

УДК 541.67+541.15+535.41

ПЕРВИЧНЫЕ КАТИОН-РАДИКАЛЫ В ОБЛУЧЕННОМ ЭТИЛЕНКАРБОНАТЕ

© 2020 г. И. С. Третьякова¹, В. И. Боровков^{1,*}

Представлено академиком РАН Ю.Н. Молиным 16.07.2020 г.

Поступило 16.07.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принято к публикации 03.09.2020 г.

С целью поиска и установления природы катион-радикалов, возникающих в облученном жидком этиленкарбонате (ЕС), исследовано влияние магнитного поля на радиационно-индуцированную флуоресценцию растворов люминофора в ЕС. С применением методов квантовой химии впервые показано, что первичные катион-радикалы ЕС быстро трансформируются в ион-молекулярные комплексы, содержащие, кроме исходного катион-радикала, одну или более молекул растворителя. В таких комплексах две частицы ориентированы друг к другу карбонильными группами, на которых локализована практически вся спиновая плотность. Полученный результат показывает, что сложившиеся представления о первичных стадиях радиационного воздействия на жидкие карбонаты являются неполными, а возможность образования подобных ион-молекулярных комплексов должна учитываться при анализе процессов окислительной деструкции карбонатов при их использовании в составе органических электролитов.

Ключевые слова: спин-коррелированные радикальные пары, рекомбинационная флуоресценция, магнитный эффект, органические электролиты, ион-молекулярные комплексы

DOI: 10.31857/S2686953520050131

Катион-радикалы (КР) молекул растворителя, как и избыточные электроны, являются первичными частицами, образующимися при радиационном облучении растворов. Значительные усилия были направлены на поиск и изучение этих интермедиатов при радиолизе воды и спиртов [1, 2], а также полярных апротонных жидкостей, таких как карбонаты, кетоны, эфиры и т.д. [1–4]. Информация о таких частицах, получаемая при проведении радиационных экспериментов, оказывается важной как с точки зрения понимания фундаментальных свойств реакционноспособных интермедиатов в среде, так и для решения прикладных задач, связанных, например, с окислительной деградацией компонентов органических электролитов в электрохимических процессах, имеющих сходство с процессами радиолиза [5].

В экспериментах по пикосекундному радиолизу, как в случае протонных, так и в случае апротонных жидкостей, было обнаружено, что спад оптического поглощения в полосе, приписыва-

емой поглощению первичных КР среды, происходит быстрее, чем спад поглощения сольватированного электрона. По этой причине считалось установленным, что во всех упомянутых растворителях первичные КР уже в пикосекундной области времен реагируют с окружающими молекулами путем переноса протона или атома водорода и распадаются с образованием двух независимых частиц – катиона и нейтрального радикала [1–5].

В недавних публикациях [6, 7] общность вышеупомянутого предположения об очень быстром распаде первичных КР в полярных средах была поставлена под сомнение. В частности, на примере жидких пропиленкарбоната [6] и этиленкарбоната (ЕС) [7] было экспериментально показано, что в наносекундном диапазоне времен после облучения в карбонатах существуют частицы, которые имеют и положительный заряд, и спин неспаренного электрона, т.е. являются катион-радикалами. Такие частицы были обнаружены с помощью метода времязрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) [8] в радиационно-индуцированной флуоресценции облученных растворов. Было установлено, что и в пропиленкарбонате, и в ЕС магниторезонансные характеристики обнаруженных КР практически идентичны: они имеют сдвиг g -фактора относительно АР пара-терфенила ($g \approx 2.0028$) [9], равный при-

