

ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА
БЫСТРОЙ ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ИОН-РАДИКАЛАХ
С ВЫРОЖДЕННЫМ ИЛИ КВАЗИВЫРОЖДЕННЫМ
ОСНОВНЫМ СОСТОЯНИЕМ

© 2009 г. В. И. Боровков, И. В. Береговая, Л. Н. Щеголева,
В. А. Багрянский, академик Ю. Н. Молин

Поступило 20.01.2009 г.

В начале 60-х годов прошлого столетия было обнаружено, что скорость спин-решеточной релаксации ион-радикалов ароматических молекул, имеющих ось симметрии третьего порядка или выше, аномально высока [1, 2], например, для анион-радикалов бензола и коронена скорость парамагнитной релаксации в растворе оказалась на один–два порядка выше, чем в менее симметричных радикалах. Еще более высокая скорость релаксации была обнаружена позже в анион-радикале фуллерена [3] и катион-радикалах ряда циклоалканов [4–6].

Исследования показали, что наблюдаемую аномально быструю спин-решеточную релаксацию в ион-радикалах высокосимметричных молекул в растворе не удается объяснить традиционными механизмами релаксации, такими как модуляция анизотропных сверхтонких взаимодействий (СТВ) и *g*-тензора хаотическим молекулярным движением или модуляция изотропного СТВ за счет переходов между искаженными янтаревскими структурами, а также спин-вращательным взаимодействием [2, 7]. В настоящее время наиболее вероятной представляется гипотеза о том, что упомянутая аномальная релаксация связана со спин-орбитальным взаимодействием в таких радикалах [2–7]. Однако, несмотря на многочисленные попытки, предложить конкретную теоретическую модель обсуждаемой релаксации до сих пор не удалось.

Одним из факторов, затрудняющих создание теории парамагнитной релаксации высокосим-

метричных радикалов, является отсутствие экспериментальной информации о природе состояния, в котором спин неспаренного электрона становится эффективно связанным с другими степенями свободы. Например, в случае наиболее исследованного анион-радикала бензола в качестве такого состояния обсуждается дважды вырожденное основное вибронное состояние [2], в котором может быть ненулевым среднее значение проекции орбитального момента на ось симметрии. В рамках таких представлений можно получить разумную оценку скорости релаксации анион-радикала бензола [7], однако подобная аргументация неубедительна в случае несимметричных частиц, у которых вырождение по симметрии отсутствует, а парамагнитная релаксация имеет высокую скорость [4–6].

Отметим, что изучение парамагнитной релаксации в высокосимметричных молекулярных структурах имеет не только теоретическое значение. Симметричные структуры (фуллерены, фуллериты, нанотрубки) являются перспективными объектами для создания наноразмерных устройств молекулярной электроники и спиритроники [8], и в них должна быть обеспечена возможность управления состояниями отдельных спинов и, следовательно, достаточно медленная парамагнитная релаксация этих состояний.

Ион-радикалы, в которых обнаружена аномальная парамагнитная релаксация, являются структурно-нежесткими [9], и весьма вероятно, что имеется связь между обсуждаемой релаксацией и внутримолекулярной динамикой в таких частиях. Для детального исследования такой связи необходим теоретический анализ адиабатической поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного состояния ион-радикалов.

В данном сообщении приведено краткое описание результатов такого анализа на примере катион-радикалов ряда алкилзамещенных циклогексанов ($R-C_6H_{11}$) и их сравнение с экспериментальными данными о температурной зависимости

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

Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Новосибирский государственный университет

