

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ И ДИАМАГНИТНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 3-ИМИДАЗОЛИНА****Л.Н. Мазалов^{1,4}, А.Д. Федоренко¹, Н.А. Крючкова^{1,4}, Ю.П. Диков², Ю.Ф. Полиенко³,
И.А. Григорьев³**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: lm@niic.nsc.ru²*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*³*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Россия*⁴*Новосибирский государственный университет, Россия**Статья поступила 5 июля 2013 г.**С доработки — 31 июля 2014 г.*

Получены рентгеновские эмиссионные спектры кислорода OK_{α} и рентгеновские фотоэлектронные спектры $O1s$ стабильных нитроксильных радикалов — производных 3-имидазолина и их диамагнитных аналогов. Показано, что верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) в нитроксильных радикалах построены в основном из $2p$ атомных орбиталей (АО) кислорода и азота нитроксильной группы. Различия в рентгеновских эмиссионных спектрах кислорода изученных соединений могут быть связаны с наличием неспаренного электрона в радикалах.

Ключевые слова: свободные нитроксильные радикалы, производные 3-имидазолина, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, эффективные заряды, спиновая плотность.

ВВЕДЕНИЕ

Свободные нитроксильные радикалы широко применяются в современной химии, биологии и медицине [1—4]. В этой связи для предсказания физико-химических свойств и объяснения химического поведения нитроксильных радикалов большой интерес представляют сведения об их электронной структуре. Большинство работ по изучению электронной структуры данного класса соединений к настоящему времени проведены методами ЭПР и ЯМР [5], которые позволяют получить сведения о характере локализации спиновой плотности в молекулах и ее связи со структурными особенностями радикалов.

Рентгеновская эмиссионная (РЭС) и рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС) спектроскопии позволяют получить сведения об энергетическом положении и составе занятых молекулярных орбиталей, о характере распределения спиновой и электронной плотности в молекулах. Однако применение данных методов для изучения электронного строения органических радикалов в настоящее время весьма ограничено.

Первые рентгеноэлектронные исследования простейшего нитроксильного радикала NO^{\bullet} были осуществлены в работе шведских физиков К. Зигбана и др. [6], где было показано, что наличие спин-спинового взаимодействия между неспаренным электроном, находящимся на внешней занятой МО радикала, и электроном, расположенным на внутреннем $1s$ -уровне атома азота или кислорода, приводит к мультиплетному расщеплению рентгеноэлектронных спектров

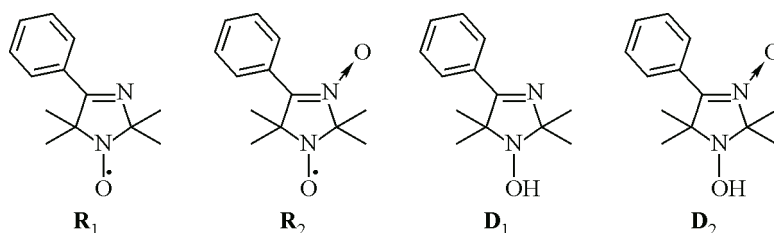


Рис. 1. Структура нитроксильных радикалов и диамагнитных молекул: **R₁** — 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил, **R₂** — 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксил-1-оксил, **D₁** — 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин, **D₂** — 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксил

остовных N1s и O1s уровней радикала. Последующие исследования нитроксильных радикалов были проведены в работах [7—10], в которых были изучены рентгеноэлектронные спектры простейших радикальных молекул, содержащих нитроксильную группу NO[•] (R₂NO[•], где R — CH₃, C₂H₅, CF₃). Рентгеновские эмиссионные и рентгеноэлектронные спектры радикала NO[•] ранее также обсуждались в работах [11—13].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры ряда стабильных нитроксильных радикалов на основе производных 3-имидазолина были недавно рассмотрены в нашей работе [14]. Исследования рентгеновских эмиссионных спектров стабильных свободных радикалов на основе производных 3-имидазолина (рис. 1) ранее не проводились.

В настоящей работе впервые получены эмиссионные флуоресцентные ОК_α-спектры ряда производных 3-имидазолина (см. рис. 1), дающие информацию об энергетическом положении и структуре ВЗМО, построенных с участием 2p-АО атомов кислорода. Проведены квантово-химические расчеты электронного строения имидазолиновых радикалов и на их основе построены теоретические модельные рентгеновские ОК_α-спектры атомов кислорода для исследуемых молекул. На основе сопоставления теоретических и экспериментальных спектров сделаны выводы о строении ВЗМО имидазолиновых радикалов и влиянии неспаренного электрона на структуру ОК_α-спектра радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновские эмиссионные спектры кислорода ОК_α (λ = 23,6 Å) были получены на длинноволновом рентгеновском спектрометре "Стеарат" флуоресцентным способом. В качестве кристалла-анализатора использовали кристалл RbAP (2d = 25,8 Å), изогнутый по радиусу 500 мм. Образец помещали на вторичный медный анод, охлаждаемый жидким азотом. Спектры регистрировали проточным газовым счетчиком с метановым наполнением и полиэтиленовым входным окном (толщина полиэтиленовой пленки ~650 нм). Режим работы рентгеновской трубки: напряжение 8 кВ и анодный ток 0,4 А. Спектральное разрешение ~4·10³. Полученные ОК_α-спектры показаны на рис. 2, а. Коротковолновый максимум (сателлит, см. рис. 2, а) обусловлен аномальным рассеянием кристалл-анализатора RbAP [15].

Рентгеновские фотоэлектронные O1s-спектры атомов кислорода радикалов получены на высокоразрешающем спектрометре HP5950. Изучаемое вещество наносили на индиевую подложку. Энергии O1s-линий изучаемых молекул и радикалов приведены в табл. 1. Точность измерения энергии O1s-линии составляет ~0,2 эВ. Колебровку спектров проводили по C1s-линии углерода ε(C1s) ≈ 285,0 эВ.

Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры (УФС), рассматриваемые в настоящей работе, были получены ранее [16, 17].

Квантово-химические расчеты проводили в рамках неограниченного метода DFT с помощью программного пакета ADF2013 [18]. Использовали функционал PW86x-PW91c [19, 20], базис TZP [21].

