

ВРЕМЯРАЗРЕШЕННЫЙ МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ПАР С БЫСТРОЙ ЭВОЛЮЦИЕЙ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ

© 2015 г. В. И. Боровков, И. В. Береговая, Л. Н. Щеголева, С. В. Блинкова,
Г. А. Летягин, В. А. Багрянский, академик РАН Ю. Н. Молин

Поступило 22.12.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565215140157

Как правило, органические ион-радикалы обладают в растворах весьма коротким временем жизни, что делает их недоступными для изучения методом ЭПР, а при временах жизни менее 10 нс — и значительно более чувствительным методом оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) спинкоррелированных ион-радикальных пар [1, 2]. В то же время метод времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) в рекомбинационной флуоресценции таких пар [2, 3] позволяет регистрировать частицы и с более короткими временами жизни. Эта возможность определяется в первую очередь временным разрешением установки, которое нам удалось довести до величины ≈ 1 нс. Дополнительным необходимым условием для идентификации столь короткоживущих радикалов является наличие в них констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ), достаточно больших, ≈ 10 мТ, чтобы вызвать в парах синглет-триплетные переходы в наносекундном интервале времен. Отметим, что класс исследуемых соединений также ограничен теми, для которых характерно достаточно короткое время флуоресценции.

В настоящей работе возможности метода ВМЭ продемонстрированы на примерах анион-радикалов двух фторзамещенных ароматических соединений — 1,2,3,5-тетрафторбензола (ТФБ) и пентафторанилина (ПФА), генерируемых в растворах рентгеновским излучением. Этот метод основан на анализе особенностей кинетических

кривых рекомбинационной флуоресценции в магнитном поле $I_B(t)$ и в отсутствие поля $I_0(t)$. В слабополярных растворах спад интенсивности флуоресценции, обусловленной рекомбинацией ион-радикальных пар, в пределе бесконечно короткого времени флуоресценции и узкой аппаратной функции определяется соотношением

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

где $F(t)$ — скорость рекомбинации пар; θ — доля пар, рожденных в синглетно-коррелированном состоянии; $\rho_{ss}(t)$ — заселенность синглетного состояния таких пар [3]. Отношение

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

называемое времяразрешенным магнитным эффектом, в этом приближении не зависит от кинетики рекомбинации $F(t)$. Однако при достаточно высоких частотах осцилляций величины $\rho_{ss}(t)$, вызванных большими константами СТВ, вместо выражения (1) для кинетики флуоресценции необходимо использовать его интегральную свертку с экспоненциальной во времени вероятностью флуоресценции возбужденных молекул и гауссовой аппаратной функцией (см., например, [4]).

В ион-радикалах, исследованных в этой работе, присутствуют более двух различных констант СТВ. Поэтому при моделировании кривых ВМЭ заселенность синглетного состояния $\rho_{ss}(t)$ в сильном и нулевом магнитных полях рассчитывали численно. Времена спиновой релаксации ион-радикалов пары были учтены в рамках предположений, описанных ранее [3, 5].

Исследования анион-радикалов методом ВМЭ проводили в жидких растворах ТФБ и ПФА в 2,2,4-триметилпентане (изооктане) при концентрациях 1–10 мМ. В изооктане подвижность избыточных электронов очень высока и анион-радикалы акцепторов электронов образуются в субнаносекундном диапазоне времен. Чтобы

*Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
E-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской Академии наук
Новосибирский государственный университет*

уменьшить вклад катион-радикала изооктана (ширина спектра ЭПР ≈ 2 мТл) в спиновую эволюцию пары, в раствор добавляли акцептор положительного заряда гексаметилдисилоксан, который не влиял на движение электронов. Использовали 0.1 М раствор гексаметилдисилоксана, в котором время перехвата его молекулами положительного заряда с катион-радикалов растворителя меньше 1 нс. Константы СТВ в катион-радикале гексаметилдисилоксана малы, поэтому константы СТВ в анион-радикалах при моделировании кривых ВМЭ определяются более точно.

В экспериментах использовали 1,2,3,5-тетрафторбензол (99%, "Aldrich"), и пентафторанилин (99%), произведенный в опытном цехе Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова аммонолизом гексафторбензола. Кювету с исследуемым раствором облучали рентгеновскими импульсами длительностью не более 1 нс, кривую затухания флуоресценции в магнитном поле 0.3 Тл и в нулевом поле регистрировали с помощью наносекундного рентгеновского флуориметра [6] в режиме счета отдельных фотонов.

Для измерения констант СТВ в анион-радикалах методом ОД ЭПР [1, 2] использовали более вязкий в сравнении с изооктаном растворитель — 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан (сквалан). Для увеличения светимости образцов в экспериментах ОД ЭПР в раствор добавляли *n*-терфенил- d_{14} (p ТР- d_{14}).