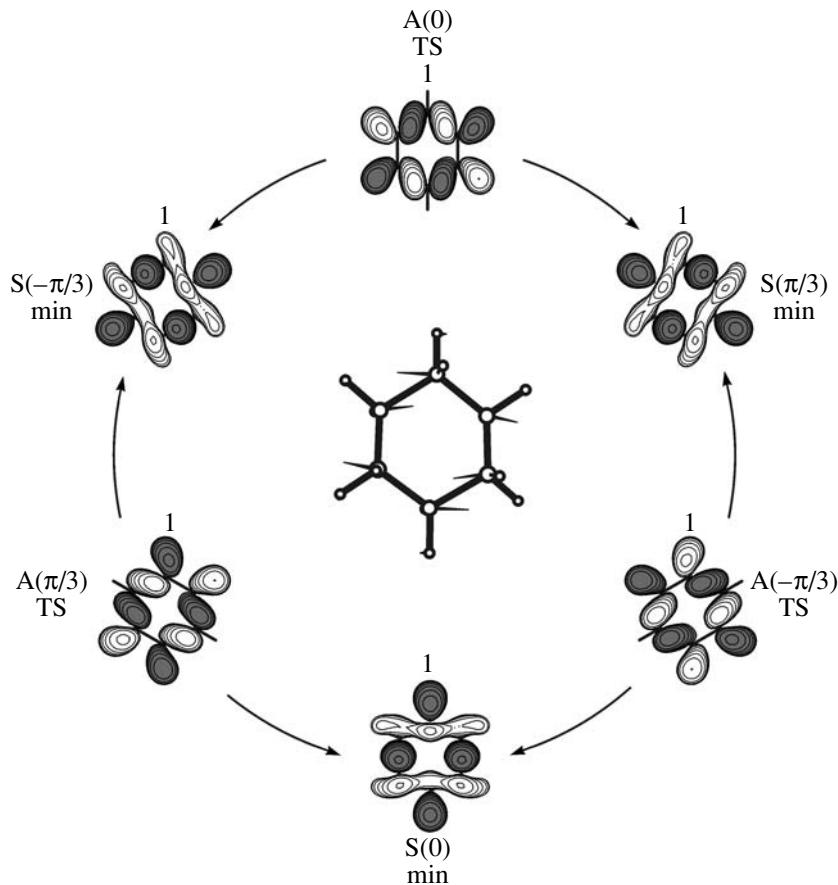


Рис. 1. Схема ППЭ катион-радикала циклогексана, ОЗМО стационарных структур (TS – переходные состояния) и вид координат псевдовращения. Обозначения структур включают свойства симметрии ОЗМО по отношению к плоскости симметрии (S или A) и угол поворота локальной системы координат.

скорости парамагнитной релаксации исследованных катион-радикалов.

Проведенное исследование позволило впервые показать, что обсуждаемая эффективная спин-решеточная релаксация связана с многоярмной структурой ППЭ и низким барьером псевдовращения.

Исследование ППЭ катион-радикалов циклогексанов проводили стандартным методом UB3LYP/6–31G*, используя программу GAMESS [10]. Детальное обсуждение результатов расчетов будет дано в более подробной публикации.

Основные особенности ППЭ катион-радикалов исследованных алкилзамещенных циклогексанов могут быть рассмотрены на примере высокосимметричной незамещенной молекулы циклогексана. Известно, что ППЭ катион-радикала циклогексана определяется эффектом Яна–Теллера и является поверхностью конического пересечения [11]. Точка пересечения отвечает D_{3d} структура катион-радикала с вырожденным основным состоянием, которая не является стационарной. Обход точки пересечения осуществляется с понижением симметрии до C_{2h} и плавным измене-

нием электронного состояния вдоль координаты, отвечающей псевдовращению. В псевдовращении участвуют шесть стационарных структур – три эквивалентных минимума и три переходных состояния. Схема ППЭ и трансформация однократно заполненной молекулярной орбитали (ОЗМО) цикло- $C_6H_{12}^+$ при движении вдоль желоба псевдовращения показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, молекулярные орбитали в минимумах, а также переходных состояниях отличаются поворотом локальной системы координат на угол, кратный $\frac{\pi}{3}$, что отражено в обозначении структур.

Как показали аналогичные расчеты для катион-радикалов алкилзамещенных циклогексанов, молекулярные орбитали стационарных структур катион-радикалов $R-C_6H_{11}^+$ представляют собой возмущенные компоненты вырожденной e_g молекулярных орбиталей цикло- $C_6H_{12}^+$. ППЭ этих катион-радикалов сохраняют вид поверхностей псевдовращения с обходом точки конического

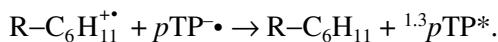
пересечения. В то же время высота барьеров и число стационарных структур на пути псевдовращения варьируются в ряду исследованных катион-радикалов (табл. 1).

На рис. 2 отложены экспериментальные значения времени спин-решеточной релаксации катион-радикалов циклогексанов в поле с индукцией 1 Тл при комнатной температуре [5, 6] в зависимости от расчетной высоты барьера псевдовращения E_{\max} , которая определялась как разность уровней стационарных структур цикла псевдовращения, обладающих минимальной и максимальной энергией.