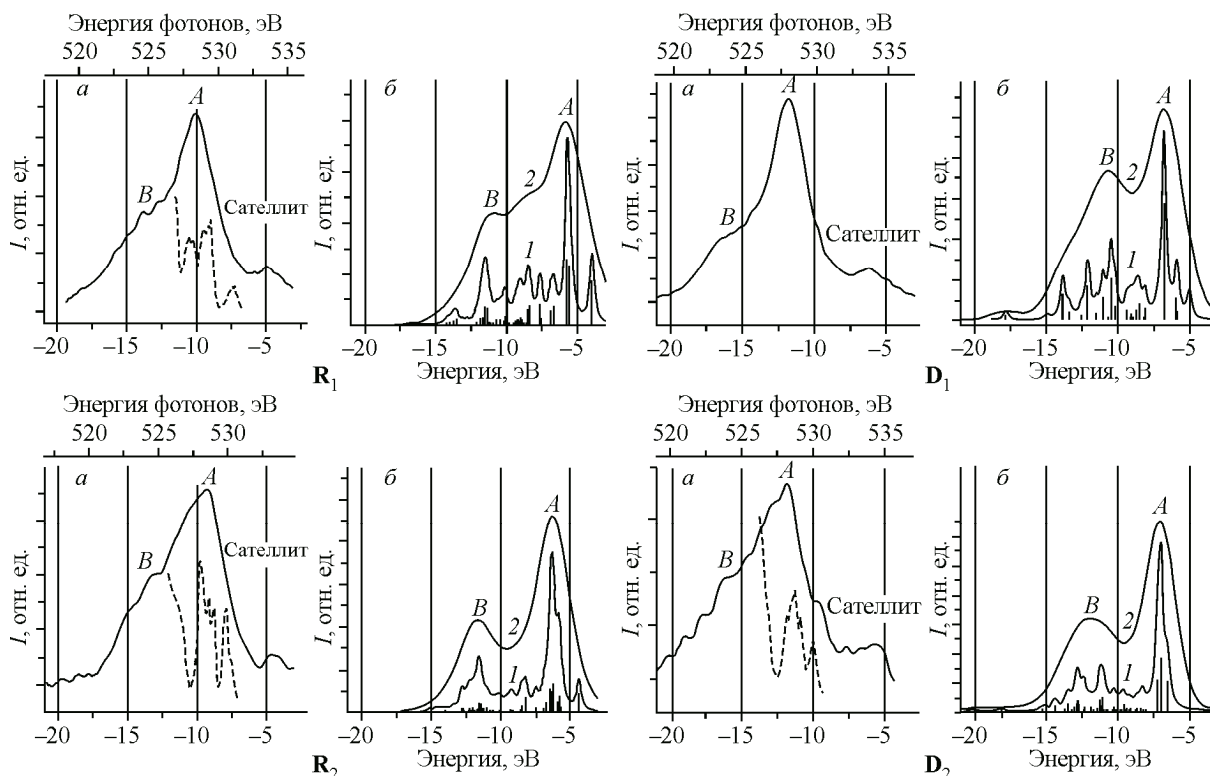


Рис. 2. Экспериментальные РЭС OK_{α} (сплошная линия), УФС (штриховая линия) (а); теоретические OK_{α} -спектры (ширина спектральных линий: 0,2 эВ (1) и 1,4 эВ (2)) нитроксильных радикалов R_1 , R_2 и диамагнитных молекул D_1 , D_2 (б)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПРИВЯЗКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЭС И УФС СПЕКТРОВ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры возникают вследствие рентгеновского фотоэффекта с участием глубоких остовных уровней молекулы. РФЭС $O1s$ -спектры дают информацию об энергиях $1s$ -уровней атомов кислорода в рассматриваемых молекулах (рис. 3.1, а). Рентгеновские эмиссионные OK_{α} -спектры являются следствием переходов электронов с ВЗМО (см. рис. 3.1, б), построенных с участием $2p$ -АО атомов кислорода, на глубокий атомноподоб-

Т а б л и ц а 1

Теоретические и экспериментальные энергии связи $O1s$ -уровней в дырочном приближении и поправка Δ , экспериментальные значения энергетического положения максимума A , полуширины в OK_{α} -спектрах и оценка дефекта Купманса $\langle D_K^i \rangle$ радикалов R_1 , R_2 и диамагнитных молекул D_1 , D_2

Соединение	Группа	$O1s_{\text{теор}}$, эВ		$O1s_{\text{эксп}}$, эВ	Δ , эВ	OK_{α} , эВ		$\langle D_K^i \rangle$, эВ
		α	β			Максимум A	Полуширина	
R_1	Иминная $C=N$	—	—	—	—	527,1	4,4	4,2
	Нитроксильная NO^{\bullet}	537,1	536,9	530,9	6,2	—	—	—
R_2	Нитронная $N \rightarrow O$	—	—	529,8	—	527,2	5,6	3,0
	Нитроксильная NO^{\bullet}	536,5	536,5	531,5	5,0	—	—	—
D_1	Иминная $C=N$	—	—	—	—	526,7	3,5	5,1
	Гидроксиламинная NOH	538,5	—	531,8	6,7	—	—	—
D_2	Нитронная $N \rightarrow O$	536,3	—	529,4	5,9	526,9	5,3	4,7
	Гидроксиламинная NOH	538,7	—	530,9	7,8	—	—	—

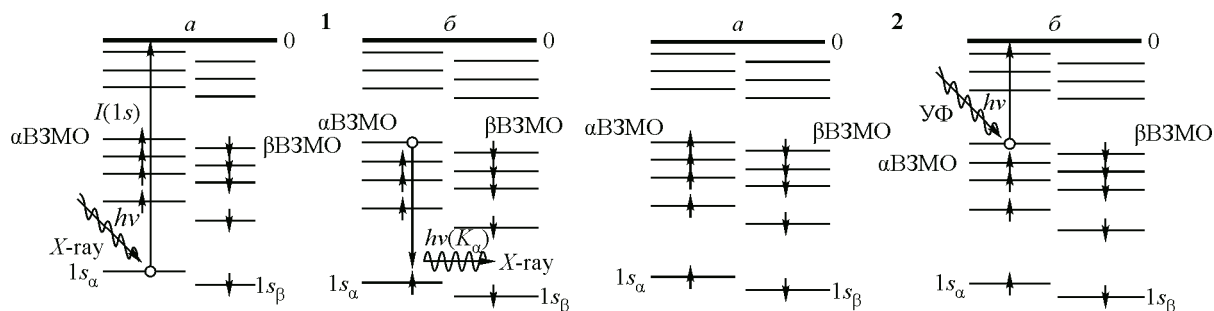


Рис. 3. Схема РЭС K_{α} -перехода (1) и УФС перехода (2): начальное состояние (а), конечное состояние (б)

ный $O1s$ -уровень атома кислорода, на котором создана электронная вакансия (дырка). УФС обусловлены фотоэффектом с внешних занятых молекулярных орбиталей молекулы (см. рис. 3.2, б).

Начальным состоянием рентгеновского эмиссионного OK_{α} -перехода является наличие дырки на $1s$ -уровне атомов кислорода, входящих в состав рассматриваемых радикалов и диамагнитных молекул (см. рис. 3.1, а). Конечное состояние перехода характеризуется появлением дырки на одном из внешних занятых уровней молекулы (см. рис. 3.1, б). Аналогичные состояния системы с дыркой на валентном уровне являются конечными состояниями и при получении УФС (см. рис. 3.2, б). Таким образом, конечные состояния рентгеновских эмиссионных OK_{α} -спектров атомов кислорода и ультрафиолетовых спектров подобны. Следовательно, рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры дают аналогичную информацию об энергетическом положении занятых молекулярных уровней системы.

