

**ДОКЛАДЫ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

**1987**

**ТОМ 297 № 6**

**ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК**

XXXXXXXXXXXX

## ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Широко применяемый в настоящее время метод оптического детектирования спектров ЭПР (ОД ЭПР) ион-радикальных пар, образующихся при радиоллизе, позволяет получать детальную информацию о первичных трековых процессах [1]. Так, ранее были оптически зарегистрированы спектры ЭПР избыточного электрона в углеводородных растворах и изучена его сольватация полярными молекулами, заряд, а также быстрые реакции ион-радикалов в ходе их геманальной рекомбинации [1, 2]. Существующие установки ОД ЭПР выполнены в основном на базе серийных спектрометров ЭПР трехсантиметрового диапазона. Это практически исключает возможность работы с полярными растворами, для которых изучение первичных фото- и радиационно-химических процессов представляет значительный интерес [3, 4]. Нами выполнен несложный спектрометр для оптического детектирования спектров ЭПР в слабых магнитных полях, позволяющий работать с полярными растворами, и впервые получены спектры ЭПР ион-радикальных пар, образующихся при воздействии ионизирующего излучения на такие растворы.

Функционально спектрометр ОД ЭПР, предназначенный для работы в слабых магнитных полях, идентичен ранее разработанным приборам для оптического детектирования спектров ЭПР в сильных магнитных полях [1, 2]. Он выполнен на базе лабораторного спектрометра ЭПР метрового диапазона, аналогичного описанному в [5]. Образец объемом  $1 \text{ см}^3$  (в кварцевой ампуле) находится в катушке LC-катушка, имеющей добротность  $\sim 100$  и настроенной на частоту  $96,5 \text{ МГц}$ . Наблюдение за интенсивностью свечения ведется с помощью фотоумножителя ФЭУ-39 с областью спектральной чувствительности  $160\text{--}600 \text{ нм}$ . Облучение образца производится с помощью рентгеновской трубки с молибденовым анодом (мощность дозы облучения  $80 \text{ крэд/ч}$ ) непосредственно через витки катушки контура. Высококачественное магнитное поле внутри датчика достигало по оценкам  $7 \text{ Гс}$  при максимальной мощности генератора ВЧ  $40 \text{ Вт}$ . Регистрации спектров ведется при разгерметизации магнитного поля в режиме непосредственной записи интенсивности свечения образца или с помощью модуляционной методики (при модуляции внешнего магнитного поля). Имеется возможность цифрового накопления сигналов и их обработки на микро-ЭВМ.

В работе использовались растворители с маркой "чистый для хроматографии" отечественного производства. Процедура подготовки образцов аналогична описанной в [2].

Сравнение экспериментальных спектров ОД ЭПР разбавленных неполярных растворов, записанных в поле  $\sim 3 \text{ кГс}$  ( $F_0 = 9,4 \text{ ГГц}$ ) и в поле  $\sim 34 \text{ Гс}$  ( $F_0 = 96,5 \text{ МГц}$ ), показало, что отношение сигнал/шум в последнем случае хуже примерно в 3 раза (для раствора  $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  пара-терфенила- $d_{1,4}$  в сквалене).

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности свечения облучаемого раствора пара-терфенила- $d_{1,4}$  (ПТФД) в сквалене от внешнего магнитного поля  $B_0$  при различных амплитудах ВЧ-поля  $B_1$ . При отсутствии ВЧ-поля наблюдается только так называемый "магнитный эффект" [6], не превышающий 1% от исходной интенсивности (рис. 1а). Включение ВЧ-поля приводит к появлению "провала" в интенсивности свечения, расположенного при  $g = 2,0$  и отвечающего сигналу ОД ЭПР ион-радикальных пар ПТФД<sup>+</sup>/ПТФД<sup>-</sup> (рис. 1б). Максимальная глубина "провала" достиг-

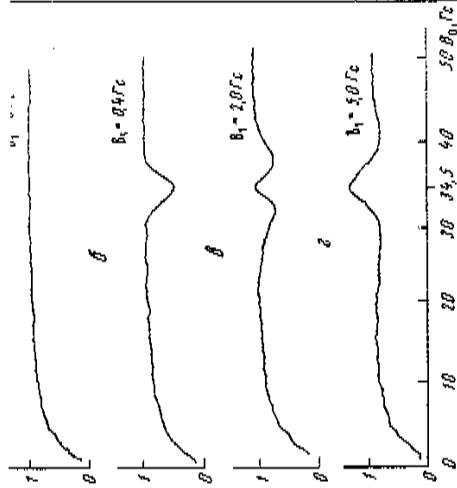


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения раствора  $10^{-3} \text{ М}$  пара-терфенила- $d_{1,4}$  в сквалене от внешнего магнитного поля

