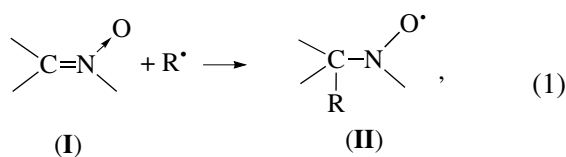


РЕГИСТРАЦИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВ  
В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ОД ЭПР© 2004 г. М. М. Барлукова, В. А. Багрянский, Н. П. Грицан, В. Ф. Стариченко,  
И. А. Григорьев, академик Ю. Н. Молин

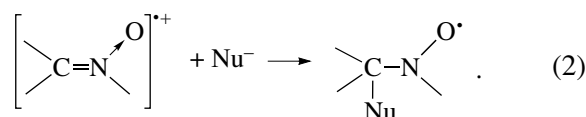
Поступило 14.05.2004 г.

Применение нитронов в качестве спиновых ловушек основано на свойстве нитронной группировки (I) присоединять короткоживущие свободные радикалы с образованием стабильных нитроксильных радикалов (II),



легко регистрируемых методом ЭПР. Метод спиновых ловушек широко применяется в радиационно-химических, фотохимических, биологических и других исследованиях для идентификации короткоживущих радикалов и определения их выхода.

В 1986 г. Чандра и Саймонс [1] сообщили о наблюдении во фреоновой матрице спектра ЭПР катион-радикала (КР) циклического нитрона 5,5-диметил-1-пирролин-1-оксида, который при размораживании образца, содержащего воду, давал спиновый аддукт типа II, где R = OH. Дальнейшие исследования, например, [2–4], подтвердили возможность образования аддуктов II в реакциях КР спиновых ловушек с нуклеофилами

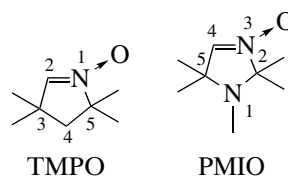


Этот процесс получил название “inverted spin trapping” [5]. Высказывались предположения и о возможности образования нитроксильных радикалов по механизмам, вовлекающим анион-радика-

лы (АР) спиновых ловушек. Однако наблюдать такие АР до сих пор не удавалось.

В данной работе АР циклических нитронов впервые наблюдали методом оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР). Этот метод на многие порядки превосходит по чувствительности обычный метод ЭПР и позволяет регистрировать спектры короткоживущих (со временем жизни вплоть до нескольких десятков наносекунд) ион-радикальных пар в жидких растворах [6, 7].

Измерения проводили с помощью ОД ЭПР-спектрометра [8], сконструированного на базе ЭПР-спектрометра “Bruker ER-200D”, который был оснащен источником ионизирующего излучения (рентгеновской трубкой) и фотоумножителем, измеряющим интенсивность флуоресценции. Спектры регистрировали при СВЧ мощности 5 Вт и амплитуде модуляции 3.6 Гс. Для определения констант СТВ зарегистрированные ЭПР-спектры симулировали с помощью программы “WinSim-2002”. Значения g-факторов определяли по сдвигу спектров относительно центра сигнала АР пара-терфенила-d<sub>14</sub> (99%, “Aldrich”), для которых g = 2.0027 [9].

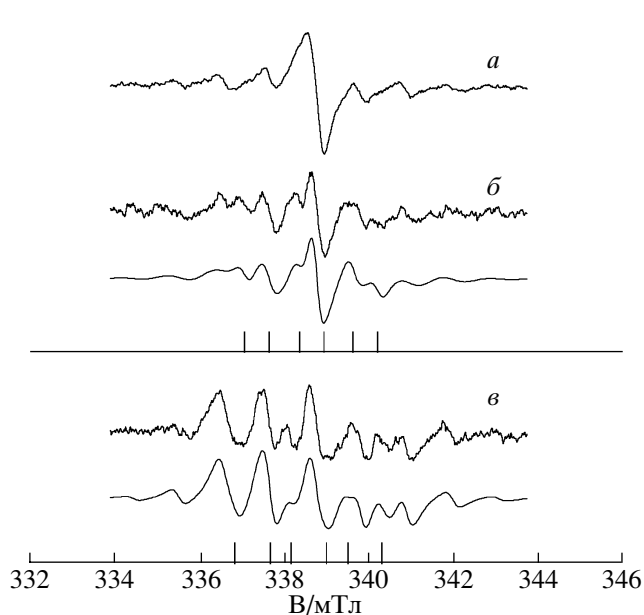


Циклический нитрон 3,3,5,5-тетраметил-1-пирролин-1-оксид (ТМПО) был любезно предоставлен проф. В.А. Резниковым (НИОХ СО РАН, Новосибирск), а 1,2,2,5,5-пентаметил-3-имидазолин-3-оксид (ПМИО) был синтезирован по методике [10].