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

*E-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru

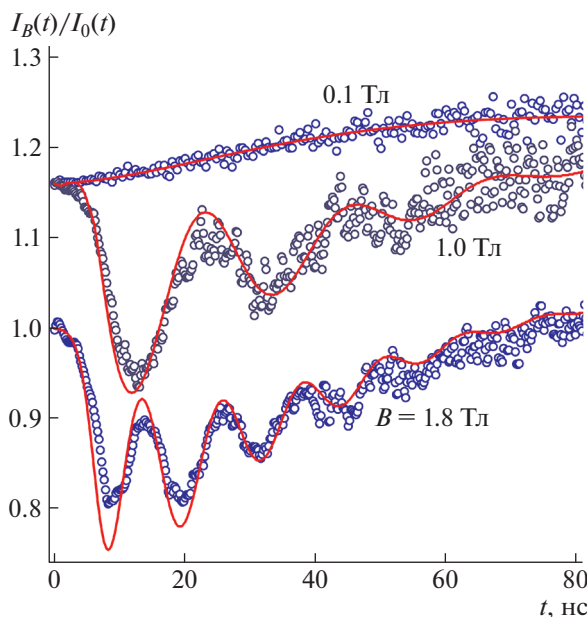


Рис. 1. Экспериментальные (символы “о”) и расчетные (линии) кривые времяразрешенного магнитного эффекта, $I_B(t)/I_0(t)$, для раствора 0.5 мМ $pTP-d_{14}$ в этиленкарбонате при 40°C. Индукция B магнитного поля указана на рисунке. Расчет проведен для спин-коррелированной пары, в которой один партнер соответствует анион-радикалу $pTP-d_{14}$ с шириной спектра ЭПР $\Delta H_{pp} = 0.14$ мТл, а другой имеет пренебрежимо малую ширину спектра ЭПР и сдвиг g -фактора $\Delta g = 0.0032$. Кривые для $B = 0.1$ Тл и $B = 1$ Тл смещены вверх для удобства восприятия.

мерно 0.003, а сверхтонкие взаимодействия (СТВ) в таких КР соответствуют весьма малой ($\Delta H_{pp} < 0.1$ мТл) ширине спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Анализ литературы, посвященной исследованию радикалов методом ЭПР-спектроскопии, показал, что ранее подобные КР в облученных карбонатах не наблюдались. Для объяснения данных, полученных методом ВМЭ, в работе [6] была выдвинута гипотеза о том, что в облученных жидких карбонатах по меньшей мере часть первичных КР не распадается, а стабилизируется за счет формирования димерных комплексов КР/молекула. Было высказано предположение, что в таких комплексах частицы обращены друг к другу карбонильными группами, однако до последнего времени обосновать эту гипотезу не удавалось.

В данной работе мы впервые приводим свидетельство в пользу указанной гипотезы. Его удалось получить, сопоставляя экспериментальные данные о магниторезонансных характеристиках носителей положительного заряда и спина неспаренного электрона в облученном жидком ЕС с результатами квантовохимического анализа. Экспериментальные измерения проводились методом ВМЭ с использованием флуориметра [10], в котором флуоресценция исследуемых растворов возбуждается импульсами рентгеновского излучения с длительностью около 1 нс. Временная зависимость спада интенсивности $I(t)$ радиацион-

но-индуцированной флуоресценции облученного образца регистрируется методом счета отдельных фотонов [10]. Кинетическая кривая ВМЭ вычисляется как отношение $I_B(t)/I_0(t)$ временных зависимостей флуоресценции, которые были измерены в присутствии внешнего магнитного поля ($I_B(t)$) и без него ($I_0(t)$).

Вид кривой ВМЭ отражает ход синглет-триплетных переходов в спин-коррелированных геминальных парах, возникающих в облученном растворе. Такие переходы определяются теми же спиновыми взаимодействиями рекомбинирующих ион-радикалов, что и спектры ЭПР этих частиц [8]. Поэтому даже в том случае, когда сами по себе такие спектры не удается наблюдать экспериментально, например, из-за очень короткого времени жизни радикалов, то кривые ВМЭ можно обсуждать, используя такие термины, как ширина спектра ЭПР, скорость парамагнитной релаксации и т.д.

Примеры экспериментальных кривых ВМЭ для обескислороженных растворов дейтерированного *para*-терфенила ($pTP-d_{14}$) в жидком этиленкарбонате (98%, Aldrich) при 40°C представлены на рис. 1.

Медленное нарастание эффекта магнитного поля, т.е. сравнительно низкая скорость синглет-триплетных переходов, в диапазоне времен до 100 нс при $B = 0.1$ Тл означает, что в обоих партнерах рекомбинирующих пар характерная ширина спек-

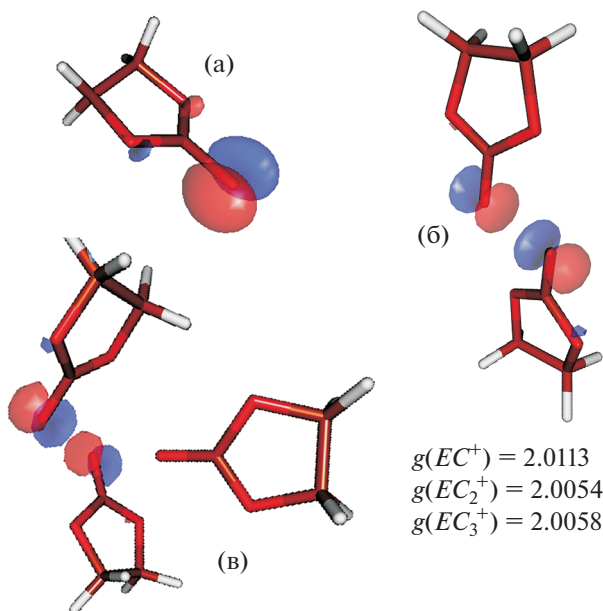


Рис. 2. Расчетное распределение плотности ОЗМО (GAMESS, DFT, CAMB3LYP/6-31+G*) в случаях EC^{++} (а), комплекса КР и молекулы ЕС (EC_2^{++}) (б) и комплекса КР и двух молекул ЕС (EC_3^{++}) (в). На рисунке приведены расчетные значения g -факторов данных частиц (ORCA, DFT, PBE0/6-31+G*).