Для интерпретации результатов экспериментов были выполнены квантово-химические расчеты рассмотренных анион-радикалов методом V3LYP/6-31+G*, хорошо зарекомендовавшим себя при изучении структуры, СТВ и потенциальных поверхностей анион-радикалов других полифтораренов ([7, 8] и ссылки там). Расчеты проводили как для газовой фазы, так и с учетом неполярного растворителя (гептан, циклогексан) в континуальной модели РСМ. Все расчеты проведены по программе GAMESS [9].

Результаты экспериментов с растворами ТФБ представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1а, спектр ОД ЭПР анион-радикала ТФБ удается описать следующим набором констант СТВ: $a(2F) = 14.1$, $a(F) = 9.5$, $a(F) = 1.54$ мТл. Центральная линия в спектре ОД ЭПР — сигнал ион-радикалов p ТР- d_{14} . Используя этот же набор констант СТВ, удается удовлетворительно описать и наблюдаемую кривую ВМЭ (рис. 1б), считая, что времена фазовой релаксации находятся в диапазоне 5–10 нс. Отметим, что при концентрации ТФБ 2 мМ характерное время возможного образования катион-радикала ТФБ в изооктане составляет ≈ 20 нс. Поэтому в исследованном диапазоне времен вклад катион-радикала ТФБ в эволюцию

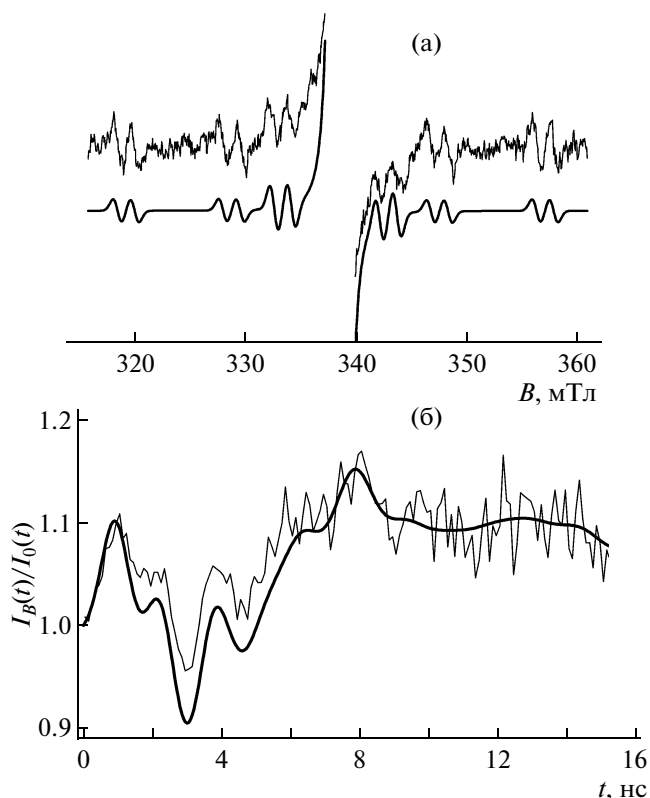


Рис. 1. а) Спектр ОД ЭПР 5 мМ раствора ТФБ (+ 1 мМ p ТР- d_{14}) в сквалане при комнатной температуре, эксперимент (зашумленная кривая) и моделирование с константами СТВ $a(2F) = 14.1$, $a(F) = 9.5$, $a(F) = 1.54$ мТл.

б) Отношение кинетик спада рекомбинационной флуоресценции 3 мМ раствора ТФБ (+ 0.1 М гексаметилдисилоксана) в изооктане в магнитном поле 0.3 Тл и нулевом (< 0.05 мТл) поле, эксперимент (зашумленная кривая) и моделирование с теми же константами СТВ.

спинового состояния ион-радикальных пар можно не учитывать.

При сопоставлении эксперимента с квантово-химическими расчетами необходимо учесть, что для анион-радикалов полифторпроизводных бензольного ряда характерны заметные внеплоскостные искажения и многоямное строение адиабатических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), которые являются поверхностями псевдовращения [7, 8].