Для образования ион-радикальных пар и регистрации их спектра ОД ЭПР в раствор, кроме циклического нитрона, добавляли акцептор положительного заряда, который одновременно служил люминофором. Для повышения чувствительности в ряде экспериментов в раствор добавляли еще и малое количество высокоэффективного флюорофора n-терфенила-d<sub>14</sub>.

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

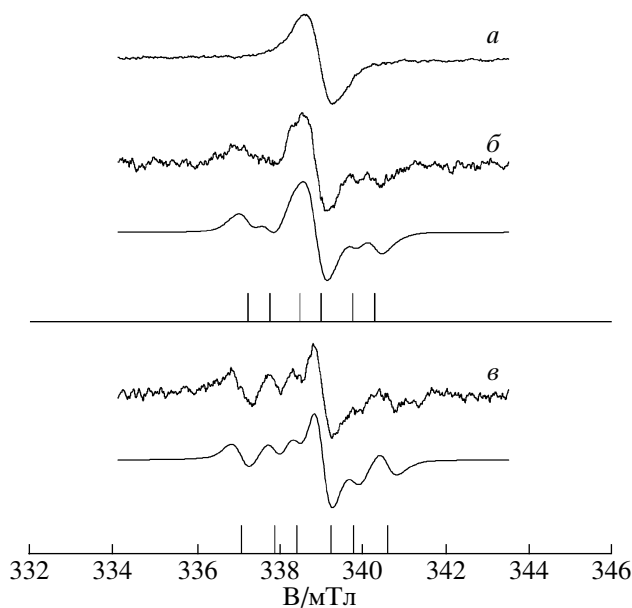
*Новосибирский государственный университет  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*



**Рис. 1.** Спектры ОД ЭПР сквалановых растворов: а –  $8 \times 10^{-5}$  М *p*-терфенила- $d_{14}$  +  $2.5 \times 10^{-3}$  М дуrolа при  $T = 259$  К; б –  $8 \times 10^{-5}$  М *n*-терфенила- $d_{14}$  +  $2.5 \times 10^{-3}$  М дуrolа +  $5 \times 10^{-3}$  М ТМПО при  $T = 256$  К; в –  $8 \times 10^{-5}$  М *n*-терфенила- $d_{14}$  +  $10^{-2}$  М дуrolа +  $10^{-2}$  М ПМИО при  $T = 250$  К. Гладкие кривые – моделирование спектров с параметрами:  $a(12H) = 1.07$  мТл для КР дуrolа;  $a(N) = 1.23$  мТл,  $a(H) = 0.55$  мТл для АР ТМПО;  $a(N) = 1.34$  мТл,  $a(H) = 0.94$  мТл для АР ПМИО.

В данной работе в качестве акцепторов положительного заряда использовали дуrol  $C_{10}H_{14}$  (>99%, “Fluka”), дейтерированный толуол  $C_7D_8$  (98%, “Aldrich”) и тетраметил-*n*-фенилендиамин (ТМПД) (98%, “Aldrich”). В качестве растворителя использовали сквалан (99%, “Fluka”).

На рис.1 приведены спектры ОД ЭПР охлажденного скваланового раствора  $2.5 \times 10^{-3}$  М дуrolа +  $8 \times 10^{-5}$  М *n*-терфенила- $d_{14}$  (а) и того же раствора, в который добавили  $5 \times 10^{-3}$  М ТМПО (б). Кривая а представляет собой наложение спектров КР дуrolа (мультиплет с константой СТВ  $a(12H) = 1.07$  мТл [9]) и синглета АР *n*-терфенила- $d_{14}$ . Симулирование говорит о примерно равной интегральной интенсивности этих вкладов. Следовательно, этот спектр принадлежит парам (дуrol) $^{\cdot+}$ /(*n*-терфенил- $d_{14}$ ) $^{\cdot-}$ . Добавление в раствор ТМПО приводит к появлению в спектре шести новых линий, стик-диаграмма которых приведена на рис. 1, и падению интегральной интенсивности сигнала АР *n*-терфенила- $d_{14}$  до 7% от полной интегральной интенсивности. Это означает, что ТМПО успешно конкурирует с *n*-терфенилом в захвате электрона, а основной вклад в этот спектр (рис. 1б)



