

УДК 541.67 + 541.15 + 535.41

НЕОБЫЧНО БЫСТРАЯ ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
КАТИОН-РАДИКАЛОВ ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА

© 2004 г. В. И. Боровков, академик Ю. Н. Молин

Поступило 15.03.2004 г.

Известно, что времена спин-решеточной релаксации многоатомных углеводородных радикалов и ароматических ион-радикалов в растворах при обычных температурах лежат в микросекундном диапазоне [1]. Основными механизмами релаксации в таких системах являются модуляция анизотропных сверхтонких взаимодействий (СТВ) и  $g$ -тензора хаотическим молекулярным движением, а также спин-вращательное взаимодействие. В начале 60-х годов обнаружено, что анион-радикалы ароматических молекул с осью симметрии третьего порядка или выше, таких, как бензол или коронен, имеют скорость релаксации на один-два порядка выше, чем менее симметричные радикалы [2, 3]. Такую высокую скорость релаксации не удается объяснить вышеупомянутыми механизмами и ее связывают с вырождением основного состояния радикала [3]. Как известно, в соответствии с эффектом Яна–Теллера указанное вырождение снимается за счет искажения структуры и нарушения симметрии радикала [4]. Поскольку понижение энергии основного состояния за счет эффекта Яна–Теллера невелико, высокосимметричная структура радикала периодически восстанавливается вследствие термической активации. При этом также восстанавливается вырождение электронного состояния и, как считается, возникает сильное спин-орбитальное взаимодействие, вызывающее аномально быструю релаксацию.

До последнего времени анион-радикалы высокосимметричных ароматических молекул были единственным примером органических радикалов с необычно коротким временем спин-решеточной релаксации. Мы предположили, что аномально быстрая релаксация может быть свойственна и другим группам ион-радикалов симметричных молекул, в частности катион-радикалам (КР) циклических алканов, таких, как циклогексан и адамантан.

В отличие от ароматических ион-радикалов, сведения о временах релаксации алкановых КР в растворах в литературе практически отсутствуют, что связано с экспериментальными трудностями наблюдения этих частиц. Лишь в последние годы, благодаря разработке таких высокочувствительных методов, как оптически детектируемый ЭПР и метод времяразрешенного магнитного эффекта, появилась возможность регистрировать КР алканов в растворах и определять времена их парамагнитной релаксации [5–7].

Ранее КР алканов детально изучали в низкотемпературных фреоновых матрицах с помощью обычной методики ЭПР (см., например, [8]). В таких работах большое внимание уделяли исследованию частиц, в которых проявляется эффект Яна–Теллера, в частности, КР циклогексана. Регистрация спектров ЭПР этого КР в условиях его стабилизации в низкотемпературных матрицах позволила определить симметрию основного состояния, константы СТВ, скорости переходов между различными ян-теллеровскими конформациями и влияние алкильных заместителей на упомянутые характеристики радикала. Однако парамагнитную релаксацию КР циклогексана в этих работах не исследовали.

Для проверки предположения о высокой скорости парамагнитной релаксации КР симметричных циклоалканов в растворах мы измерили времена спин-решеточной релаксации КР циклогексана и адамантана, а также исследовали влияние на скорость релаксации наличия в КР алкильных заместителей.

Для этого был применен метод времяразрешенного магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар [7, 9, 10]. Были исследованы  $n$ -гексановые растворы ряда циклоалканов (см. табл. 1) в концентрации 0.03–0.3 М в качестве акцепторов положительного заряда. В качестве акцептора электронов и люминофора был использован гексафторбензол в концентрации 0.01 М. Кювету с изучаемым раствором облучали рентгеновскими импульсами длительностью около 2 нс, кривую затухания флуоресценции в магнитном поле 1 Тл и в нулевом поле регистрировали с помощью на-

*Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск  
Новосибирский государственный университет*

вует также нормировке на поглощенную раствором дозу. Как видно из рис. 1, кривые спада флуоресценции практически совпадают, что свидетельствует о схожести процессов рекомбинации ион-радикальных пар во всех приведенных случаях. В случае других алкановых добавок, использованных в данной работе, временной ход соответствующих кривых также очень близок к представленному на рис. 1.

