , что выходит за рамки диапазона измерений спектрометра, используемого в настоящей работе. Однако смещения спектральных полос  $\text{CF}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  для изомеров заметно различаются, что позволит различить их экспериментальные линии в спектре. Так, структура 111 должна иметь полосы поглощения со значительными голубыми сдвигами относительно мономерного  $\text{CF}_2$ , в то время как для изомера 112 предсказаны небольшие ( $2\text{--}5\text{ см}^{-1}$ ) голубые сдвиги.

Сравнение экспериментальных и теоретических спектральных характеристик и сдвигов полос поглощения мономеров при комплексообразовании приведено в таблице 40. Как можно заметить, в экспериментальном спектре наблюдаются значительные сдвиги, соответствующие отклику, предсказанному для структуры 111. Абсолютные значения частот колебаний для комплекса 112 хорошо соответствуют наблюдаемым результатам, однако теоретические значения сдвигов плохо согласуются с экспериментом. Следовательно, полосы поглощения фрагмента  $\text{CF}_2$  в комплексе указывают на изомер 111. Полосы НОН деформационных и О–Н асимметричных валентных колебаний комплекса характеризуются

Таблица 39 — Рассчитанные на уровне CCSD(T)/L2a\_3 гармонические частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты интенсивности (в  $\text{км/моль}$ , указаны в скобках) для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_2$  и их межмолекулярных комплексов (111, 112)

№	Колебание	Мономеры	111	112
1	Межмол.	—	20,2 (113)	54,4 (32)
2	Межмол.	—	36,9 (4)	64,7 (31)
3	Межмол.	—	92,5 (11)	70,8 (81)
4	Межмол.	—	108,3 (1)	114,5 (26)
5	Межмол.	—	277,7 (89)	130,9 (101)
6	Межмол.	—	452,9 (55)	228,2 (29)
7	FCF деф.	669,3 (3)	674,6 (2)	669,3 (3)
8	$\text{CF}_2$ вал. асим.	1127,4 (385)	1161,6 (367)	1129,2 (365)
9	$\text{CF}_2$ вал. сим.	1234,0 (117)	1261,0 (126)	1239,5 (114)
10	НОН деф.	1649,3 (70)	1664,4 (43)	1645,9 (84)
11	О–Н вал. сим.	3825,8 (3)	3789,4 (167)	3818,7 (7)
12	О–Н вал. асим.	3937,9 (56)	3949,6 (96)	3931,7 (61)

Таблица 40 — Экспериментальные и рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3 частоты колебаний в комплексах  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) и сдвиги колебательных частот при комплексообразовании (в  $\text{см}^{-1}$ ) относительно несвязанных молекул

	Колебательная частота			Сдвиг	
	$\text{CF}_2$ вал. асим.	$\text{CF}_2$ вал. сим.	ОН вал. сим.	$\text{CF}_2$ вал. асим.	$\text{CF}_2$ вал. сим.
Комплекс 111	1161,6	1261,0	3789,4	+34,23	+27,0
Комплекс 112	1129,2	1239,5	3818,7	+1,8	+5,5
Эксперимент	1130,6	1236,0	3742,5	+28,2	+15,9

небольшими смещениями относительно полос изолированных молекул воды; кроме того, они находятся в «неблагоприятной» для наблюдения спектральной области, поэтому их обнаружить не удалось. Полоса поглощения в высокочастотной области при  $3742,5 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, относится к О–Н симметричным валентным колебаниям в комплексе. Данная колебательная мода в молекуле воды характеризуется малой интенсивностью, однако при комплексообразовании её интенсивность увеличивается более чем в 50 раз (см. таблицу 39). Спектральное положение данной линии должно заметно отличаться от полос мономеров и димеров воды, что подтверждается экспериментально. Таким образом, новые спектральные линии при  $1130,6$ ,  $1236,0$  и  $3742,5 \text{ см}^{-1}$  соответствуют изомеру 111 комплекса  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ .

Интересно подчеркнуть, что при радиоллизе дифторметана образуется дифторкарбен в качестве основного продукта, соответственно,  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  при радиоллизе даёт  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . При этом распад дифторметана также сопровождается образованием другого карбена — СНФ, преимущественно в форме  $\text{СНФ} \cdots \text{HF}$ . Однако в экспериментальных спектрах не наблюдается никаких свидетельств образования  $\text{СНФ} \cdots \text{H}_2\text{O}$ . Наиболее вероятная причина состоит в том, что СНФ образуется в паре с HF, который не обладает заметной подвижностью в условиях эксперимента и связывается со фторкарбеном в довольно устойчивый комплекс. Квантово-химические расчёты на уровне теории MP2/L2a\_3 предсказывают четыре изомера для  $\text{СНФ} \cdots \text{H}_2\text{O}$ , энергии связывания которых лежат в интервале 1,4–3,3 ккал/моль (с учётом энергии нулевых колебаний) (см. приложение А.6). Структуры комплексов представлены на рисунке 71. Наиболее стабильный изомер 122 изоструктурен обнаруженному комплексу  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ , но его энергия связывания заметно уступает энергии связывания в  $\text{СНФ} \cdots \text{HF}$  (7,7 ккал/моль на том же уровне теории). Следовательно, образование  $\text{СНФ} \cdots \text{HF}$  предпочтительно по сравнению с  $\text{СНФ} \cdots \text{H}_2\text{O}$ . В этой связи логично, что комплекс  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  не был обнаружен среди продуктов радиолиза системе  $\text{СНФ}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ , поскольку комплекс  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$  значительно более устойчив (см. раздел 3.1.1).

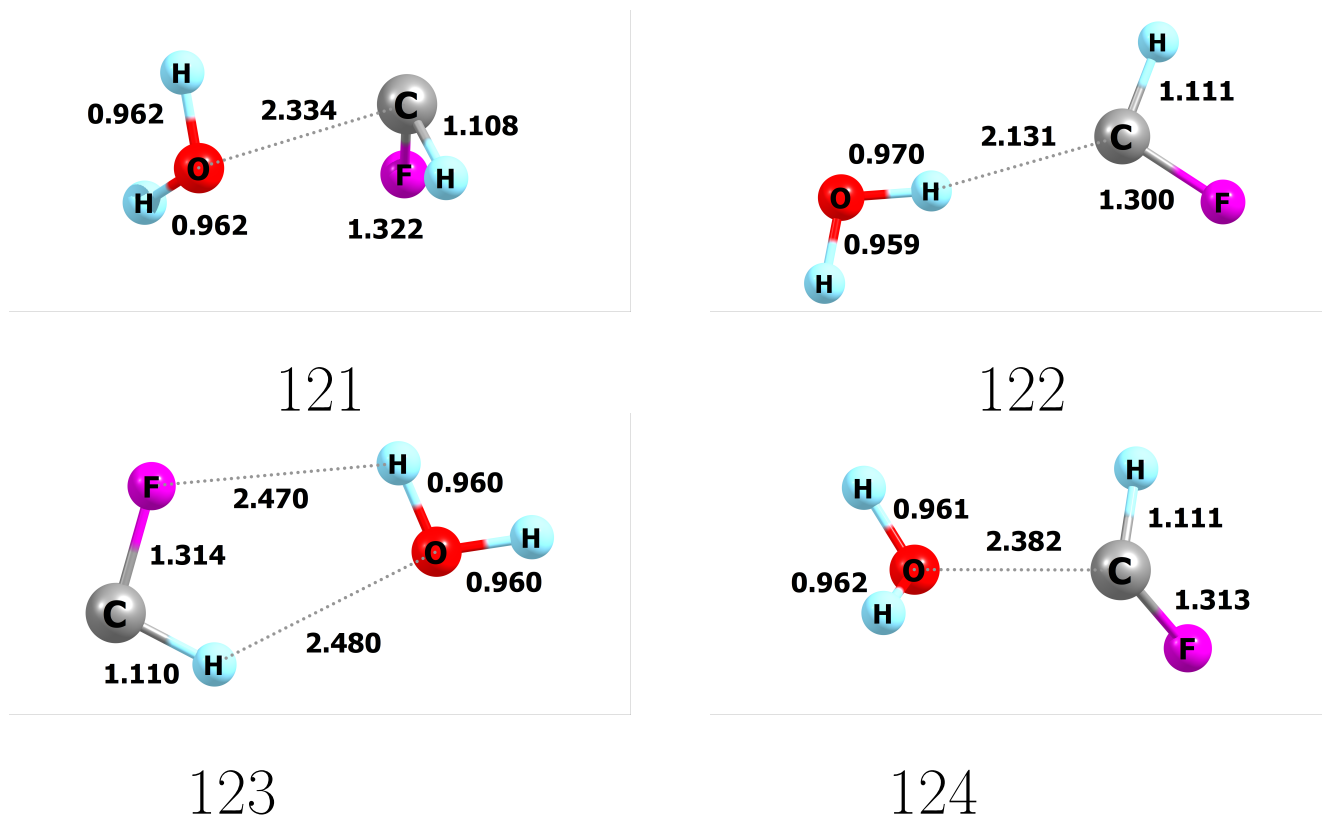


Рисунок 71 — Структуры комплексов CHF...H<sub>2</sub>O, оптимизированные на уровне теории MP2/L2a\_3. Длины связей указаны в ангстремах

## Заключение

В настоящей работе метод матричной изоляции с ИК-спектроскопическим детектированием в сочетании с квантово-химическими расчетами высокого уровня был впервые использован для систематического исследования механизмов радиационно-индуцированных превращений молекул и комплексов фтороформа и дифторметана, что позволило надежно установить структуру нейтральных и заряженных интермедиатов, а также идентифицировать некоторые необычные молекулы и метастабильные межмолекулярные комплексы, которые ранее не были известны. В данном разделе будет приведено обобщение основных результатов, анализ основных закономерностей и возможных приложений, а также обозначены основные проблемы и перспективные направления развития будущих исследований.

### Радиационная чувствительность и направления радиационно-индуцированных превращений фтороформа и дифторметана.

В целом, полученные данные позволяют заключить, что фтороформ демонстрирует более высокую радиационную стойкость по сравнению с дифторметаном в условиях матричной изоляции. Так, радиационно-химические выходы распада в матрицах неона и аргона различаются в 2–3 раза, а в твердом ксеноне значения для фтороформа на порядок ниже, чем в случае с дифторметаном. Это различие позволяет предположить, что основным «результативным» каналом передачи энергии от матрицы к исследуемым молекулам служит передача положительного заряда («дырки»), в то время как передача возбуждения играет меньшую роль. Поскольку молекулы  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2$  обладают потенциалами ионизации 14,2 и 13,3 эВ, соответственно [15], ионизация фтороформа возможна только в матрицах неона и аргона, тогда как для дифторметана этот процесс также осуществляется в криптоне. В ксеноне, а также в криптоне в случае  $\text{CHF}_3$ , реализуется исключительно передача возбуждения, что приводит к резкому падению эффективности радиационно-химических превращений при переходе к указанным матрицам.

В принципе, для обоих изученных соединений как «нейтральный», так и «ионный» каналы радиолиза приводят к одинаковому набору продуктов превращений. В случае фтороформа первичными продуктами являются радикалы  $\text{CF}_3$  и  $\text{CHF}_2$ , а также комплекс  $\text{CF}_2 \cdots \text{HF}$ , ко вторичным следует отнести  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_4$ . Дифторметан преимущественно дает  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}_2$  и  $\text{CHF} \cdots \text{HF}$  в качестве первичных продуктов, а также  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_3$  при более глубоких степенях превращения. Особое место среди всех матриц занимает неон, в котором разница энергий ионизации матрицы и изолированной молекулы достигает 7–8 эВ, следовательно, образующиеся в данной среде катион-радикалы фтороформа и дифторметана обладают значительной избыточной энергией. Это приводит к появлению продуктов «горячей ионной фрагментации» катион-радикалов, таких как  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CHF}_2^+$  и  $\text{CHF}^+$  уже при малых поглощенных дозах.



Помимо положительно заряженных частиц в образцах также образуются и электроны, судьба которых также детально рассмотрена. На начальных этапах радиолиза (при малых поглощенных дозах) роль «химических» ловушек могут играть только исходные молекулы фтороформа или дифторметана, однако последние реагируют лишь с горячими электронами (избыточная энергия свыше 2 эВ). При значительной конверсии соответствующего фторметана электроны захватываются его продуктами распада (из одной молекулы  $\text{CHF}_3$  или  $\text{CH}_2\text{F}_2$  образуется по крайней мере один фрагмент с положительным значением сродства к электрону). Предложенные в работе механизмы «ионного» и «нейтрального» каналов радиолиза рассматриваемых фторметанов в полной мере описывают особенности образования всех наблюдаемых продуктов радиолиза в изучаемых системах.

Рассматривая возможные следствия полученных результатов модельных исследований для химии стратосферы и ионосферы, необходимо в первую очередь отметить, что они дают общее представление о возможности реализации различных каналов деградации изученных молекул в условиях слабого межмолекулярного взаимодействия под действием излучений с энергиями, соответствующими ВУФ области ( $\approx 10\text{--}20$  эВ), поскольку именно такие энергии характерны для мигрирующих «дырок» и возбужденных состояний в матрицах (следует подчеркнуть, что первичная энергия используемых рентгеновских квантов в рамках нашей схемы эксперимента не имеет принципиального значения). Кроме того, в работе показано, что при распаде исследуемых молекул образуются довольно высокорекреационноспособные радикалы и карбены, роль которых в реальных атмосферных процессах необходимо принимать во внимание. В целом, следует отметить, что полученные результаты о радиационной стабильности фтороформа и дифторметана коррелируют с величинами, характеризующими устойчивость этих соединений в верхних слоях атмосферы — средними временами жизни. Так, по имеющимся данным, среднее время жизни в атмосфере для молекулы фтороформа примерно в пять раз выше, чем для дифторметана [278; 279], что качественно согласуется с радиационно-химическими выходами расходования этих молекул в рассмотренных модельных системах.

