

УДК 541.64:543.422.27

**АНИЗОТРОПНОЕ ВРАЩЕНИЕ СПИНОВОГО ЗОНДА  
В ПОЛИМЕРАХ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РАДИКАЛА  
И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ**

*Дадали А. А., Вассерман А. М., Кириллов С. Т.,  
Шапиро А. Б., Бучаченко А. Л.*

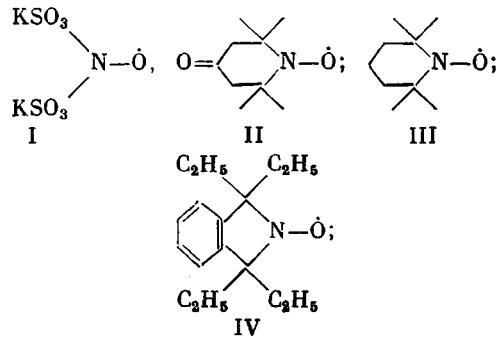
Изучено вращение спиновых зондов — стабильных нитроксильных радикалов, отличающихся размерами и формой молекулы, в натуральном каучуке и этилбензоле. Использование точных значений *g*-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия позволяет надежно определять степень несферичности вращения радикалов. Для 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксила степень несферичности вращения зависит (тогда как для радикалов больших размеров — не зависит) от матрицы и температуры. Эти особенности вызваны тем, что в первом случае анизотропия вращения определяется, по-видимому, взаимодействием радикалов с молекулами окружающей среды, тогда как во втором — формой их молекулы.

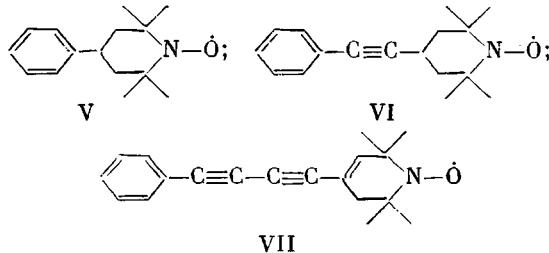
Спиновые зонды — стабильные нитроксильные радикалы — широко используются для изучения методом ЭПР молекулярной динамики в полимерах [1, 2]. Важной характеристикой движения радикала является степень несферичности (или анизотропии) его вращения, т. е. отношение частот вращения вокруг разных молекулярных осей [3].

Вращение спиновых зондов в жидкости изучено достаточно детально. Для радикалов I и II степень несферичности вращения не зависит от температуры, но зависит от растворителя и отличается от значений, рассчитанных для эллипсоида в рамках гидродинамической модели [4, 5].

Для радикала III анизотропия вращения зависит не только от растворителя, но и от температуры, что также противоречит гидродинамической модели. Для радикалов, размеры которых превышают размеры молекул растворителя, степень несферичности вращения не зависит от температуры и растворителя, что по крайней мере качественно согласуется с гидродинамической моделью [3].

В настоящей работе исследовано вращение радикалов III—VII в полимере, натуральном каучуке при температуре выше  $T_c$ , и в жидкости, этилбензоле. Задача исследования — выяснить влияние полимерной матрицы и структуры спинового зонда на степень несферичности его вращения.





Спектры ЭПР записывали на спектрометре с частотой модуляции 100 Гц. Выбор условий (амплитуды модуляции, мощности высокочастотного поля, времени записи и т. д.) проводили в соответствии с требованиями, изложенными в работе [3]. Использовали методику добавочного уширения; атмосферного парциального давления кислорода оказалось достаточно для корректного определения времени корреляции и степени несферичности вращения радикала. Методика синтеза радикала IV изложена в работе [6], радикалов V–VII – в работе [7].

Для характеристики степени несферичности вращения нитроксильных радикалов использовали параметр  $\varepsilon$ , который связан с ширинами линий спектра ЭПР соотношением [8]

$$\varepsilon = \frac{T_2^{-1}(+1) - T_2^{-1}(0)}{T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)} = \frac{[I(0)/I(+1)]^{1/2} - 1}{[I(0)/I(-1)]^{1/2} - 1}, \quad (1)$$

здесь  $T_2^{-1}(m)$  – ширина и  $I(m)$  – интенсивность линий спектра, соответствующих магнитным квантовым числам ядра азота  $m=0, \pm 1$ . Выражение для  $T_2^{-1}(m)$  записывается в виде

$$T_2^{-1}(m) = \sum_n (A_n + B_n m + C_n m^2) \tau(n) + X, \quad (2)$$

где  $n=0, 1, 2$ .

$$\tau^{-1}(n) = \tau_{\parallel}^{-1} + n^2 / 6(\tau_{\parallel}^{-1} - \tau_{\perp}^{-1}),$$

где  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  – времена корреляции, соответствующие вращению радикала относительно длинной оси эллипсоида вращения и любой из осей, перпендикулярной длинной оси.

