

РЕГИСТРАЦИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ В РАСТВОРАХ
МЕТОДОМ ВРЕМЯРАЗРЕШЕННОГО МАГНИТНОГО ЭФФЕКТА© 2007 г. П. А. Поташов, В. И. Боровков, Л. Н. Щеголева,
В. А. Багрянский, академик Ю. Н. Молин

Поступило 27.02.2007 г.

Катион-радикалы (КР) алканов играют ключевую роль в процессах радиолиза углеводородов и детально исследованы методом ЭПР при стабилизации в низкотемпературных матрицах [1]. В жидких растворах, вследствие слишком короткого времени жизни КР алканов, традиционный метод спектроскопии ЭПР применить не удастся, и имеющаяся экспериментальная информация о КР алканов в растворах во многих случаях была получена только методом пикосекундного радиолиза [2, 3].

Наименее исследованными в растворах являются КР разветвленных алканов. Известно лишь о регистрации КР гексаметилэтана методом оптически детектируемого (ОД) ЭПР [4,5] и методом времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) [5]. С другой стороны, КР диметилпропана и изооктана не удалось зарегистрировать даже с применением метода пикосекундного радиолиза [3]. Поэтому принято считать, что эти частицы, как правило, подвержены мономолекулярному распаду в субнаносекундном диапазоне времен.

В данной работе впервые сообщается о регистрации КР ряда разветвленных алканов в жидких растворах при 293 К методом ВМЭ в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар [5, 6].

Ион-радикальные пары (ИРП) генерировали рентгеновскими импульсами в н-гексановых растворах разветвленных алканов с добавлением пара-терфенила- d_{14} (ПТФ). Перечисленные ниже исследованные алканы имеют более низкий потенциал ионизации, чем н-гексан. При их концентрации порядка 0.1 М захват образующейся при облучении раствора гексановой дырки на моле-

кулы разветвленных алканов происходит за время менее 1 нс. Молекулы ПТФ использовали в качестве акцептора электронов и люминофора. Концентрация ПТФ была низкой ($3 \cdot 10^{-5}$ М), что исключало в исследованном диапазоне времен гибель КР добавленных алканов $RH^{+\bullet}$ вследствие переноса электрона от молекул ПТФ.

В описанных условиях наблюдаемая задержанная флуоресценция облученного раствора определяется рекомбинацией ИРП $(RH^{+\bullet})/(PTF^{-\bullet})$. Флуоресценцию регистрировали с помощью наносекундного рентгеновского флуориметра [7] в режиме счета отдельных фотонов. Эксперименты проводили в нулевом магнитном поле и полях с индукцией 0.1–1.15 Тл.

Времяразрешенный магнитный эффект – отношение кинетик флуоресценции в сильном и нулевом магнитных полях, которое определяется уравнением [8]:

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

где $\rho_{ss}(t)$ – заселенность синглетного состояния ИРП, θ – доля ИРП, рожденных в синглетном состоянии, индексы B и 0 соответствуют измерениям в сильном и нулевом магнитном поле соответственно.

Эволюция заселенности $\rho_{ss}(t)$ спинового состояния ИРП в сильном и нулевом магнитных полях может быть описана соотношениями [8]

$$\rho_{ss}^B(t) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4}e^{-\frac{t}{T_1}} + \frac{1}{2}e^{-\frac{t}{T_2}} \cos\left(\frac{\Delta g \beta B}{\hbar} t\right) G_c^B(t) G_a^B(t), \quad (2)$$

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

где $G(t)$ – функции, определяемые константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в ион-ради-

