

УДК 541.124:541.515

ПРИВИТЫЕ К АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАДИКАЛЫ: МАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

В.И. Пергушов

(кафедра химической кинетики; e-mail: pvi@excite.chem.msu.su)

Приведены результаты исследований структуры и молекулярной динамики привитых к активированной поверхности аэросила радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{F}$; $\text{X}_2 = \text{O}$) и радикалов нитроксильного типа $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CX}_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$). Определены магнитно-резонансные и динамические характеристики, а также рассчитаны структурные параметры привитых радикалов и оценены барьеры вращения фрагментов радикалов вокруг различных связей.

Информация о магнитных и структурных параметрах радикалов различного строения, сведения о динамике радикалов представляют существенный интерес для решения ряда проблем теоретической химии [1, 2].

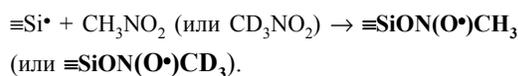
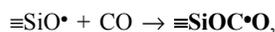
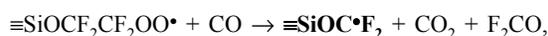
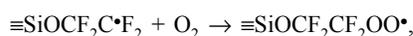
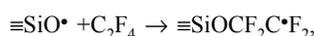
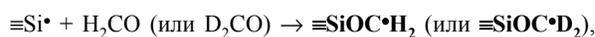
Магнитные параметры являются весьма чувствительными функциями распределения электронной плотности в радикале, дающими сведения о закономерностях делокализации неспаренного электрона, об изменениях в пространственном распределении электронного облака при введении различных заместителей в структуру радикала, о процессах сольватации и межмолекулярных взаимодействиях радикалов, о молекулярной динамике, реакционной способности радикалов и т.д. Экспериментальные результаты такого рода полезны для проверки адекватности расчетных приближений квантовой химии. Структурные параметры, полученные прямыми экспериментальными методами, известны только для стабильных радикалов [2, 3], а также для некоторых радикалов, стабилизированных в монокристаллах дикарбоновых кислот или аминокислот [4].

Использование методики получения привитых к поверхности твердого тела радикалов практически исключает процессы их гибели даже при достаточно высоких температурах и делает возможным определение магнитных параметров из анализа хорошо разрешенных спектров ЭПР и сопоставление экспериментальных и расчетных величин для более широкого круга парамагнитных частиц. Кроме того, парамагнитный фрагмент привитых радикалов находится в непосредственной близости от поверхности и, несмотря на частичное ограничение подвижности, появляется возможность их использования для изучения подвижности молекул в адсорбированном слое, процессов молекулярной динамики не только для применяемых в подавляющем большинстве исследований нитроксильных радикалов [5, 6], но и других типов парамагнитных центров.

В настоящей работе рассмотрены полученные нами магнитные, структурные, энергетические и динамические параметры некоторых привитых к активированной поверхности аэросила радикалов.

Получение привитых радикалов

Привитые радикалы синтезировали взаимодействием при комнатной температуре молекул соответствующих реагентов из газовой фазы с парамагнитными центрами ($\equiv\text{Si}\cdot$ или $\equiv\text{SiO}\cdot$), генерированными на активированной поверхности аэросила по известным методикам [7, 8], по следующим реакциям:



Магнитно-резонансные параметры привитых радикалов

На рис. 1–3 приведены спектры ЭПР изученных радикалов, зарегистрированные при разных температурах (в основном при 77 К и комнатной температуре). Интерпретация спектров радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ (рис. 1, а, б), $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$ (рис. 1, в, з) и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ (рис. 2, а–в) не вызывает особых затруднений. Для радикала $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ (рис. 2, з) приведены только необходимые для анализа низкополевая и высокополевая компоненты спектра, центральная часть спектра исключена из рассмотрения, поскольку она вследствие особенностей эксперимента искажена наложением спектров парамагнитных частиц различных типов. Интерпретация спектров радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ и $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ (рис. 3, а, в), зарегистрированных при комнатной температуре, также достаточно прозрачна; анализ спектров ЭПР, зарегистрированных при 77 К (рис. 3, б, з), представляет значительно более сложную задачу, которая решалась путем сравнения расчетных (модельных) спектров с экспериментальными. При моделировании спектров ЭПР в предположении отсутствия усреднения анизотроп-

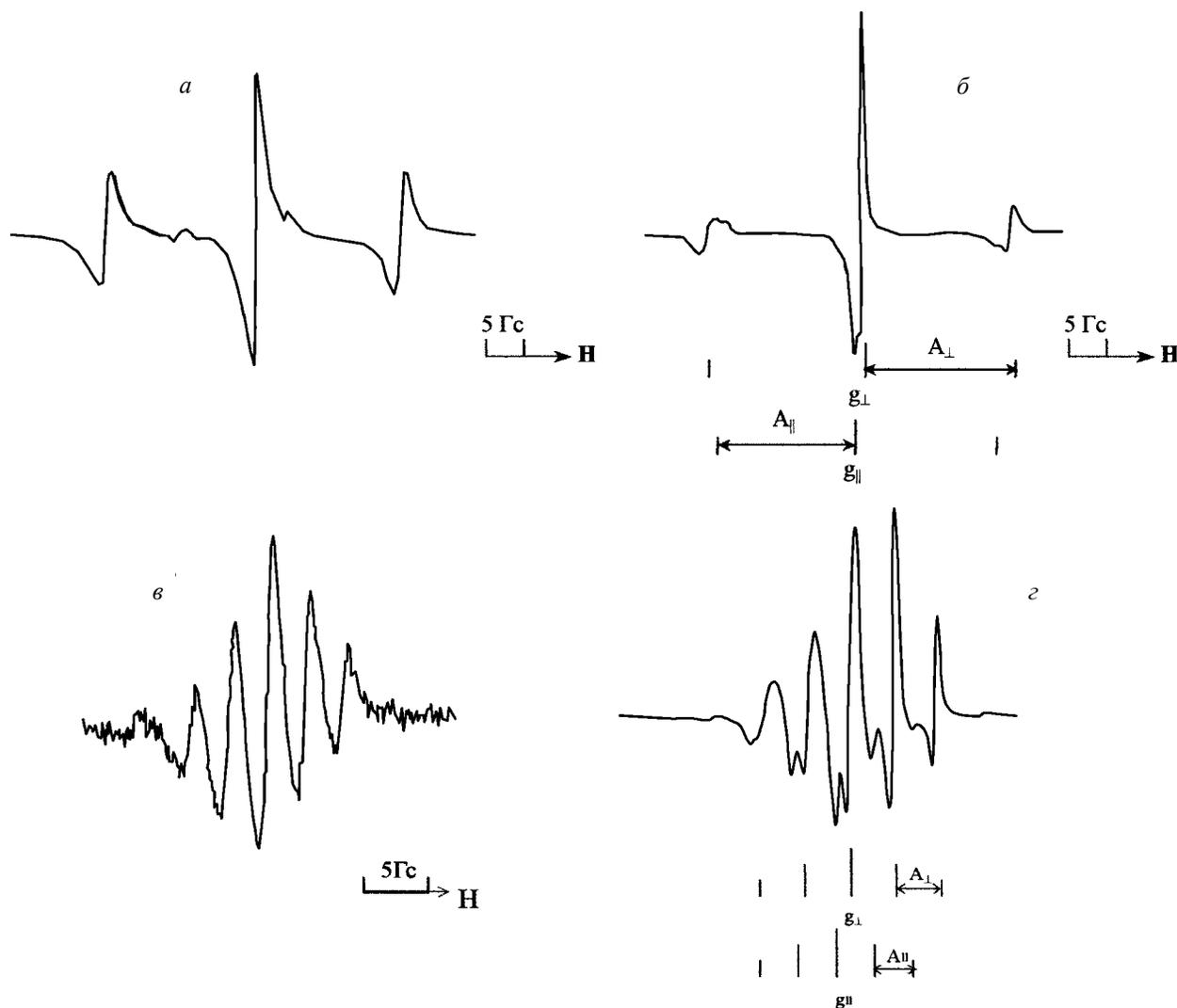


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ (а, б), $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$ (в, г), зарегистрированные при комнатной температуре (а, в) и 77 К (б, г)

ных зеемановского и сверхтонких взаимодействий (в “жестком пределе”) поиск оптимальных значений параметров для описания экспериментальных спектров проводили при варьировании значений переменных параметров по оригинальной программе; минимизацию отклонения рассчитанного спектра от экспериментального осуществляли с помощью адаптивной процедуры [9].

Современные вычислительные методы дают возможность расчета оптимальной геометрии, распределения плотности неспаренного электрона и многих других характеристик радикальной частицы, а сравнение некоторых расчетных значений с экспериментальными данными позволяет судить о достоверности и остальных рассчитанных величин. В настоящей работе критерием достоверности являлась близость рассчитанных и экспериментальных величин констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в радикалах. В расчетах при моделировании электронных свойств за-

местителей при атоме кремния в решетке диоксида кремния использовали атомы F, изоэлектронные ионам O^- , возникающим в результате искусственного ограничения окружения атома кремния одной координационной сферой. Ранее было показано [10], что такое представление позволяет адекватно описывать спектроскопические характеристики поверхностных парамагнитных и диамагнитных групп в диоксиде кремния.