Согласно данным расчетов, глобальным минимумам ППЭ анион-радикалов ТФБ отвечают асимметричные структуры с преимущественной локализацией плотности неспаренного электрона на одной из связей C_1-F или C_3-F . Вообще говоря, усреднение констант $a(^{19}F)$ должно проводиться по всему профилю желоба псевдовращения, что требует расчета констант во множестве его точек [10]. В настоящей работе для оценки мы ограничились усреднением по эквивалентным

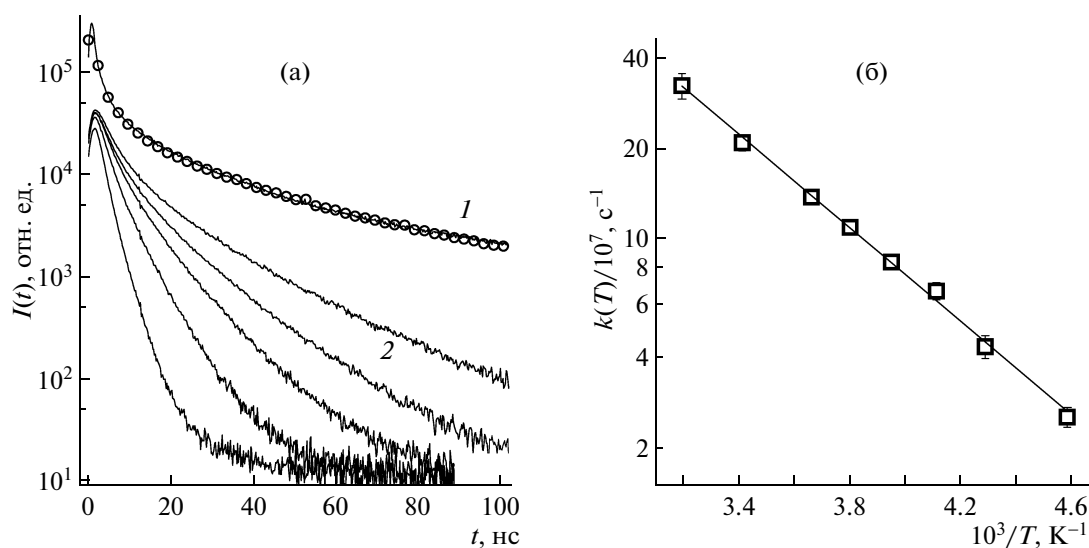


Рис. 2. а) Кинетические кривые спада интенсивности рекомбинационной флуоресценции 2М растворов 1,2,3,5-тетрафторбензола (кривые 1) или пентафторанилина (кривые 2) в изооктане при различных температурах (полулогарифмическая шкала). Кривые 1 “о” – 253К, сплошная линия – 293К; кривые 2 сверху вниз: 218, 233, 243, 263, 293К. Кривые нормированы на одинаковую дозу облучения.

б) Зависимость скорости распада $k(T)$ анион-радикала ПФА от температуры.

Точки – эксперимент, линия – аппроксимация законом Аррениуса при $E_a = 3.5$ ккал/моль.

абсолютным минимумам энергии, число которых в случае анион-радикала ТФБ равно 4. Результат такого усреднения расчетных значений как для газовой фазы, так и для среды дает близкие величины $a(2F) = 16$, $a(F) = 10$, $a(F) = 1.6$ мТл, согласующиеся с экспериментальными значениями.

В отличие от ТФБ, спектр ОД ЭПР анион-радикала ПФА зарегистрировать не удалось. Эксперименты проводили с использованием ряда неполлярных растворителей в температурном диапазоне 240–300 К. Мы считаем причиной отсутствия сигнала ОД ЭПР анион-радикала ПФА слишком короткое время жизни этой частицы. Оно было определено из температурной зависимости кривых спада интенсивности рекомбинационной флуоресценции. На рис. 2а приведены соответствующие кривые для 2М растворов ПФА в изооктане. Для сравнения приведены две практически совпадающие кривые 1, соответствующие раствору ТФБ в тех же условиях при 243 и 293 К.

В растворах обоих фтораренов процессы образования носителей заряда и, следовательно, их исходное пространственное распределение должны быть схожи, а носители заряда должны иметь примерно одинаковую подвижность. Поэтому для них можно было бы ожидать близости скоростей рекомбинации ионных пар и схожести кривых спада рекомбинационной флуоресценции, если оба анион-радикала стабильны в выбранном диапазоне времен (до 100 нс). Однако, как видно на рис. 2а, кривые для ТФБ и ПФА ведут себя по-разному. Для ТФБ кинетические кривые имеют

вид, типичный для процессов, обусловленных геминальной рекомбинацией, при которых скорость рекомбинации неэкспоненциально зависит от времени. Отметим, что здесь кинетика рекомбинационной флуоресценции практически не меняется при увеличении температуры на 50К, что, в частности, объясняется слабой зависимостью вязкости изооктана от температуры.

В отличие от растворов ТФБ, в случае ПФА интенсивность флуоресценции спадает тем быстрее, чем выше температура, а кинетика спада довольно быстро становится экспоненциальной. Мы объяснили такое поведение мономолекулярным распадом носителя отрицательного заряда – анион-радикала ПФА. Предполагаемый распад должен приводить к заряженному продукту, рекомбинация которого с противоионом не приводит к флуоресценции. Константу скорости этого процесса определили из отношения кинетических кривых к соответствующим кривым для растворов ТФБ по аналогии с работой [11]. Из температурной зависимости константы скорости распада $k(T)$, приведенной на рис. 2б, получено значение энергии активации распада ≈ 3.5 ккал/моль.