На рис. 2 приведены экспериментальные (зашумленные) кривые времяразрешенного магнитного эффекта в поле 1 Тл, полученные в *n*-гексановых растворах 0.01 М  $C_6F_6$  с добавлением 0.1 М *цис*-декалина (кривая 1), 0.1 М метилциклогексана (кривая 2), 0.1 М циклогексана (кривая 3) и 0.01 М адамантана (кривая 4). Кроме перечисленных, были исследованы растворы с добавлением *цис*-1,2-диметилциклогексана и 1,3-диметиладамантана. В первом случае времяразрешенный магнитный эффект близок к кривой 1, во втором – совпадает с кривой 4. Для установления механизма релаксации также были измерены магнитные эффекты при различных температурах и концентрациях добавленного циклоалкана. Изменение концентрации в 3 раза, как и температуры в диапазоне 250–320 К во всех случаях практически не влияло на скорость спада магнитного эффекта.

На рис. 2 также приведены расчетные (гладкие) кривые времяразрешенного магнитного эффекта, полученные с использованием выражений (2)–(4). Детали расчетов будут приведены в более подробной публикации.

Как следует из этих расчетов и из формул (3), (4), быстрое нарастание магнитного эффекта обусловлено фазовой релаксацией партнеров ион-радикальной пары. Оптимальное значение параметра  $T_2$ , использованное при описании результатов экспериментов, было порядка 10 нс. Основной вклад в скорость фазовой релаксации в наших условиях дает вырожденный электронный обмен как анион-радикала гексафторбензола, так и КР циклоалканов [7, 13]. Из уравнений (3), (4) также следует, что при  $T_2 \ll T_1$  спад магнитного эффекта на достаточно больших временах становится моноэкспоненциальным и описывается выражением

$$\frac{I_B(t)}{I_0(t)} = 1 + \theta e^{-\frac{t}{T_1}}, \quad (5)$$

что наглядно демонстрируют кривые, представленные на рис. 2. Как следует из этого рисунка, замена КР *цис*-декалина на КР циклогексана или адамантана в ион-радикальной паре  $(\text{ц-RH}^+)/(C_6F_6^-)$  приводит к значительному ускорению гибели спиновой когерентности в такой паре благодаря спин-решеточной релаксации этих катион-радикалов.

Поскольку спад магнитного эффекта зависит от скорости спин-решеточной релаксации как ка-

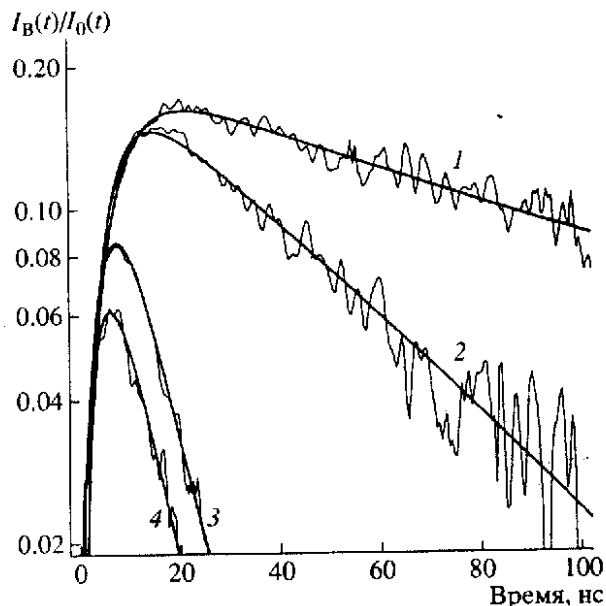


Рис. 2. Экспериментальные (зашумленные) и расчетные (гладкие) кривые времяразрешенного магнитного эффекта в поле 1 Тл, полученные в *n*-гексановых растворах 0.01 М  $C_6F_6$  с добавлением 0.1 М *цис*-декалина (1), 0.1 М метилциклогексана (2), 0.1 М циклогексана (3) и 0.01 М адамантана (4).