### **Образование карбен-молекулярных комплексов и необычных молекул при радиолизе фторметанов в матрицах твердых благородных газов.**

Одним из важных результатов работы, имеющим «общехимическое» значение, можно считать получение и теоретическое описание новых интермедиатов и необычных молекул. В этой связи можно отметить идентификацию нового вида межмолекулярных комплексов — водородно-связанных ассоциатов простейших фторированных карбенов ( $\text{CHF}$  и  $\text{CF}_2$ ). Как уже отмечалось в работе, ранее подобные комплексы были известны только для некоторых «органических» карбенов сравнительно сложной структуры [280; 281]. В данной работе показано, что комплекс  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  образуется в матрицах неона, аргона и криптона при радиационно-индуцированном распаде молекул дифторметана. Он стехиометрически соответствует  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и образуется из него в качестве первичного продукта радиолиза. Его образование, по-видимому, связано с распадом высших возбужденных состояний ди-

фторметана, что объясняет отсутствие комплекса в матрице ксенона, энергия ионизация которого близка к энергии первого синглетного возбуждённого состояния  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Согласно данным квантово-химических расчётов на уровне теории CCSD(T)/L3a\_3, комплекс имеет три структурных изомера, при этом один из них демонстрирует значительную энергию связывания (6,48 ккал/моль, CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний), в то время как два других характеризуются величинами 0,79 и 0,57 ккал/моль на том же уровне теории. Наиболее энергетически предпочтительный изомер связан водородной связью, возникающей между фрагментом HF и неподелённой электронной парой карбена, что напрямую следует из анализа электронной плотности. Комплексообразование приводит к сдвигам полос поглощения фрагментов комплекса относительно соответствующих мономерных молекул, данные сдвиги в первом приближении не зависят от молекулярного окружения и позволяют сравнивать результаты расчётов, соответствующие газовой фазе, и экспериментальные данные в матрицах инертных газов. Рассчитанные спектроскопические сдвиги комплекса находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами. Прямым свидетельством существования комплекса могут считаться довольно интенсивные полосы, соответствующие межмолекулярным колебаниям (либрациям) HF, которые были обнаружены в матрицах неона, аргона и криптона в области 700–900  $\text{см}^{-1}$ . Интересной особенностью данного комплекса является фоточувствительность — под действием света в диапазоне длин волн от 520 до 400 нм  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  претерпевает обратное превращение в родительскую молекулу дифторметана. Механизм данного процесса успешно интерпретирован в рамках модели конического пересечения ППЭ основного и первого синглетно возбуждённого состояний. В рамках подхода CIS(2)/L2a\_3 было обнаружено, что геометрия, соответствующая точке пересечения двух ППЭ, действительно существует, и при переходе из неё на поверхность основного состояния комплекс распадается на радикальную пару  $\text{CHF}_2$  и H. Можно считать, что в экспериментальных условиях данные частицы будут находиться в одной матричной клетке, их избыточная энергия невелика, поэтому они с высокой вероятностью рекомбинируют, образуя молекулу дифторметана.

Другим важным примером нового класса комплексов карбенов является  $\text{CF}_2\cdots\text{HF}$ , образующийся при облучении фтороформа во всех используемых в работе матрицах. Расчёты на уровне теории CCSD(T)/L3a\_3 также предсказывают наличие трёх структурных изомеров, при этом наиболее устойчивый демонстрирует аналогичное взаимодействие между неподелённой электронной парой и фрагментом HF. Менее стабильные структуры также обладают водородными связями между HF и неподелёнными электронными парами атомов фтора. Энергии связывания указанных комплексов существенно ниже, чем для  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$  (2,92 ккал/моль для самого устойчивого изомера, CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний). В экспериментальных спектрах обнаружены практически все полосы поглощения, соответствующие ИК-активным модам наиболее устойчивого изомера комплекса: либрации HF, C–F симметричные и ассиметричные валентные и H–F валентные колебания. Рассчитанные для последних трёх колебаний сдвиги гармонических частот хорошо соответствуют наблюдаемым смещениям спектральных линий. Кроме того, в случае ксенона зарегистри-

рованы слабые полосы поглощения, которые можно предположительно отнести к слабым изомерам  $\text{FCF}\cdots\text{HF}$ .

Наконец, последним членом ряда является комплекс  $\text{CF}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ , который был обнаружен среди первичных продуктов радиолиза  $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ . Как показывают расчёты, этот комплекс изоструктурен предыдущему, имеет аналогичную водородную связь, но заметно уступает своему аналогу по энергии взаимодействия (1,37 ккал/моль на уровне теории  $\text{CCSD(T)}/\text{CBS}$  с учётом нулевых колебаний). В этом случае были надёжно зафиксированы линии, отвечающие  $\text{C-F}$  симметричным и асимметричным валентным и  $\text{O-H}$  симметричным валентным колебаниям. Экспериментальные сдвиги этих полос относительно соответствующих полос поглощения мономеров  $\text{CF}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  хорошо воспроизводят теоретические результаты на уровне теории  $\text{CCSD(T)}/\text{L2a}_3$ . Следует особо отметить, что, как показано в работе, квантово-химические расчёты на уровне теории  $\text{CCSD(T)}$  с базисами  $\text{L2a}_3$  и  $\text{L3a}_3$  надёжно предсказывают ИК-спектроскопические параметры для водородно-связанных комплексов карбенов.

Другой тип интересных и необычных частиц, обнаруженных в исследуемых системах, представляют соединения благородных газов. Эти молекулы возникают в результате реакций подвижных атомов  $\text{H}$  и  $\text{F}$  с радикальными фрагментами, стабилизированными в матрицах. Следует отметить, что при облучении фтороформа и дифторметана в матрицах инертных газов образуется значительное количество как атомов водорода, так и атомов фтора. Часть из них реагирует уже при 6 К, что подтверждается, например, образованием продуктов с большим содержанием атомов фтора, чем в исходной молекуле (появление  $\text{CF}_4$  при радиолизе  $\text{CHF}_3$  или  $\text{CHF}_3$  в образцах, содержащих  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ). Тем не менее, заметная часть атомов стабилизируется в матрицах, их реакции наблюдаются при проведении контролируемых отжигов образца. Атомы фтора и водорода в аргоне вступают в химические реакции при температурах 10–25 К [222–226]. В криптона атомы  $\text{F}$  реагируют при относительно низких температурах (6–20 К) [200], в то время как процессы, связанные с реакциями атомов  $\text{H}$ , наблюдаются при 25–30 К [195; 228]. В ксеноне атомы фтора могут давать продукты во всём исследованном диапазоне температур, тогда как существенная химическая активность атомов водорода наблюдается в интервале 37–40 К [202; 230–233]. В данном случае наиболее важно, что реакции подвижных атомов представляют широкие возможности для направленного синтеза новых необычных молекул с участием атомов инертных газов. Так, в матрице аргоне при отжиге облученного образца значительно увеличивается интенсивность полосы поглощения единственного стабильного химического соединения аргона —  $\text{HArF}$ . Аналогично, в матрице криптона появляется  $\text{HKrF}$ , причём в работе показано, что основной вклад в его образование вносят именно реакции атомов фтора, а не водорода (последнее характерно для основных представителей данного класса молекул). Важно отметить, что, насколько известно автору, синтез  $\text{HArF}$  и  $\text{HKrF}$  впервые осуществлен в системах, отличных от систем  $\text{HF}/\text{Ar}$  или  $\text{HF}/\text{Kr}$ , использованных в первых работах по этим соединениям [200; 201]. Таким образом, можно ожидать, что образование этих соединений может наблюдаться при ис-

пользовании различных фторсодержащих прекурсоров в условиях радиационно-химической генерации.

Помимо известных молекул, в настоящей работе впервые экспериментально обнаружены новые соединения инертных газов, представляющие собой продукты внедрения атома инертного газа в молекулу дифторкарбена — FKrCF и FXeCF. Такие молекулы образуются при отжиге облучённых образцов  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Kr}$  при 17 К или  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Xe}$  при 30 К, соответственно. Проведенные квантово-химические расчёты с учётом релятивистских поправок на уровне теории MP2/L2a\_3 демонстрируют наличие минимумов на ППЭ, отвечающих обоим молекулам, при этом более точный расчёт на уровне CCSD(T)/L2a\_3 предсказывает существование только FXeCF. Причина такого поведения, вероятно, связана с пренебрежением матричным окружением в расчёте, которое, как показывают исследования [246], может играть ключевую роль в стабилизации таких молекул. Наблюдаемые спектральные характеристики для C–F валентных колебаний в FXeCF и FKrCF, а также F–Kr валентных колебаний хорошо согласуются как с полученными теоретическими данными, так и с результатами предыдущих расчётов [234]. Следует отметить, что как для и большинства соединений инертных газов [233; 245; 247; 248], для FKrCF и FXeCF характерны фотохимические превращения под действием оптического излучения в широком диапазоне длин волн. Изучение зависимости эффективности этих процессов от длины волны возбуждающего света позволило выявить их особенности, которые качественно можно объяснить на основе квантово-химических расчетов.

### **Особенности радиационной химии межмолекулярных комплексов фторметанов.**

Отдельным направлением работы было исследование спектроскопических характеристик и механизмов радиационно-индуцированных превращений некоторых межмолекулярных комплексов фтороформа и дифторметана с важными для атмосферной химии молекулами, такими как  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ . Результаты, полученные в этой части, могут представлять интерес как для развития общих представлений о слабых нековалентных взаимодействиях и их влиянии на высокоэнергетические процессы, так и для приложений, связанных с атмосферной химией.

Сведения о комплексах исследуемых фторметанов с монооксидом углерода были получены впервые. Комплексы  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$  и  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{CO}$  с заметными выходами образуются при осаждении газовых смесей  $\text{CHF}_3/\text{CO}/\text{Ar}(\text{Kr})$  или  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ , соответственно. Полосы поглощения находятся в непосредственной близости от сигналов мономеров и могут быть однозначно приписаны к конкретному структурному изомеру только на основании сопоставления экспериментальных и теоретических сдвигов частот колебаний. При сопоставлении экспериментальных и полученных на уровне CCSD(T)/L2a\_3 теоретических результатов можно сделать вывод, что в обоих случаях стабилизируется изомер, обладающий C–H  $\cdots$  C–O

водородной связью (что подтверждается анализом электронной плотности). Для комплекса  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  из литературы известны данные о структуре и энергии связывания (вращательная спектроскопия), в то время как для  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  опубликованы как теоретические данные, так и ИК-спектры в матрицах неона и аргона. Однако проведённые квантово-химические расчёты демонстрируют, что на ППЭ (MP2/Lха\_3 и CCSD(T)/Lха\_3,  $x = 2, 3$ ) для системы  $\text{CHF}_3/\text{H}_2\text{O}$  отсутствует минимум, описанный ранее. На ППЭ найдена другая, притом единственная, структура (энергия связывания на уровне CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний равна 2,73 ккал/моль), стабилизированная за счёт циклической системы ковалентных и водородных связей  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{F}-\text{C}$ , как показывает анализ электронной плотности. В пользу стабилизации комплекса именно такой структуры свидетельствует сравнение с экспериментом. ИК-спектр комплекса  $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  получен впервые, зарегистрированы экспериментально доступные полосы поглощения обоих фрагментов. Данные спектральные линии приписаны структурному изомеру, аналогичному зарегистрированному в газовой фазе методом вращательной спектроскопии. Квантово-химические расчёты показывают, что комплекс обладает одной водородной связью  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{OH}_2$ , энергия связывания между фрагментами составляет 2,65 ккал/моль (CCSD(T)/CBS с учётом нулевых колебаний). Следует отметить, что все охарактеризованные комплексы демонстрируют «атипичное водородное связывание», которое проявляется в голубом сдвиге частоты колебаний в молекуле-акцепторе и усилении связи X-H, в то время как классическая картина водородной связи, напротив, подразумевает красный сдвиг для данной частоты колебаний и ослабления X-H.

Изучение влияния комплексообразования фтороформа и дифторметана с молекулами монооксида углерода и воды на радиационную химию рассматриваемых фторалканов в матрице аргона и криптона, проведенное в работе, представляет специальный интерес с точки зрения фундаментальной радиационной химии. В случае фтороформа добавление CO приводит к повышению радиационной стойкости  $\text{CHF}_3$ , в то же время в случае дифторметана наблюдается увеличение эффективности его расходования. Причина подобных эффектов заключается в способности комплексообразования влиять на «ионный канал» радиолиза, которые обеспечивает наиболее быстрое разложения обоих фторметанов при радиолизе. Молекула CO имеет энергию ионизации равную 14,0 эВ [260], что меньше, чем энергия ионизации фтороформа и больше, чем дифторметана. Следовательно, в матрице аргона молекулы CO могут захватывать «дырки», локализованные на молекуле фтороформа, что наиболее эффективно должно происходить как раз в комплексах  $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$ . При этом ионизованная молекула CO обладает высокой радиационной стойкостью. Её катион-радикал не диссоциирует, поэтому, вероятно, он рекомбинирует с электроном с последующей релаксацией. Изолированные молекулы и комплексы CO могут выступать как ловушки «дырок», с чем и связано проявление защитного эффекта, также известного как «защита по типу губки». В случае дифторметана в матрице аргона молекула CO обладает более высокой энергией ионизации, чем соответствующий фторалкан, что приводит к обратному эффекту — сенсбилизации. Снижение эффективности расходования фторалканов в присутствии во-

ды также можно объяснить в рамках «ионного» канала радиолиза, поскольку вода обладает более низкой энергией ионизации. Однако в данном случае доминирует «защита по типу жертвы», т.к. (в отличие от CO) вода эффективно разлагается при радиолизе.

Следует также отметить, что комплексобразование влияет на количественный и качественный состав продуктов радиолиза, что открывает путь к получению новых необычных радикал-молекулярных (например,  $\text{CF}_3 \cdots \text{CO}$ ) и карбен-молекулярных комплексов (например,  $\text{CF}_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CHF}\text{CO} \cdots \text{HF}$ ). Некоторые из этих метастабильных комплексов могут играть определенную роль в химии атмосферы.

В целом, полученные результаты создают предпосылки для развития работы в нескольких направлениях. С точки зрения моделирования атмосферных процессов, методология и методики, использованные в данной работе, могут оказаться полезными для прогнозирования основных каналов мономолекулярных превращений относительно химически инертных и фотостабильных техногенных соединений и их комплексов с распространенными атмосферными молекулами под действием жестких излучений (т.е. в условиях верхних слоев стратосферы и околоземного пространства). С другой стороны, опробованные в работе методические подходы представляются весьма эффективными для направленного синтеза различных интермедиатов, которые трудно или невозможно получить другими способами (прежде всего, речь идет о радикал-молекулярных и карбен-молекулярных комплексах, а также о необычных соединениях инертных газов). Специальный интерес представляет развитие исследований радиационной химии межмолекулярных комплексов, которое может позволить получить новые знания как об особенностях радиационно-химических процессов в газовой и конденсированных средах, так и о природе слабых межмолекулярных взаимодействий. Как показывают полученные результаты, ИК-спектроскопия, вероятно, является наиболее информативным и эффективным методом для решения поставленных задач, а современный уровень развития квантовой химии вполне позволяет верифицировать экспериментальные результаты с достаточной степенью надежности. Тем не менее, дополнительные исследования с использованием других методов (в первую очередь, ЭПР, а также, возможно, люминесцентной спектроскопии) могут в будущем дать важную дополнительную информацию и способствовать решению вопросов, которые пока остаются дискуссионными.

## Основные результаты и выводы

1. Впервые систематически исследованы радиационно-индуцированные превращения фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов под действием рентгеновского излучения. Предложены схемы механизмов, удовлетворительно описывающие появление всех наблюдаемых продуктов радиолиза и объясняющие матричные эффекты.
2. Показано, что в условиях матричной изоляции дифторметан подвергается радиационно-химическому разложению более эффективно, чем фтороформ.
3. С помощью низкотемпературной ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов охарактеризованы новые комплексы фторированных карбенов с водородной связью:  $\text{CHF}\cdots\text{HF}$ ,  $\text{CF}_2\cdots\text{HF}$  и  $\text{CF}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ .
4. Впервые синтезированы и охарактеризованы новые необычные соединения благородных газов  $\text{FKrCF}$  и  $\text{FXeCF}$ , исследованы их фотохимические превращения.
5. Установлено, что комплексообразование с молекулами  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  существенно влияет на эффективность и состав продуктов радиационно-химических превращений фтороформа и дифторметана в матрицах твердых благородных газов.
6. Показано, что радиационно-индуцированный распад комплексов  $\text{CHF}_3$  с  $\text{CO}$  приводит к образованию ранее неизвестных радикал-молекулярных комплексов ( $\text{CF}_3\cdots\text{CO}$ ), а распад комплексов  $\text{CH}_2\text{F}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}$  дает карбен-молекулярные комплексы ( $\text{CF}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CHF}\text{CO}\cdots\text{HF}$ ).

