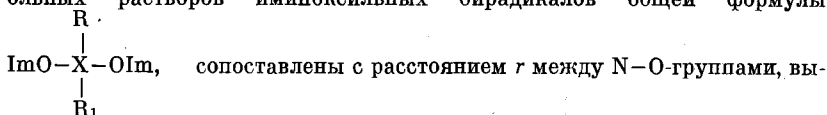


УДК 541.515

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБМЕННЫЕ И ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ  
НЕКОТОРЫХ ИМИНОКСИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ**

*А. И. Кокорин, В. Н. Пармон, В. И. Сускина,  
Ю. А. Иванов, Э. Г. Розанцев, Е. И. Замаев*

Обменные интегралы  $I$ , измеренные из спектров ЭПР жидких толуольных растворов иминоксильных бирадикалов общей формулы

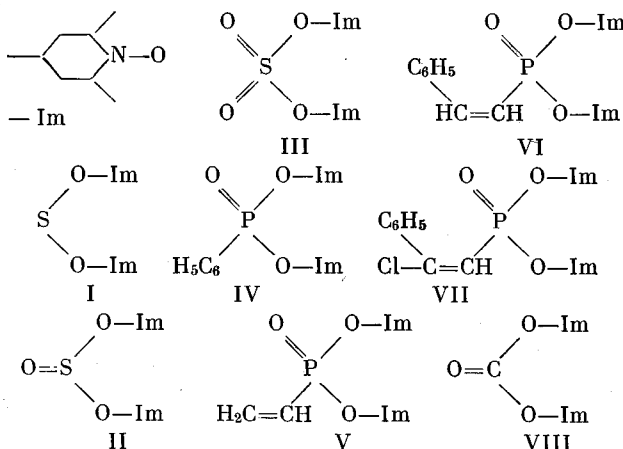


численным из спектров ЭПР застеклованных растворов. Показано, что обмен осуществляется при значениях  $r$ , превышающих 8 Å, и что  $I$  зависит от природы атома X (X=C, Si, P, S) и мало зависит от природы R.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных анализу спектров ЭПР иминоксильных бирадикалов. Интерес к этим соединениям вызван возможностью изучения механизма внутримолекулярных обменных взаимодействий [1–3], а также применением их в качестве спиновых меток для изучения структур мембранного типа, жидких кристаллов и макромолекул [4–6].

Цель данной работы — параллельное измерение величин обменного интеграла  $I$  для взаимодействующих неспаренных электронов и расстояния  $r$  между N—O-группами в иминоксильных бирадикалах.

Величину  $I$  определяли из положения линий спектров ЭПР жидких толуольных растворов [1, 2, 7],  $r$  — из диполь-дипольного взаимодействия, проявляющегося в спектрах ЭПР застеклованных толуольных растворов [8, 9]. В качестве объектов исследования были выбраны бирадикалы, у которых пиперидиновые кольца связаны между собой посредством атома S, P или R:



Синтез всех бирадикалов был основан на реакции без затрагивания свободной валентности между 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксидом и дихлорангидридами соответствующих кислот [10, 11]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометрах Varian E-4 и ЭПР-2 ИХФ. Чтобы исключить влияние на спектры ЭПР межмолекулярного обменного и диполь-дипольного взаимодействия, концентрация бирадикалов в растворах не превышала  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

В настоящее время для описания спектров ЭПР бирадикалов в жидких растворах используются две качественно различные модели: модель быстрого обмена, когда  $a\tau \ll 1$ , и модель медленного обмена, когда  $a\tau > 1$  [1, 7, 12]. Здесь  $a$  — изотропная константа СТС (для рассматриваемых бирадикалов  $a = 2,75$  рад/сек),  $\tau$  — время жизни конформации бирадикала. В дальнейшем мы будем обсуждать исследованные бирадикалы в терминах эффективных конформаций А и В, причем индекс А будем приписывать конформации с  $|I_A| \ll a$ , а индекс В — конформации с  $|I_B| \geq a$ , полагая [13]:

$$\frac{\tau_B}{\tau_A} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right)$$

$$\text{и } \tau_A = \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (1)$$

В работе [12] изучено изменение спектров бирадикалов I и VIII при изменении температуры и показано, что бирадикал I описывается моделью быстрого обмена, а бирадикал VIII — моделью медленного обмена. Для остальных обсуждаемых на-

Спектры ЭПР Im и бирадикалов I–VIII в толуоле при 77К. Вертикальные стрелки соответствуют полужению линий монорадикала

ми бирадикалов не наблюдалось заметного изменения их спектров ЭПР при изменении температуры в интервале  $17-70^\circ\text{C}$ . Это указывает на то, что бирадикалы II–VII представлены в растворе практически только одной конформацией В. В таблице приведены вычисленные из спектров ЭПР значения обменных интегралов. Для бирадикалов II–VIII значения  $I$  представляют собой  $I_B$ , а для бирадикала I — среднее значение при  $25^\circ\text{C}$ :

$$\bar{I} = \frac{I_A \tau_A + I_B \tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (2)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что величина обменного интеграла слабо зависит от заместителя при связующем атоме как для бирадикалов II и III, так и для бирадикалов IV–VII. На этом основании можно предположить и для бирадикала I значение  $I_B$ , близкое к значениям  $I_B = 7,4 a$  для бирадикалов II и III.