тион-радикала, так и анион-радикала, было независимо определено время спин-решеточной релаксации  $T_1$  анион-радикала  $C_6F_6^-$ . Для этого был измерен времяразрешенный магнитный эффект в гексановом растворе 0.01 М  $C_6F_6$  с добавлением  $10^{-3}$  М *пара*-терфенила- $d_{14}$  (*n*-ТР). В растворе, содержащем оба этих акцептора, магнитный эффект на больших временах определяется парами  $C_6F_6^-/n\text{-ТР}^{++}$ , поскольку анион-радикал *n*-ТР $^{++}$  передает электрон на молекулу  $C_6F_6$  при их первом же столкновении в растворе [14]. Время спин-решеточной релаксации катион-радикала *n*-ТР- $d_{14}^+$ , равное 4 мкс, известно из работы [9]. Из анализа этого эксперимента для анион-радикала  $C_6F_6^-$  в поле  $B = 1$  Тл получено значение  $T_1 = 350 \pm 15$  нс, которое использовано при моделировании спиновой динамики в ион-радикальных парах  $(\text{ц-RH}^+)/(C_6F_6^-)$ . Значение параметра  $\theta$  при этом изменялось в пределах  $0.25 \pm 0.02$ . Оптимальные значения времен релаксации, полученные с помощью метода времяразрешенного магнитного эффекта, приведены в табл. 1.

Используя известные данные о спектре ЭПР КР циклогексана и применяя теорию Рэдфилда, легко показать, что в поле 1 Тл значение 9 нс для времени спин-решеточной релаксации катион-радикала циклогексана не может быть обусловлено

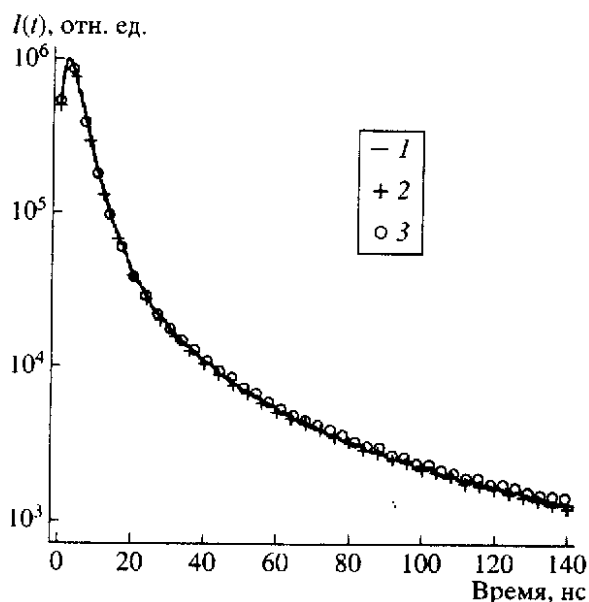
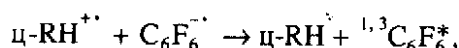


**Таблица 1.** Времена релаксации ион-радикалов в *n*-гексане при 293 К

Ион-радикал	$T_1$ , нс	$T_2 = T_0$ , нс
Гексафторбензол <sup>-•</sup>	350 ± 15	15 ± 5
<i>цис</i> -Декалин <sup>+•</sup>	390 ± 15	10 ± 5
Циклогексан <sup>+•</sup>	9 ± 2	9 ± 2
Метилциклогексан <sup>+•</sup>	57 ± 10	5 ± 2
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан <sup>+•</sup>	280 ± 20	20 ± 5
Адамантан <sup>+•</sup>	8 ± 2	5 ± 3
1,3-Диметиладамантан <sup>+•</sup>	8 ± 2	5 ± 3

носекундного рентгеновского флуориметра в режиме счета отдельных фотонов [11].

В условиях эксперимента первичные катион-радикалы *n*-гексана быстро, в пределах нескольких наносекунд, передают положительный заряд на молекулы циклоалкановой добавки (*ц*-RH), имеющие более низкий потенциал ионизации [12]. Анион-радикалы  $C_6F_6^{\bullet-}$ , вследствие высокой подвижности избыточных электронов в алканах, образуются в субнаносекундном диапазоне времен. Поэтому задержанная флуоресценция люминофора в исследованных растворах возникает, в основном, в ходе реакции



**Рис. 1.** Кинетика спада рекомбинационной флуоресценции *n*-гексановых растворов 0.01 М  $C_6F_6$  с добавлением 0.1 М *цис*-декалина (1), 0.1 М циклогексана (2) и 0.01 М адамантана (3).

а наблюдаемый магнитный эффект определяется характеристиками ион-радикальных пар ( $ц-RH^{+•} / (C_6F_6^{\bullet-})$ ).