## Список сокращений и условных обозначений

ВУФ	вакуумный ультрафиолет(-овый)
ИК	инфракрасный
КР	комбинационное рассеяние или катион-радикал
ЭИ	энергия ионизации
ППЭ	поверхность потенциальной энергии
СТВ	сверхтонкое взаимодействие
УФ	ультрафиолет(-овый)
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
Ng	noble gas (обозначение атома благородного газа)
IE	Ionization Energy (энергия ионизации)
EE	Excess Energy (избыточная энергия)
EA	Electron Affinity (средство к электрону)
CBS	Complete Basis Set (полный базисный набор)
Вал.	валентный
Деф.	деформационный
Сим.	симметричный
Асим.	асимметричный
Маят.	маятниковый
Ножн.	ножничный
Крут.	крутильный
Уш.	уширенный



## Список литературы

1. *Bolaji B O, Akintunde M A, Falade T O.* Comparative Analysis of Performance of Three Ozone-Friends HFC Refrigerants in a Vapour Compression Refrigerator // *Journal of Sustainable Energy and Environment.* — 2011. — Vol. 2, № August. — P. 61–64.
2. *Godwin David S., Ferenchiak Rebecca.* The implications of residential air conditioning refrigerant choice on future hydrofluorocarbon consumption in the United States // *Journal of Integrative Environmental Sciences.* — 2020. — Vol. 17, № 3. — P. 29–44.
3. *Hobrock Don L., Kiser Robert W.* Electron impact studies of some trihalomethanes: trichloromethane, dichlorofluoromethane, chlorodifluoromethane, and trifluoromethane // *Journal of Physical Chemistry.* — 1964. — Vol. 68, № 3. — P. 575–579.
4. *Scheunemann H.-U., Heni M., Illenberger E., Baumgärtel H.* Dissociative Attachment and Ion Pair Formation in CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>F under Low Energy (0 - 20 eV) Electron Impact // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* — 1982. — Vol. 86, № 4. — P. 321–326.
5. *Goto Masashi, Nakamura Keiji, Toyoda Hirotaka, Sugai Hideo.* Cross Section Measurements for Electron-Impact Dissociation of C H F 3 into Neutral and Ionic Radicals // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 1994. — Vol. 33, № Part 1, No. 6A. — P. 3602–3607.
6. *Sugai H., Toyoda H., Nakano T., Goto M.* Absolute Cross Sections for the Electron Impact Dissociation of CF<sub>4</sub> and CHF<sub>3</sub> into the CF<sub>x</sub> (x = 1-3) Neutral Radicals // *Contributions to Plasma Physics.* — 1995. — Vol. 35, № 4-5. — P. 415–420.
7. *Torres Inmaculada, Martínez Roberto, Castaño Fernando.* Electron-impact dissociative ionization of the CH<sub>3</sub>F molecule // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* — 2002. — Vol. 35, № 19. — P. 4113–4123.
8. *Torres I., Martínez R., Rayo M N Sánchez, Castaño F., Sánchez Rayo M. N., Castaño F.* Electron impact dissociative ionization of the CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> molecule: cross sections, appearance potentials, nascent kinetic energy distributions and dissociation pathways // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* — 2000. — Vol. 33, № 18. — P. 3615–3630.
9. *Torres Inmaculada, Martínez Roberto, Castaño Fernando.* Electron-impact dissociative ionization of fluoromethanes CHF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* — 2002. — Vol. 35, № 11. — P. 2423–2436.
10. *Moxom J., Xu J., Laricchia G., Hulett L. D., Schrader D. M., Kobayashi Y., Somieski B., Lewis T. A.* Fragmentation and ionization of CH<sub>3</sub>F by positron and electron impact // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* — 1998. — Vol. 143, № 1-2. — P. 112–120.

11. *Moxom J., Schrader D. M., Laricchia G., Xu J., Hulet L. D.* Ionization and fragmentation of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ , and  $\text{CHF}_3$  by positron impact // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. — 2000. — Vol. 62, № 5. — P. 052708–052701.
12. *Robin Melvin B.* Higher excited states of polyatomic molecules. — New Jersey: Academic Press, 1974. — Vol. 1. — P. 345–360.
13. *Pullen B. P., Carlson Thomas A., Moddeman W. E., Schweitzer G. K., Bull W. E., Grimm F. A.* Photoelectron spectra of methane, silane, germane, methyl fluoride, difluoromethane, and trifluoromethane // *The Journal of Chemical Physics*. — 1970. — Vol. 53, № 2. — P. 768–782.
14. *Sandorfy C.* U.V. absorption of fluorocarbons // *Atmospheric Environment*. — 1976. — Vol. 10, № 5. — P. 343–351.
15. *Sauvageau P., Gilbert R., Berlow P. P., Sandorfy C.* Vacuum ultraviolet absorption spectra of fluoromethanes // *The Journal of Chemical Physics*. — 1973. — Vol. 59, № 2. — P. 762–765.
16. *Suto Masako, Washida Nobuaki.* Emission spectra of  $\text{CF}_3$  radicals. I. UV and visible emission spectra of  $\text{CF}_3$  observed in the VUV photolysis and the metastable argon atom reaction of  $\text{CF}_3\text{H}$  // *The Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 78, № 3. — P. 1007.
17. *Suto Masako, Lee L. C.* Emission spectra of  $\text{CF}_3$  radicals. V. Photodissociation of  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_3\text{Br}$  by vacuum ultraviolet // *The Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 79, № 3. — P. 1127.
18. *Biehl H., Boyle K. J., Tuckett R. P., Baumgärtel H., Jochims H. W.* Vacuum-UV fluorescence spectroscopy of  $\text{CF}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) in the range 10-30 eV // *Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 214, № 2-3. — P. 367–381.
19. *Secombe D. P., Chim R. Y.L. L., Tuckett R. P., Jochims H. W., Baumgärtel H.* Vacuum-ultraviolet absorption and fluorescence spectroscopy of  $\text{CF}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , and  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  in the range 8-22 eV // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 114, № 9. — P. 4058–4073.
20. *Cartoni Antonella, Bolognesi Paola, Fainelli Ettore, Avaldi Lorenzo.* Photofragmentation spectra of halogenated methanes in the VUV photon energy range // *Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 140, № 18. — P. 184307.
21. *Milligan Dolphus E., Jacox Marilyn E., Comeford J. J.* Infrared spectrum of the free radical  $\text{CF}_3$  isolated in inert matrices // *The Journal of Chemical Physics*. — 1965. — Vol. 44, № 10. — P. 4058–4059.
22. *Jacox Marilyn E., Milligan Dolphus E.* Matrix-isolation study of the vacuum-ultraviolet photolysis of methyl fluoride. The infrared spectra of the free radicals  $\text{CF}$ ,  $\text{HCF}$ , and  $\text{H}_2\text{CF}$  // *The Journal of Chemical Physics*. — 1969. — Vol. 50, № 8. — P. 3252–3262.

23. Wu Yu Jong, Chen Hui Fen, Chou Sheng Lung, Lin Meng Yeh, Cheng Bing Ming. Vacuum-ultraviolet photolysis of H<sub>3</sub>CF in solid neon: Infrared spectra of HCF and CF<sup>+</sup> // *Chemical Physics Letters*. — 2010. — Vol. 497, № 1-3. — P. 12–17.
24. Protostellar and cometary detections of organohalogens / Edith C. Fayolle, Karin I. Öberg, Jes K. Jørgensen, Kathrin Altwegg, Hannah Calcutt, Holger S.P. P. Müller, Martin Rubin et al. // *Nature Astronomy*. — 2017. — Vol. 1, № 10. — P. 703–708.
25. Lin Meng-Yeh, Huang Tzu-Ping, Wu Pei-Zhen, Chin Chih-Hao, Wu Yu-Jong. Formation of Halogen-bearing Species. I. Irradiation of Methyl Fluorides in Carbon Monoxide Ice with VUV Light and Electrons // *The Astrophysical Journal*. — 2019. — Vol. 880, № 2. — P. 132.
26. Masuoka Toshio, Koyano Inosuke. Dissociative single and double photoionization of CH<sub>3</sub>F in the region 20-110 eV studied by mass spectrometry and the photoion-photoion coincidence method // *The Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 95, № 3. — P. 1619.
27. Masuoka Toshio, Kobayashi Ataru. Dissociative photoionization of CF<sub>4</sub> from 23 to 120 eV // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 113, № 4. — P. 1559.
28. Andrews Lester. Vibronic spectra of the ozonide ion in the matrix-isolated M+O<sub>3</sub><sup>-</sup> species // *The Journal of Chemical Physics*. — 2008. — Vol. 63, № 10. — P. 4465.
29. Prochaska Frank T., Andrews Lester. Matrix Photoionization Studies of Trifluoromethyl Halide Systems. Infrared Spectra of the CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub>X<sup>+</sup>, and CF<sub>3</sub>X<sup>+</sup> Cations in Solid Argon // *Journal of the American Chemical Society*. — 1978. — Vol. 100, № 7. — P. 2102–2108.
30. Andrews Lester., Prochaska Frank T. Infrared spectra of the intramolecular hydrogen-bonded difluorohaloform anions in solid argon // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1979. — Vol. 83, № 7. — P. 824–831.
31. Andrews Lester, Prochaska Frank T. Infrared spectra of the CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, CHF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CHF<sup>+</sup>, and FH-(CHF)<sup>-</sup> Molecular ions in solid argon // *The Journal of Chemical Physics*. — 1978. — Vol. 70, № 10. — P. 4714–4723.
32. Lester Andrews, Houston Miller J., Prochaska Eleanor S. Matrix Photoionization of Methyl Halides. Ultraviolet Spectra of the Parent Cations and Infrared Evidence for Intramolecular Hydrogen-Bonded Parent Anions in Solid Argon // *Journal of the American Chemical Society*. — 1979. — Vol. 101, № 24. — P. 7158–7161.
33. Forney Daniel, Jacox Marilyn E., Irikura Karl K. Matrix isolation study of the interaction of excited neon atoms with CF<sub>4</sub>. Infrared spectra of CF<sub>3</sub><sup>+</sup> and CF<sub>3</sub><sup>-</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 101, № 10. — P. 8290–8296.
34. Knight Lon B., Gregory Brian W., Hill Devon W., Arrington C. A., Momose Takamasa, Shida Tadamas. Electron-spin-resonance studies of <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>F<sup>+</sup>, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>F<sup>+</sup>, and <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>DF<sup>+</sup> in neon matrices at 4 K: Comparison with theoretical calculations // *The Journal of Chemical Physics*. — 1991. — Vol. 94, № 1. — P. 67–79.

35. *Feng Paul Y., Mamula Ljerka.* Radiolysis of CF<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> systems // *The Journal of Chemical Physics.* — 1958. — Vol. 28, № 3. — P. 507–508.
36. *Florin Roland E., Brown Daniel W., Wall Leo A.*  $\gamma$ -irradiation of small molecules at 4 and 77 K // *Journal of Physical Chemistry.* — 1962. — Vol. 66, № 12. — P. 2672–2676.
37. *Fajer J., MacKenzie D. R., Bloch F. W.* Radiolysis of tetrafluoromethane // *Journal of Physical Chemistry.* — 1966. — Vol. 70, № 3. — P. 935–936.
38. *Askew W. C., Reed T. M., Mailen J. C.* Perfluoroalkanes in ionizing radiation. // *Radiation research.* — 1968. — Vol. 33, № 2. — P. 282–292.
39. *Askew William C., Reed Thomas M.* Radiolysis of CF<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> Mixtures // *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development.* — 1972. — Vol. 11, № 4. — P. 447–449.
40. *Askew William C., Reed T. M.* Aggradation of Fluorocarbons from CF<sub>4</sub> and Carbon in Nuclear Reactor Radiation // *Nuclear Science and Engineering.* — 1967. — Vol. 29, № 1. — P. 143–144.
41. *Marcotte Ronald E., Hanrahan Robert J.* Fast-flow microwave discharge studies of the system carbon tetrafluoride-carbon tetrachloride // *Journal of Fluorine Chemistry.* — 1972. — Vol. 2, № 1. — P. 87–98.
42. *Yamada Chikashi, Hirota Eizi, Kawaguchi Kentarou.* Diode laser study of the  $\nu_2$  band of the methyl radical // *The Journal of Chemical Physics.* — 1998. — Vol. 75, № 11. — P. 5256.
43. *Maruani J., McDowell C.A., Nakajima H., Raghunathan P.* The electron spin resonance spectra of randomly oriented trifluoromethyl radicals in rare-gas matrices at low temperatures // *Molecular Physics.* — 2006. — Vol. 14, № 4. — P. 349–366.
44. *Carlson Gary A., Pimentel George C.* Infrared detection of gaseous trifluoromethyl radical // *The Journal of Chemical Physics.* — 1965. — Vol. 44, № 10. — P. 4053–4054.
45. *Yamada Chikashi, Hirota Eizi.* Infrared diode laser spectroscopy of the CF<sub>3</sub>  $\nu_3$  band // *The Journal of Chemical Physics.* — 1983. — Vol. 78, № 4. — P. 1703–1711.
46. *Butkovskaya N. I., Larichev M. N., Leipunskii I. O., Morozov I. I., Talrose V. L.* Mass-spectrometric analysis of a beam of polar molecules. Measurements of the dipole moment of the CF<sub>3</sub> radical // *Chemical Physics Letters.* — 1979. — Vol. 63, № 2. — P. 375–377.
47. *Mulligan Dolphus E., Jacox Marilyn E.* Matrix-isolation study of the reaction of atomic and molecular fluorine with carbon atoms. The infrared spectra of normal and <sup>13</sup>C-substituted CF<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub> // *The Journal of Chemical Physics.* — 1968. — Vol. 48, № 5. — P. 2265–2271.
48. *Endo Yasuki, Yamada Chikashi, Saito Shuji, Hirota Eizi.* The microwave spectrum of the trifluoromethyl radical // *The Journal of Chemical Physics.* — 1982. — Vol. 77, № 7. — P. 3376–3382.