В табл. 1–3 приведены магнитные (экспериментальные и рассчитанные методом функционала плотности, density functional technique, DFT) и структурные (рассчитанные методом DFT) параметры радикалов; экспериментальные – для $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$, $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$, $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$, $\equiv\text{SiON}(\text{O}^+)\text{CH}_3$ и $\equiv\text{SiON}(\text{O}^+)\text{CD}_3$, рассчитанные – для $\text{F}_3\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$, $\text{F}_3\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$, $\text{F}_3\text{SiOC}\cdot\text{O}$, $\text{F}_3\text{SiON}(\text{O}^+)\text{CH}_3$ и $\text{F}_3\text{SiON}(\text{O}^+)\text{CD}_3$.

Изотропные значения g-факторов привитых радикалов практически не отличаются от известных величин для

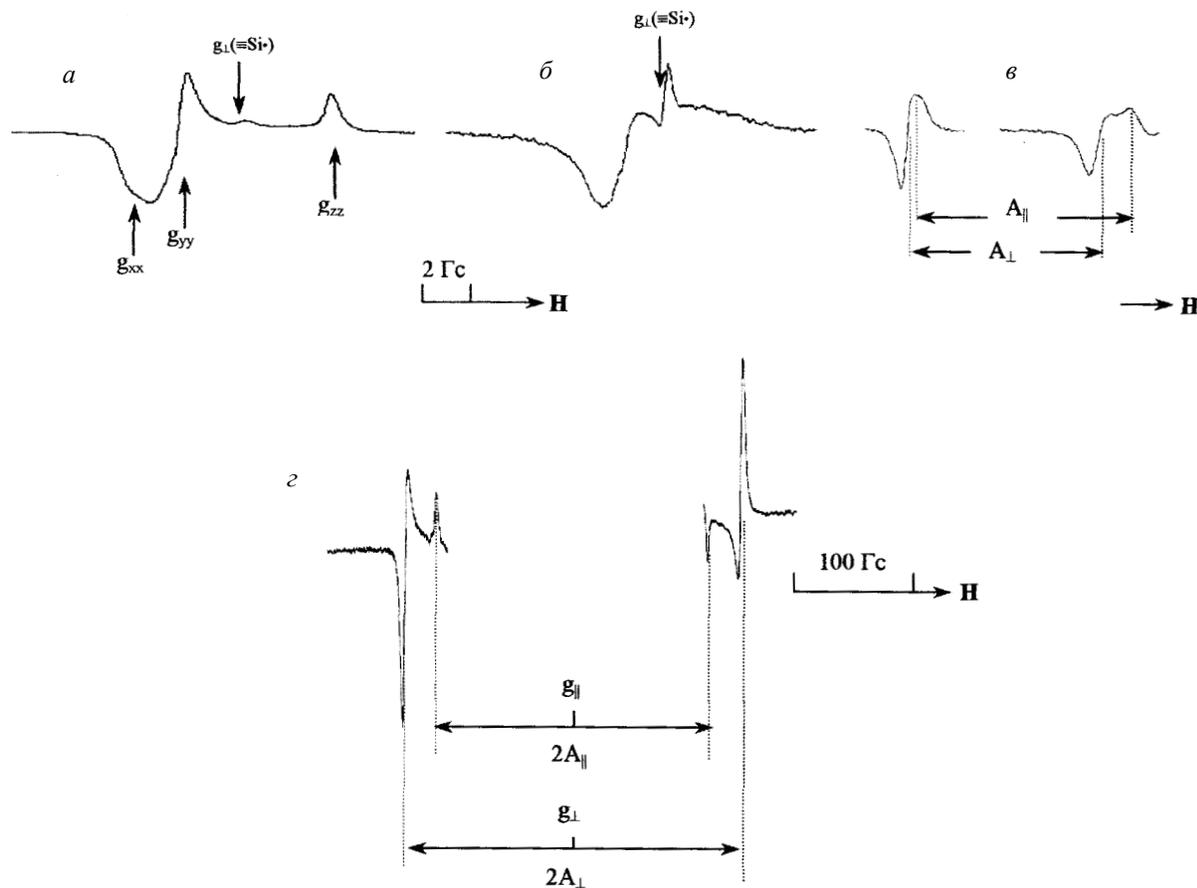


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ (а, б, в; в – спектр радикала $\equiv\text{SiO}^{13}\text{C}\cdot\text{O}$), $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ (з), зарегистрированные при комнатной температуре (а, в, з) и 77 К (б)

низкомолекулярных радикалов близкого строения [2, 4, 11]. Данные для привитых радикалов нитроксильного типа (табл. 2) отличаются от литературных. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, для радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ и $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ значения $g_{xx} < g_{yy}$, тогда как для всех изученных ранее нитроксильных радикалов различного строения $g_{xx} > g_{yy}$ [2, 12–14]; значения g_{zz} , полученные для привитых радикалов, хорошо согласуются с аналогичными величинами для нитроксильных радикалов. Отнесение компонент g-тензора и тензоров СТВ для привитых радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CX}_3$, где X = H, D (табл. 2), было сделано после совместного анализа приведенных результатов и данных по вращательной подвижности этих же радикалов, которые будут рассмотрены ниже. Можно предположить, что полученное соотношение ($g_{xx} < g_{yy}$) связано с возможностью сопряжения неспаренного электрона с n-электронами атома кислорода одного из заместителей ($\equiv\text{SiO}-$) у атома азота. В [14] на основе анализа массива экспериментальных данных, полученных для нитроксильных радикалов различного строения методом ЭПР в Q-диапазоне, было установлено уменьшение значений g_{xx} с усилением взаимодействия π^* -орбитали связи N–O \cdot с орбиталями π -типа, локализованными в

периферической части радикала, хотя для всех радикалов соблюдалось неравенство $g_{xx} > g_{yy}$; отметим при этом, что все рассмотренные радикалы имели фрагмент CN(O \cdot)C, а не ON(O \cdot)C, как в привитых радикалах.

Величины изотропных констант СТВ с протонами ($A_{\text{изо}}(\text{H}) \cong 19,9$ Гц) и дейтронами ($A_{\text{изо}}(\text{D}) \cong 3,0$ Гц) в радикалах $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$ близки к аналогичному значению для радикалов $\text{HOC}\cdot\text{H}_2$ ($\cong 17,8$ Гц) [15]. Отношение изотропных констант СТВ ($A_{\text{изо}}(\text{H})/A_{\text{изо}}(\text{D}) \approx 6,6$) с учетом точности определения констант совпадает с теоретической величиной: $A_{\text{изо}}(\text{H})/A_{\text{изо}}(\text{D}) = 6,514$, $A = \mu/I$, где μ и I – магнитные моменты и ядерные спины соответствующих ядер.

Экспериментально измеренное значение изотропной константы СТВ на ядрах ^{13}C в радикалах $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ ($A_{\text{изо}} = (A_{\parallel} + 2 A_{\perp})/3 \cong 216$ Гц; рис. 2, в) значительно превышает аналогичную величину в радикалах $\text{HC}\cdot\text{O}$ ($\cong 130$ Гц) [16] вследствие увеличения плотности неспаренного электрона на ядре ^{13}C при образовании сопряженной системы, включающей неспаренный электрон и электроны атомов кислорода (рис. 4). В пользу такого предположения говорит и тот факт, что анизотропия g-тензора, характеризующая