Коэффициенты  $A_n$ ,  $B_n$  и  $C_n$  зависят от значений компонент  $g$ -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) радикалов и их ориентации относительно осей эллипсоида вращения; постоянная  $X$  учитывает вклад в ширину линии, не зависящий от  $m$  и времени корреляции. Выражения для  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  через компоненты тензоров  $g$  и СТВ приведены в работах [3, 8].

Времена корреляции вращения  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  находили следующим образом: для различной ориентации радикального фрагмента относительно длинной оси симметрии эллипсоида вращения по уравнениям (1) и (2) рассчитывали зависимость  $\varepsilon$  от  $d$ , где

$$d = \tau_{\perp} / \tau_{\parallel} \quad (3)$$

Из сопоставления экспериментальных и теоретических значений  $\varepsilon$  находили  $d$ , затем по соотношению

$$\tau = 6,65 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta H(+1) \left( \sqrt{\frac{I(+1)}{I(-1)}} - 1 \right) \quad (4)$$

определяли  $\tau$  – время корреляции вращения спинового зонда в предположении его изотропного вращения и по приведенной в работе [3] зависимости  $\tau/\bar{\tau}$  от  $d$  находили значения

$$\bar{\tau} = (\tau_{\parallel} \cdot \tau_{\perp})^{1/2} \quad (5)$$

Затем по соотношениям (3) и (5) рассчитывали  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$ .

При изучении вращения спинового зонда в полимерах возникает ряд трудностей. Во-первых, уравнения (1) и (2) получены в предположении «быстрого» вращения радикалов, т. е. при условии:  $1,10^{-11} \leq \tau \leq 1,10^{-9}$  с [3]. Если хотя бы одно из времен корреляции ( $\tau_{\parallel}$  или  $\tau_{\perp}$ ) не удовлетворяет этому условию, то ширина линий ЭПР не описывается этими соотношениями. В полимерах возможно широкое распределение по временам корреляции, поэтому применимость уравнений (1) и (2) требует детального обоснования.

Во-вторых, значения  $\varepsilon$ , рассчитанные по уравнениям (1) и (2) сильно зависят от значений  $g$ - и СТВ-тензоров, используемых при расчете [3, 8]. Электронно-спиновые параметры радикалов отличаются в различных матрицах, поэтому при

расчете  $\varepsilon$  необходимо использовать их значения, определенные в той матрице, в которой изучается вращение радикалов.

Для обоснования применимости уравнений (1) и (2) использовали методику, предложенную в работе [9]. Для радикалов одинакового строения, но содержащих разные изотопные ядра азота  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ , отношение коэффициентов  $B$  в уравнении (2) не должно зависеть от особенностей движения (изотропное или анизотропное вращение, скачки или непрерывная броуновская диффузия) и определяется соотношением

$$\alpha = \frac{2B_{^{14}\text{N}}}{B_{^{15}\text{N}}} = \frac{2\gamma_{^{14}\text{N}}}{\gamma_{^{15}\text{N}}} = 1,42, \quad (6)$$

где  $B_{^{14}\text{N}}$  и  $B_{^{15}\text{N}}$  — значения коэффициентов  $B$  в уравнении (2), определенные из спектров ЭПР радикалов с изотопами  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ ;  $\gamma_{^{14}\text{N}}$  и  $\gamma_{^{15}\text{N}}$  — гиromагнитные отношения. Значение  $\alpha$  можно определять экспериментально из спектров ЭПР по соотношению

$$\alpha = \frac{\Delta H(-1) - \Delta H(+1)}{\Delta H(-1/2) - \Delta H(+1/2)}, \quad (7)$$

где  $\Delta H(\pm 1/2)$  и  $\Delta H(\pm 1)$  — ширина линий спектров ЭПР радикалов с изотопом  $^{15}\text{N}$  и  $^{14}\text{N}$  соответственно.

Температурная зависимость значения  $\alpha$  для радикала III в натуральном каучуке приведена на рис. 1; это значение ( $1,4 \pm 0,1$ ) не зависит от температуры, совпадает с теоретическим и со значением, определенным в работе [9], для того же радикала в этилбензоле. Этот результат показывает, что уравнения (1) и (2) описывают форму спектра ЭПР радикала III не только в жидкости, но и в натуральном каучуке.