Изображая рентгеновские OK_{α} и УФ спектры в единой энергетической шкале, можно сопоставить экспериментальные данные рентгеноспектральных и фотоэлектронных измерений энергетического положения ВЗМО изучаемых радикалов и диамагнитных молекул. В качестве соответствующей единой шкалы энергий обычно выбирают шкалу потенциалов ионизации. Используя значения энергии $O1s$ -уровней атомов кислорода молекул, определенные методом РФЭС (см. рис. 3.1, а), и значения энергий рентгеновских эмиссионных OK_{α} -переходов, полученные методом РЭС (см. рис. 3.1, б), возможно определить энергетическое положение занятых уровней относительно порога ионизации молекулы:

$$I_{\text{ВЗМО}} = I_{1s} - hv(K_{\alpha}). \quad (1)$$

В соответствии с этим на рис. 2, а приведены экспериментальные OK_{α} -спектры изучаемых соединений, показывающие энергетическое положение ВЗМО молекул, построенных с участием $2p$ -АО атомов кислорода, в шкале потенциалов ионизации. Ультрафиолетовые спектры молекулы (см. рис. 2, а) также дают аналогичную информацию об энергетическом положении ВЗМО относительно порога ионизации:

$$I_{\text{ВЗМО}} = I_{\text{УФС}}. \quad (2)$$

Однако при сопоставлении РЭС и УФС молекулы необходимо учитывать, что при изучении рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров исследуемые вещества находятся в конденсированном состоянии, в то время как при получении УФС изучаемые вещества исследуются в парообразном состоянии. В этой связи энергии $O1s$ -уровней атомов кислорода изучаемых радикалов и диамагнитных молекул, входящих в состав твердофазных образцов, могут отличаться от энергий $O1s$ -уровней атомов кислорода этих же молекул в газообразном состоянии.

Величину необходимых поправок можно получить при сопоставлении рентгеноэлектронных $O1s$ -спектров соответствующих соединений, находящихся в конденсированном и парообразном состояниях, однако значения энергий рентгеновских $O1s$ -уровней для паров изучаемых в настоящей работе молекул неизвестны. В этой связи для оценки соответствующих поправок использовали методику, предложенную в [22], согласно которой величину поправки (Δ) определяли как разность энергий $O1s$ -уровней изучаемых соединений, находящихся в конденсиро-

ванном состоянии, и теоретических значений энергии возбужденных $O1s$ -дырочных состояний для свободной молекулы. Значения соответствующих поправок приведены в табл. 1.

На рис. 2, *a* показаны экспериментальные OK_{α} -спектры и привязанные к ним УФС с учетом поправок, обусловленных различием энергий связи $O1s$ -уровней молекулы в конденсированном и парообразном состояниях.

При сопоставлении рентгеновских эмиссионных спектров, несущих информацию об энергетическом положении и строении ВЗМО радикалов и диамагнитных молекул, необходимо учитывать, что рентгеновские OK_{α} -спектры (см. рис. 2) являются суперпозицией рентгеновских эмиссионных переходов с отдельных занятых уровней молекулы. При этом если отдельные рентгеновские спектральные линии представляют собой широкие полосы, имеющие значительную результирующую ширину, то отдельные спектральные особенности, наблюдаемые в спектре, отвечают группам занятых уровней с близкими энергиями связи.

Для детальной интерпретации рентгеновских эмиссионных спектров многоатомных молекул обычно проводят сопоставление экспериментальных спектров с модельными, построенными на основании результатов квантово-химических расчетов электронной структуры молекул. При проведении сопоставления необходимо учитывать, что ширина отдельных спектральных линий, совокупность которых формирует результирующий экспериментальный спектр, складывается из ширины начального и конечного уровней перехода, а также аппаратного уширения, вносимого спектральной аппаратурой [15].

В случае рентгеновских спектров элементов второго периода собственная ширина $1s$ -уровня $\sim 0,1$ эВ [15]. Ширина валентных уровней обусловлена в основном колебательной структурой уровня $\sim 0,1$ эВ, аппаратная ширина линии $\sim 1,2$ эВ. Вследствие значительной результирующей ширины ($\sim 1,4$ эВ) отдельных спектральных линий рассматриваемые рентгеновские OK_{α} -спектры атомов кислорода представляют собой широкие спектральные полосы (см. рис. 2, *b*) без четко выраженных спектральных особенностей, отвечающих отдельным рентгеновским переходам. С целью выявления основных особенностей в экспериментальных спектрах, обусловленных спектральными переходами с занятых ВЗМО, при построении модельных спектров спектральные линии, отвечающие отдельным спектральным переходами, представляли в виде линий лоренцевой формы с шириной, являющейся суммой ширин начального и конечного уровней перехода ($\sim 0,2$ эВ) без учета аппаратного уширения (см. рис. 2, *b*, 1). Также были построены модельные спектры с учетом аппаратного расширения, а именно спектральные линии имели ширину $1,4$ эВ (см. рис. 2, *b*, 2). Форма линии с учетом аппаратного искажения описывается гауссовой кривой.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ВЗМО И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ИЗУЧАЕМЫХ РАДИКАЛАХ И МОЛЕКУЛАХ

В рентгеновских эмиссионных OK_{α} -спектрах будут проявляться МО, построенные с участием $2p$ -АО кислорода, входящих в состав изучаемых соединений.

Результаты квантово-химических расчетов энергетического положения ВЗМО, а также значения вкладов отдельных АО в соответствующие МО, полученные для рассматриваемых нитроксильных радикалов и диамагнитных молекул, находящихся в основном состоянии, приведены в табл. 2, 3 и показаны на рис. 4, *a—г*.

Радикал R_1 . Значение энергии связи верхней занятой пограничной орбитали α ВЗМО радикала R_1 , на которой находится неспаренный электрон, равно $-3,97$ эВ. Вклад $2p$ -АО атома кислорода в эту орбиталь составляет 43,51 %. Вид этой орбитали показан на рис. 4, *a*, соответствующая орбиталь локализована на фрагменте $\text{>N}^{\bullet}\text{-O}$ и имеет π^* -характер.

Следующая орбиталь β ВЗМО имеет энергию $-5,43$ эВ. Вклад $2p$ -АО кислорода в соответствующую МО составляет 64,63 %. К этой орбитали примыкает α ВЗМО-1 с энергией $-5,61$ эВ и вкладом $2p$ -АО кислорода 59,18 %. Рассматриваемые орбитали с большим вкладом $2p$ -АО кислорода могут быть связаны с интенсивным максимумом A в рентгеновском эмиссионном OK_{α} -спектре радикала R_1 (см. рис. 4, *a* и 2, *a*, R_1). В то же время в эти орбитали вносят свой

Т а б л и ц а 2

Энергии занятых уровней и вклады $2p$ -АО кислорода радикала R_2 , входящих в состав нитроксильной и нитронной групп

α -уровень				β -уровень			
МО	Энергия, эВ	Вклад, %		МО	Энергия, эВ	Вклад, %	
		Нитроксильная группа	Нитронная группа			Нитроксильная группа	Нитронная группа
НОМО	-4,41	44,71	<1,0	НОМО	-5,22	<1,0	39,15
-1	-5,23	<1,0	38,91	-1	-5,65	24,44	57,05
-2	-5,70	13,91	67,39	-2	-6,19	55,09	22,32
-3	-6,34	14,25	1,21	-3	-6,35	<1,0	<1,0
-4	-6,36	50,71	10,06	-4	-6,91	<1,0	10,46
-5	-6,92	<1,0	10,76	-5	-7,95	36,00	3,22
-6	-8,28	<1,0	1,32	-6	-8,28	<1,0	1,32
-7	-8,53	16,62	4,33	-7	-8,56	<1,0	3,87
-8	-8,58	6,68	4,83	-8	-8,8	<1,0	1,02
-9	-8,82	<1,0	<1,0	-9	-9,01	<1,0	<1,0