Рис. 2. Спектры ОД ЭПР, записанные в слабом магнитном поле, для растворов: а -  $10^{-3} \text{ М}$  *п*-терфенила- $d_{1,4}$  в сквалене,  $B_1 = 0,4 \text{ Гс}$ ,  $B_0 \perp B_1$ ; б -  $10^{-3} \text{ М}$  *п*-терфенила- $d_{1,4} + 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  тетраметилсилилена в сквалене,  $B_1 = 0,4 \text{ Гс}$ ,  $B_0 \perp B_1$ ; в -  $10^{-3} \text{ М}$  *п*-терфенила- $d_{1,4} + 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  тетраметилсилилена в сквалене,  $B_1 = 0,5 \text{ Гс}$ ,  $B_0 \perp B_1$ .

ается при  $B_1 \approx 0,4 \text{ Гс}$  и составляет порядка 0,5% от исходной интенсивности. Далее нейшее увеличение амплитуды ВЧ-поля приводит к уширению контура сигнала "отпрокидыванию" его центра (рис. 1в). При амплитуде ВЧ более  $5 \text{ Гс}$  сигнал практически полностью обращается (рис. 1г), что соответствует увеличению интенсивности свечения образца при прохождении резонансного условия. При наблюдении первой производной сигнала (в модуляционной методике) это выглядит как 100% вертикальное сдвиги сигнала. Такое поведение спектра объясняется торможением синглет-триплетных переходов, происходящим при  $B_1$ , превышающем величину характерных сверхтонких взаимодействий для данных ион-радикалов [7, 8].

На рис. 2а представлен спектр пар ПТФД<sup>+</sup>/ПТФД<sup>-</sup> в скваленовом растворе при комнатной температуре (первая производная интенсивности свечения образца). Максимум в поле  $2,5 \text{ Гс}$  соответствует точке максимального наклона кривой увеличения рекомбинационной люминесценции образца (см. рис. 1а). Асимметрия сигнала ЭПР на данном спектре связана с неоптимальным выбором постоянного времени фильтра детектора. Ширина сигнала, измеренная между точками максимального наклона, соответствует ширине сигнала того же образца в поле  $\sim 3 \text{ кГс}$ , составляет 2,2 Гс.

На рис. 2б представлен спектр пар тетраметилсилилен<sup>+</sup>/ПТФД<sup>-</sup> в скваленовом растворе. При регистрации в поле  $\sim 3 \text{ кГс}$  ОД ЭПР спектр катион-радикала тел-

сивностей и расщеплением 17,6 Гс [9]. Хорошо видно, что в слабом магнитном поле спектр становится сильно несимметричным, и удается разрешить всего 4 линии. Этот спектр хорошо иллюстрирует факт, что при наличии у одного из партнеров пары широкого спектра максимум, соответствующий магнитному эффекту, становится более высоким и смещается в сторону сильного магнитного поля [10].

Характерной особенностью ЭПР в слабых магнитных полях является возможность наблюдения  $\sigma$ -переходов, затрещенных в сильном поле [11]. Эти переходы наблюдаются в случае параллельной ориентации ВЧ-поля  $B_1$  и основного поля  $B_0$ . На рис. 2а приведен спектр ОД ЭПР пар  $\text{TM}^+/\text{ПФД}^-$  в сквалановом растворе ( $B_1 \parallel B_0$ ), на котором видны сигналы, вызванные  $\sigma$ -переходами.

Во многих полярных растворах также оказалась возможной оптическая регистрация спектров ЭПР нон-радикальных пар. На рис. 3 приведены спектры ОД ЭПР пар  $\text{ПТФД}^+/\text{ПТФД}^-$  в различных растворителях. Так, например, в ацетоне (рис. 3а) сигнал близок по интенсивности к сигналу в сквалане (при той же концентрации акцептора), а сигнал в этаноле (рис. 3б) примерно на порядок слабее. Ширина сигнала при этом практически такая же, как и в неполярных растворителях. Для регистрации спектров нон-радикалов с коротким временем жизни необходимы значительные амплитуды ВЧ-поля  $B_1$ , способные заметно изменить спиновое состояние пар за время их жизни. На рис. 3в-д приведены спектры ОД ЭПР, зарегистрированные при больших амплитудах ВЧ-поля. Как говорилось ранее, при этом сигналы ОД ЭПР имеют инверсную фазу. При малой амплитуде ВЧ-поля спектры в данных растворителях имели плохое отношение сигнал/шум или не наблюдались совсем.