При расчете зависимости  $\varepsilon$  от  $d$  использовали значения  $g$ - и СТВ-тензоров радикалов III—VII в толуоле и натуральном каучуке, наиболее точно измеренные в работе [10] методом 2  $\text{мкм}$  ЭПР-спектроскопии. Пример такой зависимости для радикалов III в натуральном каучуке приведен на рис. 2. Рассчитано для эллипсоида вращения, длинная ось симметрии которого направлена вдоль осей  $X(1)$ ,  $Y(2)$ ,  $Z(3)$  радикального фрагмента с использованием средних значений  $g$ - и СТВ-тензоров радикала III в натуральном каучуке [10]:  $g_{xx}=2,00223$ ;  $g_{yy}=2,00659$ ;  $g_{zz}=2,00988$ ;  $A_{xx}=A_{yy}=6,3 \text{ Гц}$ ;  $A_{zz}=34,2 \text{ Гц}$  (сплошные линии) и их значений, измененных в пределах ошибок, соответствующих максимальным отклонением значений  $\varepsilon$ :  $g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, A_{xx}=A_{yy}, A_{zz}: 2,00218; 2,00654; 2,00983; 6,1 \text{ Гц}, 34,0 \text{ Гц}$  (штрихи);  $2,00228; 2,00664; 2,00993; 6,5 \text{ Гц}; 34,4 \text{ Гц}$  (штрихпунктирная линия). Аналогичные зависимости были рассчитаны для остальных радикалов. Параметр  $\varepsilon$  зависит от взаимной ориентации радикального фрагмента и осей симметрии эллипсоида вращения, а также от значений компонент  $g$ - и СТВ-тензоров.

Температурные зависимости параметра  $\varepsilon$  для радикалов III—VII в натуральном каучуке (рис. 3, а) и этилбензоле (рис. 3, б) изучали в интервале температур, при которых времена корреляции удовлетворяют условию  $10^{-10} < \tau < 10^{-9} \text{ с}$ . В этом интервале константа изотропного СТВ всех использованных радикалов не зависит от температуры; постоянство изотропной константы показывает, что компоненты  $g$ - и СТВ-тензоров также не зависят от температуры, и, следовательно, температурная зависимость параметра  $\varepsilon$  может быть вызвана только изменением степени несферичности вращения радикалов [3].

Для радикалов IV—VII значения  $\varepsilon$  не зависят от температуры (рис. 3) и степень несферичности вращения в жидкости и полимере отличается незначительно (таблица). Эти результаты согласуются с предсказаниями гидродинамической модели вращения.

Форма радикала IV близка к сферически симметричной ( $r_1 \approx r_2$ ) и для него  $d \approx 1$  (таблица).

Форму радикалов V—VII можно аппроксимировать эллипсоидом вращения, длинная ось симметрии которого совпадает с направлением N—O-связи. Для этих радикалов  $r_1 > r_2$ , однако экспериментальные значения  $d$ ,

больше значений, рассчитанных из гидродинамической модели. Следует подчеркнуть, что  $\tau_{\perp}$  возрастает с увеличением длинной оси эллипсоида вращения (рис. 4). Для сферически симметричного радикала III, наименьшего из использованных радикалов, значение  $\varepsilon$  зависит от матрицы и температуры: в этилбензоле  $\varepsilon < 0$ , тогда как в натуральном каучуке  $\varepsilon > 0$  (рис. 3). Эти результаты согласуются с результатами, полученными в работе [12] при исследовании вращения нитроксильных радикалов в жид-

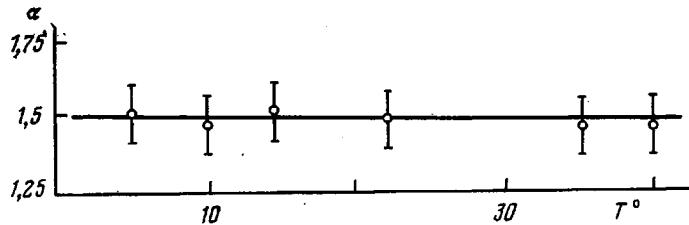


Рис. 1. Зависимость параметра  $\alpha$  для радикала III в натуральном каучуке от температуры