49. *Fessenden Richard W., Schdzer Robeht H.* ESR spectra and structure of the fluorinated methyl radicals // *The Journal of Chemical Physics*. — 1965. — Vol. 43, № 8. — P. 2704–2712.
50. *Basco N., Hathorn F. G.M.* The electronic absorption spectrum of the trifluoromethyl radical // *Chemical Physics Letters*. — 1971. — Vol. 8, № 3. — P. 291–293.
51. *Chau Foo-tim, Mok Daniel K. W., Lee Edmond P. F., Dyke John M.* The Singlet-Triplet Separation in CF<sub>2</sub>: State-of-the-Art Ab Initio Calculations and Franck-Condon Simulations Including Anharmonicity // *ChemPhysChem*. — 2005. — Vol. 6, № 10. — P. 2037–2045.
52. *Venkateswarlu Putcha.* On the emission bands of CF<sub>2</sub> // *Physical Review*. — 1950. — Vol. 77, № 5. — P. 676–680.
53. *Bass Arnold M., Mann D. E.* Absorption spectrum of CF<sub>2</sub> trapped in an argon matrix // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — Vol. 36, № 12. — P. 3501–3502.
54. *Mann D. E., Thrush B. A.* On the absorption spectrum of CF<sub>2</sub> and its vibrational analysis // *The Journal of Chemical Physics*. — 1960. — Vol. 33, № 6. — P. 1732–1734.
55. *Mathews C. Weldon.* The absorption spectrum of CF<sub>2</sub> // *Canadian Journal of Physics*. — 1967. — Vol. 45, № 7. — P. 2355–2374.
56. *Milligan Dolphus E., Mann David E., Jacox Marilyn E., Mitsch Ronald A.* Infrared spectrum of CF<sub>2</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. — 1964. — Vol. 41, № 5. — P. 1199–1203.
57. *Herr Kenneth C., Pimentel George C.* A Rapid-Scan Infrared Spectrometer; Flash Photolytic Detection of Chloroformic Acid and of CF<sub>2</sub> // *Applied Optics*. — 1965. — Vol. 4, № 1. — P. 25–25.
58. *Bondybey V. E.* Vibrationally unrelaxed fluorescence in matrix isolated CF<sub>2</sub> // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1976. — Vol. 63, № 2. — P. 164–169.
59. *Powell F. X., Lide David R.* Microwave spectrum of CF<sub>2</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. — 1966. — Vol. 45, № 3. — P. 1067–1068.
60. *Charo Arthur, De Lucia Frank C.* The millimeter and submillimeter spectrum of CF<sub>2</sub> and its production in a dc glow discharge // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1982. — Vol. 94, № 2. — P. 363–368.
61. *Davies P. B., Hamilton P. A., Elliott J. M., Rice M. J.* Infrared diode laser spectroscopy of the  $\nu_3$  band of CF<sub>2</sub> // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1983. — Vol. 102, № 1. — P. 193–203.
62. *Hildenbrand D. L.* Vertical ionization potential of the CF<sub>2</sub> radical // *Chemical Physics Letters*. — 1975. — Vol. 30, № 1. — P. 32–34.

63. *Murray Kermit K., Leopold Doreen G., Miller Thomas M., Lineberger W. C.* Photoelectron spectroscopy of the halocarbene anions HCF<sup>-</sup>, HCCl<sup>-</sup>, HCB<sup>-</sup>, HCl<sup>-</sup>, CF<sub>2</sub><sup>-</sup>, and CCl<sub>2</sub><sup>-</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 89, № 9. — P. 5442–5453.
64. *Tarr A. M., Coomber J. W., Whittle E.* Bromination of fluoro-alkanes: Part 2. - Fluoromethanes and pentafluoroethane // *Transactions of the Faraday Society*. — 1965. — Vol. 61, № 0. — P. 1182–1193.
65. *Reed John F., Rabinovitch B. S.* The sodium diffusion flame method for fast reactions. II. Reactions of fluorinated methyl chlorides // *Journal of Physical Chemistry*. — 1957. — Vol. 61, № 5. — P. 598–605.
66. *Raymond James I., Andrews Lester.* Matrix reactions of fluorohalomethanes with alkali metals: Infrared spectrum and bonding in the monofluoromethyl radical // *Journal of Physical Chemistry*. — 1971. — Vol. 75, № 21. — P. 3235–3242.
67. *Yamada Chikashi, Hirota Eizi.* Infrared diode laser spectroscopy of the  $\nu_3$  band of the fluoromethyl radical, CH<sub>2</sub>F // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1986. — Vol. 116, № 1. — P. 101–107.
68. *Endo Yasuki, Yamada Chikashi, Saito Shuji, Hirota Eizi.* The microwave spectrum of the fluoromethyl radical, CH<sub>2</sub>F // *The Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 79, № 4. — P. 1605–1611.
69. *Nolte J., Wagner H. Gg, Sears T. J., Temps F.* The far-infrared laser magnetic resonance spectrum of CH<sub>2</sub>F // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1999. — Vol. 195, № 1. — P. 43–53.
70. *Hudgens Jeffrey W., Dulcey C. S., Long George R., Bogan Denis J.* Multiphoton ionization spectra of radical products in the F(2P)+ketene system: Spectral assignments and formation reaction for CH<sub>2</sub>F, observation of CF and CH // *The Journal of Chemical Physics*. — 1987. — Vol. 87, № 8. — P. 4546–4558.
71. *Whitney Erin S., Dong Feng, Nesbitt David J.* Jet-cooled infrared spectroscopy in slit supersonic discharges: Symmetric and antisymmetric CH<sub>2</sub> stretching modes of fluoromethyl (CH<sub>2</sub>F) radical // *Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 125, № 5. — P. 054304.
72. *Pritchard G. O., Venugopalan M., Graham T. F.* Photochemistry of the fluoro ketones. The production of vinyl fluoride in the photolysis of 1,3-difluoroacetone // *Journal of Physical Chemistry*. — 1964. — Vol. 68, № 7. — P. 1786–1792.
73. *Granville Carver T., Andrews Lester.* Infrared spectrum of the difluoromethyl radical in solid argon // *The Journal of Chemical Physics*. — 1969. — Vol. 50, № 12. — P. 5100–5107.
74. *Jacox Marilyn E.* Infrared spectroscopic study of the reaction of H atoms with CF<sub>2</sub> in argon and nitrogen matrices // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1980. — Vol. 81, № 2. — P. 349–355.

75. *Hsu David S. Y., Umstead M. E., Lin M. C.* Kinetics and Mechanisms of Reactions of CF, CHF, and CF<sub>2</sub> Radicals // *Fluorine-Containing Free Radicals*. — 1978. — P. 128–151.
76. *Merer A. J., Travis D. N.* Rotational analysis of bands of the hcf molecule // *Canadian Journal of Physics*. — 1966. — Vol. 44, № 7. — P. 1541–1550.
77. *Schmidt Timothy W., Bacskay George B., Kable Scott H.* Characterization of the  $\tilde{A}(1A'')$  state of HCF by laser induced fluorescence spectroscopy // *Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 110, № 23. — P. 11277–11285.
78. *Fan Haiyan, Mukarakate Calvin, Deselnicu Mihaela, Tao Chong, Reid Scott A.* Dispersed fluorescence spectroscopy of jet-cooled HCF and DCF: Vibrational structure of the X-1A' state // *Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 123, № 1. — P. 014314.
79. *Kakimoto Masao, Saito Shuji, Hirota Eizi.* Doppler-limited dye laser excitation spectroscopy of HCF // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1981. — Vol. 88, № 2. — P. 300–310.
80. *Suzuki Tetsuo, Hirota Eizi.* Magnetic interactions in HCF and HSiF studied by sub-Doppler spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics*. — 1986. — Vol. 85, № 10. — P. 5541–5546.
81. *Qiu Yuanwu, Zhou Shikang, Shi Jiliang.* Laser-induced fluorescence of HCF and HCCl // *Chemical Physics Letters*. — 1987. — Vol. 136, № 1. — P. 93–96.
82. *Fan Haiyan, Ionescu Ionela, Xin Ju, Reid Scott A.* Polarization quantum beat spectroscopy of HCF( $\tilde{A} 1 A''$ ). I. 19F and 1H hyperfine structure and Zeeman effect // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, № 18. — P. 8869–8873.
83. *Suzuki Tetsuo, Hirota Eizi.* Optical-optical double resonance (stimulated emission pumping) spectroscopy of HCF // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 88, № 11. — P. 6778–6784.
84. *Ionescu Ionela, Fan Haiyan, Ionescu Eduard, Reid Scott A.* Polarization quantum beat spectroscopy of HCF( $\tilde{A} 1 A''$ ). II. Renner-Teller and spin-orbit mixing in the simplest singlet carbene // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121, № 18. — P. 8874–8879.
85. *Fan Haiyan, Ionescu Ionela, Annesley Chris, Cummins Joseph, Bowers Matthew, Xin Ju, Reid Scott A.* On the Renner-Teller effect and barriers to linearity and dissociation in HCF( $\tilde{A} 1 A''$ ) // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2004. — Vol. 108, № 17. — P. 3732–3738.
86. *Nauta Klaas, Guss Joseph S., Owens Nathan L., Kable Scott H.* Reassignment of the CH stretching frequency of CHF in the  $\tilde{A}$  electronic state // *Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 120, № 7. — P. 3517–3518.
87. *Hakuta Kohzo.* Vibration-rotation spectrum of HCF (X1-A') by laser-induced fluorescence // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1984. — Vol. 106, № 1. — P. 56–63.

88. *Ibuki Toshio, Hiraya Atsunari, Shobatake Kosuke, Matsumi Yutaka, Kawasaki Masahiro.* Vacuum ultraviolet photochemistry of  $\text{CHFCl}_2$  and  $\text{CHFBr}_2$ : Absorption spectra and  $\text{CHF}(\text{A}\tilde{1}\text{A})$  radical formation // *Journal of Chemical Physics*. — 1990. — Vol. 92, № 7. — P. 4277–4282.
89. *Gilles Mary K., Ervin Kent M., Ho Joe, Lineberger W. C.* Negative ion photoelectron spectroscopy of  $\text{HCF}^-$ ,  $\text{HCCl}^-$ ,  $\text{HCB}^-$ , and  $\text{HCl}^-$ : Photoelectron angular distributions and neutral triplet excitation energies // *Journal of Physical Chemistry*. — 1992. — Vol. 96, № 3. — P. 1130–1141.
90. *Wagner M., Gamperling M., Braun D., Prohaska M., Hüttner W.* Rotational transitions and electric dipole moment of fluorocarbene,  $\text{HCF}$  // *Journal of Molecular Structure*. — 2000. — Vol. 517, № 518. — P. 327–334.
91. *De Zárate Alfredo Ortiz, Martínez Roberto, Rayo María N. Sánchez, Castaño Fernando, Hancock Graham.* Preparation of  $\text{CHF}(\text{X}, 1\text{A})$  by infrared multiphoton dissociation and reactions with alkenes // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1992. — Vol. 88, № 4. — P. 535–541.
92. *Irikura Karl K., Hudgens Jeffrey W., Johnson Russell D.* Spectroscopy of the fluoromethylene radicals  $\text{HCF}$  and  $\text{DCF}$  by 2+1 resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy and by ab initio calculation // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 103, № 4. — P. 1303–1308.
93. *Doney Kirstin D., Kortyna Andrew, Nesbitt David J.* High-resolution infrared spectroscopy of  $\text{HCF}$  in the CH stretch region // *Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 152, № 1. — P. 014305.
94. *Andrews E. B., Barrow R. F.* Ultra-violet band-systems of  $\text{CF}$  // *Nature*. — 1950. — Vol. 165, № 4205. — P. 890.
95. *Andrews E B, Barrow R F.* The band-spectrum of carbon monofluoride,  $\text{CF}$  // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. — 1951. — Vol. 64, № 5. — P. 481–492.
96. *Porter T. L., Mann D. E., Acquista N.* Emission spectrum of  $\text{CF}$  // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1965. — Vol. 16, № 2. — P. 228–263.
97. *Harrington J. A., Modica A. P., Libby D. R.* Shock-Tube Determination of the  $\text{C}_2(\text{A } 3\Pi\text{-X } 3\Pi)$  and  $\text{CF}(\text{A } 2\Sigma^+\text{-X } 2\Pi)$  Band-System Oscillator Strengths // *The Journal of Chemical Physics*. — 1966. — Vol. 44, № 9. — P. 3380–3387.
98. *Carroll P K, Grennan T P.* The B-X system of  $\text{CF}$  // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. — 1970. — Vol. 3, № 6. — P. 865–877.
99. *Luque Jorge, Hudson Eric A., Booth Jean Paul.*  $\text{CF A } 2\sigma^+\text{-X } 2\Pi$  and  $\text{B } 2 \Delta - \text{X } 2\Pi$  study by broadband absorption spectroscopy in a plasma etch reactor: Determination of transition



- probabilities, CF X2Π concentrations, and gas temperatures // *Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 118, № 2. — P. 622–632.
100. Booth Jean Paul, Hancock Graham, Toogood Matthew J., McKendrick Kenneth G. Quantitative laser-induced fluorescence spectroscopy of the CF A2Σ<sup>+</sup>-X2Π transition: Electronic transition dipole moment function and predissociation // *Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100, № 1. — P. 47–53.
  101. Kawaguchi Kentarou, Yamada Chikashi, Hamada Yoshiaki, Hirota Eizi. Infrared diode laser spectroscopy of the CF radical // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1981. — Vol. 86, № 1. — P. 136–142.
  102. Nakanaga Taisuke, Ito Fumiyuki, Takeo Harutoshi. High-Resolution FTIR Spectrum of the CF Radical // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1994. — Vol. 165, № 1. — P. 88–96.
  103. Saykally Richard J., Lubic Karen G., Scalabrin Artemio, Evenson Kenneth M. The pure rotational spectrum and hyperfine structure of CF studied by laser magnetic resonance // *The Journal of Chemical Physics*. — 1982. — Vol. 77, № 1. — P. 58–67.
  104. Hildenbrand D. L. Dissociation energy and ionization potential of the molecule CF // *Chemical Physics Letters*. — 1975. — Vol. 32, № 3. — P. 523–526.
  105. Hepburn J. W., Trevor D. J., Pollard J. E., Shirley D. A., Lee Y. T. Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and CCl<sub>3</sub>F // *The Journal of Chemical Physics*. — 1982. — Vol. 76, № 8. — P. 4287–4288.
  106. Saito Shuji, Endo Yasuki, Takami Michio, Hirota Eizi. The microwave spectrum of the CF radical // *The Journal of Chemical Physics*. — 1982. — Vol. 78, № 1. — P. 116–120.
  107. Gondal M. A., Rohrbeck W., Urban W., Blanckart R., Brown J. M. Vibration-rotation transitions in the CF radical, studied by laser magnetic resonance spectroscopy at 7.8 μm // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1983. — Vol. 100, № 2. — P. 290–302.
  108. Van den Heuvel F. C., Meerts W. Leo, Dymanus A. The far-infrared rotational spectrum of the CF radical // *Chemical Physics Letters*. — 1982. — Vol. 88, № 1. — P. 59–62.
  109. Brown John M., Schubert Janette E., Saykally Richard J., Evenson Kenneth M. The far-infrared laser magnetic resonance spectrum of the CF radical and determination of ground state parameters // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1986. — Vol. 120, № 2. — P. 421–434.
  110. Morino Isamu, Yamada Koichi M. T., Belov Sergei P., Winnewisser Gisbert, Herbst Eric. The CF Radical: Terahertz Spectrum and Detectability in Space // *The Astrophysical Journal*. — 2000. — Vol. 532, № 1. — P. 377–383.
  111. Dyke J. M., Lewis A. E., Morris A. A photoelectron spectroscopic study of the ground state of CF<sup>+</sup> via the ionization process CF<sup>+</sup>(X 1Σ<sup>+</sup>) -CF (X 2Π) // *The Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 80, № 4. — P. 1382–1386.

