

ние при 293 К приводит к распаду этого радикала до радикалов  $\dot{C}H_3$ , улавливаемых ФБН. Описанный процесс служит примером катион-радикальной поликонденсации.

**РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ  
В ЗАМОРОЖЕННЫХ ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ.  
ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ХАРАКТЕР И НАПРАВЛЕНИЕ  
РЕАКЦИЙ КАТИОН-РАДИКАЛОВ И  
ЭФФЕКТ МАТРИЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ**

**В.Н. Белевский, С.И. Белопушкин  
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва**

В последние годы все больший интерес привлекают исследования методом ЭПР структуры и механизма реакций катион-радикалов органических соединений, генерированных в  $\gamma$ -облученных фреоновых матрицах при низких температурах (4 – 77 К) в результате переноса заряда от катионов матрицы. Во фреоновых матрицах впервые получена



возможность прямого изучения в конденсированной фазе ион-молекулярных реакций, а также фрагментации и перегруппировок, известных ранее лишь в газовой фазе. Однако природа фреоновой матрицы оказывает решающее влияние на характер и направление этих реакций. В поликристаллических матрицах фреонов  $CFCl_3$  катион-радикалы слабо сольватируются матрицей и стабилизируются в полостях относительно больших размеров с большой свободой вращения. Поэтому термодинамически нестабильные катион-радикалы ряда алканов, ацеталей, простых эфиров, сложных эфиров и др. подвергаются мономолекулярным процессам фрагментации и внутримолекулярной перегруппировки внутри клетки, что коррелирует с их поведением в масс-спектрах. В стеклообразных матрицах типа фреона-113  $CF_2ClCFCl_2$  катион-радикалы эффективно сольватируются и находятся в полостях малого размера (и меньшего свободного объема по сравнению с  $CFCl_3$ ), что препятствует фрагментации и перегруппировкам. Однако при нагревании до 110 К облученных растворов во фреоне-113 наблюдается гибель катион-радикалов вследствие их ион-молекулярных реакций в момент фазового перехода матрицы и вызванного им перемещения реагентов от 50 Å в момент перестройки структуры, (катион-радикалы линейных и циклических

эфиров, амидов, алкенов и др.). В момент  $\gamma$ -облучения при 77 К стеклообразная матрица фреона релаксирует в результате селективного поглощения энергии излучения в шпорах, что приводит к локальному разогреву до 40–50 К, инициирующему фазовый переход в локальных областях и, как следствие, ион-молекулярные реакции в момент облучения. "Температурный скачок" подтверждается и расчетами.

## **РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДЕ В ПИКОСЕКУНДНОМ ИНТЕРВАЛЕ ВРЕМЕН**

**В.Л. Бугаенко, В.М. Бяков, В.Л. Гришкин**  
Институт теоретической и экспериментальной физики,  
г. Москва

Рассмотрены внутротрековые химические реакции, протекающие при  $\gamma$ -радиолизе воды в интервале от 1 пс до 1 мкс. В настоящее время ни одна из существующих моделей этих процессов не в состоянии объяснить всю совокупность экспериментальных данных. Предложенная модель удовлетворительно согласуется со всеми имеющимися на сегодняшний день экспериментальными данными в широком диапазоне изменений pH и в присутствии радикалов и акцепторов радикалов и электронов. Особенностью предложенной модели является учет помимо общепринятых реакций с участием  $e^-$ ,  $H_3O^+$ , OH, H и  $H_2$  также и реакций первичных продуктов радиолиза воды — ион-радикалов  $H_2O^+$  и квазисвободных электронов  $e^-$ .

## **РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НАТРИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ II–V Б ГРУПП ПРИ 300–700 К**

**А.В. Блуденко, А.И. Александров, И.Е. Макаров, А.К. Пикаев**  
Институт физической химии АН СССР, г. Москва

Изучены быстрые процессы, происходящие под действием ионизирующего излучения в натрий-силикатных стеклах, содержащих до 10 мол. % оксидов Zn, Cd, In, Ca, Ge, Sn, Pb, Sb. Исследования проводились на автоматизированной установке импульсного радиолиза с оптической регистрацией.