Очевидная корреляция между высотой барьера псевдовращения и временем T_1 указывает на важную роль структурной нежесткости кольца относительно псевдовращения в парамагнитной релаксации исследованных катион-радикалов. Для получения дополнительных аргументов в пользу этого предположения авторами изучена температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации катион-радикалов этил- и метилциклогексана с применением метода времязарезенного магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар [12].

Как и в предыдущих работах [5, 6], были исследованы *n*-гексановые растворы циклоалканов в диапазоне концентраций 0.01–0.1 М. Для уменьшения влияния парамагнитной релаксации акцептора электронов в данной работе был использован *p*-терфенил (*p*TP) (концентрация 3 мкМ), у анион-радикала которого время спин-решеточной релаксации составляет около 4 мкс [5]. Кювету с изучаемым раствором облучали рентгеновскими импульсами длительностью около 2 нс, кривую затухания флуоресценции в магнитном поле с индукцией 1 Тл и в нулевом (<0.1 мТл) поле регистрировали с помощью наносекундного рентгеновского флуориметра в режиме счета отдельных фотонов [13].

В условиях эксперимента первичные катион-радикалы *n*-гексана передают положительный заряд на молекулы циклогексановой добавки R-C₆H₁₁, имеющие более низкий потенциал ионизации [5]. Молекулы *p*TP в исследованном временном диапазоне не участвуют в захвате положительного заряда вследствие их низкой концентрации. Образование возбужденных молекул ¹*p*TP*, излучательная дезактивация которых вызывает флуоресценцию облученного раствора, происходит, в основном, в ходе реакции



Время релаксации КР получали из анализа кривых времязарезенного магнитного эффекта (ВМЭ), определяемого как отношение $I_B(t)/I_0(t)$ кинетик спада интенсивности флуоресценции, вызван-

Таблица 1. Относительные энергии стационарных структур желоба псевдовращения для катион-радикалов R-C₆H₁₁[•], ккал/моль (UB3LYP/6-31G*)

R	A(0) TS	S($\pm\pi/3$) min	A($\pm\pi/3$) TS	S(0)
H	<u>0.5</u>	0	0.5	0 (min)
Me	<u>2.9</u>	0	—	1.5 (TS)
Et	<u>2.2</u>	0.3, 0.9	<u>2.2</u> , 0.5	0 (min)
<i>изо</i> -Pr	<u>5.0</u>	3.8	4.0	0 (min)
<i>трет</i> -Bu	<u>9.9</u>	—	—	0 (min)

Примечание. Обозначения структур приведены в соответствии с рис. 1. Заместитель R ≠ H находится в положении 1 (см. рис. 1). Подчеркнуты максимальные значения, которые соответствуют высоте барьера псевдовращения E_{\max} . При R = Et структуры S(+ $\pi/3$) и S(- $\pi/3$), а также A(+ $\pi/3$) и A(- $\pi/3$) энергетически неэквивалентны.

ных импульсом облучения и измеренных в сильном $I_B(t)$ и нулевом $I_0(t)$ магнитных полях. Магнитный эффект определяется характеристиками ион-радикалов (R-C₆H₁₁[•]) и (*p*TP⁺), составляющими геминальные пары, причем вклад анион-радикала в скорость спада эффекта пренебрежимо мал.

Известно [12], что скорость синглет-триплетных переходов в ион-радикальной паре определяет нарастание магнитного эффекта при $t < 10$ нс, а скорость спин-решеточной релаксации определяет долговременное снижение кривой ВМЭ. В парамах,