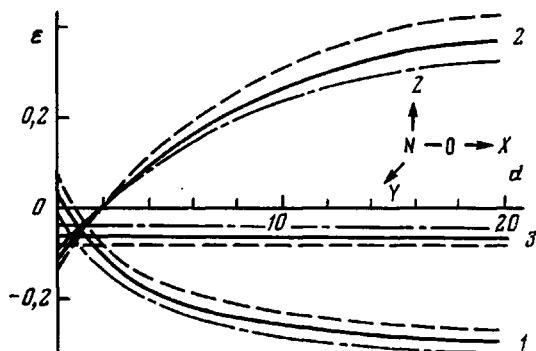


Рис. 2. Зависимость параметра  $\varepsilon$  от степени несферичности вращения  $d = \tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ , рассчитанная с использованием значений компонент  $g$  и СТВ-тензоров радикала III в натуральном каучуке (пояснения в тексте)

кости, и показывают, что анизотропия вращения радикала III отличается в каучуке и этилбензоле и в обоих случаях зависит от температуры.

Если принять, что в этилбензоле длинная ось симметрии эллипсоида вращения совпадает с направлением связи N—O (такому выбору взаимной ориентации осей соответствуют отрицательные значения  $\varepsilon$ ), то значения  $d$  для радикала III в изученном интервале температур изменяются от 1 до 2; предположив, что в натуральном каучуке длинная ось эллипсоида вращения радикала III совпадает с направлением оси «Y» радикального фрагмента (рис. 2) (такому выбору взаимной ориентации осей соответствуют положительные значения  $\varepsilon$ ) получаем, что значения  $d$  уменьшаются от 9 до 2 при повышении температуры. Температурные зависимости  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  для радикала III приведены на рис. 5.

Таким образом, на анизотропию вращения большое влияние оказывает объем и форма молекулы спинового зонда. Для радикалов IV—VII степень несферичности вращения почти не зависит, тогда как для наименьшего из использованных (радикала III) — сильно зависит от матрицы и температуры. По-видимому, в последнем случае анизотропия вращения спинового зонда в полимере, как и в жидкости [12], определяется не его формой, а взаимодействием с окружающими молекулами.

Ранее было установлено, что для радикалов, изменение ориентации которых в жидкости происходит в результате диффузионного движения,

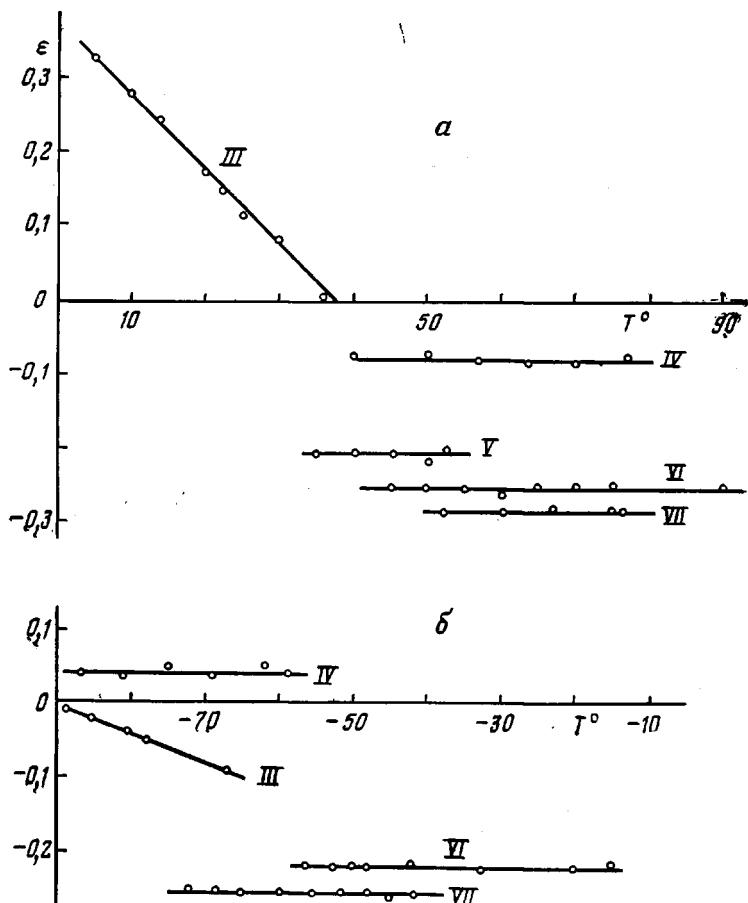


Рис. 3. Зависимость параметра  $\varepsilon$  от температуры в натуральном каучуке (а) и в этилбензole (б). Номера радикалов указаны на рисунке

степень несферичности вращения не зависит от матрицы и температуры. Для радикалов, вращение которых описывается моделью скачка, анизотропия вращения в жидкости изменяется при изменении растворителя и температуры [12].