Поскольку наблюдаемая флуоресценция отражает процессы только в тех ионных парах, в которых анион-радикал не претерпел распада, то наблюдаемая кривая ВМЭ дает информацию об СТВ именно в этих радикалах.

На рис. 3 представлены экспериментальная кривая ВМЭ, измеренная при 273К, и результат ее симулирования с использованием констант,

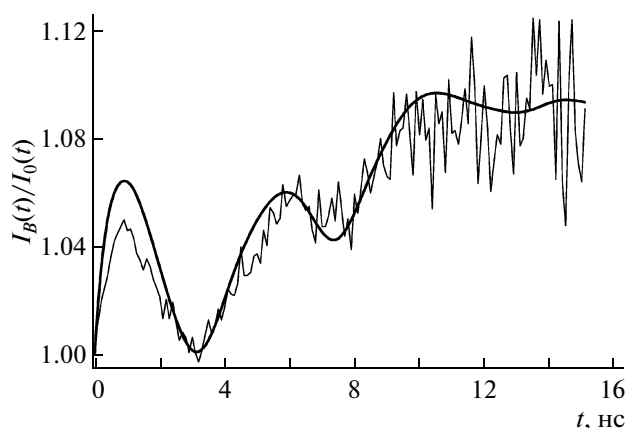


Рис. 3. Кривая ВМЭ для 2мМ раствора ПФА в изооктане (+ 0.1М гексаметилдисилоксана), полученная при 273К в поле 0.3 Тл.

Гладкая линия – ее симулирование с константами СТВ $a(2F) = 16.5$, $a(F) = 14$, $a(2F) = 10.5$ мТл.

приведенных в подписи к рисунку. Согласно данным квантово-химического расчета, ППЭ анион-радикала ПФА подобна ППЭ анион-радикала гексафторбензола [12]. Замена одного из атомов фтора на аминогруппу слабо возмущает ян-теллеровскую структуру поверхности, сохраняя ее главную особенность – псевдовращение с низкими (≤ 1.6 ккал/моль) барьерами. Процедура усреднения констант СТВ, аналогичная примененной для анион-радикала ТФБ, дает значения $a(1F) \approx 15.5$, $a(2F) \approx 16.2$, $a(2F) \approx 14.7$ мТл, что близко к результатам, полученным при моделировании экспериментальной кривой ВМЭ.

Анализ сечений ППЭ вдоль координат растяжения связей C–F для анион-радикала ПФА показывает, что существует путь распада этого радикала с отщеплением фторид-иона из *орто*-положения. Высота энергетического барьера равна 3.0 ккал/моль, что близко к экспериментальной оценке 3.5 ккал/моль. Следовательно, полученные данные позволяют утверждать, что рекомбинационная флуоресценция облученных раство-

ров ПФА обусловлена рекомбинацией ион-радикальных пар, в состав которых входит анион-радикал ПФА.

Таким образом, рассмотренные примеры анион-радикалов 1,2,3,5-тетрафторбензола и пентафторанилина демонстрируют, что метод времяразрешенного магнитного эффекта позволяет регистрировать анион-радикалы с большими константами СТВ в условиях, когда их времена жизни в растворе составляют всего несколько наносекунд.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13–03–00427) и Совета по грантам Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ-5744.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anisimov O.A.* In: *Radical Ionic Systems*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 285–309.
2. *Borovkov V., Stass D., Bagryansky V., Molin Y.* In: *Applications of EPR in Radiation Research*. В.: Springer Intern. Publ., 2014. P. 629–663.
3. *Багрянский В.А., Боровков В.И., Молин Ю.Н.* // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 6. С. 535–549.
4. *Potashov P.A., Borovkov V.I., Shchegoleva L.N., et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 3110–3117.
5. *Bagryansky V.A., Borovkov V.I., Molin Yu.N.* // *Phys. Chem. and Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 924–928.
6. *Анищик С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В. и др.* // *ПТЭ*. 1989. № 4. С. 74–76.
7. *Shchegoleva L.N., Beregovaya I.V.* // *Fluorine Notes*. 2013. V. 2(87).
8. *Beregovaya I.V., Shchegoleva L.N.* // *J. Fluorine Chem.* 2014. V. 163. P. 1–6.
9. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347–1363.
10. *Barlukova M.M., Beregovaya I.V., Vysotsky V.P., et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2005. V. 109. P. 4404–4409.
11. *Bally T., Müller B., Gerson F., et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. P. 1163–1170.
12. *Shchegoleva L.N., Beregovaya I.V., Schastnev P.V.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 312. P. 325–332.