Т а б л и ц а 3

Энергии занятых уровней и вклады $2p$ -АО кислорода диамагнитной молекулы D_2 , входящих в состав гидроксилламинной и нитронной групп

МО	Энергия, эВ	Вклад, %		МО	Энергия, эВ	Вклад, %	
		Нитроксильная группа	Нитронная группа			Нитроксильная группа	Нитронная группа
НОМО	-4,98	<1,0	38,98	-5	-7,06	71,07	<1,0
-1	-5,43	<1,0	45,86	-6	-8,07	1,05	<1,0
-2	-5,65	<1,0	41,59	-7	-8,32	1,18	3,18
-3	-6,17	<1,0	<1,0	-8	-8,42	3,47	<1,0
-4	-6,70	<1,0	10,53	-9	-8,70	4,48	5,54

вклад и $2p$ -АО атомов азота. Основной вклад в пограничную α ВЗМО вносит атом азота, входящий в нитроксильный фрагмент NO^* (42,20 %). В этой же области расположены β ВЗМО-1 (-6,09 эВ), α ВЗМО-2 (-6,1 эВ), α ВЗМО-3 и β ВЗМО-2 (-6,47 эВ), имеющие небольшие вклады $2p$ -АО кислорода (не более 1 %).

Таким образом, основной вклад в интенсивность максимума A OK_α -линии кислорода радикала R_1 вносят орбитали, отвечающие за связи в фрагменте $\text{>N}^\bullet\text{-O}$ (см. рис. 2, *a*). В более глубоких орбиталях с энергиями ~ 7 —15 эВ имеются вклады $2p$ -АО как атомов азота нитроксильной (7 %), так и иминной групп (17 %). Вклады $2p$ -АО атома кислорода в глубокие ВЗМО не превышают 18 %. Совокупность этих орбиталей может быть сопоставлена с областью B OK_α -спектра. Более детально структуру OK_α -спектра см. далее.

Диамагнитная молекула D_1 . В случае диамагнитной молекулы D_1 (см. рис. 1) пограничная ВЗМО (-5,06 эВ) построена с большим вкладом $2p$ -АО азота (51,47 %), входящего в гидроксилламинную группу (см. рис. 4, *b*). Соответствующая орбиталь делокализована между атомами азота, кислорода гидроксилламинной группы (7,62 %) и атомами углерода, непосредственно связанными с атомом азота этой группы. Наибольший вклад $2p$ -АО кислорода (57,79 %) имеется в более глубокой ВЗМО-4 (-6,83 эВ). Таким образом, наибольшая интенсивность OK_α -перехода будет связана с данной МО (см. рис. 2, *a*, D_2 , максимум A).

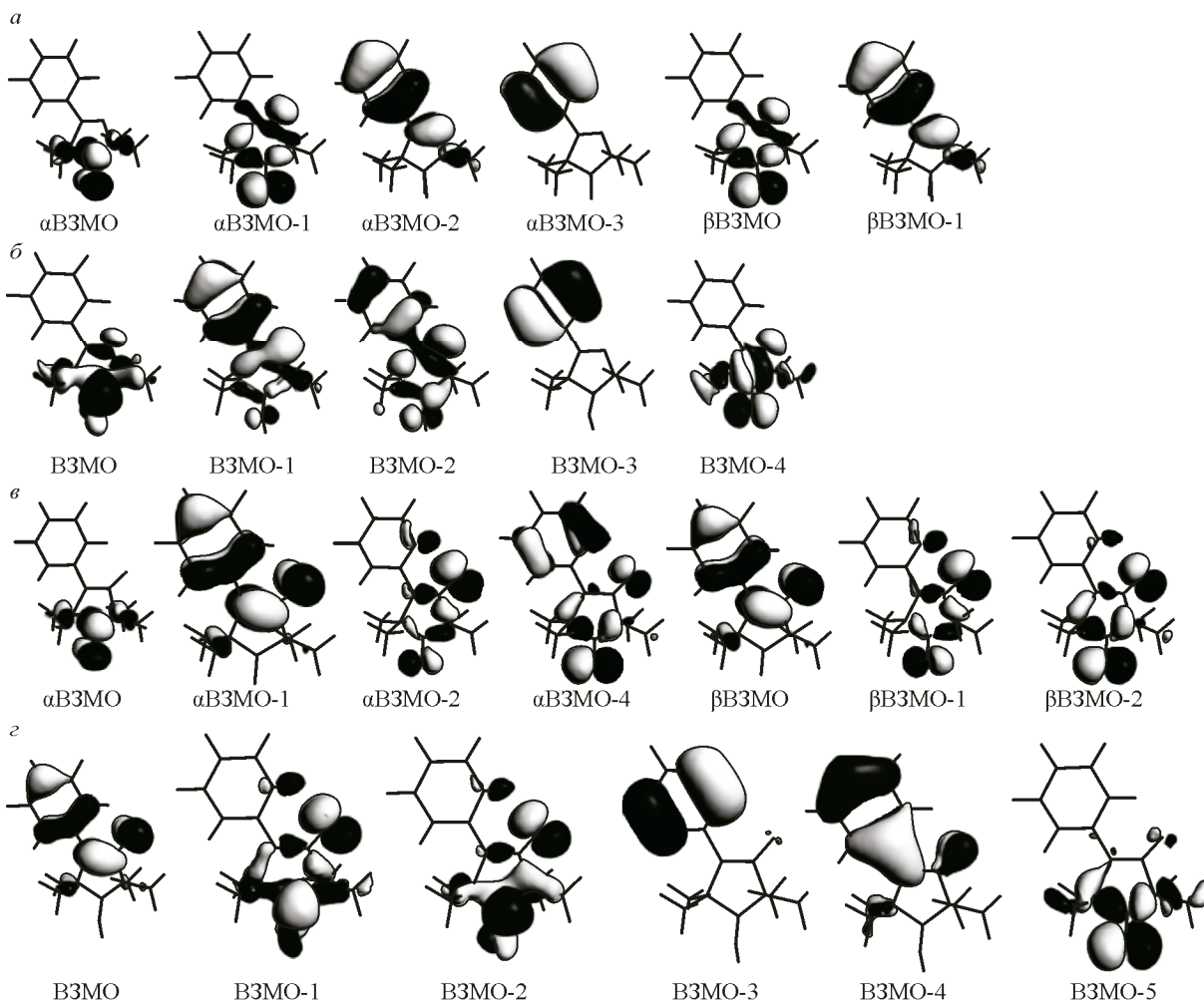


Рис. 4. Структура МО радикалов R_1 (а), R_2 (в) и диамагнитных молекул D_1 (б), D_2 (з)

Вклады $2p$ -АО кислорода гидроксилминной группы в орбитали ВЗМО-1, ВЗМО-2, ВЗМО-3, расположенные в области энергий $\sim -5,90 \dots -6,29$ эВ, не превышают 11 %. Основной вклад в строение этих орбиталей вносят атомы азота гидроксилминной (~ 2 —6 %) и иминной (~ 11 —33 %) групп.