Сигналы ОД ЭПР наблюдались также для нон-радикалов ароматических акцепторов (пара-терфенил, нафталин, бифенил) в таких растворителях, как анизол, 1,4-диоксан, дибутилфталат, метилэтилкетон, ацетонитрил и диметилсульфоксид. В хлороформе, глицерине и воде зарегистрировать сигналы ОД ЭПР не удалось. Отсутствие сигналов в последних может объясняться короткими временами жизни первичных нон-радикалов (например, вследствие реакций с молекулами растворителя).

Данная методика не позволяет регистрировать спектры частиц, имеющих времена жизни менее периода ВЧ-поля  $T_0 = 10^{-8}$  с. В связи с этим вызывает удивление наличие сигнала пар  $\text{ПТФД}^+/\text{ПТФД}^-$  в тетрагидрофуране (рис. 3е) и 1,4-диоксане, поскольку, согласно существующим данным, времена жизни первичных катион-радикалов тетрагидрофурана и 1,4-диоксана не превышают  $10^{-13}$  с и  $10^{-12}$  с соответственно [12]. Это должно бы приводить к очень быстрому исчезновению спиновых коррелированных нон-радикальных пар. Наличие интенсивных сигналов в этих растворителях свидетельствует о том, что либо перенос заряда с первичного нон-радикала на молекулу ароматического акцептора происходит чрезвычайно быстро, либо времена жизни первичных катион-радикалов значительно превышают предпологающиеся ранее значения и составляют не менее  $10^{-9}$  с (по крайней мере для части из них).

Проведенные исследования показывают, что методика оптического детектирования спектров ЭПР в слабых магнитных полях позволяет регистрировать трековые нон-радикальные пары в широком круге полярных растворителей и открывает возможность получать информацию о реакциях первичных катион-радикалов.

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

Поступило  
27 III 1987

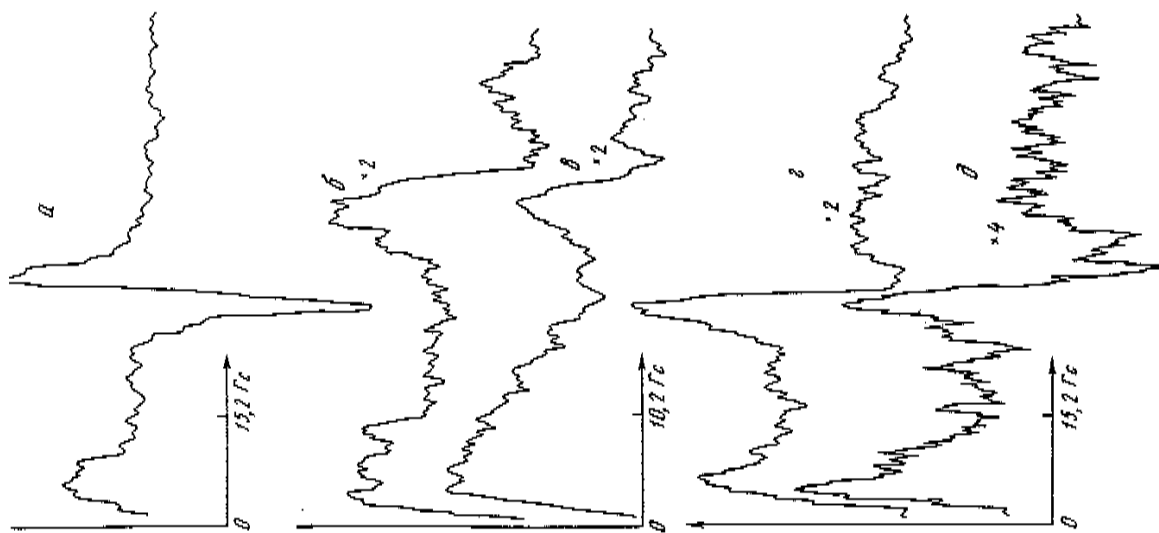


Рис. 3. Спектры ОД ЭПР пар пара-терфенил- $d_4^+$ /пара-терфенил- $d_4^-$  в слабом магнитном поле в различных растворителях: а —  $4 \cdot 10^{-3}$  М ПТФД<sup>+</sup> в ацетоне ( $\epsilon = 20,7$ ),  $B_1 = 0,5$  Гс; б —  $6 \cdot 10^{-3}$  М ПТФД<sup>+</sup> в этаноле ( $\epsilon = 24,3$ ),  $B_1 = 3$  Гс; в —  $1,6 \cdot 10^{-2}$  М ПТФД<sup>+</sup> в тетрагидрофуране ( $\epsilon = 7,6$ ),  $B_1 = 2$  Гс; г —  $1,5 \cdot 10^{-2}$  М ПТФД<sup>+</sup> в диметилформамиде ( $\epsilon = 36,7$ ),  $B_1 = 4$  Гс