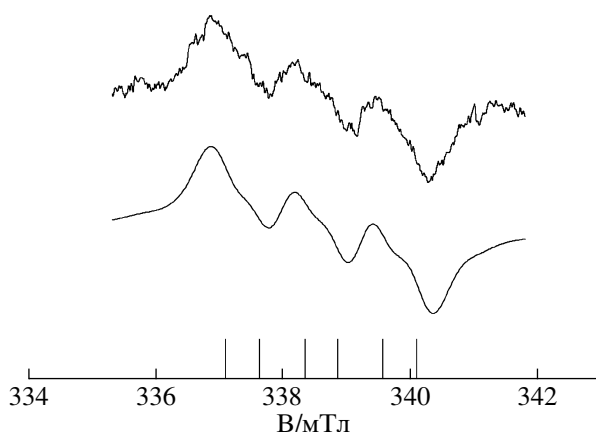
**Рис. 2.** Спектры ОД ЭПР сквалановых растворов: а –  $8 \times 10^{-5}$  М *n*-терфенила- $d_{14}$  +  $10^{-2}$  М толуола- $d_8$  при  $T = 262$  К; б –  $8 \times 10^{-5}$  М *n*-терфенила- $d_{14}$  +  $10^{-2}$  М толуола- $d_8$  +  $10^{-2}$  М ТМПО при  $T = 268$  К; в –  $8 \times 10^{-5}$  М *n*-терфенила- $d_{14}$  +  $10^{-2}$  М толуола- $d_8$  +  $10^{-2}$  М ПМИО при  $T = 255$  К. Гладкие кривые – моделирование спектров с параметрами:  $a(D) = 0.28$  мТл,  $a(3D) = 0.18$  мТл для КР толуола- $d_8$ ;  $a(N) = 1.23$  мТл,  $a(H) = 0.46$  мТл для АР ТМПО;  $a(N) = 1.32$  мТл,  $a(H) = 0.9$  мТл для АР ПМИО.

дают пары (дуrol) $^{\cdot+}$ /ТМПО $^{\cdot-}$ . Наилучшее согласие расчетного (гладкая кривая под спектром б) и экспериментального спектров достигается при значениях *g*-фактора и констант СТВ для ТМПО $^{\cdot-}$   $g = 2.0038$ ,  $a(N) = 1.23$  мТл,  $a(H) = 0.55$  мТл. При этом доли интегральной интенсивности сигналов ТМПО $^{\cdot-}$  и (дуrol) $^{\cdot+}$  примерно равны. При симулировании варьировали значения констант СТВ, *g*-факторов и ширину линий спектра.

В аналогичном эксперименте с ПМИО (кривая в) в спектре появляются шесть линий, положение которых соответствует значениям  $g = 2.0037$ ,  $a(N) = 1.35$  мТл и  $a(H) = 0.94$  мТл.

На рис. 2 приведены спектры растворов, содержащих в качестве акцептора дырки дейтеротолуол, КР которого обладает сравнительно узким спектром, в меньшей степени перекрывающимся со спектрами АР ТМПО и ПМИО, чем мультиплет КР дуrolа.

В этом случае, как и в предыдущем, линии ион-радикала *p*-терфенила- $d_{14}$  вносят относительно небольшой вклад в интегральную интенсивность, которая в основном определяется вкладом сигналов КР дейтеротолуола (одиночная линия в цент-



**Рис. 3.** Спектр ОД ЭПР скваланового раствора  $10^{-2}$  М ТМПД +  $10^{-2}$  М ТМПО при  $T = 262$  К. Гладкая кривая – моделирование спектра с параметрами:  $a(2N) = 0.71$  мТл,  $a(12H) = 0.68$  мТл,  $a(4H) = 0.2$  мТл для КР ТМПД;  $a(N) = 1.2$  мТл,  $a(H) = 0.53$  мТл для АР ТМПО.