Радикал R_2 . В радикале R_2 (см. рис. 1) имеются два атома кислорода: кислород нитроксильной и кислород нитронной групп. В табл. 2 показаны энергии занятых уровней и вклады $2p$ -АО кислорода, входящих в состав нитроксильной и нитронной групп.

Верхняя пограничная занятая молекулярная орбиталь α ВЗМО с энергией $-4,41$ эВ, как видно из табл. 2, построена с участием $2p$ -АО кислорода (44,71 %) нитроксильной группы и незначительным вкладом (не более 1 %) $2p$ -АО кислорода нитронной группы (см. рис. 4, в). Следовательно, эта орбиталь в основном локализована на нитроксильной группе радикала NO^{\bullet} и имеет π^* -разрыхляющий характер.

Следующая по энергии β ВЗМО ($-5,22$ эВ) построена со значительным вкладом $2p$ -АО кислорода нитронной группы (39,15 %) и локализована на нитронном фрагменте (см. рис. 4, в). Орбиталь α ВЗМО-1 имеет фактически ту же энергию ($-5,23$ эВ), основной вклад в эту орбиталь (38,91 %) вносит также $2p$ -АО кислорода нитронной группы (см. рис. 4, в). Таким образом, соответствующие орбитали локализованы на нитронном фрагменте. Орбиталь β ВЗМО-1 ($-5,65$ эВ) имеет большой вклад $2p$ -АО кислорода нитронной группы (57,05 %). В соответствующую орбиталь вносит вклад $2p$ -АО кислорода нитроксильной группы (24,44 %) (см. рис. 4, в). Следовательно, данная орбиталь связывает нитронный и нитроксильный фрагменты радикала.

Более глубокая α ВЗМО-2 ($-5,70$ эВ) построена с большим вкладом $2p$ -АО кислорода нитронной группы (67,39 %), кислород нитроксильной группы также участвует в построении данной орбитали (13,91 %). Орбиталь β ВЗМО-2 ($-6,19$ эВ) имеет вклад кислорода нитроксильной (55,09 %) и нитронной групп (22,32 %). Орбиталь α ВЗМО-4 ($-6,36$ эВ) имеет вклад кислорода нитроксильной (50,71 %) и нитронной групп (10,06 %). Более глубокие орбитали с энергией связи $-7,00 \dots -9,00$ эВ также построены с участием $2p$ -АО атомов кислорода, входящих в нитроксильную и нитронную группы (см. табл. 2).

Все рассмотренные орбитали, имеющие значительный вклад $2p$ -АО атомов кислорода, расположены в области главного максимума A OK_α -спектра кислорода (см. рис. 2, a , R_2). При этом необходимо учитывать, что энергии глубоких атомноподобных $1s$ -уровней кислорода нитроксильного и нитронного фрагментов имеют различные значения (см. табл. 2). Следовательно, рентгеновские OK_α -переходы, обусловленные переходами электронов с ВЗМО, основной вклад в которые вносит $2p$ -АО кислорода нитроксильной группы α ВЗМО, β ВЗМО-2, α ВЗМО-4, β ВЗМО-5, будут иметь большую энергию перехода по сравнению с OK_α -переходами с МО, построенных в основном с участием $2p$ -АО кислорода нитронной группы β ВЗМО, α ВЗМО-1, β ВЗМО-1, α ВЗМО-2.

Данные проведенного теоретического расчета также указывают на заметное взаимодействие орбиталей нитроксильной и нитронной групп, что обуславливает значительную делокализацию спиновой плотности в радикале 3-имидазолин-3-оксида, ранее показанную с помощью спектроскопии ЯМР [5].

Таким образом, рентгеновский эмиссионный OK_α -спектр рассматриваемого радикала представляет собой суперпозицию OK_α -спектров двух атомов кислорода, входящих в состав нитроксильной и нитронной групп. Структура соответствующего OK_α -спектра более подробно рассматривается далее.

Диаманитная молекула D_2 . В табл. 3 приведены энергии ВЗМО и вклады $2p$ -АО кислорода в соответствующие МО диаманитной молекулы D_2 .

Верхняя занятая пограничная орбиталь с энергией $-4,98$ эВ имеет значительный вклад $2p$ -АО кислорода нитронной группы (38,98 %) при весьма малом участии $2p$ -АО кислорода гидроксилламинной группы (см. рис. 4, z). Более глубокие ВЗМО с энергией связи в интервале $-5,43 \dots -6,70$ эВ построены со значительным вкладом $2p$ -АО кислорода нитронной группы (~ 10 —46 %) при небольшом вкладе $2p$ -АО кислорода гидроксилламинной группы (не более 1 %). Наибольший вклад (71,07 %) $2p$ -АО кислорода гидроксилламинного фрагмента имеется в ВЗМО-5 с энергией связи $-7,06$ эВ (см. рис. 4, z). Переход соответствующий орбитали расположен в области главного максимума A (см. рис. 2, a , D_2).

Таким образом, в диаманитной молекуле D_2 верхняя занятая пограничная МО отличается от радикала R_2 и локализована на нитронной группе, что согласуется с данными ФЭС [16, 17].

Результаты теоретического расчета характера распределения полной электронной плотности ρ_e и спиновой электронной плотности ρ_s на атомах парамагнитных производных 3-имидазолина R_1 и R_2 и полной электронной плотности их диаманитных аналогов D_1 и D_2 показаны на рис. 5. На рис. 5 приведена величина эффективных зарядов атомов и значения спиновой плотности на атомах изучаемых радикалов и диаманитных молекул.

Распределение спиновой плотности. Как показывают результаты квантово-химических расчетов, выполненных для основного состояния радикалов, неспаренный электрон локализуется в основном на нитроксильной группе $\text{>N}^\bullet\text{O}$, входящей в состав рассматриваемых радикалов R_1 и R_2 (см. рис. 5). При этом на других атомах радикалов величины спиновой плотности незначительны (см. рис. 5).