112. *Jacox Marilyn E.* Matrix-isolation study of the decomposition of CF<sub>3</sub>NNCF<sub>3</sub> by photons and by excited rare-gas atom bombardment at energies between 4.9 and 16.8 eV // *Chemical Physics*. — 1984. — Vol. 83, № 1-2. — P. 171–180.
113. *Dossmann Héloïse, Garcia Gustavo A., Nahon Laurent, De Miranda Barbara K.C., Alcaraz Christian.* Comprehensive vacuum ultraviolet photoionization study of the CF<sub>3</sub>-trifluoromethyl radical using synchrotron radiation // *Journal of Chemical Physics*. — 2012. — Vol. 136, № 20. — P. 204304.
114. *Halasinski Thomas M., Godbout Jerry T., Allison John, Leroi George E.* Infrared detection of matrix-isolated, mass-selected ions // *Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, № 15. — P. 3930–3932.
115. *Dyke J. M., Golob L., Jonathan Neville, Morris A., Okuda M.* Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. Part 4.-Difluoromethylene and ozone // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. — 1974. — Vol. 70, № 0. — P. 1828–1836.
116. *Andrews Lester, Keelan Brian W.* Infrared Spectra, Structure, and Bonding in the Dihalocarbene Cations in Solid Argon // *Journal of the American Chemical Society*. — 1979. — Vol. 101, № 13. — P. 3500–3504.
117. *Kawaguchi Kentarou, Hirota Eizi.* Diode laser spectroscopy of CF<sup>+</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. — 1985. — Vol. 83, № 4. — P. 1437–1439.
118. *Mason M. G., Von Holle W. G., Robinson D. W.* Mid- And far-infrared spectra of HF and DF in rare-gas matrices // *The Journal of Chemical Physics*. — 1971. — Vol. 54, № 8. — P. 3491–3499.
119. *Paulson S.L., Barnes A.J.* Trihalogenomethane - base complexes studied by vibrational spectroscopy in low-temperature matrices // *Journal of Molecular Structure*. — 1982. — Vol. 80. — P. 151–158.
120. *Molina Mario J., Rowland F. S.* Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone // *Nature*. — 1974. — Vol. 249, № 5460. — P. 810–812.
121. *Hobza Pavel, Špirko Vladimír, Selzle Heinrich L., Schlag Edward W.* Anti-Hydrogen Bond in the Benzene Dimer and Other Carbon Proton Donor Complexes // *Journal of Physical Chemistry A*. — 1998. — Vol. 102, № 15. — P. 2501–2504.
122. *Lorencák Primož, Raabe Gerhard, Radziszewski Juliusz J., Wentrup Curt.* Iminoacetonitrile, an HCN dimer; I.R. identification in an argon matrix // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — 1986. — Vol. 0, № 12. — P. 916–918.
123. *Hobza Pavel, Havlas Zdeněk.* The fluorofom...ethylene oxide complex exhibits a C-H...O anti-hydrogen bond // *Chemical Physics Letters*. — 1999. — Vol. 303, № 3-4. — P. 447–452.

124. *Van der Veken B. J., Herrebout Wouter A., Szostak Roman, Shchepkin Dimitrij N., Havlas Zdenek, Hobza Pavel.* The nature of improper, blue-shifting hydrogen bonding verified experimentally // *Journal of the American Chemical Society*. — 2001. — Vol. 123, № 49. — P. 12290–12293.
125. *Jacox Marilyn E.* The reaction of F atoms with methane in an argon matrix // *Chemical Physics*. — 1979. — Vol. 42, № 1-2. — P. 133–148.
126. *Johnson Gary L., Andrews Lester.* Reactions of Fluorine with Methane upon Photolysis and Diffusion in Solid Argon. Infrared Spectra of HF Hydrogen-Bonded Complexes // *Journal of the American Chemical Society*. — 1980. — Vol. 102, № 18. — P. 5736–5741.
127. *Misochko Eugeniï Ya, Benderskii Viktor A., Goldschleger Albert U.* Chain Crossing upon Solid State Methane Photofluorination at 16 K // *Mendeleev Communications*. — 1994. — Vol. 4, № 2. — P. 71–73.
128. *Van Der Veken B. J., Sluyts E. J.* The van der Waals complex between boron trifluoride and methyl fluoride: An infrared and ab initio study // *Journal of Physical Chemistry A*. — 1997. — Vol. 101, № 48. — P. 9070–9076.
129. *Herrebout W. A., Stolov A. A., Van Der Veken B. J.* Characterization of the CH<sub>3</sub>F·BF<sub>3</sub> van der Waals complex in the vapor phase // *Journal of Molecular Structure*. — 2001. — Vol. 563-564. — P. 221–226.
130. *Futami Yoshisuke, Kudoh Satoshi, Takayanagi Masao, Nakata Munetaka.* Structures of CH<sub>3</sub>F...CH<sub>3</sub>F and CH<sub>3</sub>F...H<sub>2</sub>O complexes in a supersonic jet studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculation // *Chemical Physics Letters*. — 2002. — Vol. 357, № 3-4. — P. 209–216.
131. *Spada Lorenzo, Gou Qian, Vallejo-López Montserrat, Lesarri Alberto, Cocinero Emilio J., Caminati Walther.* Weak C-H...N and C-H...F hydrogen bonds and internal rotation in pyridine-CH<sub>3</sub>F // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 16, № 5. — P. 2149–2153.
132. *Hauchecorne Dieter, Herrebout Wouter A.* Experimental characterization of C-X...Y-C (X = Br, I; Y = F, Cl) halogen-halogen bonds // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2013. — Vol. 117, № 45. — P. 11548–11557.
133. *Gou Qian, Spada Lorenzo, Cocinero Emilio J., Caminati Walther.* Halogen-Halogen links and internal dynamics in adducts of freons // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2014. — Vol. 5, № 9. — P. 1591–1595.
134. *Caminati Walther, Melandri Sonia, Rossi Ivan, Favero Paolo G.* The C-F...H-O hydrogen bond in the gas phase. Rotational spectrum and ab initio calculations of difluoromethane-water // *Journal of the American Chemical Society*. — 1999. — Vol. 121, № 43. — P. 10098–10101.

135. *Caminati Walther, Melandri Sonia, Schnell Melanie, Banser Deike, Grabow Jens Uwe, Alonso José L.* The Fourier transform rotational spectrum of difluoromethane-water: internal motion of water // *Journal of Molecular Structure*. — 2005. — Vol. 742, № 1-3. — P. 87–90.
136. *Calabrese Camilla, Li Weixing, Prampolini Giacomo, Evangelisti Luca, Uriarte Iciar, Caccelli Ivo, Melandri Sonia, Cocinero Emilio J.* A General Treatment to Study Molecular Complexes Stabilized by Hydrogen-, Halogen-, and Carbon-Bond Networks: Experiment and Theory of  $(\text{CH}_2\text{F}_2)_n \dots (\text{H}_2\text{O})_m$  // *Angewandte Chemie - International Edition*. — 2019. — Vol. 58, № 25. — P. 8437–8442.
137. *Blanco Susana, López Juan C., Lesarri Alberto, Alonso José L.* A molecular-beam Fourier transform microwave study of difluoromethane dimer // *Journal of Molecular Structure*. — 2002. — Vol. 612, № 2-3. — P. 255–260.
138. *Tasinato Nicola, Turchetto Arianna, Stoppa Paolo, Charmet Andrea Pietropoli, Giorgianni Santi.* The energetic of  $(\text{CH}_2\text{F}_2)_2$  investigated by TDL IR spectroscopy and DFT computations: From collision induced relaxation of ro-vibrational transitions to non-covalent interactions // *Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 142, № 13.
139. *Ernst Anthony A., Christenholz Cori L., Dhahir Yasser J., Peebles Sean A., Peebles Rebecca A.* Alkynes as  $\text{CH}/\pi$  Acceptors: Microwave Spectra and Structures of the  $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots$  Propyne and  $\text{CH}_2\text{ClF} \dots$  Propyne Dimers // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — Vol. 119, № 52. — P. 12999–13008.
140. *Serafin Michal M., Peebles Sean A.* Dimers of fluorinated methanes with carbonyl sulfide: The rotational spectrum and structure of difluoromethane-OCS // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — Vol. 112, № 49. — P. 12616–12621.
141. *Thomas Amelia J., Serafin Michal M., Ernst Anthony A., Peebles Rebecca A., Peebles Sean A.* An investigation of the structure and large amplitude motions in the  $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{CO}_2$  weakly bound dimer // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2013. — Vol. 289. — P. 65–73.
142. *Tatamitani Yoshio, Yamanou Kenji, Kanno Hideaki, Ogata Teruhiko.* Triply hydrogen bonded van der Waals complexes:  $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{CF}_2=\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{CF}_2=\text{CHF}$  // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2007. — Vol. 242, № 2. — P. 150–155.
143. *Christenholz Cori L., Obenchain Daniel A., Peebles Rebecca A., Peebles Sean A.* Rotational Spectroscopic Studies of C-H...F Interactions in the Vinyl Fluoride-Difluoromethane Complex // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2014. — Vol. 118, № 9. — P. 1610–1616.
144. *Lu Tao, Chen Junhua, Zhang Jiaqi, Gou Qian, Xia Zhining, Feng Gang.* Structure, Conformational Equilibria, and Weak Hydrogen Bonding in the  $\text{CH}_2\text{F}_2\text{-CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  Dimer // *ChemPhysChem*. — 2018. — Vol. 19, № 20. — P. 2655–2661.

145. *Lu Tao, Chen Junhua, Zhang Jiaqi, Gou Qian, Xia Zhining, Feng Gang.* Conformational landscape of the weakly bound difluoromethane-1,1-difluoroethane dimer explored by rotational spectroscopy and quantum chemical calculations // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2019. — Vol. 357. — P. 32–37.
146. *Spada Lorenzo, Tasinato Nicola, Bosi Giulio, Vazart Fanny, Barone Vincenzo, Puzzarini Cristina.* On the competition between weak O-H...F and C-H...F hydrogen bonds, in cooperation with C-H...O contacts, in the difluoromethane - tert-butyl alcohol cluster // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2017. — Vol. 337. — P. 90–95.
147. *Gou Qian, Feng Gang, Evangelisti Luca, Vallejo-López Montserrat, Lesarri Alberto, Cocinero Emilio J., Caminati Walther.* Non-bonding interactions and internal dynamics in CH<sub>2</sub>F 2...H<sub>2</sub>CO: A rotational and model calculations study // *Physical Chemistry Chemical Physics.* — 2013. — Vol. 15, № 18. — P. 6714–6718.
148. *Lu Tao, Lei Juncheng, Gou Qian, Feng Gang.* Weak hydrogen bonds between alkyl halides and amides: The microwave spectroscopic and theoretical study of the difluoromethane...formamide complex // *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy.* — 2020. — Vol. 241. — P. 118681.
149. *Fraser G. T., Lovas F. J., Suenram R. D., Nelson D. D., Klemperer W.* Rotational spectrum and structure of CF<sub>3</sub>H-NH<sub>3</sub> // *The Journal of Chemical Physics.* — 1986. — Vol. 84, № 11. — P. 5983–5988.
150. *Goodwin Elizabeth J., Legon A. C.* The rotational spectrum, geometry, and intermolecular force constant of the heterodimer of hydrogen cyanide and fluoroform // *The Journal of Chemical Physics.* — 1985. — Vol. 84, № 4. — P. 1988–1995.
151. *Alonso José L., Antolínez Sonia, Blanco Susana, Lesarri Alberto, López Juan C., Caminati Walther.* Weak C-H...O and C-H...F-C Hydrogen Bonds in the Oxirane-Trifluoromethane Dimer // *Journal of the American Chemical Society.* — 2004. — Vol. 126, № 10. — P. 3244–3249.
152. *Serafin Michal M., Peebles Scan A.* Rotational spectrum and structure of the carbonyl sulfide-trifluoromethane weakly bound dimer // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2006. — Vol. 110, № 43. — P. 11938–11943.
153. *Serafin Michal M., Peebles Rebecca A., Peebles Sean A.* Internal rotation effects in the pulsed jet rotational spectrum of the trifluoromethane-carbon dioxide dimer // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2008. — Vol. 250, № 1. — P. 1–7.
154. *Gou Qian, Feng Gang, Evangelisti Luca, Caminati Walther.* Interaction between freons and amines: The C-H...N weak hydrogen bond in quinuclidine-trifluoromethane // *Journal of Physical Chemistry A.* — 2014. — Vol. 118, № 4. — P. 737–740.

155. Rhee Soon Ki, Kim Seung Hoon, Lee Sik, Lee Jin Yong. C-H...X interactions of fluoroform with ammonia, water, hydrogen cyanide, and hydrogen fluoride: conventional and improper hydrogen bonds // *Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 297, № 1-3. — P. 21–29.
156. Vincent Mark A., Hillier Ian H. The structure and interaction energies of the weak complexes of CHClF<sub>2</sub> and CHF<sub>3</sub> with HCCH: A test of density functional theory methods // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 13, № 10. — P. 4388–4392.
157. Ramasami Ponnadurai, Ford Thomas A. Ab initio studies of some hydrogen-bonded complexes of fluoroform - Evidence for blue-shifted behaviour // *Journal of Molecular Structure*. — 2012. — Vol. 1023. — P. 163–169.
158. Kryachko Eugene S., Zeegers-Huyskens Thérèse. Theoretical study of the interaction of fluoroform and chloroform with the hydroxide ion // *Journal of Molecular Structure*. — 2002. — Vol. 615, № 1-3. — P. 251–256.
159. Jeng Mei Lee H., Ault Bruce S. Infrared matrix isolation studies of hydrogen bonds involving C-H bonds: CF<sub>3</sub>H, (CF<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>O and CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>H with selected bases // *Journal of Molecular Structure*. — 1991. — Vol. 246, № 1-2. — P. 33–44.
160. Delanoye Sofie N., Herrebout Wouter A., Van der Veken Benjamin J. Blue shifting hydrogen bonding in the complexes of chlorofluoro haloforms with acetone-d<sub>6</sub> and oxirane-d<sub>4</sub> // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — Vol. 124, № 40. — P. 11854–11855.
161. Sundararajan K., Ramanathan N., Viswanathan K.S. S., Vidya K., Jemmis Eluvathingal D. Complexes of acetylene-fluoroform: A matrix isolation and computational study // *Journal of Molecular Structure*. — 2013. — Vol. 1049. — P. 69–77.
162. Ramanathan N., Sundararajan K. Hydrogen-bonded complexes of trimethyl phosphate and fluoroform: A matrix isolation infrared and ab initio study // *Journal of Molecular Structure*. — 2013. — Vol. 1034. — P. 257–264.
163. Gopi R., Ramanathan N., Sundararajan K. Experimental evidence for the blue-shifted hydrogen-bonded complexes of CHF<sub>3</sub> with  $\pi$ -electron donors // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2017. — Vol. 181. — P. 137–147.
164. Gopi R., Ramanathan N., Sundararajan K. Experimental evidence for blue-shifted hydrogen bonding in the fluoroform-hydrogen chloride complex: A matrix-isolation infrared and ab initio study // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2014. — Vol. 118, № 29. — P. 5529–5539.
165. Gopi R., Ramanathan N., Sundararajan K. Blue-shift of the C-H stretching vibration in CHF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O complex: Matrix isolation infrared spectroscopy and ab initio computations // *Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 476. — P. 36–45.
166. Hiraoka Kenzo, Nasu Masayuki, Fujimaki Susumu, Ignacio Edgar W., Yamabe Shinichi. Weak ion-molecule complexes of F-(CF<sub>4</sub>)<sub>n</sub> and CF<sub>3</sub>-(CF<sub>4</sub>)<sub>n</sub> // *Chemical Physics Letters*. — 1995. — Vol. 245, № 1. — P. 14–18.