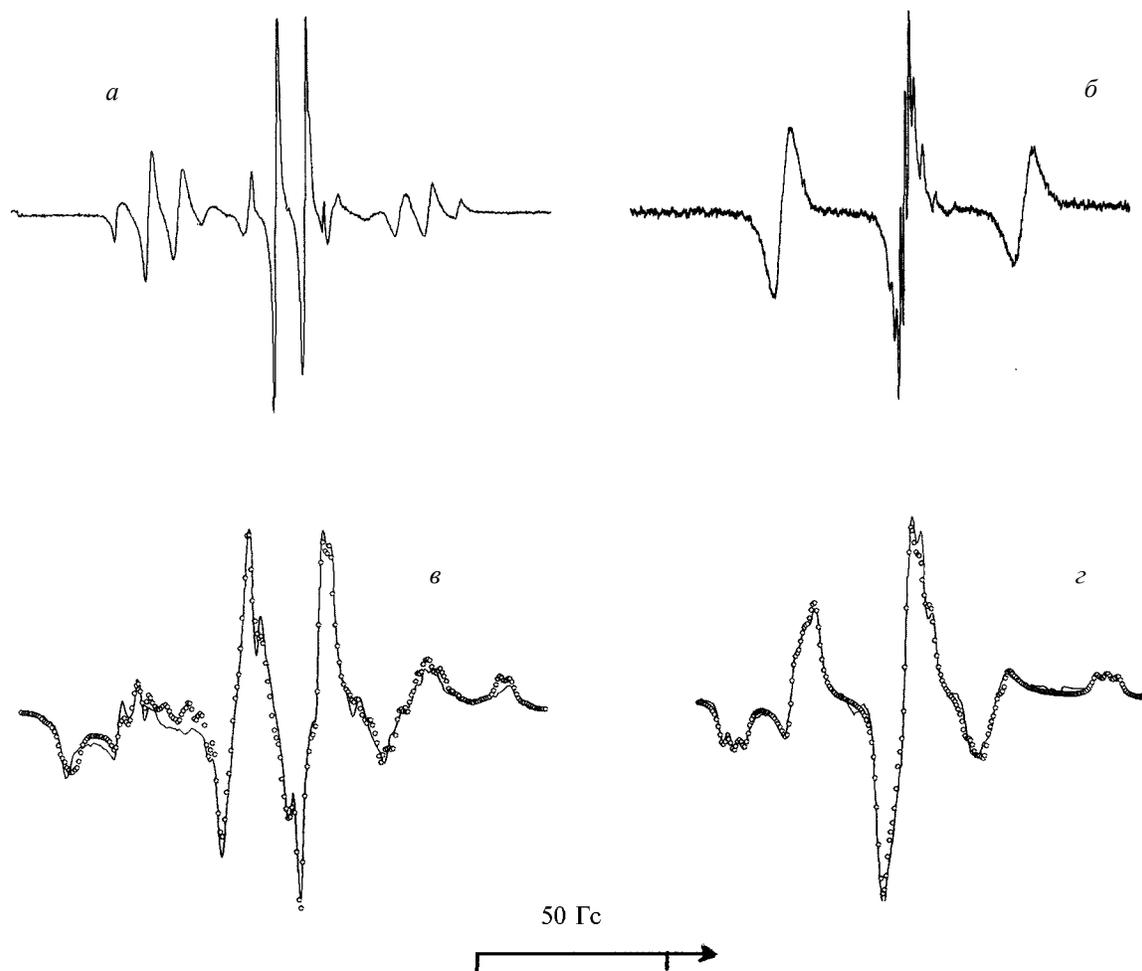


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ (а, б) и $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ (в, г), зарегистрированные при комнатной температуре (а, в) и 77 К (б, г); линия – экспериментальный спектр, точки – расчет

асимметрию электронного облака, радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ ($g_{xx} = 2,0032$, $g_{yy} = 2,0020$ и $g_{zz} = 1,9984$) [17] меньше анизотропии g -тензора радикалов $\text{HC}\cdot\text{O}$ ($g_{xx} = 2,0037$, $g_{yy} = 2,0023$ и $g_{zz} = 1,9948$) [16].

Полученная нами изотропная константа СТВ на ядрах ^{19}F в привитом радикале $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ ($\cong 135$ Гс) не сильно отличается от измеренной при -86° для радикала $\text{Et}_3\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ (147,6 Гс) [18]; заметим, что наличие у атома кремния этого радикала трех электронодонорных алкильных заместителей является наиболее вероятной причиной такого различия констант. Обращает на себя внимание то, что в привитом радикале $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ значение параллельной компоненты аксиального тензора СТВ на ядрах ^{19}F меньше величины перпендикулярной компоненты, т.е. $A_{||} < A_{\perp}$, тогда как известно [1], что тензор анизотропного СТВ для α -атома фтора в радикале $^-\text{OOCF}_2\text{C}\cdot\text{FCOO}^-$ имеет максимальное значение вдоль оси, перпендикулярной плоскости радикального фрагмента $\text{C}-\text{C}\cdot(\text{F})-\text{C}$. Этот факт указывает на то, что у привитого радикала реализуется существенно неплоская геометрия фрагмента $\text{OC}\cdot\text{F}_2$.

В радикалах $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ и $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ значение изотропной константы СТВ на ядрах ^{14}N ($A_{\text{изо}}(\text{N}) \approx 31-32$ Гс) значительно превышает аналогичную величину в

нитроксильных радикалах с фрагментом $\text{CN}(\text{O}\cdot)\text{C}$ (14–16 Гс) [2]. Такая большая величина $A_{\text{изо}}(\text{N})$ может быть обусловлена либо существенным искажением плоскостности фрагмента $>\text{N}-\text{O}\cdot$ в привитом радикале, которая должна привести к росту плотности неспаренного электрона в s -состоянии и соответственно к росту константы СТВ, либо ростом спин-поляризационной константы из-за наличия в радикальном фрагменте $>\text{N}-\text{O}\cdot$ второго атома кислорода. По-видимому, определяющим является второй фактор. В пользу такого предположения говорят следующие экспериментальные данные. С одной стороны, известно [2], что для некоторых нитроксильных радикалов, фрагменты $>\text{N}-\text{O}\cdot$ которых имеют пирамидальное строение и углы между плоскостью CNC и связью $\text{N}-\text{O}\cdot$ составляют $15-20^\circ$, значения констант СТВ растут с увеличением угла между связью $\text{N}-\text{O}\cdot$ и плоскостью CNC , но их величины не превышают 20 Гс. С другой стороны, в близком по строению радикале $\text{H}_3\text{CON}(\text{O}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ изотропная константа СТВ на ядре ^{14}N равна 29,5 Гс [19], что практически совпадает с аналогичной величиной для полученного привитого радикала.

Данные представленных в настоящей работе расчетов указывают на “пирамидальность” радикальных фрагментов

Т а б л и ц а 1

Магнитные* и структурные параметры радикалов
≡SiOC·H₂, ≡SiOC·F₂ и ≡SiOC·O**

≡SiOC·H ₂		≡SiOC·F ₂		≡SiOC·O	
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
g _{изо}	2,0027	g _{изо}	≈2,006	g _{изо}	2,0012
Константа СТВ, Гс		Константа СТВ, Гс		Константа СТВ, Гс	
A _{изо} ^{эксп} (H)	19,9	A _{изо} ^{эксп} (F)	134	A _{изо} ^{эксп} (¹³ C)	216
A _{изо} ^{расч} (H)	19,1	A _{изо} ^{расч} (F)	120	A _{изо} ^{расч} (¹³ C)	207
Длина связи, А		Длина связи, А		Длина связи, А	
Si–O	1,63	Si–O	1,65	Si–O	1,67
O–C	1,37	O–C	1,36	O–C	1,37
C–H	1,09	C–F	1,34	C=O	1,18
Угол, °		Угол, °		Угол, °	
SiOC	127	SiOC	121	SiOC	123
ОСН	117	ОСF	112	ОСО	127
НСН	123	FCF	110		
ОСНН	158	ОСFF	126	SiOCO	0

Примечания. * – Значения определены из спектров ЭПР: $g_{\text{изо}} = (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})/3 = (g_{||} + 2g_{\perp})/3$ и $A_{\text{изо}} = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3 = (A_{||} + 2A_{\perp})/3$;
** – параметры рассчитаны методом DFT для радикалов F₃SiOC·H₂, F₃SiOC·F₂, F₃SiOC·O.

Т а б л и ц а 2

Магнитные и структурные параметры привитых нитроксильных радикалов

	≡Si–O–N(O•)–CH ₃						≡Si–O–N(O•)–CD ₃			
	xx	yy	zz	α, °	β, °	γ, °		xx	yy	zz
g	2,0059	2,0067	2,0026				g	2,0059	2,0070	2,0023
A(N), Гс	27,4	20,2	47,1	–167	–11	138	A(N), Гс	25,4	21,9	48,6
A(N) [#] , Гс	21,5	21,2	46,9							
A(H ¹), Гс	12,6	19,9	20,7	153	–90	–186	A(D ¹), Гс	2,5	2,6	2,9
A(H ²), Гс	8,8	1,0	2,3	30	–58	–9	A(D ²), Гс	*	*	*
A(H ³), Гс	5,6	1,6	*	*	*	*	A(D ³), Гс	*	*	*

Примечание. α, β, γ – углы Эйлера между системами координат g-тензора и тензоров СТВ ядер.

[#] – Рассчитанные значения компонент тензора СТВ; * – соответствующие величины достоверно не определены.

в F₃SiOC·X₂ (X = H, F) и в F₃SiON(O•)CH₃. Для радикала F₃SiOC·H₂ угол выхода связи C–O из плоскости СНН составляет величину 22°, хотя хорошо известно [1, 11], что фрагмент СС·Н₂ в алкильных радикалах является плоским. Угол выхода связи C–O из плоскости СFF в радикале F₃SiOC·F₂ весьма значителен и составляет 54°. Величина угла выхода связи N–O• из плоскости СNO в радикале F₃SiON(O•)CH₃ оказалась равной 43°; заметим, что для всех нитроксильных радикалов с ненапряженной структурой фрагмент CN(O•)C является плоским [2, 3]. Причиной, приводящей к существенному искажению плоскостности

радикальных фрагментов в изученных радикалах, может являться взаимодействие неспаренного электрона с неподеленными парами электронов атомов кислорода (кислорода и фтора в фрагменте ОС·F₂). Вследствие этого в радикалах увеличивается вклад структур с избыточной электронной плотностью на атоме углерода в радикалах ≡SiOC·X₂ и на атоме азота в радикале ≡SiON(O•)CH₃. Известны данные [18, 20], подтверждающие, что такие взаимодействия приводят к увеличению “пирамидальности” фрагмента ОС·X₂, особенно для X=F. Приведенные в [21] результаты расчета распределения спиновой заселенности атомных орбиталей

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные константы СТВ и основные параметры (длины связей и углы), характеризующие оптимальную геометрию радикала $F_3SiON(O^{\bullet})CH_3$

Константа СТВ, Гс		Длины связей, Å		Плоские углы, °		Диэдральные углы, °	
$A_{\text{изо}}^{\text{эксп}}(N)^*$	31,6 (32,0)	N–O [•]	1,24	φ	42,8	SiONC	163
$A_{\text{изо}}^{\text{расч}}(N)^{**}$	29,9	C–N	1,47	CNO	106	SiONO [•]	24
$A_{\text{изо}}^{\text{эксп}}(H)^*$	7,2 ($\approx 1,1$)	N–O	1,52	ONO [•]	117	ONC H ¹	70
$A_{\text{изо}}^{\text{расч}}(H)^{**}$	6,9	Si–O	1,66	SiON	115	ONC H ²	–173

Примечания. Экспериментальные константы СТВ определены с точностью $\pm 0,1$ Гс; в скобках приведены константы для радикала $\equiv SiON(O^{\bullet})CD_3$; φ – угол между плоскостью CNO и связью N–O[•]. * – константы СТВ определены из данных по моделированию экспериментальных спектров в предположении “жесткого предела” как $A_{\text{изо}} = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3$; ** – константы СТВ рассчитаны методом DFT для радикала $F_3SiON(O^{\bullet})CH_3$.