Как уже было отмечено выше, наличие неспаренной электронной плотности на атомах кислорода и азота нитроксильной группы должно приводить к расщеплению глубоких внутренних $1s$ -уровней соответствующих атомов. Величины энергий $1s_\alpha$ - и $1s_\beta$ -уровней атомов кислорода и атомов азота, входящих в нитроксильную группу, приведены в табл. 4. Как видно, величина расщепления $1s$ -уровней атома кислорода в рассматриваемых нитроксильных радикалах

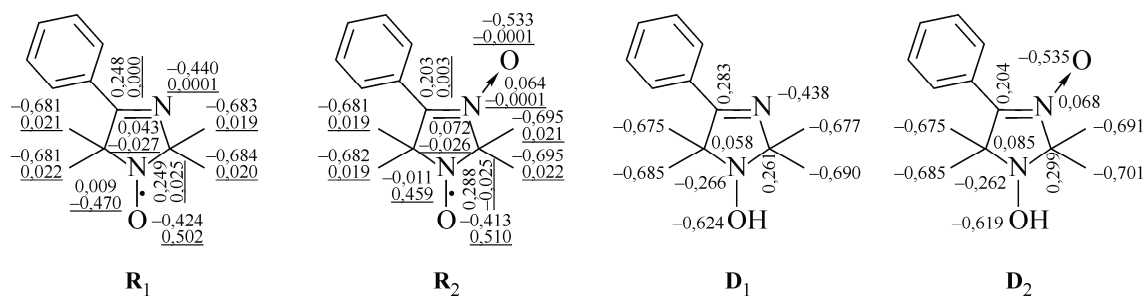


Рис. 5. Теоретическое распределение полной электронной плотности ρ_e (верхнее число, не подчеркнуто) и спиновой электронной плотности ρ_s (нижнее число, подчеркнуто) на атомах нитроксильных радикалов R_1 , R_2 и диамагнитных молекул D_1 , D_2

составляет величину $\sim 0,3$ эВ для R_1 и R_2 . Величина расщепления $N1s$ -уровня атома азота нитроксильной группы также составляет $\sim 0,3$ эВ для R_1 и R_2 .

Согласно [8—9, 22] величины спин-спинового расщепления глубоких $1s$ -уровней атомов азота и кислорода в нитроксильных радикалах зависят от величины спиновой плотности ρ_s , локализованной на атомах: $\Delta = (2S + 1)\rho_s k_{1s-MO}$, где ρ_s — спиновая плотность; k_{1s-MO} — величина обменного интеграла для атомов азота 0,63 и для атомов кислорода 0,39 [23]. Следовательно, величина расщепления Δ для $O1s$ - и $N1s$ -уровней с учетом полученных теоретических значений спиновой плотности на атомах кислорода и азота будет $\Delta_{O1s} = 0,39$ эВ и $\Delta_{N1s} = 0,59$ эВ. Как видно, значения величины расщеплений внутренних уровней, рассчитанные на основании формулы для Δ , полученной в приближении Купманса, согласуются с результатами проведенных квантово-химических расчетов.

Зарядовое электронное распределение. Значения эффективных зарядов атомов кислорода и азота, входящих в состав изучаемых радикалов и диамагнитных молекул, приведены на рис. 4, з. Как видно, атомы кислорода, входящие в состав диамагнитной молекулы D_2 , имеют различающиеся величины эффективных зарядов, что приводит к различию энергий связи $O1s$ -уровней (см. табл. 4) соответствующих атомов кислорода.

Различие энергий $O1s$ -уровней нитроксильного, гидроксилламинного и нитронного кислорода должно приводить к относительному сдвигу рентгеновских эмиссионных OK_α -спектров соответствующих атомов кислорода. Таким образом, экспериментально наблюдаемые OK_α -спектры в случае нитроксильного радикала R_2 и диамагнитной молекулы D_2 будут являться су-

Т а б л и ц а 4

Теоретические энергии связи $N1s$ - и $O1s$ -уровней в основном состоянии в парамагнитных R_1 , R_2 и диамагнитных молекулах D_1 , D_2

Соединение	Группа	$\varepsilon(O1s)$, эВ		$\varepsilon(N1s)$, эВ	
		α	β	α	β
R_1	Иминная C=N	—	—	-381,3	-381,3
	Нитроксильная NO \cdot	-511,1	-510,8	-383,6	-383,3
R_2	Нитронная N \rightarrow O	-510,9	-510,9	-385,0	-385,0
	Нитроксильная NO \cdot	-511,5	-511,2	-384,1	-383,9
D_1	Иминная C=N	—	—	-380,9	-380,9
	Гидроксилламинная NOH	-511,9	-511,9	-382,3	-382,3
D_2	Нитронная N \rightarrow O	-510,6	-510,6	-384,7	-384,7
	Гидроксилламинная NOH	-512,2	-512,2	-382,8	-382,8

перпозицией OK_α -спектров, обусловленных переходами валентных электронов с МО с вкладом $2p$ -АО кислорода на соответствующие $1s$ -уровни атомов кислорода.

Эффективные заряды нитроксильных атомов кислорода в радикале, как и в гидроксил-аминной группе аналогичной диамагнитной молекулы, близки. В то же время в случае радикала на атоме азота нитроксильной группы электронная плотность будет меньше по сравнению с электронной плотностью на атоме азота гидроксил-аминной группы диамагнитной молекулы.

Необходимо также отметить, что эффективные заряды на атомах азота, входящих в состав нитроксильной группы, в случае радикалов R_1 и R_2 близки к нулю.

СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ OK_α -СПЕКТРОВ И СОПОСТАВЛЕНИЕ СО СТРОЕНИЕМ ВЗМО НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Одним из приближений, привлекаемых при сопоставлении результатов теоретических расчетов электронной структуры молекул и их рентгеновских спектров, является использование энергий одноэлектронных уровней ε_i и соответствующих им волновых функций ψ_i .

Энергия рентгеновских переходов в одноэлектронном приближении определяется разностью энергий уровней, соответствующих начальному ε_j и конечному ε_i уровням перехода, между которыми происходит переход электрона:

$$h\nu_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i. \quad (3)$$

Интенсивность соответствующего рентгеновского перехода с отдельной ВЗМО молекулы ψ_i пропорциональна квадрату коэффициента $|c_{ik}|^2$, с которым в молекулярную орбиталь ψ_i ($\psi_i = \sum_k c_{ik} \phi_{ik}$) входит атомная валентная орбиталь ϕ_{ik} атома, рентгеновский спектр которого изучается:

$$J_{ij} \sim |c_{ik}|^2 |\langle \psi_i | r | \phi_{ik} \rangle|^2. \quad (4)$$

Здесь ψ_i отвечает глубокому внутреннему атомному уровню ε_i , принадлежащему атому, спектр которого рассматривается.

В настоящей работе теоретические одноэлектронные энергии ВЗМО и соответствующие им волновые функции были рассчитаны в рамках метода DFT. В методе DFT одноэлектронные энергии ε_i и одноэлектронные орбитали $\psi_i^{\text{КШ}}(r)$ являются решениями одноэлектронного уравнения Кона—Шема.

Орбитали $\phi_i^{\text{КШ}}$ и одноэлектронные энергии $\varepsilon_i^{\text{КШ}}$ в настоящее время интенсивно используются для интерпретации спектроскопических данных молекулярных систем [23, 24]. Полная энергия молекулярной системы в методе Кона—Шема определяется так же, как и в методе независимых электронов Хартри, а именно как сумма энергий одноэлектронных состояний $\varepsilon_i^{\text{КШ}}$:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i^{\text{КШ}}.$$

Соответственно энергии рентгеновских эмиссионных переходов определяются, как и в приближении Хартри, разностью энергий одноэлектронных уровней, полученных методом Кона—Шема:

$$h\nu_{ij} = \varepsilon_j^{\text{КШ}} - \varepsilon_i^{\text{КШ}}. \quad (5)$$

С другой стороны, энергии $\varepsilon_i^{\text{КШ}}$, полученные методом DFT с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP [25, 26], являются хорошим приближением к вертикальному потенциалу ионизации, т.е.

$$I_i = -\varepsilon_i^{\text{КШ}}. \quad (6)$$

Сравнение результатов теоретических расчетов в приближении DFT с экспериментальными данными для органических молекул показывает [27], что теоретические значения потен-

циалов ионизации обычно завышены и могут быть сопоставлены с экспериментальными потенциалами ионизации путем введения некоторой энергетической поправки D_K (дефект Купманса), т.е.

$$\varepsilon_i^{\text{КШ}} = -I_i^{\text{эксп}} + D_K^i. \quad (7)$$

Дефект Купманса является мерой отклонения рассчитанных одноэлектронных энергий $\varepsilon_i^{\text{КШ}}$ от экспериментальных вертикальных потенциалов ионизации $I_i^{\text{эксп}}$.