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения

Институт органической химии им. Н.Н. Воронцова
Сибирского отделения

Новосибирский государственный университет

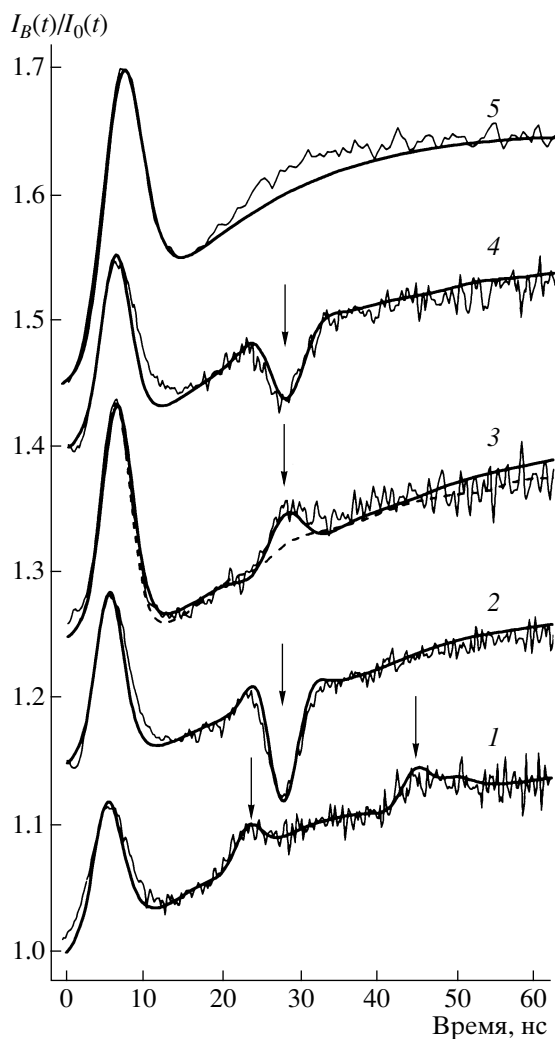


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные кривые ВМЭ для гексановых растворов 2,3-диметилбутана (1), 2,2,3-триметилбутана (2), 2,2,4-триметилпентана (3) (штриховая линия модельная кривая для набора эквивалентных протонов 9 + 7), 2,2-диметилпентана (4), 2,2,4,4,6,8,8-гептаметилнонана (5). Во всех случаях концентрация добавленных алканов составляла 0.1 М, пара-терфенила- d_{14} – 30 мкМ, индукция магнитного поля $B = 0.1$ Тл. Для удобства кривые 2 – 5 смещены вверх относительно кривой 1. Оптимальные значения параметров моделирования приведены в табл. 1.

калах, Δg – разница g -факторов партнеров ИРП, $\frac{1}{T_1}$ и $\frac{1}{T_2}$ – суммы скоростей спин-решеточной и фазовой релаксации анион-радикала и катион-радикала $\left(\frac{1}{T} = \frac{1}{T_a} + \frac{1}{T_c}\right)$, T_0 – параметр, описывающий фазовую релаксацию в нулевом поле. Индексы a и c относятся к анион-радикалу и катион-радикалу, соответственно. При моделировании экспериментальных кривых ВМЭ с помощью со-

отношений (1)–(3) могут быть определены параметры спектра ЭПР партнеров ИРП.

На рис. 1 представлены кривые ВМЭ, полученные в магнитном поле 0.1 Тл для растворов 2,3-диметилбутана (ДМБ), 2,2,3-триметилбутана (ТМБ), 2,2-диметилпентана (ДМП), 2,2,4-триметилпентана (ТМП) и 2,2,4,4,6,8,8-гептаметилнонана (ГМН), а также результаты моделирования. В исследуемом диапазоне времен особенности на кривых ВМЭ определяются СТВ в катион-радикале, так как константы СТВ в анион-радикале ПТФ малы и его вклад в спиновую эволюцию не существен [8, 10]. На всех кривых на временах до 10 нс наблюдается пик, положение которого определяется вторым моментом спектра ЭПР катион-радикала [8, 9]. На более поздних временах на кривых ВМЭ растворов ДМБ и ТМП видны дополнительные пики, а в случае растворов ТМБ и ДМП – провалы. Эти особенности ВМЭ указаны стрелками на рис. 1. Ранее показано, что подобные особенности могут возникать в случаях, когда неспаренный электрон в КР взаимодействует с одной [8] или двумя [11] группами эквивалентных протонов. Положение особенностей зависит от величин доминирующих констант СТВ в радикале. В [8] также показано, что для КР с эквивалентными протонами второй пик на кривой ВМЭ наблюдается в случае четного числа протонов, при нечетном числе протонов вместо пика наблюдается провал. Таким образом, характер второй особенности на кривой ВМЭ позволяет качественно судить о числе протонов с доминирующими константами СТВ в КР. В случае КР ГМН на кривой ВМЭ наблюдается единственный выделенный пик. Это указывает на то, что неспаренный электрон взаимодействует с большим количеством неэквивалентных протонов, и доминирующие константы СТВ выделить нельзя.

При моделировании кривых ВМЭ растворов ДМБ, ТМБ, ТМП, ДМП для вычисления функций $S_c^0(t)$, зависящих от СТВ в КР, применяли недавно полученное аналитическое решение для случая двух групп эквивалентных магнитных ядер в радикале [11]. Варьировали константы СТВ и g -фактор катион-радикала, параметр θ и времена релаксации. Параметры T_0 и T_2 , описывающие фазовую релаксацию в нулевом и сильном поле, полагали равными. При подборе количества магнитных ядер в группах учитывали, что в условиях жидкого раствора протоны в метильных группах и в трет-бутильном фрагменте вследствие их быстрого вращения вокруг С-С-связей, становятся эквивалентными. Результаты моделирования показаны гладкими кривыми на рис. 1, оптимальные значения параметров приведены в табл. 1. Величины g -факторов были определены по изменению магнитного эффекта при увеличении индукции поля (на рис. 1 эти данные не приведены).