в радикале $\equiv SiON(O^{\bullet})CH_3$ также не противоречат высказанному предположению. На то, что в рассматриваемых радикалах существует взаимодействие неспаренного электрона с неподеленными электронными парами атомов кислорода и фтора указывают и значения длин связей O–C[•] (табл. 1) в радикалах $F_3SiOC^{\bullet}H_2$ (1,38 Å), $F_3SiOC^{\bullet}F_2$ (1,36 Å) и $F_3SiOC^{\bullet}O$ (1,37 Å), которые являются промежуточными между длиной ординарной связи C–O в спиртах и эфирах ($\approx 1,43$ Å) и длиной двойной связи C=O в альдегидах и кетонах ($\approx 1,22$ Å) [22].

Из данных табл. 1, 2 видно, что другие рассчитанные для радикалов длины связей находятся в разумном согласии с известными экспериментальными данными: длины связей Si–O в большинстве органических соединений находятся в интервале $1,64 \pm 0,03$ Å [23], а для ди-*трет*-бутилнитроксильного радикала длины связей N–O[•] и C–N равны 1,28 и 1,51 Å соответственно [24].

Динамика привитых к поверхности аэросила радикалов

Изменения в спектрах ЭПР при повышении температуры (рис. 1–3), свидетельствующие об усреднении анизотропных зеемановского и сверхтонких взаимодействий, дают надежду на возможность определения подвижности частиц в изученных системах и зависимости подвижности от различных факторов. Изучение подвижности, как правило, сводится к определению величин, характеризующих интенсивность вращательного движения привитых радикалов: времен корреляции τ , значений $\nu = \tau^{-1}$, которые условно можно назвать частотами вращения, или коэффициентов вращательной диффузии $R \equiv (6\tau)^{-1}$.

Времена вращательной корреляции для радикалов $\equiv SiOC^{\bullet}H_2$, $\equiv SiOC^{\bullet}D_2$, $\equiv SiOC^{\bullet}F_2$ и $\equiv SiOC^{\bullet}O$.

Как видно из рис. 5, при повышении температуры для радикалов $\equiv SiOC^{\bullet}H_2$ (рис. 5, а–с) и $\equiv SiOC^{\bullet}D_2$ (рис. 5, д–ж) экспериментально может быть измерено усреднение анизотропии аксиально симметричного тензора зеемановского взаимодействия, проявляющееся в чистом виде в изменении формы центральных компонент спектров, для которых суммарное значение магнитных моментов прото-

нов (для радикалов $\equiv SiOC^{\bullet}H_2$) или дейтронов (для радикалов $\equiv SiOC^{\bullet}D_2$) равно нулю; усреднение анизотропии аксиально симметричного тензора СТВ корректно определить не представляется возможным. Для радикалов $\equiv SiOC^{\bullet}F_2$ (рис. 5, з, и) анизотропия зеемановского взаимодействия мала и экспериментально может быть измерено частичное усреднение анизотропии аксиально симметричного тензора СТВ на ядрах фтора. Для радикалов $\equiv SiOC^{\bullet}O$ полного усреднения анизотропии тензора зеемановского взаимодействия не наблюдается вплоть до температур ~ 336 К.

Для оценки времен вращательной корреляции τ этих радикалов было использовано выражение, которое связывает, в предположении, что каждая из форм имеет только одну линию в спектре ЭПР, расстояние между линиями и средним временем жизни радикалов при различных скоростях взаимного превращения форм свободного радикала, полученное в [1 (раздел 9–5)] и адаптированное для обработки полученных экспериментальных данных:

$$\tau = \{2^{1/2} \gamma [(\delta H_0)^2 - (\delta H_c)^2]^{1/2}\}^{-1}, \quad (1)$$

где $\gamma = 2,8 \cdot 10^6$ (с·Гс)^{–1} – гиромагнитное отношение для линейной частоты свободного электрона, δH_0 и δH_c – расстояния между линиями в отсутствие и при наличии

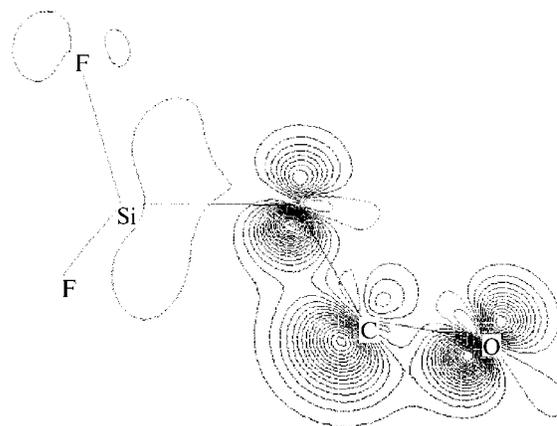


Рис. 4. Распределение плотности неспаренного электрона в радикале $F_3SiOC^{\bullet}O$

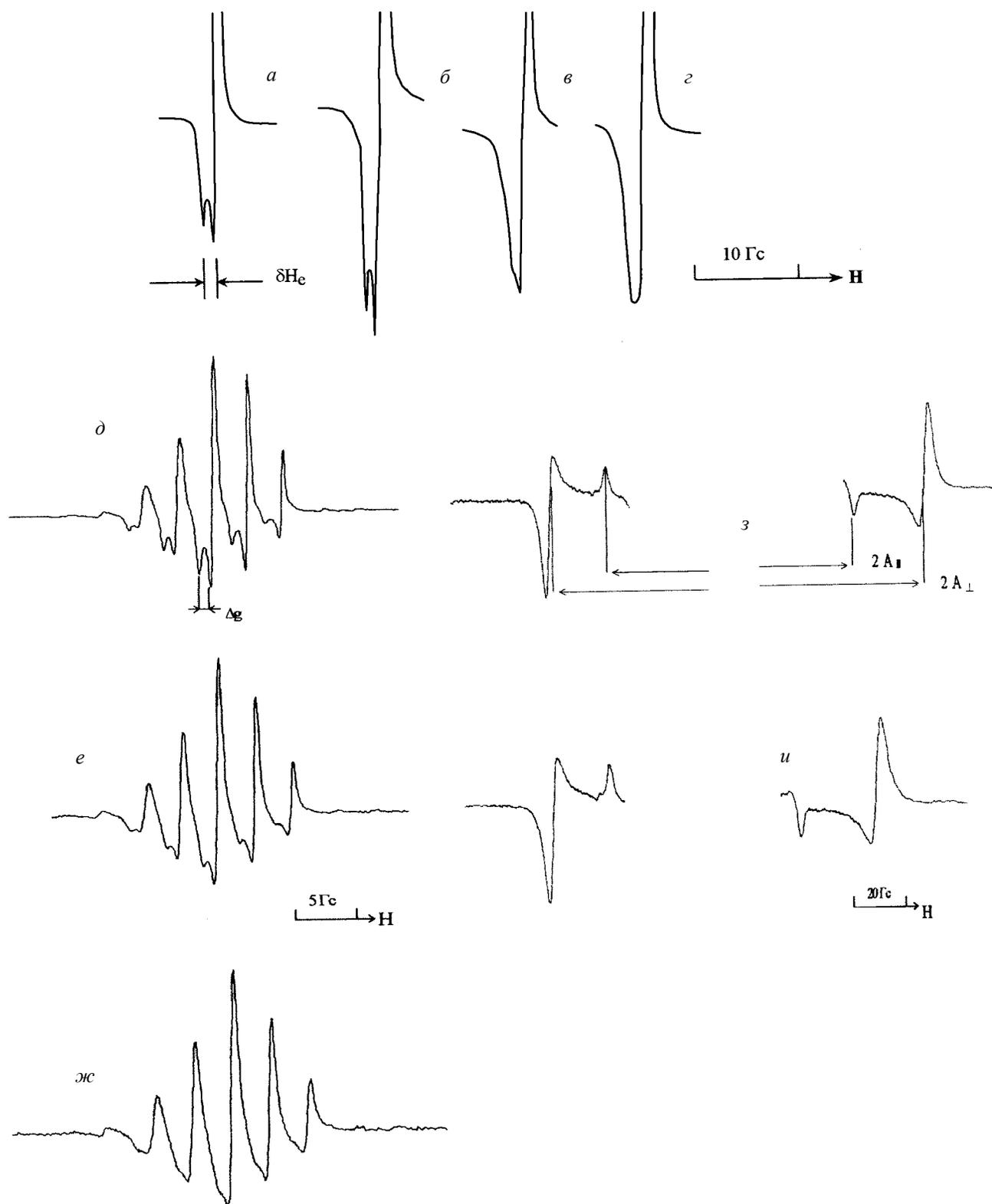


Рис. 5. Изменение формы нижней части центральной компоненты спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$, зарегистрированных при температурах 141 (а), 162 (б), 185 (в) и 205 К (г); д–ж – спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$, зарегистрированных при температурах 129 (д), 162 (е), 209 (жс); з, и – изменение форм низкополевых и высокополевых компонент спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$, зарегистрированных при температурах 209 (з) и 292 К (и)