Энергии рентгеновских эмиссионных переходов (6) в этом случае будут определяться соотношением

$$h\nu_{ij} = \varepsilon_j^{\text{КШ}} - \varepsilon_i^{\text{КШ}} = -(I_j^{\text{эксп}} - I_i^{\text{эксп}}) + (D_K^j - D_K^i), \quad (8)$$

где индекс i относится к одной из ВЗМО, а индекс j — к внутреннему атомноподобному уровню атома, спектр которого изучается.

В случае рассмотрения относительного энергетического положения отдельных занятых ВЗМО (i и l), проявляющихся в рентгеновском эмиссионном OK_α -спектре, относительное положение этих уровней будет определяться соотношением

$$h\nu_{ij} - h\nu_{lj} = \varepsilon_i^{\text{КШ}} - \varepsilon_l^{\text{КШ}} = -(I_i^{\text{эксп}} - I_l^{\text{эксп}}) + (D_K^i - D_K^l). \quad (9)$$

В случае привязки к нулю (соответствует уровню вакуума) рентгеновского эмиссионного OK_α -спектра энергетические положения отдельных занятых ВЗМО будут определяться соотношением

$$\varepsilon_i^{\text{ВЗМО}} = h\nu_{ij} - \varepsilon_j^{\text{КШ}} = -I_i^{\text{эксп}} + D_K^i. \quad (10)$$

В работе [25] показано, что в случае расчетов методом V3LYP/6-31G(d) дефект Купманса D_K^i практически постоянен в диапазоне энергий $\varepsilon_i^{\text{КШ}} \sim 8\text{—}26$ эВ. В этой связи считается, что поправка D_K^i для различных ВЗМО близка, относительное энергетическое положение занятых уровней молекулы (9), проявляющихся в рентгеновских эмиссионных спектрах, отражает относительное расположение занятых молекулярных орбиталей изучаемой системы, т.е.

$$h\nu_{ij} - h\nu_{il} = I_j^{\text{эксп}} - I_l^{\text{эксп}}. \quad (11)$$

Таким образом, совокупность занятых уровней, проявляющихся в рентгеновских спектрах, будет аналогична системе уровней, проявляющихся в УФС спектрах молекул (см. рис. 2, а, \mathbf{R}_1).

В то же время при сопоставлении энергий связи отдельных уровней молекулы, определенных из рентгеновских данных, с энергиями уровней, полученных на основе квантово-химического расчета в приближении Кона—Шема, необходимо учитывать поправку Купманса (см. соотношение (7)).

В настоящей работе поправка Купманса D_K^i оценивалась величиной смещения, которую необходимо ввести, чтобы совместить максимумы A в экспериментальных и теоретических эмиссионных OK_α -спектрах изучаемых соединений (см. рис. 2). Полученные значения поправок (см. табл. 1) могут рассматриваться как среднее значение энергетической поправки $\langle D_K^i \rangle$, величина которой будет зависеть от выбранного обменно-корреляционного потенциала [23—25].

Присутствие в рассматриваемых нитроксильных радикалах и молекулах неэквивалентных атомов кислорода, а также наличие на атомах кислорода, входящих в состав радикалов, неспаренной электронной плотности будет проявляться и в структуре рассматриваемых эмиссионных OK_α -спектров.

В табл. 4 показаны энергетические положения $1s$ -основных уровней атомов кислорода, входящих в состав молекулы, полученные в результате квантово-химических расчетов. В случае радикалов уровни валентных МО, а также глубоких $O1s$ -уровней кислорода расщеплены из-за наличия спин-спинового взаимодействия.

Рентгеновские переходы между одноэлектронными уровнями подчиняются дипольным правилам отбора. Дипольный матричный элемент перехода, в который наряду с координатной

частью $\varphi(r)$ входит и спиновая часть $\varphi(s)$, определяется соотношением

$$\mu \sim \int \varphi_{1s}^*(r) \bar{r} \psi_{MO}(r) d\tau_r \int \varphi_{1s}^*(s) \psi_{MO}^*(s) d\tau_s. \quad (12)$$

Матричный элемент перехода будет отличаться от нуля при переходе электронов между состояниями с одинаковым спином.

При построении модельных спектров (см. рис. 2, б) интенсивность переходов с соответствующих уровней представляются в виде вертикальных линий, положение которых соответствует энергии уровня, а высота пропорциональна вкладу $2p$ -АО кислорода в соответствующую МО.

Системы уровней будут проявляться в экспериментальном спектре в виде суперпозиции спектров, обусловленных переходами электронов с α - или β -спинами с верхних занятых уровней на глубокий $1s$ -уровень с электронной вакансией, образующейся после удаления электрона с соответствующим спином. Следовательно, экспериментальные OK_α -спектры, изучаемые в настоящей работе, являются суперпозицией спектров, обусловленных переходами электронов между системами α - и β -уровней.

Таким образом, наличие в системе неспаренного электрона должно приводить к уширению OK_α -спектров при переходе от диамагнитной молекулы к парамагнитной из-за мультиплетного расщепления уровней. Как видно из сопоставления спектров, показанных на рис. 2, а, отмеченные изменения в спектрах радикала и соответствующей диамагнитной молекулы можно наблюдать в экспериментальных спектрах (см. рис. 2, а, R_1 и D_1).

Изученные в настоящей работе производные 3-имидазолина R_2 и D_2 имеют в своем составе два неэквивалентных атома кислорода (см. рис. 1). В случае радикала R_2 один из этих атомов входит в состав нитроксильного фрагмента $\text{>N}^{\ominus}\text{O}$, несущего неспаренный электрон. В то же время в радикале R_2 имеется нитронный атом кислорода, на котором, согласно расчетам, спиновая плотность близка к нулю.

В диамагнитной молекуле D_2 атом кислорода гидроксиламинной группы связан непосредственно с атомом водорода. В молекуле также присутствует нитронный кислород. Как видно из табл. 2 и 3, при переходе от диамагнитной молекулы D_2 к парамагнитной R_2 энергия верхней занятой МО практически не изменяется. Однако в радикале R_2 к этой МО непосредственно прилегает МО, на которой находится β -электрон.

Теоретические расчеты электронной структуры соответствующих соединений показывают, что в рассматриваемых молекулах глубокие $01s$ -уровни кислорода нитроксильной, гидроксиламинной и нитронной групп, вследствие различия в зарядовом состоянии, будут различаться и по энергиям (см. табл. 4).