Известно, что в алкановых растворах при коротком времени флуоресценции люминофора спад интенсивности флуоресценции  $I(t)$ , обусловленной рекомбинацией ион-радикальных пар, можно описать с помощью соотношения

$$I(t) \sim F(t) \left[ \theta \rho_{ss}(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta) \right], \quad (1)$$

где  $F(t)$  – скорость рекомбинации ион-радикальных пар,  $\theta$  – доля пар, рожденных в синглетно-коррелированном состоянии,  $\rho_{ss}(t)$  – заселенность синглетного состояния таких пар. Времязрешенным магнитным эффектом называют отношение

$$\frac{I_B(t)}{I_0(t)} \approx \frac{\theta \rho_{ss}^B(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta)}{\theta \rho_{ss}^0(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta)}, \quad (2)$$

практически не зависящее от быстро спадающей функции  $F(t)$ , точность определения которой невысока. Индексы  $B$  и  $0$  в выражении (2) соответствуют измерениям в сильном и нулевом магнитном поле соответственно.

Ранее показано [10], что функции  $\rho_{ss}^{B,0}(t)$ , которые описывают эволюцию заселенности синглетного состояния радикальных пар, могут быть записаны с учетом парамагнитной релаксации в следующем виде:

$$\rho_{ss}^B(t) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} e^{-\frac{t}{T_1}} + \frac{1}{2} e^{-\frac{t}{T_2}} G_c^B(t) G_a^B(t), \quad (3)$$

$$\rho_{ss}^0(t) = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} e^{-\frac{t}{T_0}} G_c^0(t) G_a^0(t). \quad (4)$$

Здесь индексы  $a$  и  $c$  относятся к анион-радикалу и катион-радикалу соответственно,  $G(t)$  – функция, определяемая константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и  $g$ -фактором ион-радикала,  $1/T_1 = 1/T_{1a} + 1/T_{1c}$  и  $1/T_2 = 1/T_{2a} + 1/T_{2c}$  – суммы скоростей парамагнитной релаксации анион-радикала и катион-радикала,  $T_1$  и  $T_2$  – времена спин-решеточной и фазовой релаксации радикала в сильном магнитном поле,  $T_0$  – параметр, описывающий фазовую релаксацию в нулевом поле. В данной работе при моделировании было принято, что  $T_0 = T_2$ .

На рис. 1 приведена кинетика спада рекомбинационной флуоресценции гексановых растворов 0.01 М  $C_6F_6$  с добавлением 0.1 М *цис*-декалина, 0.1 М циклогексана и 0.01 М адамантана. Все кривые нормированы так, чтобы их максимумы совпадали. Такая нормировка примерно соответ-



модуляцией констант СТВ. Это справедливо как в отношении вырожденного электронного обмена с участием катион-радикалов циклогексана, так и в отношении переходов между различными ян-теллеровскими конфигурациями этого радикала. Этот вывод экспериментально подтверждает слабая зависимость времени релаксации от концентрации циклогексана и температуры раствора. Также легко показать, что вклад модуляции анизотропии  $g$ -тензора и спин-вращательного взаимодействия в данном случае незначителен.

Качественно процесс парамагнитной релаксации катион-радикала циклогексана имеет много общего с таковым для анион-радикала бензола. Аномально высокая скорость релаксации и уменьшение скорости релаксации при введении метильных заместителей позволяют заключить, что механизмы спин-решеточной релаксации этих двух ион-радикалов с вырожденным основным состоянием сходны по своей природе и связаны со спин-орбитальным взаимодействием, возникающим в моменты восстановления вырождения. При этом значительно более высокая скорость релаксации в случае катион-радикала циклогексана по сравнению с анион-радикалом бензола коррелирует с большим значением  $g$ -фактора (2.0069), что непосредственно указывает на существенную роль спин-орбитального взаимодействия.

К сожалению, экспериментальных данных о характеристиках спектра ЭПР катион-радикала адамантана в литературе обнаружить не удалось. Однако очень короткое время спин-решеточной релаксации этого радикала, скорее всего, обусловлено влиянием того же механизма парамагнитной релаксации, что и в случае циклогексана. Отметим также, что введение двух метильных групп в молекулу адамантана не влияет на скорость спин-решеточной релаксации КР. Это резко контрастирует со случаем циклогексана, когда введение метильных групп значительно уменьшает скорость спин-решеточной релаксации соответствующих КР и, вероятно, связано с более жесткой структурой молекулы адамантана.