тра ЭПР не превышает 0.1–0.2 мТл [8]. При дальнейшем увеличении магнитного поля на кривых ВМЭ появляются осцилляции, частота которых пропорциональна индукции внешнего магнитного поля. Эти осцилляции являются так называемыми Δg -биениями, частота которых равна $\Delta g \gamma B$, где Δg – величина разности g -факторов рекомбинирующих ион-радикалов, γ – гиромагнитное отношение для спина неспаренного электрона [8]. Таким образом, в данном случае даже без использования каких-либо математических моделей по виду кривых ВМЭ можно оценить значение Δg .

В данной работе мы провели моделирование экспериментальных кривых ВМЭ, результаты которого показаны на рис. 1. Это моделирование проводилось при следующих предположениях:

1) ион-радикальные пары, рекомбинация которых наблюдается в эксперименте, возникают сразу в момент облучения;

2) спектры ЭПР рекомбинирующих ион-радикалов являются неразрешенными, причем влияние СТВ в катион-радикале несущественно по сравнению с СТВ в АР $pTP-d_{14}$, для которого $\Delta H_{pp} \approx 0.14$ мТл [9].

Значение Δg , при котором достигается наилучшее согласие с экспериментом, составляет ≈ 0.0032 , что согласуется с результатами предшествующих работ [6, 7].

Для установления природы наблюдаемых КР мы провели квантово-химические расчеты струк-

тур изолированного КР ЕС и комплексов КР с нейтральными молекулами, а также значений g -факторов и констант СТВ, с применением пакетов GAMESS (US) [11] и ORCA [12]. Для расчетов использовался базис 6-31+G*. Существенного влияния используемого функционала (CAMB3LYP, PBE0, M06-2X, BP86) на результаты расчетов не обнаружено. Влияние сольватации рассматривалось в континуальной модели PCM (GAMESS) и CPCM (ORCA) при значении полярности континуальной среды, равной полярности воды.

На рис. 2 показаны расчетные распределения плотности однократно занятой молекулярной орбитали (ОЗМО) изолированного КР ЕС (EC^{++} , рис. 2а), а также комплексов КР с одной (EC_2^{++} , рис. 2б) и двумя (EC_3^{++} , рис. 2в) молекулами. В данной работе мы провели квантовохимические расчеты для ряда комплексов с различными структурами, соответствующими разным локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии системы. Из всех рассчитанных димерных и тримерных комплексов структуры, показанные на рис. 2б, 2в, обладали наиболее низкой энергией.

В континуальной среде энергию связи комплекса КР и нейтральных молекул можно рассчитать как разность значений абсолютной энергии этого комплекса и суммы энергий уединенных частиц, входящих в его состав. Такой расчет пока-

зал, что для комплекса $ЕС_2^{+\bullet}$ энергия связи составила около 17 ккал/моль, а для комплекса $ЕС_3^{+\bullet}$ достигла 21 ккал/моль. Вопрос об энергии активации распада обсуждаемых комплексов в реальном растворителе, где промежуточным состоянием системы также могут являться те или иные ион-молекулярные комплексы, становится нетривиальным, и он в данной работе не рассматривается.

В обнаруженных комплексах частицы обращены друг к другу карбонильными группами, на которых и локализована спиновая плотность. Поэтому можно ожидать, что и в других карбонатах или соединениях с карбонильной группой образование аналогичных комплексов при облучении энергетически выгодно.

Отметим, что, согласно расчетам (см. рис. 2), именно формирование комплекса первичного КР растворителя с нейтральными молекулами существенно уменьшает величину g -фактора и позволяет объяснить наблюдаемую разницу, $\Delta g \approx 0.0032$, между g -фактором АР p -ТР и его геминальным партнером в облученном этиленкарбонате.