ре) и АР ТМПО или ПМИО (мультиплет) равной интенсивности. При этом моделирование дает для АР нитронов значения констант СТВ, близкие к полученным в предыдущем эксперименте.

Спектр ОД ЭПР охлажденного скваланового раствора, содержащего по  $10^{-2}$  М ТМПО и ТМПД, приведен на рис.3. Данный спектр относится к паре  $\text{ТМПД}^{\cdot+}/\text{ТМПО}^{\cdot-}$  и содержит сигналы КР ТМПД и АР ТМПО примерно равной интенсивности. Сверхтонкое расщепление в ЭПР-спектре КР ТМПД обусловлено взаимодействием с двумя ядрами азота  $a(2N) = 0.705$  мТл и двумя типами протонов:  $a(12H) = 0.677$  мТл;  $a(4H) = 0.199$  мТл [9]. В условиях нашего эксперимента спектр этого КР представляет собой широкую неразрешенную одиночную линию. Значения констант СТВ в АР ТМПО, полученные из симулирования спектра, близки к таковым, полученным в экспериментах с дувролом и дейтеротолуолом.

В эксперименте с раствором ПМИО/ТМПД сигнал ОД ЭПР практически отсутствует. Одним из возможных объяснений отсутствия сигнала является предположение о том, что энергии, выделяющейся при рекомбинации пары  $\text{ТМПД}^{\cdot+}/\text{ПМИО}^{\cdot-}$ ,

**Таблица 1.** Экспериментальные значения констант СТВ и  $g$ -факторов анион-радикалов циклических нитронов

Анион-радикал	$a(N)$ , мТл	$a(H)$ , мТл	$g$ -фактор
ТМПО $^{\cdot-}$	$1.22 \pm 0.03$	$0.51 \pm 0.05$	$2.0038 \pm 0.0002$
ПМИО $^{\cdot-}$	$1.33 \pm 0.03$	$0.92 \pm 0.04$	$2.0037 \pm 0.0001$

недостаточно для образования молекулы ТМПД в возбужденном состоянии.

Средние значения полученных в разных экспериментах констант СТВ и  $g$ -факторов изученных АР приведены в табл. 1. Очевидно, неспаренный электрон локализован на нитронной группе и взаимодействует с ядром азота и протоном СН-связи.

Для получения дополнительной информации о строении анион-радикалов ТМПО и ПМИО были выполнены квантовохимические расчеты неэмпирическими методами квантовой химии, а также методом теории функционала плотности. Детальное обсуждение результатов этих расчетов будет дано в отдельной публикации. Согласно расчетам, ТМПО и ПМИО имеют положительное сродство к электрону. Рассчитанные константы СТВ удовлетворительно согласуются с экспериментом. Найдено, что пятичленное кольцо АР является существенно неплоским. Согласно расчетам, спиновая плотность неспаренного электрона находится в основном в  $\pi$ -системе фрагмента СНО, а константа СТВ с атомом водорода является положительной.

Таким образом, нам впервые удалось зарегистрировать спектры ЭПР анион-радикалов циклических нитронов. Полученные данные свидетельствуют об эффективном образовании АР циклических нитронов при радиолитизе, что необходимо учитывать при использовании этих соединений в качестве спиновых ловушек.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-32224а), программы поддержки ведущих научных школ (грант 84.2003.3) и ИНТАС (грант 00-0093).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandra H., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1302.
2. Zubarev V., Brede O. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II. 1994. P. 1821–1828.
3. Bhattacharjee S., Khan M. N., Chandra H., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt. II. 1996. P. 2631.
4. Ebersson L., Persson O. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II. 1997. P. 1689–1696.
5. Ebersson L. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt. II. 1992. P. 1807.
6. Molin Yu. N., Anisimov O.A., Melekhov V.I., Smirnov S.N. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984. V. 78. P. 289.
7. Trifunac A.D., Werst D. W. In: Radical Ionic Systems. Dordrecht: Kluwer Acad. Publi. 1991. 195–229.
8. Molin Yu. N., Anisimov O. A. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 21. P. 77.
9. Landolt H., Bornstein R. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. В.: Springer, 1980. V. 9. Pt. d1; Pt. d2.
10. Григорьев И. А., Шукин Г. И., Мартин В. В., Маматюк В. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1985. Т. 2. С.252.