Из температурной зависимости  $I$  для бирадикала I, приняв  $I_B \approx 7,4 a$ , с помощью (1) и (2) получили  $\Delta H \approx 3,0 \pm 0,1$  ккал/моль и  $\Delta S \approx -0,2 \pm 0,1$  э.е. Таким образом, для бирадикала I разность времени жизни конформаций практически целиком определяется разностью их энгалпий, причем термодинамически более выгодной является конформация с малым  $I$ . Полагая  $\tau_0 \sim 10^{-11}$  сек, из условия быстрого обмена можно оценить  $\epsilon < 6$  ккал/моль. Из температурной зависимости отношения интенсивности линий ЭПР для бирадикала VIII получено  $\Delta H = -3,1 \pm 0,1$  ккал/моль и  $\Delta S \approx 8 \pm 1$  э.е. Энергия активации  $\epsilon$  для этого бирадикала была оценена из условия медленного обмена  $\epsilon > 4$  ккал/моль. Таким образом, для биради-

#### Обменные интегралы и расстояния между иминоксильными фрагментами

Радикал	x	$a \pm 0,1$ , э	$I_B/a$	$D_{\perp} \pm 0,4$ , э	$r_D \pm 0,7$ , Å	$M_2 \pm 15$ , э <sup>2</sup>	$r_M \pm 0,6$ , Å	$r_{\text{мин}} -$ $r_{\text{макс}}$ , Å
I	S	15,3	0,4	17,9	11,6	386	11,1	7—15
II	S	15,3	7,6	16,2	12,0	403	10,8	—
III	S	15,3	7,1	16,3	11,9	405	10,7	8—13
IV	P	15,3	6,4	23,3	10,6	411	10,6	8—13
V	P	15,4	6,5	21,6	10,9	436	10,3	8—13
VI	P	15,3	6,7	22,8	10,7	409	10,7	8—13
VII	P	15,3	6,5	17,9	11,6	456	10,0	8—13
VIII	C	15,3	1,8	—	—	384	11,2	—
IX—XI*	Si	15,6	8,9	—	—	—	—	—

\* Оценено нами из спектров ЭПР бирадикалов  $(\text{ImO})_2\text{Si}(\text{Ph})_2$  (IX),  $(\text{ImO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  (X) и  $(\text{ImO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (XI), опубликованных в работе [10].

кала VIII энергетически наиболее выгодна конформация с большим  $I$ , но она невыгодна по энтропии.

Ранее установлено, что для бирадикалов, II, III, VIII—XI измеряемая величина обменного интеграла одинакова в разных растворителях [12, 14]. Следовательно,  $I_B$  для этих бирадикалов не зависит от природы растворителя.

Важной характеристикой конформации является расстояние  $r$  между иминоксильными фрагментами. Это расстояние можно вычислить из величины  $D_{\perp}$  диполь-дипольного расщепления линий спектра ЭПР, соответствующих перпендикулярной ориентации молекулы бирадикала в магнитном поле, или из второго момента  $M_2$  спектра ЭПР. Величины  $D_{\perp}$  и  $M_2$  в принципе можно определить из спектров застеклованных растворов бирадикала [15, 16]. При этом величина  $r$ , Å, рассчитывается из  $D_{\perp}$ , э и  $M_2$ , э<sup>2</sup>, по формулам [8, 16]:

$$r_D = 30,3 (D_{\perp})^{-1/2} \quad (3)$$

$$r_M = 23,1 (M_2 - M_2(0))^{-1/2} \quad (4)$$

Здесь  $M_2(0) = 305 \pm 6$  э<sup>2</sup> — второй момент спектра ЭПР монорадикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксила в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия [8]. Спектры застеклованных при 77К растворов бирадикалов, а также монорадикала приведены на рисунке. Найденные из них значения  $M_2$  и  $D_{\perp}$ , а также вычисленные по формулам (3) и (4) расстояния представлены в таблице.

