

М. И. Валитов, Г. М. Фазлеева, М. К. Кадилов,
Е. С. Нефедьев

ЭПР ОРГАНИЧЕСКОГО И ФУЛЛЕРЕНОВОГО КЛАСТЕРНОГО БИРАДИКАЛОВ НА ОСНОВЕ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСОПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА

Ключевые слова: бирадикал, свободный радикал, спектроскопия ЭПР, конформер, обменное взаимодействие, обменный интеграл.

Методом спектроскопии ЭПР изучены стабильные бирадикалы и зафиксированы их спектры ЭПР. Определены величины обменного интеграла и расстояния между нитроксильными группами.

Keywords: biradical, free radical, ESR, conformer, exchange interaction, exchange integral.

Stable biradicals were studied by means of ESR. Their values of exchange integral were calculated. A distance between nitroxide groups have been determined.

Введение

Бирадикалы составляют своеобразный класс молекулярных структур. Традиционный интерес к таким системам связан с их важностью для теоретической химии, прежде всего для исследования различных аспектов образования двухэлектронной химической связи. Большое значение имеет то обстоятельство, что бирадикалы обладают ярко выраженными магнитными свойствами. Последнее открывает целый ряд возможностей для изучения их электронного строения, в особенности методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1-3].

В структуре бирадикала можно указать два пространственно-разделенных радикальных центра, обычно между ними находятся, одна или несколько структурно выделенных групп. При этом их характерной чертой является то, что в молекулах бирадикалов находятся, не рекомбинируя, по два неспаренных электрона, т.е. по две насыщенные валентности [4].

Один из наиболее изученных классов радикалов включает в качестве радикальных центров азотокисные группы. Активный интерес к данному классу соединений связан с широким использованием их в качестве радикальных меток при исследовании частично структурированных полимерных и биологических систем. Для этих целей применяются и соответствующие бирадикалы. При этом использование бирадикалов вместо монорадикалов имеет в этом случае свои особенности и определённые достоинства.

Фундаментальная проблема, которая возникает при обсуждении электронной структуры бирадикалов, состоит в выяснении механизма взаимодействия двух неспаренных электронов пространственно-разделенных радикальных центров: прямой обмен и косвенный обмен через мостиковую структуру, соединяющую радикальные центры, где в качестве такого мостика могут выступать и молекулы растворителя. В течение определенного времени обсуждение экспериментальных данных исходило из этих альтернатив. Однако такой подход не всегда является достаточным и необходимо учитывать и

необходимо учитывать возможность существования в системе набора различных конформаций бирадикала и динамические переходы между этими конформациями.

Нами были изучены и зафиксированы спектры ЭПР для следующих молекул 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (сокр. ТЕМРО), бис(2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил)малонат (сокр. ТЕМРМ), бис(2,2,6,6-тетраметил-4-карбоксипиперидин-1-оксил)-метано[С60] фуллерен (сокр. ТЕМРФ), где последние два являются бирадикалами. Структурные формулы представленных соединений указаны на Рис. 1. При этом для этих соединений было осуществлено параллельное измерение обменного интеграла J для взаимодействующих неспаренных электронов и расстояния r между N-O группами нитроксильных радикалов.

Экспериментальная часть

Чтобы исключить влияние межмолекулярного обменного и дипольного взаимодействия, концентрация бирадикалов не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ М. Все соединения были растворены в толуоле. Чтобы избежать уширения линий, трижды проводили операцию по удалению кислорода из образцов методом замораживания-откачки-размораживания.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре 3-см диапазона «Elexsys E500» («Bruker», Германия). При измерениях использовали прямоугольный резонатор TE102. Выбор режимов регистрации определялся требованиями неискаженной записи первой производной сигнала ЭПР. Погрешность измерения магнитных параметров зависит в основном от погрешностей частотомера и магнитометра, стабильности резонансных условий, ширины линий ЭПР и составляет $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ Гс для констант суперсверхтонкой структуры (СТС) и $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ для g-факторов.

Для регистрации температурной зависимости спектров применяли температурный вариатор, входящий в комплект данного спектрометра. Магнитно-резонансные параметры и относительные интенсивности спектральных

компонент определяли компьютерной симуляцией экспериментальных спектров ЭПР с использованием симуляционной программы WinSim, позволяющей находить основные параметры спектра автоматической подгонкой.