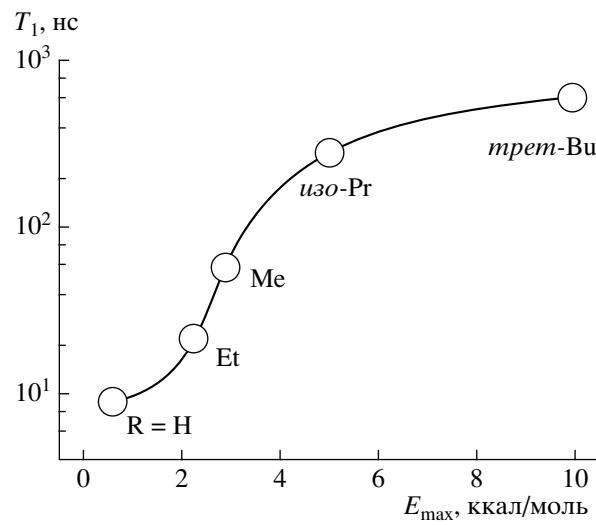


Рис. 2. Экспериментальное значение времени спин-решеточной релаксации T_1 при $B = 1$ Тл [5, 6] в зависимости от высоты E_{\max} барьера псевдовращения на адиабатической ППЭ для катион-радикала циклогексана (R = H), этилциклогексана (Et), метилциклогексана (Me), изопропилциклогексана (*изо*-Pr) и *трет*-бутилциклогексана (*трет*-Bu).

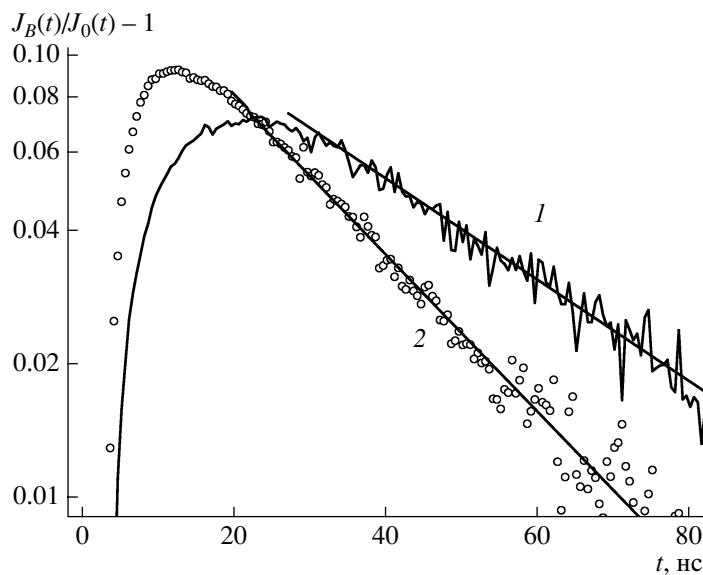


Рис. 3. Кривые времяразрешенного магнитного эффекта для растворов 50 мМ этилциклогексана в *n*-гексане при $B = 1$ Тл и температурах 233 К (1) и 333 К (2).

$(R-C_6H_{11}^{+})$ и (pTP^{-}) б скорость синглет-триплетных переходов за счет, в первую очередь, значительных сверхтонких взаимодействий в катион-радикалах существенно выше скорости спин-решеточной релаксации. В этих условиях снижение магнитного эффекта, начиная с некоторого вре-

мени, становится моноэкспоненциальным и его описывает выражение [12]

$$\frac{I_B(t)}{I_0(t)} - 1 \approx \theta \cdot e^{\frac{-t}{T_1}}, \quad (1)$$

где T_1 – время спин-решеточной релаксации катион-радикала. Параметр θ , равный для исследованных растворов примерно 0.12, введен для учета того, что в синглетно-коррелированном состоянии появляется только часть первичных ион-радикальных пар. Соотношение (1) позволяет определять значение T_1 путем экспоненциальной аппроксимации долговременного снижения кривых ВМЭ (рис. 3).

На рис. 4 приведены зависимости времени спин-решеточной релаксации от температуры для катион-радикалов этилциклогексана и метилциклогексана, которые, как и ожидалось для термоактивированного заторможенного псевдовращения, могут быть описаны законом Аррениуса. Полученные энергии активации скорости paramagnитной релаксации катион-радикалов метили и этилциклогексана несколько ниже, чем расчетные значения высоты барьера псевдовращения (см. табл. 1), но отличия сравнимы с погрешностью метода расчета. Как и в предыдущей работе [5], для катион-радикала циклогексана, где рассчитанный барьер псевдовращения минимален, не было обнаружено зависимости от температуры.