Согласно результатам ЭПР-измерений, в условиях низкотемпературной стабилизации [1] в КР ДМБ наблюдается СТВ только с четырьмя эквивалентными протонами с константой $a(4H) = 3.75\text{--}4.1$ мТл. Это объяснено тем, что неспаренный электрон локализован на связи $C_2\text{--}C_3$, и в отсутствии вращения основной вклад по одному β -протону происходит из каждой метильной группы. Константы СТВ с α -протонами значительно слабее и в экспериментах при низких температурах определены не были. В условиях жидкого раствора предполагалась эквивалентность протонов в метильных группах, поэтому моделирование ВМЭ проведено для СТВ с 12 эквивалентными β -протонами метильных групп и 2 α -протонами СН-групп. Для β -протонов получена константа СТВ $a(12H)=1.56$ мТл, что примерно втрое меньше значения для матриц, как и ожидается в условиях быстрого вращения метильных групп. Моделирование ВМЭ позволило также оценить константу СТВ с двумя α -протонами.

Для КР ТМБ нельзя выделить только две группы эквивалентных протонов, однако наличие провала на кривой ВМЭ указывает на нечетное число протонов с доминирующей константой. Моделирование ВМЭ проведено для СТВ с группами из 9 и 6 протонов с близкими значениями констант $a(9H)=1.24$ мТл и $a(6H)=1.55$ мТл, что соответствует основному вкладу СТВ с β -протонами трет-бутильного фрагмента и двух метильных групп. С учетом усреднения в метильных группах полученные результаты согласуются со спектром ЭПР КР ТМБ в низкотемпературных матрицах [1], в котором наблюдались линии расщепления на пяти β -протонах с константой $a(5H) \approx 3.2$ мТл. Указаний на неэквивалентность метильных групп в этих экспериментах обнаружено не было.

В случае раствора ТМП кривую ВМЭ удастся удовлетворительно описать только в модели взаимодействия неспаренного электрона с группами из 10 и 6 эквивалентных протонов с константами $a(10H) = 1.3$ мТл и $a(6H) = 0.37$ мТл. При этом наличие второго пика на кривой ВМЭ обусловлено доминирующим вкладом 10 протонов (четного числа). Полученная величина константы СТВ для этой группы близка к значениям для β -протонов в КР ДМБ и ТМБ. Такой результат можно объяснить доминирующим СТВ в КР ТМП с β -протонами трет-бутильного фрагмента и СН-группы, имеющими близкие значения констант, а также дополнительным вкладом γ -протонов метильных групп. Моделирование в предположении других наборов эквивалентных протонов не дает удовлетворительного описания эксперимента. Так, модель с набором $9 + 7$ (наилучшая кривая показана пунктиром на рис.1), а также модель с набором $9 + 6$ не позволяют описать второй пик. Таким об-

Таблица 1. Параметры катион радикалов, использованные при моделировании кривых магнитного эффекта, и результаты квантово-химических расчетов

Катион-радикал	Параметры модели*	Расчет**
2,3-Диметилбутан ⁺⁺	$a(12H) = 1.65$ $a(2H) = 0.64$ $g = 2.0034$ $T_0 = T_2 = 23, T_1 = 1000$	$a(12H) = 1.56$ $a(2H) = 0.36$
2,2,3-Триметилбутан ⁺⁺	$a(9H) = 1.24$ $a(6H) = 1.55$ $g = 2.0034$ $T_0 = T_2 = 50, T_1 = 1000$	$a(9H) = 1.23$ $a(6H) = 1.48$ $a(1H) = -0.13$
2,2,4-Триметилпентан ⁺⁺	$a(10H) = 1.3$ $a(6H) = 0.37$ $g = 2.0036$ $T_0 = T_2 = 60, T_1 = 1000$	$a(9H) = 1.34,$ $a(1H) = 0.59$ $a(6H) = 0.25$ $a(2H) = 0.02$
2,2-Диметилпентан ⁺⁺	$a(11H) = 1.33$ $a(3H) = 0.39$ $g = 2.0035$ $T_0 = T_2 = 30, T_1 = 1000$	$a(3H) = 0.37$ $a(2H) = -0.15$
2,2,4,4,6,8,8-Гептаметилнонан ⁺⁺	$\sigma = 1.6$ $T_0 = T_2 = 21, T_1 = 500$	—

* Константы СТВ с протонами a (мТл), g -фактор, времена спиновой релаксации T_0, T_1, T_2 (нс), полуширина спектра ЭПР σ (мТл).