Расчет констант СТВ с протонами в обсуждаемых комплексах предсказал, что значение ширины спектра ЭПР этих частиц в растворе должно составлять около $\Delta H_{pp} \approx 0.28$ мТ. Это заметно больше, чем можно было бы ожидать, исходя из моделирования эксперимента (рис. 1). Однако можно предположить, что в жидком ЕС спиновая плотность не остается локализованной на конкретном комплексе, а достаточно быстро мигрирует по разным частицам за счет вовлечения в комплекс новых молекул из окружающего растворителя. Скорость такой миграции и сопутствующих случайных изменений проекций спинов протонов должна соответствовать случаю быстрого спектрального обмена, т.е. время оседлой жизни спиновой плотности в конкретном комплексе КР/молекула по порядку величины должно составлять единицы наносекунд или короче. При такой скорости миграции будет иметь место обменное сужение спектра ЭПР КР. Отметим, что, независимо от того, находится КР в составе какого-либо комплекса или является изолированным, вырожденный электронный обмен, вызывая обменное сужение спектра, не может приводить к изменению g -фактора такого КР.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных о магниторезонансных характеристиках катион-радикалов в облученном ЕС и квантовохимических расчетов показывает, что процессы с участием первичных КР в жидких карбонатах являются существенно более сложными, чем представлялось ранее. Впервые показано, что по меньшей мере часть первичных КР не распадается с образованием нейтрального радикала и катиона, а очень быстро трансформируется в ион-

молекулярные комплексы, содержащие, кроме исходного КР, одну или более молекул растворителя. Образование подобных комплексов необходимо учитывать при применении метода импульсного радиолитиза, поскольку комплексообразование будет влиять на спектр оптического поглощения КР. Кроме этого, формирование подобных сильно-связанных комплексов должно браться в расчет при анализе термодинамики процессов окислительной деградации карбонатов, использующихся в составе органических электролитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.х.н. Л.Н. Щеголевой (НИОХ СО РАН) и к.ф.-м.н. И.В. Береговой (НИОХ СО РАН) за полезные обсуждения методик расчета и полученных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолитиз газов и жидкостей. М.: Наука; 1986.
2. *Jonah C.D., Rao B.S.M., editors.* Radiation Chemistry: present status and future trends. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2001.
3. *Marignier J.-L., Torche F., Caër S.L., Mostafavi M., Belloni J.* Picosecond pulse radiolysis of propylene carbonate as a solute in water and as a solvent // *J. Phys. Chem. B* 2016. V. 120. № 9. P. 2388–2396.
4. *Shkrob I.A., Zhu Y., Marin T.W., Abraham D.P.* Reduction of carbonate electrolytes and the formation of solid-electrolyte interface (SEI) in lithium-ion batteries. 1. Spectroscopic observations of radical intermediates generated in one-electron reduction of carbonates // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117. № 38. P. 19255–19269.
5. *Ortiz D., Steinmetz V., Durand D., Legand S., Dauvois V., Maître P., Caër S.L.* Radiolysis as a solution for accelerated ageing studies of electrolytes in Lithium-ion batteries // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 6950.
6. *Borovkov V.I.* Do primary carriers of both positive charge and unpaired electron spin exist in irradiated propylene carbonate? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 1. P. 49–53.
7. *Borovkov V.I.* Unexpectedly large spin coherence effects in the recombination fluorescence from irradiated highly polar solutions on a nanosecond time scale // *J. Phys. Chem. B* 2017. V. 121. № 40. P. 9422–9428.
8. *Багрянский В.А., Боровков В.И., Молин Ю.Н.* Квантовые биения в радикальных парах // *Усп. Химии.* 2007. Т. 76. № 6. С. 535–549.
9. *Berndt A., Jones M.T., Lehnig M., Lunazzi L., Placucci G., Stegmann H.B., Ulmschneider K.B.* Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Organic anion radicals; New Series, Subvolume 9d1. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1980. P. 830.
10. *Анищик С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В., Чернусов Ю.Д., Анисимов О.А., Молин Ю.Н.* Импульсный рентгеновский флуориметр с наносекундным

- разрешением // Приборы и техника эксперимента 1989. № 4. С. 74–76.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L. Dupuis M., Montgomery J.A., Jr. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347–1363.
12. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73–78.

PRIMARY RADICAL CATIONS IN IRRADIATED ETHYLENE CARBONATE

I. S. Tretyakova^a and V. I. Borovkov^{a,#}

^a Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

[#] E-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru

Presented by Academician of the RAS Y. N. Molin July 16, 2020

For the purpose of observing and establishing nature of radical cations arising in irradiated liquid ethylene carbonate (EC), the effect of the external magnetic field on the radiation-induced fluorescence of fluorophore solution in EC was studied. Using quantum chemical calculations, it has been shown for the first time that the primary radical cations in irradiated EC are rapidly transformed into ion-molecular complexes containing, along with the primary radical cation, one or more solvent molecules. In the complexes, two particles are oriented to each other by carbonyl groups, on which spin density is localized mostly. The result obtained shows that widely used models related to the primary stages of liquid carbonate radiolysis should be revised, and the possible formation of ion-molecular complexes should be taken into account when studying the oxidative decomposition of carbonates used as components in organic electrolytes.

Keywords: spin-correlated radical pairs, recombination fluorescence, magnetic field effect, organic electrolytes, ion-molecular complexes