Таким образом, найдено, что катион-радикалы циклогексана и адамантана имеют необычно короткое время спин-решеточной релаксации. Сходство процессов спин-решеточной релаксации катион-радикала циклогексана и анион-радикала бензола позволяет заключить, что быстрая релаксация исследованных катион-радикалов симметричных циклоалканов вызвана спин-орбитальным взаимодействием.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-32224), INTAS (грант 00-0093) и программы "Ведущие научные школы" (грант НШ-84.2003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartels D.M., Lawler R.G., Trifunac A.D. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 2686-2707.
2. Townsend M.G., Weissman S.J. // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. P. 309-310.
3. Das M.R., Wagner S.B., Freed J.H. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 5404-5417.
4. Schastnev P.V., Shchegoleva L.N. *Molecular Distortions in Ionic and Excited States*. Boca Raton: CRC Press, 1995. 180 p.
5. Werst D.W., Bakker M.G., Trifunac A.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 40-50.
6. Tadjikov B.M., Stass D.V., Molin Yu.N. // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. P. 377-383.
7. Borovkov V.I., Bagryansky V.A., Yeletsikh I.V., Molin Yu.N. // *Mol. Phys.* 2002. V. 100. P. 1379-1384.
8. Toriyama K. In: *Radical Ionic Systems*. Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 99-124.
9. Brocklehurst B. // *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. P. 301-311.
10. Bagryansky V.A., Usov O.M., Borovkov V.I. et al. // *Chem. Phys.* 2000. V. 255. P. 237-245.
11. Анищик С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В. и др. // *ПТЭ*. 1989. № 4. С. 74-76.
12. Кондратьев В.Н. *Энергии химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. М.: Наука, 1974. 351 с.
13. Molin Yu.N., Anisimov O.A. // *Rad. Phys. Chem.* 1983. V. 21. P. 77-82.
14. Morozov V.A., Gorelik E.V., Lukzen N.N. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 325. P. 106-114.

the 1990s, the number of people in the United States who are 65 years of age or older is projected to increase from 20 million to 35 million. The number of people aged 75 and older is projected to increase from 10 million to 17 million. The number of people aged 85 and older is projected to increase from 3 million to 6 million.

The number of people aged 65 and older is projected to increase from 20 million to 35 million. The number of people aged 75 and older is projected to increase from 10 million to 17 million. The number of people aged 85 and older is projected to increase from 3 million to 6 million.

The number of people aged 65 and older is projected to increase from 20 million to 35 million. The number of people aged 75 and older is projected to increase from 10 million to 17 million. The number of people aged 85 and older is projected to increase from 3 million to 6 million.

The number of people aged 65 and older is projected to increase from 20 million to 35 million. The number of people aged 75 and older is projected to increase from 10 million to 17 million. The number of people aged 85 and older is projected to increase from 3 million to 6 million.

The number of people aged 65 and older is projected to increase from 20 million to 35 million. The number of people aged 75 and older is projected to increase from 10 million to 17 million. The number of people aged 85 and older is projected to increase from 3 million to 6 million.

The number of people aged 65 and older is projected to increase from 20 million to 35 million. The number of people aged 75 and older is projected to increase from 10 million to 17 million. The number of people aged 85 and older is projected to increase from 3 million to 6 million.

### RECENT ADVANCES IN THE TREATMENT OF TUBERCULOSIS

The treatment of tuberculosis has advanced rapidly in recent years. The discovery of streptomycin, a powerful antibiotic, has opened new horizons in the therapy of this disease. The use of this drug, in combination with other antituberculous agents, has led to a more effective and shorter course of treatment. The development of the "short-course" therapy, which involves the use of streptomycin for a limited period, followed by a longer course of isoniazid and rifampin, has been particularly noteworthy. This approach has been shown to be highly effective in the treatment of both primary and secondary tuberculosis, and has the advantage of being less expensive and less toxic than the traditional long-course therapy. The use of streptomycin has also been found to be effective in the treatment of tuberculous meningitis, a serious complication of tuberculosis. The development of the "short-course" therapy has also led to a more widespread use of antituberculous drugs, and has helped to reduce the incidence of tuberculosis in many parts of the world. The use of streptomycin has also been found to be effective in the treatment of other mycobacterial infections, such as leprosy and lymphogranuloma venereum. The development of the "short-course" therapy has also led to a more widespread use of antituberculous drugs, and has helped to reduce the incidence of tuberculosis in many parts of the world. The use of streptomycin has also been found to be effective in the treatment of other mycobacterial infections, such as leprosy and lymphogranuloma venereum.