167. *Alekseev V. A., Garcia G. A., Kevorkyants R., Nahon L.* Photoionisation study of Xe.CF<sub>4</sub> and Kr.CF<sub>4</sub> van-der-Waals molecules // *Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 144, № 18. — P. 184305.
168. *Tsuzuki Seiji, Uchimaru Tadafumi.* Magnitude of attraction in CF<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> interactions: Are CF<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> interactions weaker than average of CF<sub>4</sub>-CF<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> interactions? // *Journal of Fluorine Chemistry*. — 2020. — Vol. 231. — P. 109468.
169. *Mielke Z., Coussan S., Mierzuwicki K., Roubin P., Sałdyka M.* The complexes between CH<sub>3</sub>OH and CF<sub>4</sub>. Infrared matrix isolation and theoretical studies // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2006. — Vol. 110, № 14. — P. 4712–4718.
170. *Gou Qian, Feng Gang, Evangelisti Luca, Caminati Walther.* Rotational spectrum of the tetrafluoromethane-ethylene oxide // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2017. — Vol. 335. — P. 84–87.
171. *Maris Assimo, Favero Laura B., Velino Biagio, Caminati Walther.* Pyridine-CF<sub>4</sub>: A molecule with a rotating cap // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2013. — Vol. 117, № 44. — P. 11289–11292.
172. *Caminati Walther, Maris Assimo, Dell'Erba Adele, Favero Paolo G.* Dynamical behavior and dipole-dipole interactions of tetrafluoromethane- water // *Angewandte Chemie - International Edition*. — 2006. — Vol. 45, № 40. — P. 6711–6714.
173. *Gifford W. E.* The Gifford-McMahon Cycle // *Advances in Cryogenic Engineering* / Ed. by K. D. Timmerhaus. — Boston, MA: Springer US, 1966. — P. 152–159.
174. *Zasimov Pavel V., Belousov Alexandr V., Baranova Irina A., Feldman Vladimir I.* Quantitative assessment of the absorbed dose in cryodeposited noble-gas films under X-ray irradiation: Simulation vs. experiment // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2020. — Vol. 177. — P. 109084.
175. *Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A.* PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin*. — 2005. — Vol. 54, № 3. — P. 820–826.
176. *Møller Chr., Plesset M. S.* Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems // *Physical Review*. — 1934. — Vol. 46. — P. 618–622.
177. *Riley Kevin E., Platts James A., Řezáč Jan, Hobza Pavel, Hill J. Grant.* Assessment of the performance of MP2 and MP2 variants for the treatment of noncovalent interactions // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2012. — Vol. 116, № 16. — P. 4159–4169.
178. *Raghavachari Krishnan, Trucks Gary W., Pople John A., Head-Gordon Martin.* A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories // *Chemical Physics Letters*. — 1989. — Vol. 157, № 6. — P. 479–483.

179. *Martin Jan M.L., Kesharwani Manoj K.* Assessment of CCSD(T)-F12 approximations and basis sets for harmonic vibrational frequencies // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2014. — Vol. 10, № 5. — P. 2085–2090.
180. *Řezáč Jan, Hobza Pavel.* Describing noncovalent interactions beyond the common approximations: How accurate is the "gold standard," CCSD(T) at the complete basis set limit? // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2013. — Vol. 9, № 5. — P. 2151–2155.
181. *Laikov Dimitri, Matsika Spiridoula.* Inclusion of second-order correlation effects for the ground and singly-excited states suitable for the study of conical intersections: The CIS(2) model // *Chemical Physics Letters*. — 2007. — Vol. 448, № 1-3. — P. 132–137.
182. *Dyall Kenneth G.* An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian // *The Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 100, № 3. — P. 2118–2127.
183. *Visscher Lucas, Lee Timothy J., Dyall Kenneth G.* Formulation and implementation of a relativistic unrestricted coupled-cluster method including noniterative connected triples // *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, № 19. — P. 8769–8776.
184. *Sekino Hideo, Bartlett Rodney J.* A linear response, coupled-cluster theory for excitation energy // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1984. — Vol. 26, № 18 S. — P. 255–265.
185. *Laikov Dimitri N.* Atomic basis functions for molecular electronic structure calculations // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 2019. — Vol. 138, № 3. — P. 40.
186. *Dunning Thom H.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *The Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 90, № 2. — P. 1007–1023.
187. *Bader Richard F. W.* A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chemical Reviews*. — 1991. — Vol. 91, № 5. — P. 893–928.
188. *Sosulin Ilya S., Shiryayeva Ekaterina S., Feldman Vladimir I.* Mechanism of the radiation-induced transformations of fluoroform in solid noble gas matrixes // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2017. — Vol. 138. — P. 60–66.
189. *Sosulin Ilya S., Shiryayeva Ekaterina S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Communication: A hydrogen-bonded difluorocarbene complex: Ab initio and matrix isolation study // *Journal of Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 147, № 13. — P. 131102.
190. *Sosulin Ilya S., Feldman Vladimir I.* Radiation-induced transformations of difluoromethane in noble gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2021. — Vol. 189. — P. 109672.



191. *Sosulin Ilya S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* A hydrogen-bonded CHF...HF complex: IR spectra and unusual photochemistry // *The Journal of Chemical Physics*. — 2021. — Vol. 154, № 10. — P. 104310.
192. *Kameneva Svetlana V., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2016. — Vol. 124. — P. 30–37.
193. *Ryazantsev Sergey V., Zasimov Pavel V., Feldman Vladimir I.* X-ray radiolysis of C2 hydrocarbons in cryogenic media // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2018. — Vol. 151. — P. 253–260.
194. *Khriachtchev Leonid, Tanskanen Hanna, Pettersson Mika, Räsänen Markku, Ahokas Jussi, Kunttu Henrik, Feldman Vladimir.* On photochemistry of water in solid Xe: Thermal and light-induced decomposition of HXeOH and HXeH and formation of H2O2 // *Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116, № 13. — P. 5649–5656.
195. *Kameneva Svetlana V., Kobzarenko Alexey V., Feldman Vladimir I.* Kinetics and mechanism of the radiation-chemical synthesis of krypton hydrides in solid krypton matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2015. — Vol. 110. — P. 17–23.
196. *Kameneva Svetlana V., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Characterization of the HCN...CO complex and its radiation-induced transformation to HNC...CO in cold media: An experimental and theoretical investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 19, № 35. — P. 24348–24356.
197. *Milligan Dolphus E., Jacox Marilyn E.* Infrared spectroscopic evidence for the stabilization of HAr<sup>n+</sup> in solid argon at 14 K // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1973. — Vol. 46, № 3. — P. 460–469.
198. *Kunttu Henrik M., Seetula Jorma A.* Photogeneration of ionic species in Ar, Kr and Xe matrices doped with HCl, HBr and HI // *Chemical Physics*. — 1994. — Vol. 189, № 2. — P. 273–292.
199. *Howard Wilmont F., Andrews Lester.* Synthesis of Noble-Gas Dihalides by Laser Photolysis of Matrix-Isolated Halogens // *Journal of the American Chemical Society*. — 1974. — Vol. 96, № 26. — P. 7864–7868.
200. *Khriachtchev Leonid, Pettersson Mica, Runeberg Nino, Lundell Jan, Räsänen Markku.* A stable argon compound // *Nature*. — 2000. — Vol. 406, № 6798. — P. 874–876.
201. *Pettersson Mika, Khriachtchev Leonid, Lignell Antti, Räsänen Markku, Bihary Z., Gerber R. B.* HKrF in solid krypton // *Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116, № 6. — P. 2508–2515.

202. *Pettersson Mika, Lundell Jan, Räsänen Markku*. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. II. HXeH, HXeD, and DXeD in Xe // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 103, № 1. — P. 205–210.
203. *Bochenkova Anastasia V., Khriachtchev Leonid, Lignell Antti, Räsänen Markku, Lignell Hanna, Granovsky Alexander A., Nemukhin Alexander V.* Hindered rotation of HArF in solid argon: Infrared spectroscopy and a theoretical model // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2008. — Vol. 77, № 9. — P. 094301.
204. *Sałyka Magdalena, Mielke Zofia*. Infrared matrix isolation studies of the acetohydroxamic acid complexes with HF and HCl // *Journal of Molecular Structure*. — 2004. — Vol. 692, № 1-3. — P. 163–168.
205. *Khriachtchev Leonid*. Matrix-isolation studies of noncovalent interactions: More sophisticated approaches // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — Vol. 119, № 12. — P. 2735–2746.
206. *Golec Barbara, Mucha Małgorzata, Sałyka Magdalena, Barnes Austin, Mielke Zofia*. Formaldoxime hydrogen bonded complexes with ammonia and hydrogen chloride // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2015. — Vol. 136, № PA. — P. 68–75.
207. *Sałyka Magdalena*. Interaction of N-hydroxyurea with strong proton donors: HCl and HF // *Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 444. — P. 15–22.
208. *Lonardo G. Di, Douglas A. E.* The Electronic Spectrum of HF. I. The B  $1 \Sigma^+ - X 1 \Sigma^+$  Band System // *Canadian Journal of Physics*. — 1973. — Vol. 51, № 4. — P. 434–445.
209. *Hitchcock A. P., Brion C. F.* The electronic spectrum of hydrogen fluoride (7-46 eV) // *Chemical Physics*. — 1981. — Vol. 61, № 3. — P. 281–291.
210. *Feldman V. I.* Radiation-induced transformations of isolated organic molecules in solid rare gas matrices // *Radiation Physics and Chemistry*. — 1999. — Vol. 55, № 5-6. — P. 565–571.
211. *Wetzel Robert C., Baiocchi Frank A., Hayes Todd R., Freund Robert S.* Absolute cross sections for electron-impact ionization of the rare-gas atoms by the fast-neutral-beam method // *Physical Review A*. — 1987. — Vol. 35, № 2. — P. 559–577.
212. *Heinrichs Jean*. Simple calculation of polarizabilities, hyperpolarizabilities, and magnetic susceptibilities of atoms and ions // *The Journal of Chemical Physics*. — 1970. — Vol. 52, № 12. — P. 6316–6319.
213. *Shiryayeva Ekaterina S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Mechanisms of Radiation-Induced Degradation of CFCl<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Noble-Gas Matrixes: An Evidence for "hot" Ionic Channels in the Solid Phase // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2016. — Vol. 120, № 40. — P. 7847–7858.

214. *Ault Bruce S., Andrews Lester, Green David W., Reedy Gerald T.* A search for the infrared fundamental of matrix-isolated XeF // *The Journal of Chemical Physics*. — 1976. — Vol. 66, № 7. — P. 2786–2788.
215. *Chakraborty Dipayan, Nandi Dhananjay.* Absolute dissociative electron attachment cross-section measurement of difluoromethane // *Physical Review A*. — 2020. — Vol. 102, № 5. — P. 052801.
216. *Sosulin Ilya S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Carbene-insertion noble gas compounds: FKrCF and FXeCF // *Chemical Physics Letters*. — 2020. — Vol. 744. — P. 137211.
217. *Cochran E. L., Bowers V. A., Foner S. N., Jen C. K.* Multiple trapping sites for hydrogen atoms in solid argon // *Physical Review Letters*. — 1959. — Vol. 2, № 2. — P. 43–45.
218. *Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K.* Multiple trapping sites for hydrogen atoms in rare gas matrices // *The Journal of Chemical Physics*. — 1960. — Vol. 32, № 4. — P. 963–971.
219. *LaBrake Dwayne, Ryan E. Todd, Weitz Eric.* Photochemistry and reaction dynamics of HBr in xenon matrices: Photodissociation of HBr and production of Br atoms // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 102, № 10. — P. 4112–4122.
220. *Feldman Vladimir I., Sukhov Fedor F., Orlov Aleksei Yu.* Hydrogen atoms in solid xenon: Trapping site structure, distribution, and stability as revealed by EPR studies in monoisotopic and isotopically enriched xenon matrices // *Journal of Chemical Physics*. — 2008. — Vol. 128, № 21. — P. 214511.
221. *Bochenkova Anastasia V., Bochenkov Vladimir E., Khriachtchev Leonid.* HArF in solid argon revisited: transition from unstable to stable configuration // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2009. — Vol. 113, № 26. — P. 7654–7659.
222. *Feld J., Kunttu H., Apkarian V. A.* Photodissociation of F<sub>2</sub> and mobility of F atoms in crystalline argon // *The Journal of Chemical Physics*. — 1990. — Vol. 93, № 2. — P. 1009–1020.
223. *Misochko E. Ya., Benderskii V. A., Goldschleger A. U., Akimov A. V., Benderskii A. V., Wight C. A.* Reactions of translationally excited and thermal fluorine atoms with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> molecules in solid argon // *Journal of Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 106, № 8. — P. 3146–3156.
224. *Misochko E. Ya., Goldschleger I. U., Akimov A. V., Wight C. A.* Infrared and EPR spectroscopic study of open-shell reactive intermediates: F + NH<sub>3</sub> in solid argon // *Low Temperature Physics*. — 2000. — Vol. 26, № 9. — P. 727–735.
225. *Ryazantsev Sergey V., Feldman Vladimir I.* Radiation-induced transformations of matrix-isolated formic acid: evidence for the HCOOH to HOCO + H channel // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 17, № 45. — P. 30648–30658.

226. *Vaskonen Kari, Eloranta Jussi, Kiljunen Toni, Kunttu Henrik*. Thermal mobility of atomic hydrogen in solid argon and krypton matrices // *Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 110, № 4. — P. 2122–2128.
227. *Turner J. J., Pimentel George C*. Krypton Fluoride: Preparation by the Matrix Isolation Technique // *Science*. — 1963. — Vol. 140, № 3570. — P. 974–975.
228. *Eberlein J., Creuzburg Martin*. Mobility of atomic hydrogen in solid krypton and xenon // *Journal of Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 106, № 6. — P. 2188–2194.
229. *Misochko Eugeniï Ya., Akimov Alexander V., Goldschleger Ilya U., Tyurin Danil A., Laikov Dimitri N*. High-resolution electron spin resonance spectroscopy of XeF in solid argon. The hyperfine structure constants as a probe of relativistic effects in the chemical bonding properties of a heavy noble gas atom // *Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 122, № 3. — P. 034503.
230. *Pettersson Mika, Lundell Jan, Räsänen Markku*. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. I. HXeCl, HXeBr, HXeI, and HKrCl in Kr and Xe // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 102, № 16. — P. 6423–6431.
231. *Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Yu*. Further evidence for formation of xenon dihydride from neutral hydrogen atoms: A comparison of ESR and IR spectroscopic results // *Chemical Physics Letters*. — 1997. — Vol. 280, № 5-6. — P. 507–512.
232. *Feldman Vladimir I., Sukhov Fedor F., Orlov Aleksei Yu, Tyulpina Irina V*. Experimental evidence for the formation of HXeCCH: The first hydrocarbon with an inserted rare-gas atom // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, № 16. — P. 4698–4699.
233. *Khriachtchev Leonid, Tanskanen Hanna, Lundell Jan, Pettersson Mika, Kiljunen Harri, Räsänen Markku*. Fluorine-free organoxenon chemistry: HXeCCH, HXeCC, and HXeCCX-eH // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, № 16. — P. 4696–4697.
234. *Chopra Pragya, Ghosh Ayan, Roy Banasri, Ghanty Tapan K*. Theoretical prediction of noble gas inserted halocarbenes: FNgCX (Ng = Kr, and Xe; X = F, Cl, Br, and I) // *Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 494. — P. 20–30.
235. *Yockel Scott, Garg Ankit, Wilson Angela K*. The existence of FKrCF<sub>3</sub>, FKrSiF<sub>3</sub>, and FKrGeF<sub>3</sub>: A theoretical study // *Chemical Physics Letters*. — 2005. — Vol. 411, № 1-3. — P. 91–97.
236. *Semenov S. G., Sigolaev Yu. F*. Quantum-chemical study of organoxenon molecules Xe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and FXeCF<sub>3</sub> // *Russian Journal of Organic Chemistry*. — 2004. — Vol. 40, № 12. — P. 1757–1759.
237. *Khriachtchev Leonid, Räsänen Markku, Gerber R. Benny*. Noble-gas hydrides: New chemistry at low temperatures // *Accounts of Chemical Research*. — 2009. — Vol. 42, № 1. — P. 183–191.