Представляет интерес сопоставить характер и степень несферичности вращения спиновых зондов в полимере. На рис. 6 приведена зависимость параметра  $R = \delta H(+) / \delta H(-)$ , предложенного в работе [3], для анализа Относительный объем  $V$ , полуоси эллипсоида вращения  $r_1$ ,  $r_2$ , экспериментальные и теоретические значения  $d = r_{\perp} / r_{\parallel}$  для нитроксильных радикалов в натуральном каучуке в этилбензоле

Радикал	$r_1^*$ , Å	$r_2^*$ , Å	$V^*$	$N_{\text{теор}}^{**}$	$N_{\text{эксп}}$	
					натуальный каучук	этилбензол
III	3,8	4,0	1	1	2–9	1–2
IV	4,6	4,3	1,5	~1	1,5	1,4
V	6,4	4,3	1,4	1,3	2,5	—
VI	7,4	4,3	1,5	1,6	4,0	3,0
VII	8,5	4,3	1,7	1,8	6,0	5,0

\* Определено при помощи молекулярных моделей радикалов.

\*\* Рассчитано при использовании гидродинамической модели вращения [11].

характера вращения радикалов, от  $\delta H(+)$ . Здесь  $\delta H(+)$  и  $\delta H(-)$  — сдвиги линий спектра ЭПР в слабых и сильных полях соответственно, относительно положений тех же линий при бесконечно медленном вращении радикалов. Экспериментальные значения параметра  $R$  для радикала III

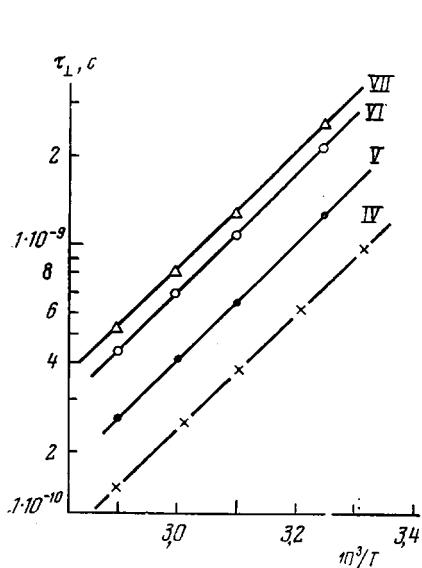


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость  $\tau_{\perp}$  для радикалов IV–VII в натуральном каучуке

Номера радикалов указаны на рисунке. Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации: IV —  $1,7 \cdot 10^{-17}$  с, 11,0 ккал/моль; V —  $2,1 \cdot 10^{-17}$  с, 11,0 ккал/моль; VI —  $6,6 \cdot 10^{-16}$  с, 9,2 ккал/моль; VII —  $1,3 \cdot 10^{-16}$  с, 9,0 ккал/моль

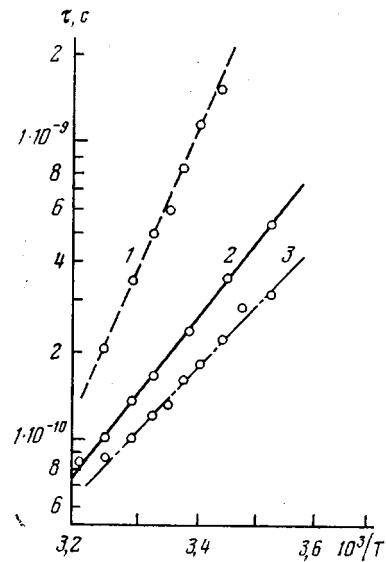


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости  $\tau_{\perp}$  (1), времени корреляции  $\tau$  (2), рассчитанного в предположении изотропного вращения для радикала III в натуральном каучуке и  $\tau_{\parallel}$  (3)

Энергии активации и предэкспоненциальные множители равны:  $\tau_{\perp}^{\circ} = 2,7 \cdot 10^{-24}$  с,  $E_{\perp} = -19,6$  ккал/моль;  $\tau_{\parallel}^{\circ} = 1,3 \cdot 10^{-17}$  с,  $E_{\parallel} = 10,7$  ккал/моль;  $\tau^{\circ} = 7,8 \cdot 10^{-19}$  с,  $E = 11,8$  ккал/моль