Результаты и обсуждение

Поскольку основным структурным элементом изучаемых бирадикалов является ТЕМРО, в целях сравнительного анализа также был зафиксирован и его спектр, который представляет из себя триплет триплетов.

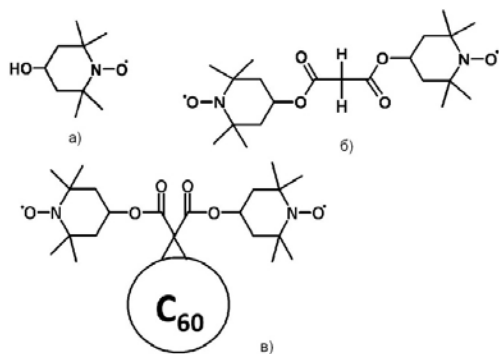


Рис. 1 - Структурные формулы: а) ТЕМРО; б) ТЕМРМ; в) ТЕМРФ

Такой вид спектра является типичным спектром для нитроксильных радикалов, с азотной константой СТС $a(N)=15.6$ Гс. Расщепления от метильных протонов имеют константу $a(H)=0.44$ Гс.

На рис.2 приведены спектры толуольного раствора бирадикала ТЕМРМ, снятые при различных температурах.

Как видно из приведенного графика, положение бирадикальных линий 2 и 3 практически не зависит от температуры, что свидетельствует от медленном обменном взаимодействии между радикальными центрами в молекуле.

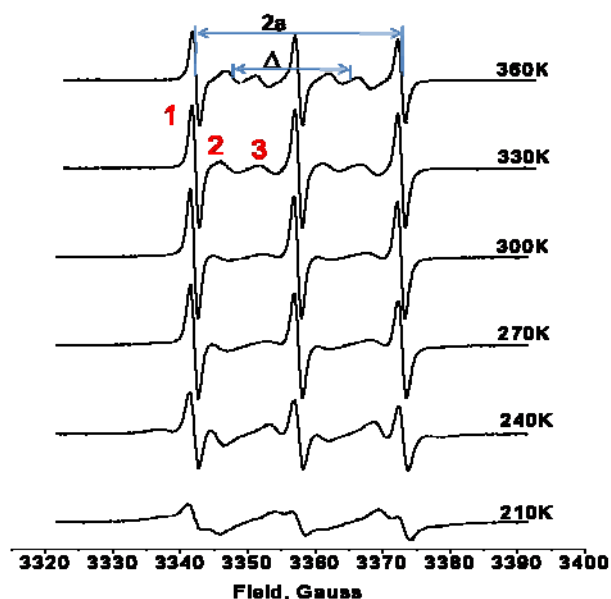


Рис. 2 – Температурная зависимость спектров бирадикала ТЕМРМ

Для этого случая значения обменного интеграла J , можно вычислить по следующей формуле [4]:

$$\left| \frac{J}{a} \right| = \frac{2y(1-y)}{2y-1}, \text{ где } y = \frac{\Delta}{2a}$$

Методика определения величин $2a$ и Δ указана на рис.2.

На рис.4а представлен график зависимости вычисленного значения J от обратной температуры.

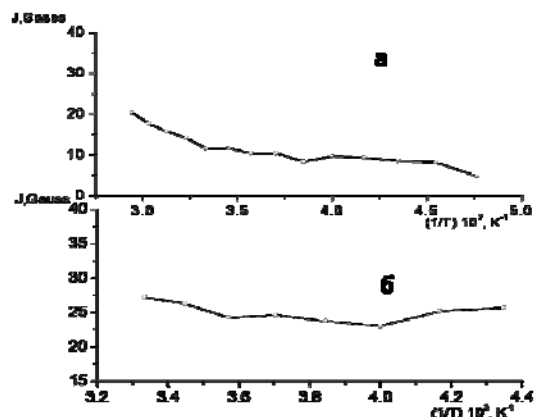


Рис. 3 - Температурная зависимость измеряемого значения обменного интеграла J для а) ТЕМРМ, б) ТЕМРФ

Тот факт, что значение J очень слабо зависит от температуры говорит о том, что нами измеряется статическое значение J , соответствующее определенной конформации бирадикала.