Полученные результаты дают дополнительные основания полагать, что эффективная спин-решеточная релаксация возникает при движении вдоль координаты псевдовращения с преодолени-

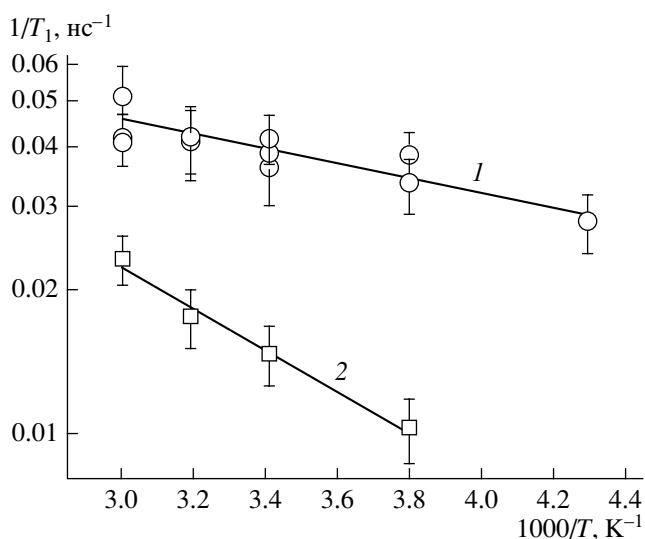


Рис. 4. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации катион-радикалов этилциклогексана (1) и метилциклогексана (2) при $B = 1$ Тл. Прямые линии – экспоненциальная аппроксимация функциями вида $v_0 \exp(-E_a/RT)$, где T – температура. В случае этилциклогексана: $v_0 \approx 2 \cdot 10^8$ с^{-1} , $E_a \approx 1$ ккал/моль, метилциклогексана: $v_0 \approx 5 \cdot 10^8$ с^{-1} , $E_a \approx 2$ ккал/моль.

ем барьера, т.е. с обходом точки конического пересечения на ППЭ.

Отметим, что предэкспоненциальный множитель в аррениусовой зависимости скорости релаксации катион-радикалов алкилзамещенных циклогексанов от температуры всего в несколько раз выше скорости релаксации катион-радикалов циклогексана, примерно равной 10^8 с^{-1} [5]. Это согласуется с тем, что в катион-радикале циклогексана движение вдоль координаты псевдовращения затруднено в наименьшей степени по сравнению с другими исследованными катион-радикалами.

Представляется маловероятным, что движение вдоль желоба псевдовращения с энергией, достаточной для преодоления барьера, кардинально по сравнению с колебательным движением вдоль той же координаты увеличивает константы СТВ в исследованных катион-радикалах, что могло бы дать дополнительный вклад в спин-решеточную релаксацию. В связи с этим, учитывая результаты предыдущих исследований аномально быстрой релаксации в симметричных радикалах, можно заключить, что обсуждаемая релаксация связана со спин-орбитальным взаимодействием, возникающим при движении по координате псевдовращения с обходом точки конического пересечения. Эффективное взаимодействие электронного спина с “решеткой” в этом случае, по-видимому, происходит из-за связи электронного орбитального движения с молекулярным каркасом, так же как и при спин-вращательном взаимодействии [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00576) и Совета по грантам

при Президенте России по поддержке ведущих научных школ (НШ-1875.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Townsend M.G., Weissman S.I. // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. P. 309–310.
2. Das M.R., Wagner S.B., Freed J.H. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 5404–5417.
3. Schell-Sorokin A.J., Mehran F., Eaton G.R. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 195. P. 225–232.
4. Tadjikov B.M., Stass D.V., Molin Yu.N. // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. P. 377–383.
5. Borovkov V.I., Molin Yu.N. // *Phys. Chem. and Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 2119–2124.
6. Borovkov V.I., Molin Yu.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 398. P. 422–426.
7. Freed J.H., Kooser R.G. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 4715–4717.
8. Bogani L., Wernsdorfer W. // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 179–186.
9. Счастнев П.В., Щеголева Л.Н. Структурные иска-
жения молекул в ионных и возбужденных состоя-
ниях. Новосибирск: Наука, 221 с.
10. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. № 11. P. 1347–1363.
11. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Вибронные взаимо-
действия в молекулах и кристаллах. М.: Наука,
1983. 336 с.
12. Багрянский В.А., Боровков В.И., Молин Ю.Н. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 535–549.
13. Анищук С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В.
и др. // ПТЭ. 1989. № 4. С. 74–76.
14. Atkins P.W., Kivelson D. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. P. 169–174.