Т а б л и ц а 4

Характеристические времена вращательной подвижности ($\tau \cdot 10^{-7}$, с) радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{X}_2$ (X = H, D, F) при разной температуре

Температура, К	$\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$	$\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$	Температура, К	$\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$
77	5,0	5,7	205	2,0
129		5,1		1,5
141	2,8	4,6	251	1,4
153		3,8	272	1,2
162	2,5	3,5	282	0,9
173		3,2	292	0,7
185	2,0	2,8	300	0,7
196		2,7	336	0,4
205	1,9	2,5	358	0,3
215		2,4	378	0,2
			400	0,2

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты вращательной диффузии и характеристические времена вращательной подвижности радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$

Температура, К	$R \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹		$\tau \cdot 10^8$, с	
	R_{\perp}	R_{\parallel}	I *	II **
129	0,36	5,1	8,6	8,7
140	0,31	5,6	8,0	7,4
151	0,95	7,1	5,6	7,8
162	1,21	6,5	5,6	6,4
173	1,57	6,3	5,3	6,4
185	1,92	6,1	5,0	5,9
195	1,89	6,1	5,1	5,6
206	2,91	4,1	5,0	5,6
217	3,31	3,2	5,1	5,6
228	4,42	3,9	3,9	5,2
239	4,49	4,0	3,8	–

* Определены из средней величины коэффициента вращательной диффузии $\tau = [6(R_{\parallel} + 2R_{\perp})/3]^{-1}$. ** Рассчитаны по формуле (1).

переходов между радикалами с перпендикулярной и параллельной ориентациями компонент g-тензора для радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$, $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$, и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ или тензора СТВ для радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$. Значения величин δH_0 , определенные по температурной зависимости δH_c путем экстраполяции ($\delta H_0 = \lim \delta H_c$ при $T \rightarrow 0$), оказались равными 1,4 ($\chi^2 = 0,00628$), 1,2 (0,00075), 7,1 (0,03445) и 27,7 Гс (0,03731) для радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$, $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$, $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ соответственно. Определенные таким способом величины τ приведены в табл. 4, 5.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные в координатах “ $-\ln \tau - 1/T$ ” (T – температура). Если предположить, что данные для радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{X}_2$ (X = H, D, F) могут быть описаны единой зависимостью, то нелинейность полученной зависимости свидетельствует о том, что усреднение магнитных параметров радикалов при повышении температуры происходит при наличии не менее двух типов движения. Такое утверждение достаточно очевидно, поскольку участие только одного типа движения, например, вращения радикального фрагмента вокруг связи

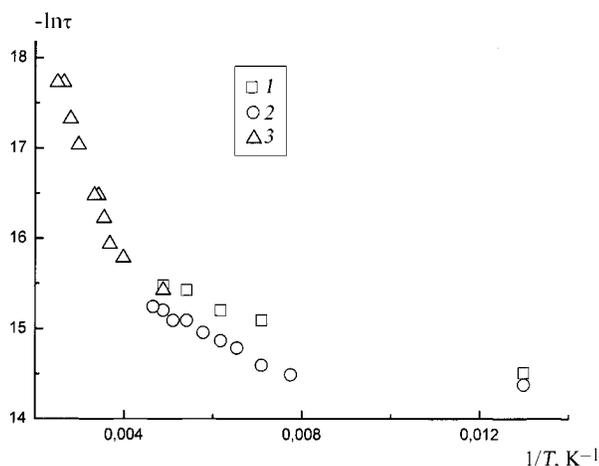


Рис. 6. Зависимости характеристических времен вращательной подвижности радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{X}_2$, где X = H (1), D (2), F (3), от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Si–O, может привести только к аксиальной симметрии зеемановского и сверхтонкого анизотропных взаимодействий. Усреднение аксиальной анизотропии зеемановского и сверхтонкого взаимодействий в радикалах может происходить как вследствие вращательного (или колебательного) движения вокруг двух связей (Si–O и C–O), так и за счет деформационных колебаний угла Si–O–C, который в молекулах алкилсилоксанов может меняться в достаточно широких пределах: от 120 до 132° [23].

Отчетливое проявление аксиальной анизотропии g-тензора и тензоров СТВ в спектрах ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{X}_2$ (X=H, D) при 77 К (рис. 1) и тензора СТВ для радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{F}_2$ при 205 К (рис. 2, 2) с большой вероятностью свидетельствует о том, что при этих температурах в радикалах уже реализуется по меньшей мере один тип движения с частотой ν , достаточной для усреднения тензоров СТВ для протонов и ядер фтора в α -положении до аксиальной симметрии: $\nu \approx \gamma\Delta B$, где ΔB – усредняемая часть анизотропного тензора СТВ. (Компоненты тензоров СТВ для протонов и ядер фтора в α -положении в радикалах дикарбоновых кислот приблизительно равны 90, 30 и 60 МГц и 420, 165 и 10 МГц соответственно [1].) С большой вероятностью можно полагать, что при низких температурах основным типом движения является вращение фрагментов радикалов вокруг связи Si–O, поскольку известно [25, 26], что энергетические барьеры вращения вокруг связи Si–O в молекулах алкилсилоксанов в газовой фазе низки ($\leq 1,5$ ккал/моль).

При повышении температуры в процесс усреднения магнитно-резонансных параметров могут “включаться” другие типы движения фрагментов радикалов (одним из таких типов движений для изученных радикалов может являться вращение или колебания с большой амплитудой фрагментов радикалов вокруг связи C–O), что и приводит, по-видимому, к отклонению от линейной зависимости экспериментальных данных в координатах “ $-\ln\tau - 1/T$ ”.

Вращательная подвижность радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ и $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$

Существует также более детальный метод анализа интенсивности и моделей вращательной подвижности радикалов путем определения компонент тензора вращательной диффузии R, углов между компонентами тензоров g и R и других параметров, использования в расчетах различных моделей движения и т.д., основанный на моделировании анизотропных спектров ЭПР нежестко закрепленных радикалов со сверхтонкой структурой (СТС) от одного ядра с использованием известной программы [27 (версия 1.6)]. Программа была модифицирована для проведения поиска оптимальных значений параметров для описания экспериментальных спектров ЭПР нелинейным методом наименьших квадратов при варьировании значений переменных

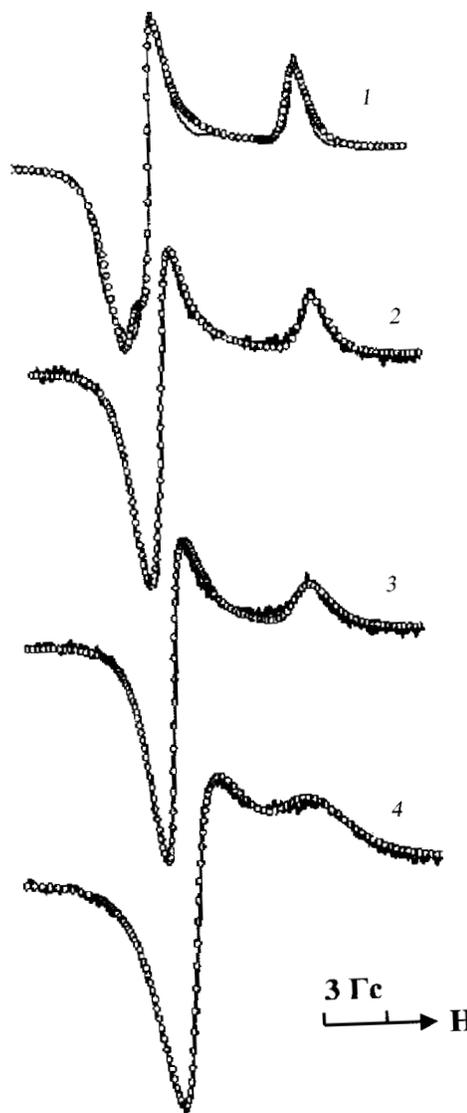


Рис. 7. Симуляция спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$, зарегистрированных при разных температурах, К: 1 – 77, 2 – 129, 3 – 151, 4 – 239; (линия – эксперимент, точки – расчет)

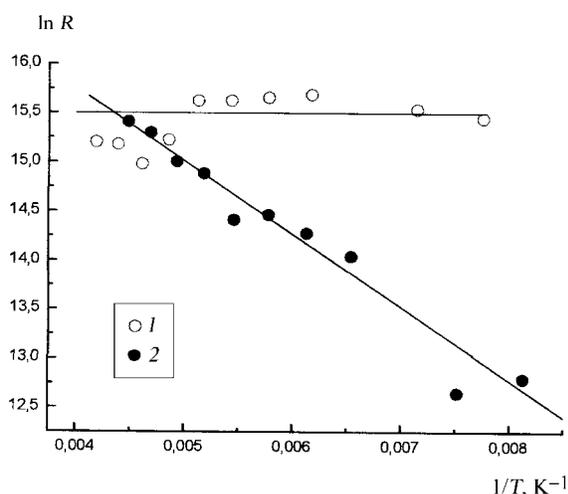


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициентов вращательной диффузии $R_{||}$ (1) и R_{\perp} (2) в координатах уравнения Аррениуса

параметров с помощью адаптивной процедуры [28]. Более детально методика моделирования спектров ЭПР описана в [29]. Анализ вращательной подвижности был проведен для привитых радикалов, спектры ЭПР которых удовлетворяют такому требованию: для $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ (нет СТС) и для $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ (СТС только от ядра ^{14}N , так как при температурах ниже 250 К СТС от ядер D практически полностью “смазана” и моделируется увеличенной шириной индивидуальной линии).

Спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$, зарегистрированные при разных температурах, моделировались в предположении броуновского характера движения радикалов. Анализ корреляционных матриц, полученных при компьютерной симуляции спектров, позволил сделать вывод о необходимости моделирования экспериментальных спектров в предположении аксиальной симметрии R-тензора и фиксированных значениях углов Эйлера между системами координат тензоров g и R. Поскольку в радикале $\text{F}_3\text{SiOC}\cdot\text{O}$ двугранный угол Si–O–C–O равен 0° (табл. 1), взаимная ориентация систем координат тензоров g и R может быть определена углом между их z-компонентами, который оказался равным $\approx 17^\circ$. Результаты расчетов представлены на рис. 7 и приведены в табл. 5. Значения компонент R-тензора указывают на существование по меньшей мере двух типов движений, участвующих в усреднении анизотропного зеемановского взаимодействия в радикале $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$. Характер зависимостей $\ln R_i$ ($R_i - R_{||}$ или R_{\perp}) от обратной температуры (рис. 8) указывает на то, что один тип движения является безактивационным. Такими безактивационными движениями могут быть деформационные колебания угла Si–O–C или торсионные колебания относительно связи O–C с амплитудами, зависящими от энергии теплового движения. Эти движения не нуждаются в преодолении активационного барьера, поскольку они происходят вблизи минимума потенциальной поверхности. Амплитуды такого типа движений ограничены потенциалами внутримолекулярных

взаимодействий, например, потенциалом взаимодействия неспаренного электрона с неподеленными электронными парами и электронами π -связи в радикале (рис. 4) и, по-видимому, не могут полностью усреднить анизотропное зеемановское взаимодействие.

Из данных табл. 5 видно, что значения τ , рассчитанные по формуле (1) и полученные при компьютерной симуляции спектров по программе [27], используемой абсолютным большинством ученых, исследующих закономерности динамики радикалов, отличаются друг от друга менее, чем в 1,5 раза. С учетом того, что при использовании приведенного выше метода расчета времен вращательной корреляции по (1) могут быть получены только оценки величин τ , поскольку при таком рассмотрении принимаются во внимание только переходы $x \leftrightarrow z$ и $y \leftrightarrow z$ и не учитываются переходы $x \leftrightarrow y$, можно считать, что характеристические времена, рассчитанные по формуле (1), являются хорошими оценками вращательной подвижности радикалов.

Моделирование спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ с учетом их различной вращательной подвижности при разных температурах проводилось в рамках различных моделей движения: модели либраций, предполагающей высокочастотные малоамплитудные колебания радикала вокруг трех ортогональных осей в некотором потенциальном поле, характеризующем для неупорядоченных матриц величинами времен корреляции $<10^{-9}$ с и значениями угловых амплитуд $\leq 5^\circ$, модели броуновской диффузии и модели MOMD (microscopic order – macroscopic disorder).

В результате моделирования при удовлетворительном совпадении расчетного и экспериментального спектров ЭПР могут быть определены величины компонент R-тензора и взаимная ориентация в пространстве систем координат g-тензора и R-тензора. Следовательно, определив систему координат g-тензора для привитого радикала из экспериментальных данных можно установить направления главных осей R-тензора.

Несмотря на то, что привитые нитроксильные радикалы по структуре отличаются от известных и хорошо изученных нитроксильных радикалов традиционного строения [2, 3, 13] наличием второго атома кислорода, связанного с атомом азота и приводящего к значительному искажению плоскостности фрагмента $\text{ON}(\text{O}\cdot)\text{C}$, у них есть существен-

Т а б л и ц а 6

Барьеры вращения фрагментов нитроксильного радикала вокруг различных связей

Связь	ΔE , ккал/моль*	ΔE , ккал/моль**
O–N	4,6	5,4
Si–O	3,4	2,7
N–C	1,8	1,7–1,8

* Расчет методом DFT для радикала $\text{F}_3\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$; ** Оценка из экспериментальных данных для привитых радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ или $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$

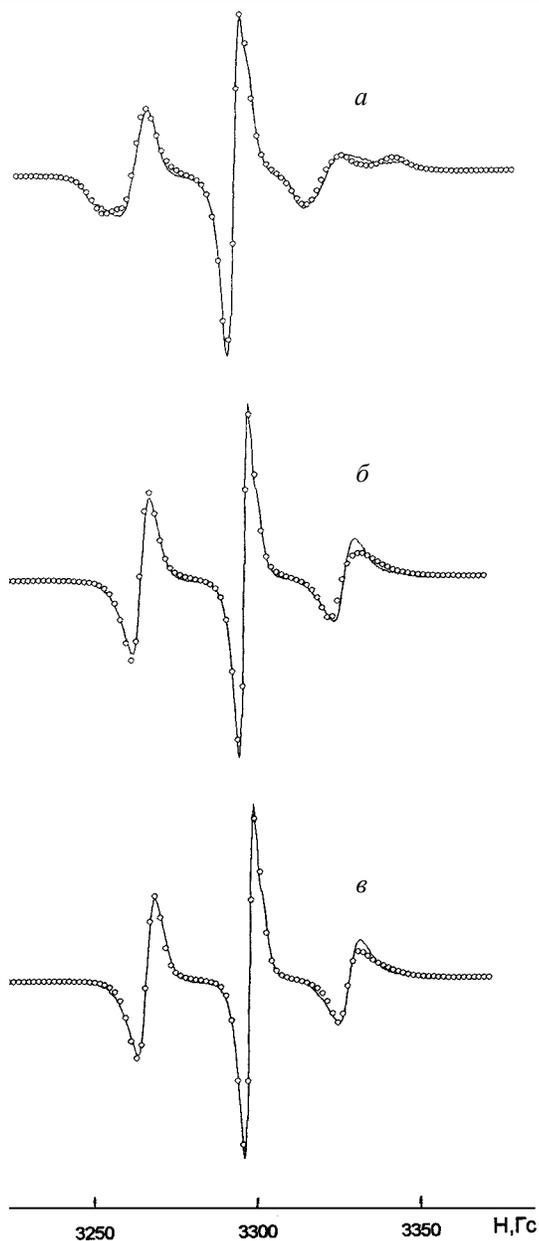


Рис. 9. Результаты моделирования спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$, зарегистрированных при 120 (*а*) и 180 К (*б*, *в*): *а* – в предположении анизотропной диффузии и несовпадении направлений тензоров магнитных параметров и вращательной диффузии (параметры моделирования: $R_{xx} \approx 0$, $R_{yy} \approx 9,0 \cdot 10^4$ и $R_{zz} \approx 6,5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 15,2$, $\beta = 30,2$ и $\gamma = -31,3^\circ$), *б* – в предположении анизотропной броуновской диффузии ($R_{xx} \approx 1,7 \cdot 10^7$, $R_{yy} \approx 8,0 \cdot 10^6$ и $R_{zz} \approx 1,1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$), *в* – в рамках модели MOMD ($R_{xx} \approx R_{yy} \approx R_{zz} \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$, величины барьеров вращения $\lambda \approx 5\text{RT}$); линия – экспериментальный спектр, точки – расчет

ное сходство: у привитых нитроксильных радикалов значительная часть плотности неспаренного электрона ($\approx 0,8$) так же, как и для нитроксильных радикалов с близкими свойствами заместителей при атоме азота, локализована на р-орбиталях атомов азота и кислорода фрагмента $\text{N-O}\cdot$ [2, 21]. С учетом сказанного выше прямоугольная система координат g-тензора для привитых нитроксильных радикалов, имеющих в своей структуре фрагмент $\text{ON}(\text{O}\cdot)\text{C}$, может

быть определена следующим образом: ось x совпадает с направлением связи $\text{N-O}\cdot$, ось y расположена в плоскости $\text{ON}(\text{O}\cdot)$ и ось z направлена вдоль р-орбитали неспаренного электрона. Такой выбор направлений осей g-тензора сделан на том основании, что неспаренный электрон может взаимодействовать с несвязывающими электронами на р-орбиталях двух атомов кислорода и, следовательно, одна из осей системы координат g-тензора, а именно ось z (z -компонента g-тензора, g_{zz}), направлена параллельно этим орбиталям и перпендикулярна плоскости $\text{ON}(\text{O}\cdot)$, в которой расположена ось y (g_{yy}), а ось x (g_{xx}) так же, как и для всех изученных нитроксильных радикалов с фрагментом $\text{CN}(\text{O}\cdot)\text{C}$ [2, 12–14], совпадает с направлением связи $\text{N-O}\cdot$.

В рамках моделей либрации, в которой варьировались амплитуды либраций вокруг всех трех осей, и анизотропной броуновской диффузии при совпадении прямоугольных систем координат g-тензора и R-тензора, в которой варьировались только главные значения R-тензора (R_{xx} , R_{yy} , R_{zz}), оказались неудовлетворительными для описания движения изученных радикалов.