Так, в случае радикала R_2 энергетические положения $01s_\alpha$ -уровней для нитронной (NO) и нитроксильной (NO \cdot) групп различаются на величину 0,6 эВ (см. табл. 4). В случае $01s_\beta$ -уровней соответствующее различие будет 0,3 эВ. Таким образом, результирующий теоретический OK_α -спектр парамагнитной молекулы R_2 (см. рис. 2, а, R_2) будет являться суперпозицией OK_α ($VЗМО-1s_\alpha$) и OK_α ($VЗМО-1s_\beta$) нитроксильной и нитронной групп, смещенных относительно друг друга на величину 0,6 и 0,3 эВ соответственно (см. рис. 6).

В случае диамагнитной молекулы D_2 энергетическое положение $01s$ -уровней для гидроксиламинного и нитронного фрагментов различаются на величину 1,6 эВ. Соответственно, OK_α -спектры диамагнитной молекулы будут являться суперпозицией OK_α -спектров атомов кислорода, смещенных относительно друг друга на соответствующую величину (см. рис. 6).

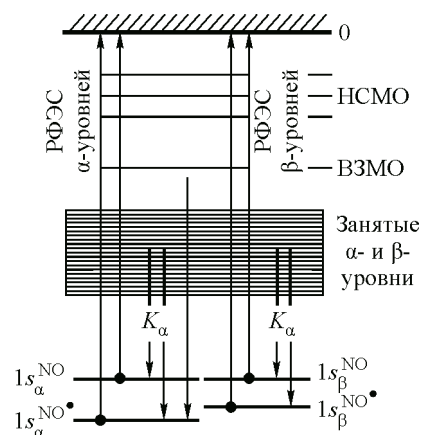


Рис. 6. Привязка спектров для радикала R_2

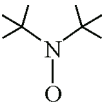
ВЫВОДЫ

Рассмотрена возможность применения методов рентгеновской эмиссионной спектроскопии для изучения особенностей электронного строения свободных стабильных нитроксильных радикалов.

Впервые показаны рентгеновские эмиссионные OK_{α} -спектры, дающие информацию о характере электронных взаимодействий атомов кислорода нитроксильной и нитронной групп, входящих в состав стабильных нитроксильных радикалов на основе производных 3-имидазолина.

На основе совместного рассмотрения рентгеновских эмиссионных OK_{α} -спектров кислорода, рентгеноэлектронных $O1s$ -спектров, УФ, а также квантово-химических расчетов получены данные о строении ВЗМО свободных нитроксильных радикалов и их диамагнитных аналогов в широком энергетическом интервале.

Показано, что верхние занятые МО в нитроксильных радикалах на основе производных 3-имидазолина построены в основном из $2p$ -АО кислорода и азота нитроксильной группы. При этом на атоме кислорода нитроксильной группы локализован значительный отрицательный заряд ($-0,41 e$), в то время как на атоме азота нитроксильного фрагмента отрицательный заряд незначительный ($-0,01 e$). Для атомов кислорода и азота нитронной группы наблюдается аналогичное распределение электронной плотности ($-0,53 e$ и $-0,06 e$ соответственно).

Спиновая плотность в нитроксильных радикалах локализована в области молекулярного фрагмента  и близка на атомах кислорода и азота ($0,51 e$ и $0,46 e$ соответственно), тогда как на атомах кислорода и азота нитронной группы практически равна нулю.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-02-31828 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soul B.P., Hyodo F., Matsumoto K., Simone N.I., Cook J.A., Krishna M.C., Mitchell J.B. // Free Radic. Biol. Med. – 2007. – **42**. – P. 1632 – 1650.
2. Soul B.P., Hyodo F., Matsumoto K., Simone I., Cook J.A., Krishna M.C., Mitchell J.B. // Antioxid. Redox Signal. – 2007. – **9**. – P. 1731 – 1743.
3. Hideg K., Kalai T., Sar C.P. // J. Heterocycl. Chem. – 2005. – **42**. – P. 437 – 450.
4. Grigor'ev I.A., Tkacheva N.I., Morozov S.V. // Curr. Med. Chem. – 2013. – **21**, N 24. – P. 2839 – 2852.
5. Grigor'ev I.A., Dikanov S.A. Imidazoline Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications: in 2 vols. – L.B. Volodarsky. – Boca Raton: CRC Press, 1988.
6. Hedman J., Heden P.-F., Nordling C., Siegbahn K. // Phys. Lett. – 1969. – **29A**, N 4. – P. 178 – 179.
7. Девис Давид И., Перрет Максвелл Дж. Свободные радикалы в органическом синтезе. – М.: Мир, 1980.
8. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: Мир, 1979.
9. Bagus P.S., Schrenk M., Davis D.W., Shirley D.A. // Phys. Rev. A: Gen. Phys. – 1974. – **9**. – P. 1090.
10. Davis D.W., Shirley D.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**. – P. 669.
11. Кондратенко А.В., Мазалов Л.Н., Тополь ИА. Высоквозбужденные состояния молекул. – Новосибирск: Наука, 1982.
12. Demekhin Ph.V., Petrov I.D., Sukhorukov V.L., Kielich W., Knie A., Schmoranzler H., Ehresmann A. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2010. – **43**. – P. 165103.
13. Демехин Ф.В., Омеляненко Д.В., Сухоруков В.Л., Демехина Л.А., Вернер Л., Киллих В., Эресман А., Шморанцер Х., Шартнер К.-Х. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, Прилож. – С. S67 – S76.
14. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, Прилож. – С. S106 – S112.
15. Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т., Шелетин О.Е., Мазалов Л.Н. Рентгеновские и фотоэлектронные спектры кислородорганических соединений. – Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1982.
16. Zykov B.G., Martin V.V., Grigoryev I.A. // J. Electron Spectr. Relat. Phenomena. – 1991. – **52**, N 15. – P. 73 – 84.

17. Зыков Б.Г., Григорьев И.А., Мартин В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – С. 1769 – 1777.
18. Amsterdam Density Functional (ADF), Scientific Computing & Modelling – Amsterdam, 2013.
19. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**. – P. 8822.
20. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Sing D.J., Fiolhais C. // Phys. Rev. B. – 1992. – **46**. – P. 6671.
21. E. van Lenthe, Baerends E.J. // J. Comput. Chem. – 2003. – **24**. – P. 1142.
22. (a) Takahata Y., Okamoto A.K., Chong D.P. // Intern. J. Quant. Chem. – 2006. – **106**. – P. 2581 – 2586.
(b) Takahata Y., Marques A. dos S., Pereir L.G. // Orbital Elec. J. Chem., Campo Grande. – 2010. – **2**, N 1. – P. 27 – 40 (<http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/104/40>).
23. Крауклис И.В., Чижев Ю.В. // Оптика и спектроскопия. – 2004. – **96**, № 1. – С. 55 – 64.
24. Крауклис И.В., Чижев Ю.В. // Оптика и спектроскопия. – 2005. – **98**, № 3. – С. 383 – 389.
25. Becke A. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
26. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785.
27. Крауклис И.В., Маслов В.Г., Чижев Ю.В. Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в применении к задачам прикладной нанофотоники. // Учебно-методическое пособие. – СПбГУ, 2007. – 219 с.