238. *Deyerl Hans Jürgen, Alconcel Leah S., Continetti Robert E.* Photodetachment imaging studies of the electron affinity of CF<sub>3</sub> // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2001. — Vol. 105, № 3. — P. 552–557.
239. *Feldman V. I., Sukhov F. F.* Formation and decay of transient xenon dihydride resulting from hydrocarbon radiolysis in a xenon matrix // *Chemical Physics Letters*. — 1996. — Vol. 255, № 4-6. — P. 425–430.
240. *Duarte Luís, Khriachtchev Leonid.* An aromatic noble-gas hydride: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CCXeH // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, № 1. — P. 3130.
241. *Pettersson Mika, Lundell Jan, Khriachtchev Leonid, Räsänen Markku.* Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. III. HXeCN, HXeNC, and HKrCN in Kr and Xe // *Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 109, № 2. — P. 618–625.
242. *Khriachtchev Leonid, Tanskanen Hanna, Cohen Arik, Gerber R. Benny, Lundell Jan, Pettersson Mika, Kiljunen Harri, Räsänen Markku.* A gate to organokrypton chemistry: HKrCCH // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, № 23. — P. 6876–6877.
243. *Tanskanen Hanna, Khriachtchev Leonid, Lundell Jan, Kiljunen Harri, Räsänen Markku.* Chemical Compounds Formed from Diacetylene and Rare-Gas Atoms: HKrC<sub>4</sub>H and HXeC<sub>4</sub>H // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, № 52. — P. 16361–16366.
244. *Khriachtchev Leonid, Domanskaya Alexandra, Lundell Jan, Akimov Alexander, Räsänen Markku, Misochko Eugeni.* Matrix-isolation and ab Initio study of hNgCCF and hCCNgF molecules (Ng = Ar, Kr, and Xe) // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — Vol. 114, № 12. — P. 4181–4187.
245. *Zhu Cheng, Räsänen Markku, Khriachtchev Leonid.* Fluorinated noble-gas cyanides FKrCN, FXeCN, and FXeNC // *Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, № 7. — P. 074306.
246. *Lignell Antti, Khriachtchev Leonid, Lundell Jan, Tanskanen Hanna, Räsänen Markku.* On theoretical predictions of noble-gas hydrides // *The Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 125, № 18. — P. 184514.
247. *Pettersson Mika, Nieminen Janne, Khriachtchev Leonid, Räsänen Markku.* The mechanism of formation and infrared-induced decomposition of HXeI in solid Xe // *Journal of Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 107, № 20. — P. 8423–8431.
248. *Ryazantsev Sergey V., Kobzarenko Alexey V., Feldman Vladimir I.* Photolabile xenon hydrides: A case study of HXeSH and HXeH // *Journal of Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 139, № 12. — P. 124315.
249. *Sosulin Ilya S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* CHF<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O complex revisited: a matrix isolation and ab initio study // *Structural Chemistry*. — 2019. — Vol. 30, № 2. — P. 559–566.

250. *Sosulin Ilya S., Shiryayeva Ekaterina S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Matrix Isolation and Ab Initio Study on the CHF<sub>3</sub>...CO Complex // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122, № 16. — P. 4042–4047.
251. *Sosulin Ilya S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* Radiation-Induced Transformation of CHF<sub>3</sub>...CO to the CF<sub>3</sub>...CO Complex: Matrix Isolation and Ab Initio Study // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2020. — Vol. 124, № 10. — P. 1954–1958.
252. *Sosulin Ilya S., Tyurin Daniil A., Feldman Vladimir I.* A hydrogen-bonded CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CO complex: ab initio and matrix isolation study // *Journal of Molecular Structure*. — 2020. — Vol. 1221. — P. 128784.
253. *Abe Hisashi, Yamada Koichi M. T.* Infrared Spectra of Carbon Monoxide in Kr and Xe Matrices: Shifts of the Vibrational Line Positions // *Structural Chemistry 2003 14:2*. — 2003. — Vol. 14, № 2. — P. 211–215.
254. *Tsuzuki Seiji, Uchimaru Tadafumi, Mikami Masuhiro, Shingo Urata.* Ab Initio Calculations of Intermolecular Interaction of CHF<sub>3</sub> Dimer: Origin of Attraction and Magnitude of CH/F Interaction // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2003. — Vol. 107, № 39. — P. 7962–7968.
255. *Kameneva Svetlana V., Tyurin Daniil A., Nuzhdin Kirill B., Feldman Vladimir I.* Matrix isolation and ab initio study on HCN/CO<sub>2</sub> system and its radiation-induced transformations: Spectroscopic evidence for HCN...CO<sub>2</sub> and trans-HCNH...CO<sub>2</sub> complexes // *Journal of Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 145, № 21. — P. 214309.
256. *Ryazantsev Sergey V., Lundell Jan, Feldman Vladimir I., Khriachtchev Leonid.* Photochemistry of the H<sub>2</sub>O/CO System Revisited: The HXeOH...CO Complex in a Xenon Matrix // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122, № 1. — P. 159–166.
257. *Alkorta Ibon, Maluendes Sergio.* Theoretical study of CH...O hydrogen bonds in H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>F, H<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O-CHF<sub>3</sub> // *Journal of Physical Chemistry*. — 1995. — Vol. 99, № 17. — P. 6457–6460.
258. *Gou Qian, Spada Lorenzo, Vallejo-López Montserrat, Kisiel Zbigniew, Caminati Walther.* Interactions between freons: A rotational study of CH<sub>2</sub>F 2-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> // *Chemistry - An Asian Journal*. — 2014. — Vol. 9, № 4. — P. 1032–1038.
259. *Karpfen Alfred, Kryachko Eugene S.* Blue-shifted hydrogen-bonded complexes. II. CH<sub>3</sub>F...(HF) 1 < n < 3 and CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...(HF) 1 < n < 3 // *Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 310, № 1-3. — P. 77–84.
260. *Potts A. W., Williams T. A.* The observation of "forbidden" transitions in He II photoelectron spectra // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1974. — Vol. 3, № 1. — P. 3–17.

261. *Jacox Marilyn E.* The reaction of F atoms with CO in an argon matrix. Vibrational and electronic spectra of FCO // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1980. — Vol. 80, № 2. — P. 257–271.
262. *Milligan Dolphus E., Jacox Marilyn E.* Matrix-Isolation Study of the Infrared and Ultraviolet Spectra of the Free Radical HCO. The Hydrocarbon Flame Bands // *The Journal of Chemical Physics*. — 1969. — Vol. 51, № 1. — P. 277–288.
263. *Andrews Lester, Arlinghaus Robert T., Johnson Gary L.* Infrared spectra of OC-HX hydrogen-bonded complexes in solid argon // *The Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 78, № 11. — P. 6347–6352.
264. *Davidovics G., Monnier M., Allouche A.* FT-IR spectral data and ab initio calculations for haloketenes // *Chemical Physics*. — 1991. — Vol. 150, № 3. — P. 395–403.
265. *Hermansson Kersti.* Blue-shifting hydrogen bonds // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2002. — Vol. 106, № 18. — P. 4695–4702.
266. *Joseph Jorly, Jemmis Eluvathingal D.* Red-, blue-, or no-shift in hydrogen bonds: A unified explanation // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, № 15. — P. 4620–4632.
267. *Mo Yirong, Wang Changwei, Guan Liangyu, Braïda Benoît, Hiberty Philippe C., Wu Wei.* On the nature of blueshifting hydrogen bonds // *Chemistry - A European Journal*. — 2014. — Vol. 20, № 27. — P. 8444–8452.
268. *Pejov Ljupčo, Hermansson Kersti.* On the nature of blueshifting hydrogen bonds: Ab initio and density functional studies of several fluoroform complexes // *Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 119, № 1. — P. 313–324.
269. *Trung Nguyen Tien, Hung Nguyen Phi, Hue Tran Thanh, Nguyen Minh Tho.* Existence of both blue-shifting hydrogen bond and Lewis acid-base interaction in the complexes of carbonyls and thiocarbonyls with carbon dioxide // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 13, № 31. — P. 14033–14042.
270. *Evangelisti Luca, Feng Gang, Gou Qian, Guidetti Gloria, Caminati Walther.* Average orientation of water in CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...H<sub>2</sub>O from the 17O quadrupole effects in the rotational spectrum of CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...H<sub>2</sub>(17)O // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2015. — Vol. 136, № PA. — P. 64–67.
271. *Benoit Frank M., Harrison Alex G.* Predictive Value of Proton Affinity. Ionization Energy Correlations Involving Oxygenated Molecules // *Journal of the American Chemical Society*. — 1977. — Vol. 99, № 12. — P. 3980–3984.
272. *Suzer Sefik, Andrews Lester.* Matrix isolation study of electron impact on H<sub>2</sub>O. Infrared spectrum of OH- in solid argon // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 88, № 2. — P. 916–921.

273. *Ryazantsev Sergey V., Feldman Vladimir I.* Matrix-isolation studies on the radiation-induced chemistry in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> systems: Reactions of oxygen atoms and formation of HOCO radical // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — Vol. 119, № 11. — P. 2578–2586.
274. *Dubost H.* Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices // *Chemical Physics*. — 1976. — Vol. 12, № 2. — P. 139–151.
275. *Bouteiller Y., Abdelaoui O., Schriver A., Schriver-Mazzuoli L.* Van der Waals complexes between COCl<sub>2</sub>, COFCl, COF<sub>2</sub>, and chlorine molecule: An infrared matrix isolation and ab initio study // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 102, № 4. — P. 1731–1739.
276. *Kühl Klaus, Schinke Reinhard.* Time-dependent rotational state distributions in direct photodissociation // *Chemical Physics Letters*. — 1989. — Vol. 158, № 1-2. — P. 81–86.
277. *Van Dishoeck Ewine F., Dalgarno A.* Photodissociation processes in the OH molecule // *The Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 79, № 2. — P. 873–888.
278. *Ravishankara A. R., Lovejoy Edward R.* Atmospheric lifetime, its application and its determination: CFC-substitutes as a case study // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1994. — Vol. 90, № 15. — P. 2159–2169.
279. *Sekiya Akira, Misaki Susumu.* The potential of hydrofluoroethers to replace CFCs, HCFCs and PFCs // *Journal of Fluorine Chemistry*. — 2000. — Vol. 101, № 2. — P. 215–221.
280. *Raut Akshay H., Karir Ginny, Viswanathan K. S.* Matrix isolation infrared and ab initio study of the interaction of n-Heterocyclic carbene with water and methanol: A case study of a strong hydrogen bond // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2016. — Vol. 120, № 47. — P. 9390–9400.
281. *Costa Paolo, Sander Wolfram.* Hydrogen bonding switches the spin state of diphenylcarbene from triplet to singlet // *Angewandte Chemie - International Edition*. — 2014. — Vol. 53, № 20. — P. 5122–5125.



## Приложение А

### Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические характеристики молекул и комплексов

Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические характеристики FNgCF [216] и комплексов CF<sub>2</sub>...HF [189], CHF<sub>3</sub>...CO [250], CF<sub>3</sub>..CO [251], CHF<sub>3</sub>...H<sub>2</sub>O [249], CHF...HF [191] и CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...CO [252] приведены в файлах дополнительной информации к соответствующим публикациям.

#### А.1 Структурные характеристики F-...CHF<sub>2</sub> и HF...CF<sub>2</sub><sup>-</sup>, рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3

Таблица А.1 — Геометрия F-...CHF<sub>2</sub>(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	0,00705512	-0,0112362	-0,3065939
9	-1,10715146	-0,67717605	0,12319411
9	1,07367456	-0,73091482	0,15605063
1	0,03306763	1,15839755	-0,12016313
9	0,06302986	2,53809441	0,14751229

Таблица А.2 — Геометрия HF...CF<sub>2</sub><sup>-</sup>(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,25316145	-1,86041038	0,2078579
9	-1,07442179	-2,54940614	1,11806713
9	0,36414793	-0,85900356	1,18264395
1	0,83691943	0,46684772	0,62892011
9	1,16591543	1,32944769	0,37908451

## А.2 Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические характеристики CHF...HF...CO, рассчитанные на уровне теории MP2/L2a\_3

Таблица А.3 — Геометрия комплекса 71 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,47446711	-0,29337189	0,42501882
8	-1,6028796	-0,30704904	0,52684098
6	-4,1257322	-0,32041131	-0,95928155
9	-4,57161635	-1,50608824	-0,63886741
1	-4,43108231	0,29474692	-0,0809057
1	1,57382123	-0,26353909	0,2911742
9	2,50008982	-0,24693582	0,26310096

Таблица А.4 — Геометрия комплекса 72 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,6576133	0,13678161	-1,66767447
8	-0,1001346	0,1825213	-0,67770525
6	-0,12968195	0,12170604	2,07241192
9	0,57447308	-0,93152166	2,32714911
1	0,61474878	0,93215479	1,95450632
1	-1,91128013	0,06495824	1,79508622
9	-2,82957185	0,04644185	1,54741205

Таблица А.5 — Геометрия комплекса 73 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	0,62816243	0,2121991	-1,71923287
8	0,3389127	0,15365985	-0,6217784
6	-0,44534994	0,0894759	2,15760684
9	0,53321367	-0,77542819	2,35789386
1	0,11277446	1,02685497	1,94547491
1	2,35126649	-0,18509258	1,80620185
9	2,88484125	0,46421798	1,42501968

Таблица А.6 — Геометрия комплекса 74 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-3,26790978	-0,04071179	-0,18273598
8	-2,1315992	-0,01492637	-0,17779174
6	1,22071981	-0,68207394	-0,12708435
9	0,41387137	-1,69001536	-0,08266583
1	0,55370019	0,19950203	-0,17357966
1	3,02905628	-0,9012858	-0,1063683
9	3,97228241	-1,00563327	-0,09604606

Таблица А.7 — Геометрия комплекса 75 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-1,44615055	0,15479958	-0,2032846
8	-0,31941774	0,27364062	-0,19356084
6	2,99831596	-0,97781817	-0,01302079
9	1,92365768	-1,72177584	0,03766726
1	2,57070467	0,04659118	-0,11829776
1	-3,48680352	-0,03970617	-0,22287593
9	-4,41050846	-0,11565294	-0,23289925

Таблица А.8 — Геометрия комплекса 76 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-4,00582137	-0,62867581	0,13648736
8	-2,95720729	-0,19220967	0,10177349
6	1,25469277	0,28576271	-0,03824645
9	-0,03607154	0,29290645	0,00474928
1	1,5362793	1,35652409	-0,04716493
1	2,19932497	-1,27427018	-0,07038133
9	2,69432975	-2,08345524	-0,08721743

Таблица А.9 — Геометрия комплекса 77 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-3,48705299	0,59728376	-0,13166807
8	-4,6103549	0,43605866	-0,13266688
6	0,10684987	0,19938214	-0,12445089
9	-0,53116405	-0,92474161	-0,1204911
1	-0,6915248	0,96396673	-0,12906997
1	1,9208239	0,25891737	-0,12186237
9	2,87014663	0,29866613	-0,12053958

Таблица А.10 — Геометрия комплекса 78 CHF...HF...CO(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-4,12859894	0,74897325	-0,1078542
8	-4,93654701	-0,04460466	-0,1084295
6	0,17964562	0,0353481	-0,15567681
9	-1,08911787	-0,30559359	-0,14723186
1	0,11943126	1,14409965	-0,14360012
1	-2,61617263	2,06746177	-0,10849566
9	-1,88498043	2,64162901	-0,10946071

Таблица А.11 — Энергетические параметры для CHF, CO, HF и CHF...HF...CO (71-78)(в Хартри).