Удовлетворительное описание спектра, зарегистрированного при 120 К, наблюдалось в случае несовпадения направлений осей тензоров g и R, когда варьировались не только величины R_{xx} , R_{yy} и R_{zz} , но и эйлеровы углы α , β и γ , связывающие систему координат XYZ R-тензора с системой координат xyz g-тензора радикала. Полученные оптимальные параметры модели (можно говорить лишь об удовлетворительном совпадении максимумов расчетного и экспериментального спектров, приведенных на рис. 9, *а*) показали, что достаточно интенсивная вращательная подвижность радикала наблюдается только вокруг оси Z ($R_{zz} = 6,5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$). Значения полученных эйлеровых углов позволяют определить направление этой оси вращения в системе координат g-тензора: углы между осью вращения и осями g-тензора составляют $\angle(Z, x) = 50^\circ$, $\angle(Z, y) = 43^\circ$ и $\angle(Z, z) = 75^\circ$ (приведены значения углов $< 90^\circ$, т.е. без учета направлений осей координат).

Принимая во внимание известную геометрию привитого радикала, очевидно, что осью вращения может быть либо направление связи N-O , либо направление связи Si-O . Из рассчитанной оптимальной геометрии радикала (основные параметры приведены в табл. 3) можно определить углы между осью вращения и осями g-тензора для обоих предположений. Оказалось, что из перечисленных двух возможностей лучшей является предположение направления оси преимущественного вращения вдоль связи Si-O ; рассчитанные из оптимальной геометрии радикала углы ($\angle(Z, x) = 70^\circ$, $\angle(Z, y) = 41^\circ$ и $\angle(Z, z) = 56^\circ$) близки к полученным при моделировании экспериментального спектра ЭПР, и согласие между экспериментальными значениями углов между осью вращения и осями g-тензора и рассчитанными аналогичными величинами улучшается при уменьшении двухгранного угла $\text{SiONO}\cdot$. Таким образом, максимальная компонента R-тензора (R_{zz} -компонента), по-видимому,

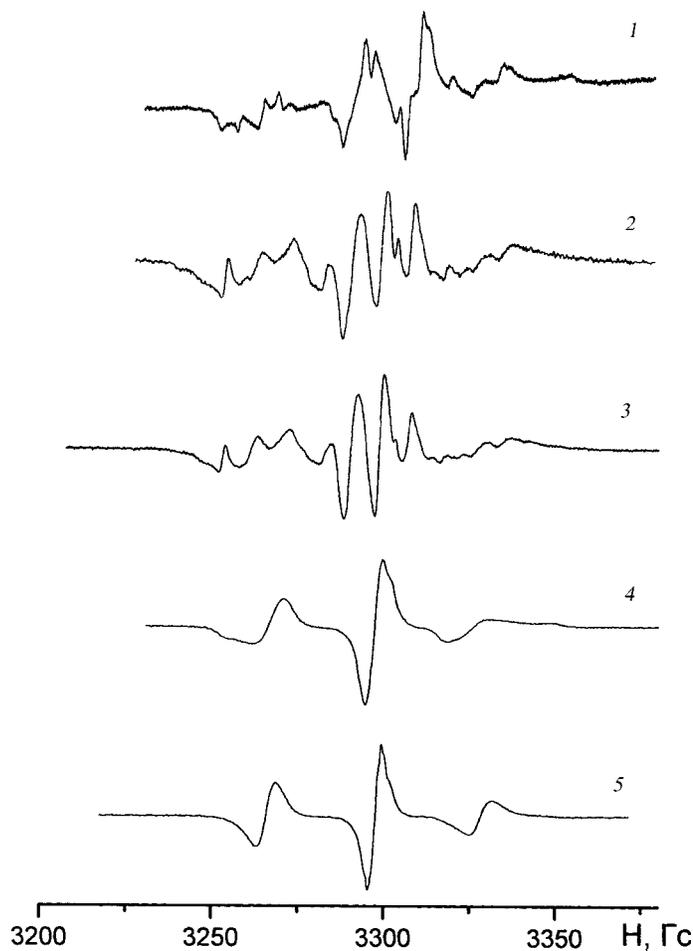


Рис. 10. Спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$ при 90 (1), 120 (2) и 180 К (3) и $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$ при 120 (4) и 180 К (5)

направлена по нормали к плоскости, проходящей через три кислородных атома, принадлежащих матрице диоксида кремния и непосредственно связанных с атомом кремния, т.е. приблизительно вдоль связи Si–O в фрагменте Si–O–N, поскольку согласно расчету угол между нормалью и направлением связи Si–O в энергетически оптимальной конформации радикала составляет $\approx 7^\circ$. Такое заключение согласуется с низкими значениями барьеров вращения вокруг связи Si–O фрагментов молекул ($\leq 1,5$ ккал/моль) [25, 26] или радикалов (≤ 3 ккал/моль) [1, 31, 32].

Модель анизотропной броуновской диффузии и модель MOMD также использовались в попытках количественного моделирования экспериментального спектра радикалов $\equiv\text{SiON}(\text{O}\cdot)\text{CD}_3$, обладающих достаточно высокой подвижностью; в рамках модели MOMD варьировались величины потенциалов, наличие которых вызывает анизотропию вращения. Видно, что использование модели MOMD приводит к улучшению описания экспериментального спектра (рис. 7, б, в). К настоящему времени нет данных, позволяющих отнести высоту потенциального барьера, вызывающего анизотропию вращения, к какому-либо определенному (внутримолекулярному и/или межмолекулярному) типу взаимодействия; полученное значение потенциала будет приведено ниже.

Как было отмечено выше, тензор СТВ в радикале $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ имеет аксиальную симметрию (рис. 1, а): значения констант СТВ равны $A_{||} = 52,5$ и $A_{\perp} = 57,4$ МГц, хотя хорошо известно [1], что тензор СТВ для α -протона не имеет аксиальной симметрии ($A_{xx} \approx -30$, $A_{yy} \approx -90$ и $A_{zz} \approx -60$ МГц). (При проведении оценок барьеров вращения энергии зеемановского и сверхтонкого взаимодействий удобнее выражать в мегагерцах; для радикалов со значением g-фактора, близким к значению g-фактора свободного электрона, $1 \text{ МГц} \approx 0,357 \text{ Гс}$). Это означает, что у радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ ($\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}(1)\text{H}(2)$) уже при 77 К происходит усреднение x- и y-компонент А-тензоров протонов. Поскольку радикалы являются привитыми, то усреднение, равное ≈ 30 МГц, может быть только следствием вращения радикального фрагмента вокруг связи Si–O при равенстве и сохранении величин двугранных углов Si–O–C (1) и Si–O–C (2) с частотой, превышающей усредняемую величину. Полагая предэкспоненциальный множитель для вращения фрагмента радикала вокруг связи Si–O равным $\sim 3 \cdot 10^6$ МГц (в алкилтрифторсилоксанах к крутильным колебаниям вокруг связи Si–O предположительно относят полосы в области $80\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ [33]), можно оценить величину барьера для такого движения: $E \leq 1,8$ ккал/моль.

Оценку высоты барьера для вращения фрагмента радикала $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{O}$ вокруг связи Si–O можно получить, принимая во внимание, что усреднение x- и y-компонент g-тензора наблюдается при температуре ~ 110 К (рис. 7): $E \leq 1,7$ ккал/моль, поскольку $\nu_{\text{анизо}} \approx \nu_0(g_{xx} - g_{yy})/g = 1,5 \cdot 10^3 \text{ МГц}$ ($\nu_0 \approx 3 \cdot 10^6 \text{ МГц}$ (см. выше), $g \approx 2,001$, $g_{xx} - g_{yy} \approx 0,001$).

Необходимо отметить, что эта величина также хорошо согласуется с энергией активации R_{\perp} -компоненты тензора вращательной диффузии (рис. 8), рассчитанной при моделировании экспериментальных спектров ЭПР ($\sim 1,5$ ккал/моль), которая может быть отнесена к вращению фрагмента радикала вокруг связи Si–O. Полученные значения хорошо согласуются с величиной барьера вращения групп вокруг связи Si–O в молекулах алкилсилоксанов в газовой фазе: $\leq 1,5$ ккал/моль [25, 26].

Для радикалов $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$ при температуре ≈ 210 К g-тензор становится практически изотропным (рис. 5). Такое усреднение возможно лишь тогда, когда происходит вращение вокруг по меньшей мере двух существенно различающихся направлений; в рассматриваемом случае это могут быть связи Si–O и C–O (кроме того, необходимо помнить, что фрагмент $\text{OC}\cdot\text{H}_2$ не является плоским). Таким образом, в радикалах $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$ при температуре ~ 210 К растормаживается вращение вокруг связи C–O с частотой ~ 4 МГц, приводящей к усреднению анизотропии зеемановского взаимодействия ($\delta H_0 \approx 1,35 \text{ Гс}$ или $3,8 \text{ МГц}$); в предположении значения предэкспоненциального множителя для соответствующего движения фрагментов $\approx 10^6$ МГц оценка барьера вращения фрагмента радикала вокруг связи C–O в $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{H}_2$ и $\equiv\text{SiOC}\cdot\text{D}_2$ приводит к величине ~ 5 ккал/моль.

Расчет методом DFT барьеров вращения фрагментов радикалов $F_3SiOC\cdot H_2$, $F_3SiOC\cdot F_2$ и $F_3SiOC\cdot O$ вокруг связей Si–O и C–O приводит к непротиворечащим с определенными из экспериментальных данных величинам: $\sim 0,5$ – $0,6$ ккал/моль вокруг связи Si–O для различных радикалов и 1,2; 1,4 и 4,8 ккал/моль вокруг связи C–O для радикалов $F_3SiOC\cdot H_2$, $F_3SiOC\cdot F_2$ и $F_3SiOC\cdot O$ соответственно.