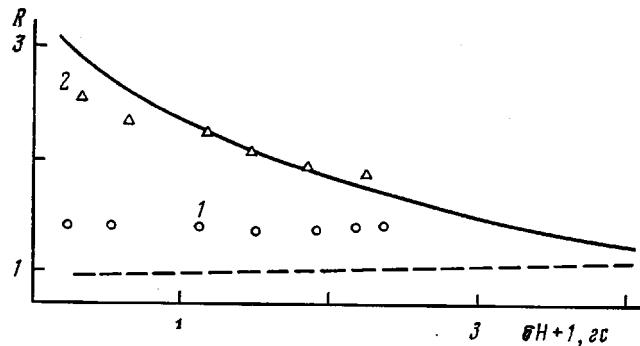


Рис. 6. Зависимость параметра  $R$  от  $\delta H(+)$  в натуральном каучуке

Сплошная и пунктируемая линии — теоретические зависимости, рассчитанные для моделей непрерывной броуновской диффузии и модели скачка соответственно [3]: 1 — радикал III, 2 — радикал VI

близки к теоретическим, рассчитанным для модели скачка, тогда как для радикала VI — ближе к рассчитанным с использованием модели диффузионного вращения. Эти результаты показывают, что для вращения спиновых зондов в полимере и в жидкости наблюдаются аналогичные закономерности.

Использование точных значений  $g$ -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия нитроксильных радикалов позволяет надежно определять степень несферичности их вращения.

Для больших радикалов, изменение ориентации которых происходит в результате диффузионного движения, степень несферичности вращения в полимере (по крайней мере при температуре выше  $T_c$ ) не зависит от температуры. По-видимому, основным фактором, определяющим особенности вращения таких радикалов, является их форма. Для радикала III (наименьшего по размерам из использованных), изменение ориентации которого происходит в результате скачкообразного движения, степень несферичности вращения в полимере зависит от температуры. Анизотропия вращения радикала III определяется не его формой, а другими факторами, по-видимому, взаимодействием с окружающими молекулами.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
13 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Бучаченко, A. L. Коварский, A. M. Вассерман, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. Structural studies of Macromolecules by spectroscopic Methods, Ed. by J. V. Ivin, London, 1976.
3. A. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», 1976.
4. J. S. Hwang, R. P. Mason, Z.-P. Hwang, J. H. Freed, J. Phys. Chem., 79, 489, 1975.
5. A. Goldman, G. V. Bruno, G. F. Polnaszek, J. H. Freed, J. Chem. Phys., 56, 716, 1972.
6. В. Д. Шолле, Л. А. Криницкая, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 149.
7. В. В. Павликов, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Докл. АН СССР, 242, 369, 1978.
8. A. M. Вассерман, A. Н. Кузнецов, A. L. Коварский, A. L. Бучаченко, Ж. структ. химии, 12, 609, 1971.
9. V. B. Stryukov, P. A. Stunzhas, S. T. Kirillov, Chem. Phys. Letters, 25, 453, 1974.
10. A. A. Дубинский, A. A. Дадали, О. Я. Гринберг, A. M. Вассерман, Я. С. Лебедев, A. L. Бучаченко, Теорет. и эксперим. химии, 15, 583, 1979.
11. J. H. Freed, J. Chem. Phys., 41, 2077, 1964; F. Perrin, J. Phys. et radium, 5, 497, 1934.
12. A. Н. Кузнецов, A. T. Мирзоян, Ж. физ. химии, 50, 38, 1976.

---

#### ROTATION ANISOTROPY OF SPIN PROBE IN POLYMERS: THE EFFECT OF RADICAL STRUCTURE AND POLYMERIC MATRIX

Dadali A. A., Vasserman A. M., Kirillov S. T., Shapiro A. B.,  
Buchachenko A. L.

#### Summary

The rotation of spin probes — stable nitroxylic radicals distinguishing in sizes and shape of molecule, has been studied in natural rubber and ethylbenzene. The use of exact values of  $g$ -tensor and the superfine interaction tensor allows safely to determine the nonsphericity degree of radicals rotation. For 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl the nonsphericity degree of rotation depends (while for big size radicals — does not depend) on matrix and temperature. These features are caused by that in the first case the anisotropy of rotation is apparently determined by an interaction between the radicals and molecules of surrounding medium, while in the second case — by the shape of their molecules.