	E	E+ZPVE*
71	-351,757972	-351,727417
72	-351,769247	-351,737005
73	-351,755493	-351,725371
74	-351,768	-351,736235
75	-351,757469	-351,727293
76	-351,767414	-351,735879
77	-351,768881	-351,736938
78	-351,760184	-351,729527
CHF	-138,231298	-138,218616
CO	-113,159985	-113,155157
HF	-100,358579	-100,349178

\* ZPVE - энергия нулевых колебаний.

Таблица А.12 — Гармонические частоты колебаний (в см<sup>-1</sup>) и коэффициенты интенсивности (в км/моль, указаны в скобках) для CHF, CO, HF и CHF...HF...CO (71-78).

№	ММ*	71	72	73	74	75	76	77	78
1	-	9,6 (2)	18,3 (3)	24,1 (1)	8,4 (15)	9,1 (3)	7,2 (3)	7,8 (13)	21,4 (47)
2	-	14,5 (1)	42,4 (1)	41,9 (0)	25,7 (4)	16 (2)	11,4 (8)	23,5 (3)	30,1 (1)
3	-	32,9 (0)	59,1 (0)	57,7 (7)	43,3 (1)	51 (1)	25,4 (0)	53 (1)	44,7 (53)
4	-	78,8 (1)	68 (1)	60,8 (13)	45 (1)	57,3 (80)	27,1 (1)	64,2 (3)	69,5 (2)
5	-	102,8 (13)	96,1 (2)	67 (1)	58 (0)	68,8 (5)	50,5 (1)	74,6 (1)	109,7 (9)
6	-	107,2 (11)	126,1 (15)	89,6 (10)	108 (3)	103,3 (15)	95 (2)	112,4 (4)	115,6 (12)
7	-	142,9 (4)	250,1 (4)	137,9 (26)	251,9 (2)	105,1 (8)	241,9 (4)	258,5 (2)	129,6 (6)
8	-	230,7 (90)	402,3 (12)	309,9 (205)	285,5 (7)	143,5 (2)	282,3 (7)	288,8 (8)	159,4 (1)
9	-	507,2 (93)	899,6 (59)	332,2 (28)	883,7 (65)	509,8 (92)	879,4 (66)	894,6 (64)	552,4 (118)
10	-	508,6 (92)	937,7 (92)	353,6 (186)	919,7 (81)	510,4 (93)	915 (81)	930,4 (80)	561 (85)
11	1224,8 (176)	1225,2 (172)	1293,2 (175)	1169 (167)	1296,8 (169)	1220,2 (177)	1296,8 (193)	1294,8 (162)	1200,8 (181)
12	1456,6 (26)	1455,8 (23)	1453 (23)	1462,1 (26)	1455,9 (22)	1456,5 (25)	1454,9 (26)	1457,3 (20)	1465,1 (25)
13	2119,4 (36)	2146,9 (32)	2114,3 (58)	2118,1 (52)	2116,1 (50)	2146,5 (27)	2116,4 (41)	2128,1 (36)	2150,8 (23)
14	2885,6 (140)	2885,6 (127)	2977,3 (93)	2931,2 (81)	2983,4 (87)	2885,4 (135)	2970,4 (100)	2995,3 (68)	2942,5 (64)
15	4126,7 (122)	3963,8 (621)	3415,1 (1307)	4066,8 (221)	3462 (1465)	3962,7 (616)	3468,6 (1366)	3438 (1509)	3904,5 (621)

\*Мономеры

**А.3 Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические  
характеристики CHF<sub>3</sub>CO...HF, рассчитанные на уровне теории  
MP2/L2a\_3**

Таблица А.13 — Геометрия комплекса 81 CHF<sub>3</sub>CO...HF(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	1,77839755	0,02355011	-0,00000204
8	2,93918894	0,1356646	0,00000025
6	0,46715312	-0,13830735	-0,00000734
9	-0,33168288	0,9723932	0,00004467
1	-0,01602341	-1,09638253	-0,00004825
1	-2,08492244	0,37230652	0,00001809
9	-2,75211088	-0,26922454	-0,00000538

Таблица А.14 — Геометрия комплекса 82 CHF<sub>3</sub>CO...HF(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	1,60351557	0,11536075	-0,15466101
8	2,69364568	0,05612687	-0,56275211
6	0,36288859	0,14867246	0,30046941
9	-0,08297737	1,28723187	0,9124028
1	-0,32285417	-0,67116009	0,21468488
1	-1,25079774	2,28785785	-0,06610459
9	-1,84967456	2,69294087	-0,64403939

Таблица А.15 — Геометрия комплекса 83 CHF<sub>3</sub>CO...HF(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-1,09522107	0,96865918	0,0007195
8	-0,49870199	1,97423052	0,00153814
6	-1,75490676	-0,17630012	-0,00021053
9	-3,11125831	-0,1644174	-0,00015358
1	-1,25172365	-1,12350561	-0,00102457
1	1,97537528	0,01148659	-0,00019116
9	1,29204976	-0,60667438	-0,00067782

Таблица А.16 — Геометрия комплекса 84 CHF<sub>3</sub>CO...HF (в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	0,96006072	-0,43829339	-0,13052538
8	2,11706546	-0,54729773	-0,09905259
6	-0,36285597	-0,29304356	-0,07894655
9	-1,14947584	-1,36327925	-0,34695563
1	-0,81735732	0,68186815	-0,09413879
1	-0,24044558	-0,20995907	2,03136461
9	-0,21628501	-0,05834787	2,94864475

Таблица А.17 — Геометрия комплекса 85 CHF<sub>3</sub>CO...HF (в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	0,71421553	-0,41592794	0,0413361
8	1,84469177	-0,52715008	0,33247245
6	-0,54950279	-0,2514685	-0,29710926
9	-1,3413673	-1,32689542	-0,48975048
1	-0,97900792	0,72545655	-0,4207216
1	2,56596995	-0,53830822	2,08986509
9	2,83570724	-0,49405909	2,9742981

Таблица А.18 — Энергетические параметры для CHF<sub>3</sub>CO, HF и CHF<sub>3</sub>CO...HF (81-85) (в Хартри).

	E	E+ZPVE*
81	-351,84482	-351,807996
82	-351,844758	-351,807887
83	-351,842509	-351,806857
84	-351,843488	-351,806593
85	-351,843962	-351,806975
CHF <sub>3</sub> CO	-251,479689	-251,454543
HF	-100,358579	-100,349178

\* ZPVE - энергия нулевых колебаний.

Таблица А.19 — Гармонические частоты колебаний (в см<sup>-1</sup>) и коэффициенты интенсивности (в км/моль, указаны в скобках) для CHF<sub>3</sub>O, HF и CHF<sub>3</sub>O...HF (81-85).

№	ММ*	81	82	83	84	85
1	-	17,6 (3)	10,8 (3)	52,6 (25)	41,6 (4)	27,2 (2)
2	-	40,7 (9)	51,9 (7)	73,2 (52)	72,8 (8)	53,9 (8)
3	-	140,6 (4)	160,8 (11)	89 (1)	148,4 (3)	148,4 (9)
4	236 (7)	256,5 (17)	239,1 (4)	104,4 (104)	234 (10)	234,2 (2)
5	-	405 (48)	431,6 (48)	163,6 (167)	417,4 (80)	431,6 (61)
6	439,2 (35)	443,3 (99)	449,8 (115)	236,2 (0)	480,5 (28)	465,7 (117)
7	-	498,5 (249)	486,8 (144)	447,6 (30)	514,9 (74)	482,5 (111)
8	522,1 (18)	526,3 (31)	521,7 (11)	537,5 (23)	600 (64)	553,8 (24)
9	674 (5)	671,7 (6)	670,1 (8)	674,2 (6)	680,3 (17)	676,5 (5)
10	1037,5 (34)	1021,8 (46)	1024,2 (50)	1035,5 (33)	1036,7 (32)	1042,9 (26)
11	1198,5 (56)	1194,3 (51)	1191,6 (51)	1193,2 (66)	1195,2 (56)	1201,1 (70)
12	1415,2 (67)	1410,1 (57)	1406 (62)	1410,2 (65)	1404,3 (52)	1419,5 (90)
13	2204,1 (292)	2212,6 (297)	2213,2 (295)	2204,9 (286)	2202,6 (314)	2201,1 (323)
14	3311,4 (25)	3317,3 (41)	3324,5 (33)	3323,6 (25)	3287,3 (30)	3302 (32)
15	4126,7 (122)	4007,6 (404)	4002,6 (518)	4104 (137)	3879 (731)	3995 (659)

\*Мономеры

#### А.4 Структурные характеристики CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...H<sub>2</sub>O, рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3

Таблица А.20 — Геометрия комплекса 101 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>...H<sub>2</sub>O (в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,55874396	-1,07602854	-0,61949223
9	-1,1264276	-0,89009133	0,61143178
9	-0,12530362	-2,3605601	-0,68332098
1	0,29093759	-0,40374221	-0,7117705
1	-1,32099192	-0,91455113	-1,37800791
8	-1,48883883	1,69611092	-0,49459114
1	-1,6987662	1,26898727	0,3407969
1	-1,81139039	2,59518584	-0,40352012



Таблица А.21 — Геометрия комплекса 102  $\text{CH}_2\text{F}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$  (в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-1,19425215	-0,11601395	0,17545148
9	-0,84754825	-1,10705831	1,05416481
9	-1,33466832	1,03334975	0,88205932
1	-2,15396377	-0,37690181	-0,26758133
1	-0,38839782	-0,00312211	-0,5458026
8	1,31745176	-1,73401958	-0,70543414
1	2,14487376	-2,21799445	-0,74566967
1	0,94209895	-1,95150319	0,15281211

### А.5 Структурные характеристики $\text{CF}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ , рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/L2a\_3

Таблица А.22 — Геометрия комплекса 111  $\text{CF}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$  (в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	0,25127884	-0,62035456	0,42431570
9	0,86184655	-0,86401146	-0,69906439
9	-1,00229539	-0,89064204	0,18865481
8	0,03494320	2,08757703	-0,20581024
1	-0,51690557	2,85144734	-0,38993452
1	0,37113238	2,23598370	0,68183864

Таблица А.23 — Геометрия комплекса 112  $\text{CF}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$  (в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0.06858222	-0.29443896	0.01432427
9	0.86889140	0.60379284	0.00610630
9	-1.18154430	0.36837654	0.04204003
8	-0.22150556	-3.50384456	-0.01614624
1	-0.04157151	-2.55718870	-0.00968303
1	0.64431220	-3.91669713	-0.03664131

**А.6 Структурные, энергетические и ИК-спектроскопические  
характеристики CHF...H<sub>2</sub>O, рассчитанные на уровне теории  
MP2/L2a\_3**

Таблица А.24 — Геометрия комплекса 121 CHF...H<sub>2</sub>O(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,1851378	-0,31425395	0,4332751
9	1,06347066	-0,59586238	0,10246626
1	-0,73728779	-0,50240002	-0,50883961
8	-0,26698002	1,90367855	-0,28812384
1	-0,50704032	2,0742439	0,6281803
1	0,63297529	2,2345939	-0,36695822

Таблица А.25 — Геометрия комплекса 122 CHF...H<sub>2</sub>O(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,15263104	-0,3519529	0,01689057
9	0,80083587	0,53134256	-0,01130846
1	-1,07410546	0,26686766	0,05774892
8	-0,20131579	-3,43792299	-0,00976677
1	-0,0468123	-2,48069133	-0,00681488
1	0,67402875	-3,82764297	-0,04674937

Таблица А.26 — Геометрия комплекса 123 CHF...H<sub>2</sub>O(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	-0,02216071	-1,24474522	0,10887858
9	1,03836519	-0,57759993	-0,28861512
1	-0,74050928	-0,42566315	0,32190297
8	-0,28242035	1,99697041	0,05579367
1	0,61699911	1,85550682	-0,25003354
1	-0,39323412	2,95035257	0,05207344

Таблица А.27 — Геометрия комплекса 124 CHF...H<sub>2</sub>O(в ангстремах).

Атом	x	y	z
6	0,14460792	-0,43251875	0,42736152
9	0,52543933	0,5857166	-0,30968543
1	-0,49521193	-1,01583026	-0,26851874
8	1,88011148	-1,93040321	-0,21947793
1	2,09523647	-1,85309198	0,71528639
1	1,66484056	-2,85896074	-0,34496581

Таблица А.28 — Энергетические параметры для CHF, H<sub>2</sub>O и CHF...H<sub>2</sub>O (121-124)(в Хартри).

	E	E+ZPVE*
121	-214,581309	-214,543259
122	-214,581676	-214,544393
123	-214,577263	-214,541318
124	-214,580728	-214,542978
CHF	-138,231298	-138,218616
H <sub>2</sub> O	-76,341945	-76,320459

\* ZPVE - энергия нулевых колебаний.

Таблица А.29 — Гармонические частоты колебаний (в см<sup>-1</sup>) и коэффициенты интенсивности (в км/моль, указаны в скобках) для CHF, H<sub>2</sub>O и CHF...H<sub>2</sub>O (121-124).

№	MM*	121	122	123	124
1	-	86,1 (11)	53,8 (94)	46 (53)	95,3 (23)
2	-	131,2 (73)	60,6 (14)	96,9 (14)	122,9 (65)
3	-	219,5 (9)	151,7 (1)	127,1 (41)	190,1 (31)
4	-	296,7 (336)	171,9 (46)	128,2 (217)	258,6 (147)
5	-	347,1 (14)	381,3 (82)	155,4 (52)	308 (136)
6	-	701,8 (10)	649,2 (87)	191,5 (49)	670,4 (11)
7	1224,8 (176)	1167,7 (177)	1257,6 (179)	1198,7 (174)	1195,8 (180)
8	1456,6 (26)	1443 (21)	1453,5 (23)	1470 (24)	1443,3 (18)
9	1630,8 (72)	1629,3 (71)	1655,7 (37)	1627,9 (88)	1627 (77)
10	2885,6 (140)	2950,9 (101)	2931,8 (108)	2946,8 (59)	2920 (128)
11	3836,1 (6)	3802,3 (27)	3673,3 (408)	3831,4 (6)	3805,8 (23)
12	3964,4 (77)	3926,5 (101)	3924,7 (106)	3958,3 (84)	3933,2 (96)

\*Мономеры