** Константы СТВ (мТл), рассчитанные с применением метода функционала плотности (UB3LYP/6-31G*)

разом, в случае КР ТМП, по-видимому, неспаренный электрон также локализован на связи $C_2\text{--}C_3$.

Для раствора ДМП, в отличие о ТМП, кривая ВМЭ имеет провал на 25–30 нс, что соответствует основному вкладу в СТВ нечетного числа протонов. ВМЭ хорошо описывается в предположении СТВ с группами из 11 и 3 эквивалентных протонов с константами $a(11H) = 1.33$ мТл и $a(3H) = 0.39$ мТл. Эти значения практически совпадают с константами СТВ в КР ТМП, что можно объяснить заменой одной метильной группы на дополнительный β -протон при переходе от ТМП к ДМП при сходной локализации неспаренного электрона. Отметим, что литературных данных о регистрации КР ДМП и ТМП найти не удалось.

Для описания спиновой динамики пары для раствора ГМН использовали квазиклассическое приближение, предложенное для радикалов с неразрешенным спектром ЭПР [9]. В рамках этого приближения считается, что спектр ЭПР радикала состоит из одной линии гауссовой формы. По-видимому, распределение констант СТВ в КР ГМН не вполне соответствует такому характеру спектра ЭПР, что может объяснить некоторое расхождение модельной и экспериментальной кривых на 20–40 нс.

Значения констант СТВ в КР исследованных алканов, кроме ГМН, были также получены с помощью квантово-химических расчетов методом

функционала плотности (UB3LYP/6–31G*). Для сравнения с экспериментом рассчитанные константы СТВ в стационарных конформациях КР были усреднены по протонам в метильных группах и в трет-бутильном фрагменте, что соответствует учету их быстрого вращения. Затем усредняли по доступным конформациям КР с весом, пропорциональным больцмановскому фактору

$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. Такой подход позволяет оценить кон-

станты СТВ при быстром обмене в спектре ЭПР между линиями, соответствующими различным конформациям. Для КР ТМП обнаружена конформация, отделенная высокими (около 7 ккал/моль) барьерами от остальных конформаций. Поскольку заселенность указанной конформации была весьма низкой (~5%), при усреднении констант СТВ она не учитывалась.

Усредненные значения констант СТВ приведены в табл.1. Рассчитанные значения констант СТВ с протонами метильных групп хорошо согласуются с полученными в эксперименте. Константы СТВ с протонами C₄-H в ДМП и ТМП меньше экспериментальных, однако в рамках модели, описывающей СТВ в КР этих алканов только с двумя группами протонов, такое согласие можно считать удовлетворительным.

Согласие кванто-вохимических расчетов и результатов моделирования кривых ВМЭ подтверждает, что в исследованном диапазоне времен наблюдаемая динамика спинового состояния ион-радикальных пар определяется СТВ в КР изученных разветвленных алканов. Это подтверждают и полученные значения g-факторов, сравнимые со значением для КР гексаметилэтана ($g = 2.0036$), измеренным методом ОД ЭПР [5].

Таким образом, методом ВМЭ впервые удалось зарегистрировать и определить параметры

спектров ЭПР катион-радикалов ряда разветвленных алканов в растворах. Кванто-вохимические расчеты констант СТВ для этих КР дали значения, близкие к экспериментальным. Полученные результаты позволяют утверждать, что времена жизни КР разветвленных алканов в растворе при комнатной температуре составляют, по меньшей мере, десятки наносекунд.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, (грант № 05–03–32620а) и программы “Ведущие научные школы” (грант НШ–5078.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toriyama K. In: Radical Ionic Systems. Kluwer Acad. 1991. P. 99–124.
2. Shkrob I.A., Sauer M.C. Jr., Trifunac A.D. In: Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 175–221.
3. Tagawa S., Hayashi N., Yoshida Y. et al. // Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. P. 503–511.
4. Werst D.W., Bakker M.G., Trifunac A.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 40–50.
5. Bagryansky V.A., Borovkov V.I., Molin Y.N. // Phys. Chem. and Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 924–928.
6. Brocklehurst B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 1079–1087.
7. Анищук С. В., Григорянц В. М., Шеболаев И. В. и др. // ПТЭ. 1989. № 4. С. 74–76.
8. Bagryansky V. A., Usov O. M., Borovkov V. I. et al. // Chem. Phys. 2000. V. 255. P. 237–245.
9. Schulten K., Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3292–3297.
10. Berndt A., Jones M.T., Lehnig M. et al. In: Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. Landolt-Bornstein New Ser. Group II, V. 9. pt d1. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1980.
11. Bagryansky V.A., Ivanov K.L., Borovkov V.I. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 224503.