Для бирадикала ТЕМРФ также была зафиксирована температурная зависимость спектров. Как и в случае с ТЕМРМ, для ТЕМРФ не наблюдалось заметного изменения спектров ЭПР при изменении температуры. Это указывает на то, что оба бирадикала представлены в растворе практически только одной конформацией.

Как и у бирадикала ТЕМРМ, значение обменного интеграла J бирадикала ТЕМРФ очень слабо зависит от температуры (Рис.3б). Хотя, нужно отметить, что значения J немного возрастают с повышением температуры. Это может быть связано с тем, что внутримолекулярные движения в бирадикале, отвечающие критерию медленного обмена, при t больше 0°C несколько усредняют измеряемое значение J . Еще одной причиной роста J может быть то, что наблюдаемая эффективная конформация на самом деле состоит из нескольких конформаций с близкими J и при понижении температуры стабилизируется с несколько большим обменным взаимодействием.

Важной характеристикой конформации является расстояние между $N-O$ фрагментами. Это расстояние можно вычислить из величины $D_\perp$ диполь-дипольного расщепления линий спектра ЭПР, соответствующих перпендикулярной ориентации молекулы бирадикала. Величину $D_\perp$ можно определить из спектров застеклованных

растворов бирадикала. При этом величина r , рассчитывается из $D_{\perp}$, по формуле:

$$r_D = \frac{30.3}{\sqrt[3]{D_{\perp}}},$$

где $D_{\perp}$ величина диполь-дипольного расщепления [4]. На рис.4 представлен спектр бирадикала ТЕМРМ, записанный при 110К.

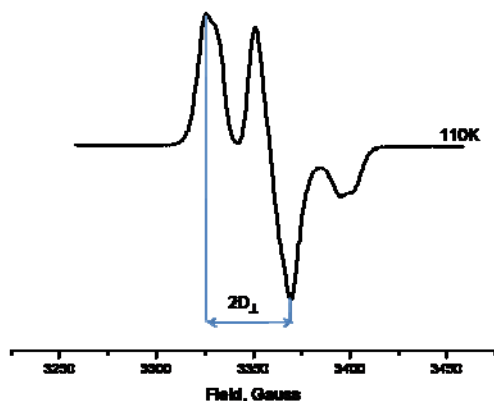


Рис. 4 - Спектр застеклованного раствора для бирадикала ТЕМРМ

Вычисленные значения расстояния для ТЕМРМ составило 9.2 А. Аналогичным образом рассчитанное значение r_D для ТЕМРФ составило 9.4 А. Из полученных данных можно сделать вывод, что ввиду достаточно больших расстояний между N-O фрагментами, спиновый обмен путем прямого перекрывания облаков маловероятен. Вероятно спиновый обмен является косвенным и происходит по цепочке σ -связей.

Таким образом, по спектрам ЭПР свободных бирадикалов на основе 2,2,6,6-

тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила, было установлено, что бирадикалы ТЕМРМ и ТЕМРФ представлены в растворе практически только одной конформацией. При этом обменное взаимодействие между парамагнитными центрами бирадикалов является косвенными и вероятно осуществляется по цепочке σ -связей.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7012.

Литература

- [1] Валитов, М.И. ЭПР феноксильного радикала индолинон замещенного метано[C_{60}]фуллерепа / М.И. Валитов, Г.Р. Шайхутдинова, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012.-№4. – С.7-10
- [2] Низамеев, И.Р. Внутримолекулярные движения в некоторых фосфоросодержащих феноксильных радикалах / И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010.-№6. – С.249-254
- [3] Низамеев, И.Р. ЭПР серосодержащего феноксильного радикала / И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011.-№12. – С.7-9
- [4] Пармон, В. Н. Стабильные бирадикалы / В. Н. Пармон. – М.: Наука, 1980. – 240с.

© М. И. Валитов – м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, vmurad_5@mail.ru; Ф. М. Фазлеева – канд. хим. наук, н.с. лаб. ХУНМ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН; АН; Е. С. Нефедьев – д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики КНИТУ; М. К. Кадилов - канд. физ.-мат. наук, с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доцент каф. физики КНИТУ, kamaka59@gmail.com.