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anisimov O.A. - J. Industr. Radiat., 1984, vol. 2, № 3-4, p. 271-300. 2. Saik V.O., Lukzen K.N., Grigor'yants V.M. et al. - Chem. Phys., 1984, vol. 84, № 3, p. 421-431. 3. Bagryantskoje E.G., Grishin Yu.A., Sagdeev R.Z. et al. - Chem. Phys. Lett., 1985, vol. 117, № 3, p. 220-224.
4. Moshi K.W., Lois E.J., Hoff A.J. - Ibid., 1985, vol. 122, № 1-2, p. 22-28. 5. Decorsy M., Fyic C. - J. Phys. E: Sci. Instrum., 1972, vol. 5, № 4, p. 337-342. 6. Бучаченко А.Н., Сагдеев Р.З., Салпихов К.М. Массивные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 295 с.
7. Kibaret S.I., Shebergov S.V., Shterov A.S. - Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 71, № 2, p. 370-375. 8. Dostov A.B., Anisimov O.A., Burshteyn A.I., Molin Yu.N. - Chem. Phys., 1982, vol. 71, № 1, p. 1-8. 9. Mel'nikov V.I., Anisimov O.A., Saik V.O., Molin Yu.N. - Chem. Phys. Lett., 1984, vol. 112, № 2, p. 106-110. 10. Dixon R.S., Sargent F.P., Lopez V.J. et al. - Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, № 11, p. 2093-2101. 11. Bramley R., Strach J. - Chem. Rev., 1983, vol. 83, № 1, p. 49-82. 12. Anisobov P., Lutz C., Schwarz F., Lias S.G. - Radiat. Phys. Chem., 1984, vol. 23, № 1-2, p. 97-104.

УДК 547.284; 541.127

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Р.В. КУЧЕР, В.И. ТИМОХИН,  
И.А. КРАВЧУК, Д.С. ЛУЦЫК, А.М. СОРОКОВСКИЙПРОТОНИРОВАНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ  
В РЕАКЦИИ С ПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ

Процессы комплексообразования оказывают значительное влияние на скорость и селективность окислительных процессов [1]. В частности, они могут существенно изменять реакционную способность органического соединения в реакции с пероксирадикалом. В работе [2] показано, что взаимодействие пероксирадикалов с азотсодержащими соединениями происходит с отрывом атома водорода в  $\alpha$ -положении к атому азота с константой скорости значительно большей, чем для кислородных или углеродных аналогов. Высокая реакционная способность  $\alpha$ -атомов водорода в аминах связана с повышенной плотностью электронов на 1,3-орбитали этих атомов и со стабилизирующей образующегося  $\alpha$ -аминорадикала за счет сопряжения между неспаренным электроном и неподеленной парой атома азота в переходном состоянии реакции отрыва атома водорода пероксирадикалом [3]. Представляло интерес путем воздействия на неподеленную пару электронов атома азота выяснить ее роль в реакции отрыва атома водорода пероксирадикалом от амина.

В настоящей работе методом ингибированного окисления [4] определены константы скорости реакции пероксирадикала кумола с пиперидином и N-гексилпиперидином (табл. 1). Амины являются основаниями, способными присоединять протон кислоты за счет неподеленной пары электронов. Как показано в работе [5], чем меньше  $pK_a$  кислоты и чем больше основность амина, тем больше вероятность образования ионной пары  $A^+ \cdots N-N^+$ . Поэтому протонирование азотсодержащих соединений донорами протонов (например, кислотами) может изменить их реакционную способность в реакции с пероксирадикалами.

Протонирование пиперидина и N-гексилпиперидина исследовали методом ПМР-спектроскопии. В качестве доноров протонов использовали  $CH_3COOH$  и  $CCl_3COOH$ . Спектры ПМР образцов снимали на спектрометре РЯ 2308 (рабочая частота 60 МГц) в растворе  $CCl_4$  при комнатной температуре (концентрация 5-50%). Химические сдвиги протонов определяли по отношению к внутреннему стандарту