Вычисление  $D_{\perp}$  из спектров ЭПР застеклованных растворов бирадикалов является сложной задачей, поскольку возникновение дополнительных линий по сравнению со спектром монорадикала может быть обусловлено не только диполь-дипольным расщеплением, но и обменным взаимодействием (если  $I \geq a$ ) или несовпадением ориентаций главных осей  $\hat{g}$ - и  $\hat{A}$ -тензоров иминоксильных фрагментов.

В ряде случаев, однако, представляется возможным оценить  $D_{\perp}$  из сложных спектров. По-видимому, это можно сделать, когда в спектре ЭПР

присутствует симметричный дублет, центр тяжести которого расположен в центре тяжести линии монорадикала. Мы принимали величину  $D_{\perp}$  равной расщеплению этого дублета. Как видно из таблицы, значения  $\gamma_D$  и  $\gamma_M$  близки друг к другу, что позволяет считать такой метод правильным, по крайней мере для исследованных бирадикалов.

Обращает на себя внимание, что, как видно из таблицы, значения  $\gamma$  близки для всех бирадикалов. Отметим также, что для всех бирадикалов при низких температурах стабилизируются конформации с расстоянием  $r$  между иминоксильными фрагментами, промежуточным между максимальным  $\gamma_{\text{макс}}$  и минимальным  $\gamma_{\text{мин}}$ , возможными (таблица), полученными из рассмотрения молекулярных моделей Стюарта — Бриглеба.

Независимость  $I$  от температуры и растворителя для бирадикалов II—VIII свидетельствует о том, что нами измеряется статическое значение  $I$ , соответствующее определенной конформации бирадикала. Модели Стюарта — Бриглеба показывают, что N—O-группы не могут сблизиться на расстояние, меньшее 7—8 Å [2]. Кроме того, если в застеклованных растворах стабилизируются те же конформации, для которых измерены значения  $I$  в жидкости (с таким предположением согласуются приведенные выше данные, что для бирадикала VIII  $\Delta H < 0$  и, следовательно, при низких температурах должна быть более стабильна конформация В, а также данные работы [2] о неизменности  $I$  вплоть до  $-80^{\circ}\text{C}$ ), то значения  $I$  относятся к конформациям с расстоянием между N—O-группами, превосходящим 10 Å. Таким образом, обмен в рассмотренных бирадикалах осуществляется в отсутствие прямых «столкновений» N—O-групп [2, 14, 17].

Возможны в принципе три механизма обменного взаимодействия неспаренных электронов: по «мостику» из молекул растворителя, путем прямого перекрывания облаков неспаренных электронов и по цепочке связей молекулы бирадикала. Однако прямой обмен кажется нам маловероятным, поскольку трудно себе представить, чтобы «зазор» между иминоксильными фрагментами размером 8—10 Å не был заполнен атомами самого бирадикала или молекулами растворителя. Косвенный обмен по «мостику» из молекул растворителя трудно согласовать с отсутствием зависимости  $I$  от природы растворителя [12, 14]. В то же время механизм обмена по цепочке связей не противоречит всей совокупности полученных экспериментальных данных. В рамках такого механизма большее значение  $I_B$  в бирадикалах I—VII, IX—XI можно объяснить участием  $d$ -орбиталей атомов S, P и Si в делокализации неспаренных электронов.

Академия наук СССР  
Институт химической физики  
Москва

Поступила  
15.V.1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., 47, 1374, 1967.
2. H. Lemaire, J. Chim. Phys., 64, 559, 1967.
3. A. Rassat, Pure Appl. Chem., 25, 623, 1971.
4. S. Ohnishi, T. J. R. Cyr, H. Fukushima, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 673, 1970.
5. J. F. W. Keana, R. J. Dinerstein, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2808, 1971.
6. J. C. Hsia, D. J. Kosman, L. H. Piette, Arch. Biochem. and Biophys., 149, 444, 1972.
7. V. N. Parmon, G. M. Zhidomirov, Molec. Phys., 1973.
8. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1972.
9. А. В. Куликов, Г. И. Лигтенштейн, Э. Г. Розанцев, В. И. Сускина, А. Шапиро, Биофизика, 17, 42, 1972.
10. Э. Г. Розанцев, Г. Ф. Павелко, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, 2306.
11. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1970.
12. V. N. Parmon, A. I. Kokorin, G. M. Zhidomirov, K. I. Zamaraev, Molec. Phys., 1973.
13. G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli, Molec. Phys., 18, 425, 1970.
14. А. Л. Бучаченко, В сб. Свободнорадикальные состояния в химии, «Наука», Новосибирск, 1972.
15. А. Абраам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., М., 1963.
16. Y. S. Lebedev, Radiation effects, 1, 213, 1969.
17. Г. М. Жидомиров, А. Л. Бучаченко, Ж. структур. химии, 8, 1110, 1967.