Как было показано выше, значения магнитных параметров для привитых нитроксильных радикалов $\equiv SiON(O\cdot)CH_3$ и $\equiv SiON(O\cdot)CD_3$, определенные при обработке зарегистрированных при 77 К спектров ЭПР, свидетельствуют о том, что радикалы и их отдельные фрагменты не обладают какой-либо заметной подвижностью при этой температуре. На рис. 10 приведены спектры ЭПР этих радикалов, зарегистрированные при температурах выше 77 К, которые указывают на то, что в определенных температурных интервалах происходит усреднение анизотропных зеемановского и сверхтонких взаимодействий.

Появление четкого квартета линий в центральной части спектра ЭПР радикалов $\equiv SiON(O\cdot)CH_3$, зарегистрированного при ~ 120 К, указывает на то, что при этой температуре происходит усреднение анизотропных констант СТВ протонов. Следовательно, при температуре 120 К метильная группа привитого радикала начинает вращаться (либо совершать колебания большой амплитуды) вокруг связи C–N, причем частота этого движения достаточна для усреднения анизотропной части СТВ с протонами метильной группы. Поскольку анизотропная часть СТВ на протонах метильной группы составляет величину ~ 10 – 15 Гс (табл. 2), то $v_{\text{аннizo}} \approx (3\text{--}4) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Полагая, что предэкспоненциальный множитель при вращении метильной группы $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, можно оценить барьер для вращения метильной группы в привитом радикале: $\sim 1,7$ – $1,8$ ккал/моль.

Из анализа изменения формы зарегистрированных при температурах выше 77 К спектров ЭПР радикалов

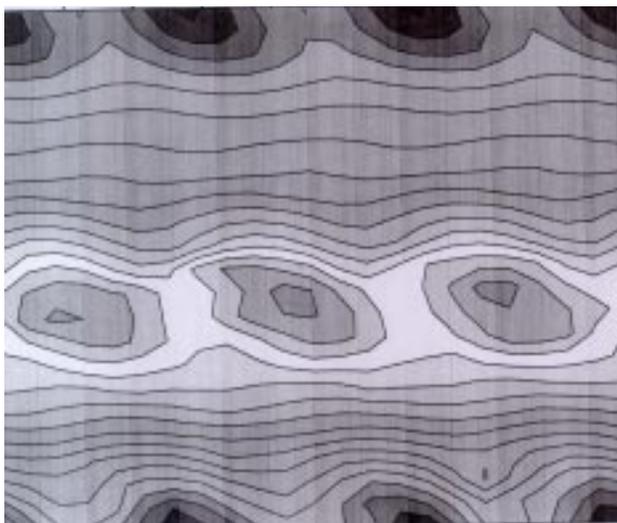


Рис. 11. Изменение потенциальной энергии радикала $F_3SiON(O\cdot)CH_3$ при вращении фрагментов радикала вокруг связей Si–O (ось абсцисс) и N–O (ось ординат)

$\equiv SiON(O\cdot)CD_3$ можно утверждать, что при 120 К симметрия тензора зеемановского взаимодействия становится аксиальной, а при температуре 300 К (рис. 3, в) тензор зеемановского взаимодействия практически изотропен (центральная группа линий симметрична). С большой долей вероятности можно считать, что аксиальная симметрия g-тензора достигается при растормаживании вращения привитого радикала вокруг связи Si–O, вследствие усреднения g_{xx} - и g_{yy} -компонент, а изотропность g-тензора наблюдается при реализации вращения фрагментов радикала одновременно вокруг связей Si–O и N–O. Аналогично тому, как это было описано выше, учитывая только, что $v_{\text{аннizo}} \approx v_0(g_{xx} - g_{yy})/g$, нами была оценен барьер вращения вокруг связи Si–O ($g \approx 2,005$, $\Delta g = g_{xx} - g_{yy} \approx 0,001$ и $T = 110$ К) и вокруг связи N–O ($g \approx 2,005$, $\Delta g \approx 0,004$ и $T = 300$ К), которые оказались равными 2,7 и 5,4 ккал/моль соответственно. Полученные величины хорошо согласуются с рассчитанными значениями энергетических барьеров для вращения фрагментов радикала относительно различных связей (табл. 5), а также с высотой барьера вращения радикала вокруг связи Si–O, полученной из анализа вращательной подвижности в рамках модели MOMD (~ 3 ккал/моль). Необходимо отметить, что в настоящей работе величины барьеров вращения фрагментов радикала вокруг той или иной связи, рассчитываемые методом DFT, определялись как разность между минимальной и максимальной энергиями радикала при различных углах поворота фрагмента радикала вокруг одной из связей при фиксированных геометрических параметрах остальной части парамагнитного центра. Легко понять, что такое рассмотрение может привести к несколько завышенным значениям расчетных величин. На рис. 11 в качестве примера приведено изменение потенциальной энергии радикала $F_3SiON(O\cdot)CH_3$ при вращении фрагментов радикала вокруг связей Si–O и N–O (в целях упрощения представления изменение потенциальной энергии радикала вследствие вращения метильной группы исключено из рассмотрения). Видно, что поверхность потенциальной энергии имеет достаточно сложную конфигурацию и траектории движения радикала по потенциальной поверхности не будут и не должны ограничиваться только прямыми линиями, параллельными оси абсцисс или оси ординат и проходящими через соответствующие минимумы на поверхности.

Заключение

В работе на ряде примеров показаны уникальные возможности метода стабилизации радикалов на активированной поверхности аэросила для изучения строения привитых парамагнитных центров и процессов их молекулярной динамики. Приведенные результаты свидетельствуют о практическом отсутствии влияния поверхности диоксида кремния на магнитно-резонансные и динамические характеристики исследованных радикалов.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору А.Х. Воробьеву (кафедра химической кинетики) за возможность использования программ по моделированию спектров ЭПР, канд. хим. наук Д.Н. Лайкову (кафедра орга-

нической химии) за возможность использования авторской программы по расчетам методом функционала плотности, описание которой приведено в [34], и Д.А. Тюрину (кафедра электрохимии) за проведение расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 00-03-32109), научной программы “Университеты России” (проект УР.05.03.009) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект Б0061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
2. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М., 1973.
3. Лайзерович-Бонето Ж. // Метод спиновых меток. Теория и применение. М., 1979.
4. Morton J.R. // Chem. Rev. 1964. **64**. P. 453.
5. Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К. // Усп. хим. 1981. **50**. С. 792.
6. Mingalyov P.G., Fadeev A.Y., Staroverov S.M., Lisichkin G.V., Lunina E.V. // J. Chromatography. 1993. **646**. P. 267.
7. Радциг В.А. // Химическая физика. 1995. **14**. С.125.
8. Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Разказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 1995. **69**. С. 1853.
9. Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E. // Transactions mathematical software. 1981. **7**. P. 348, 369.
10. Радциг В.А., Сенченя И.Н. // Хим. физ. 1991. **10**. С. 322.
11. Пишежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тушиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972.
12. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда (основы и применение). М., 1976.
13. Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Щукин Г.И. Имидазолиновые нитроксильные радикалы. Новосибирск, 1988.
14. Ондар М.А., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Шестаков А.Ф., Лебедев Я.С. // Хим. физ. 1983. **2**. С. 54.
15. Livingston R., Zeldes H. // J. Chem. Phys. 1966. **44**. P. 1245.
16. Holmberg R.W. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 3255.
17. Пергушов В.И., Куимова М.К. // Изв. АН. Серия химическая. 2000. №11. С. 1862.
18. Krusic P.J., Chen K.S., Meakin P., Kochi J.K. // J. Chem. Phys. 1974. **78**. P.2036.
19. Sargent F.P., Gardy E.M. // Can. J. Chem. 1974. **52**. P.3646.
20. Chen K.S., Krusic P.J., Meakin P., Kochi J.K. // J. Chem. Phys. 1974. **78**. P.2014.
21. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Науменко П.И., Мельников М.Я. // ДАН. 2001. **376**. С.66.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976.
23. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск, 1976.
24. Anderson B., Anderson P. // Acta Chem. Scand. 1966. **20**. P. 2728.
25. Durig J.R., Sens M.A., Milani-nejad F., Stampf E.J., Odom J.D. // J. Phys. Chem. 1978. **82**. P. 1836.
26. Koput J., Wierzbicki A. // J. Mol. Spectrosc. 1983. **99**. P. 116.
27. Schneider D.J., Freed J. // Biological Magnetic Resonance. N.Y., 1989.
28. Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E. // Transactions mathematical software. 1981. **7**. P. 348, 369.
29. Воробьев А.Х., Гурман В.С., Клименко Т.А. // Изв. АН. Сер. химическая. 2000. №6. С. 1065.
30. Paschenko S.V., Dzuba S.A., Vorobiev A.Kh., Toropov Yu.V., Tsvetkov Yu.D. // J. Chem. Phys. 1999. **110**. P. 8150.
31. Пергушов В.И., Евтихьева Е.Г., Тюрин Д.А. // Изв. АН. Сер. химическая. 1999. №11. С. 2092.
32. Пергушов В.И. // ЖФХ. 2001. **75**. С. 860.
33. Лазарев А.Н., Игнатъев И.С., Тенишева Т.Ф. Колебания простых молекул со связями Si-O. Л., 1980.
34. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. **281**. P. 151.

Поступила в редакцию 01.10.02