

Сверхтонкое взаимодействие в деформированном свободном радикале

© Н.Г. Квачадзе, Э.Е. Томашевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nina.kvachadze@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2007 г.)

Проведены расчеты геометрических параметров и констант сверхтонкого взаимодействия простых свободных радикалов, выбранных в качестве моделей фрагментов срединного макрорадикала в нагруженном полимере. Оценены эффекты изменения констант сверхтонкого взаимодействия для α -, β -, γ - и δ -протонов и ядер ^{13}C , вызванные деформацией межатомных связей и продольной деформацией углеродного остова радикала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32609а).

PACS: 76.30.Rn, 31.15.Ar, 81.40.Lm

1. Введение

Макрорадикалы, создаваемые отщеплением атомов водорода, можно рассматривать как парамагнитные аналоги полимерных молекул. Это позволяет использовать методы ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) для структурных и механических исследований. О деформациях и характере напряженного состояния макрорадикалов можно судить по изменению констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с соседними протонами. Изменение констант СТВ с β -протонами было обнаружено по уменьшению расщеплений в спектрах ЭПР при растяжении облученных сверхвысокопрочных волокон полиэтилена [1] и по смещению линий в спектрах ДЭЯР ориентированных нагруженных образцов полиамида и полипропилену [2].

Для анализа результатов экспериментов и предсказания вероятных эффектов необходимы квантово-химические расчеты влияния деформаций межатомных связей на магнитно-резонансные параметры радикалов. В последнее время существенное развитие получили неэмпирические методы квантово-химических расчетов, основанные на теории функционала электронной плотности [3]. В рамках этих методов удается с достаточной точностью воспроизвести геометрию и рассчитать магнитно-резонансные параметры радикалов [4–6]. Достижения в области квантово-химических расчетов радикалов отражены в программах серии GAUSSIAN.

Нами были проведены модельные расчеты геометрии и констант СТВ простых алкильных радикалов с использованием пакета программ GAUSSIAN 98 [7]. Расчеты выполнялись методом функционала плотности (DFT) в приближении UB3LYP с расширенным набором базисных функций 6-311G(d, p), включающим d -орбитали для атомов углерода и p -орбитали для атомов водорода.

2. Результаты расчетов деформированных алкильных радикалов

В качестве моделей фрагментов срединного макрорадикала $-\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2-$ были взяты радикалы C_2H_5 , C_3H_7 , C_5H_{11} и C_7H_{15} . Рассчитывались геометрические параметры и константы СТВ радикалов в исходном и деформированном состояниях. Целью расчетов являлось установление зависимости констант СТВ от деформации связей $\text{C}-\text{C}$, деформации валентных углов и полной продольной деформации углеродного остова радикалов.

2.1. Растяжение $\text{C}-\text{C}$ -связей

1) Радикал этил $\text{H}_2\dot{\text{C}}_\alpha \frac{r_\alpha}{r_\beta} \text{C}_\beta \text{H}_3$. Оптимальной структуре радикала, согласно [8], отвечает конформация, в которой одна из связей $\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ находится в створе с направлением $2p$ -орбитали неспаренного электрона. Радикальный центр не является идеально плоским. Биссектриса угла $\angle \text{H}_\alpha \text{C}_\alpha \text{H}_\alpha$ отклонена относительно направления связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ на небольшой угол, равный 6° . Значения геометрических параметров для исходного недеформированного радикала по нашим расчетам составляют

$$r_\alpha(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta) = 1.489 \text{ \AA}; \quad r(\text{C}_\alpha-\text{H}_\alpha) = 1.083 \text{ \AA};$$

$$r(\text{C}_\beta-\text{H}_{\beta 1,2}) = 1.094 \text{ \AA}; \quad r(\text{C}_\beta-\text{H}_{\beta 3}) = 1.103 \text{ \AA};$$

$$\angle \text{H}_\alpha \text{C}_\alpha \text{H}_\alpha = 118^\circ; \quad \angle \text{H}_\beta \text{C}_\beta \text{H}_\beta = 108^\circ;$$

$$\angle \text{C}_\alpha \text{C}_\beta \text{H}_{\beta T} = 111.9^\circ; \quad \angle \gamma = 6^\circ.$$

Конформационные углы между осью $2p$ -орбитали неспаренного электрона и проекциями $\text{C}_\beta-\text{H}_\beta$ -связей на плоскость, перпендикулярную связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, равны $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 60^\circ$, $\vartheta_3 = 0^\circ$. Рассчитанные значения кон-

стант (в гауссах) изотропного СТВ равны:

$$a_{\alpha}^C = 28.4 \text{ G}; \quad a_{\alpha}^H = -22.0 \text{ G};$$

$$a_{\beta}^C = -12.3 \text{ G}; \quad a_{\beta_{1,2}}^H = 13.1 \text{ G}; \quad a_{\beta_3}^H = 52.9 \text{ G}.$$

Значения констант для β -протонов удовлетворяют уравнению $a_{\beta} = A_{\beta} \cos^2 \vartheta$, где $A_{\beta} = 52.9 \text{ G}$.

Деформация радикала задавалась удлинением $(r + \Delta r)$ или сокращением $(r - \Delta r)$ связи $C_{\alpha}-C_{\beta}$. Следствием растяжения связи $C_{\alpha}-C_{\beta}$ являлось уменьшение спиновой плотности на ядрах атомов β -метильной группы и соответствующее уменьшение констант изотропного СТВ. В радикальном центре наблюдалось увеличение константы СТВ для атома $^{13}C_{\alpha}$ при практически неизменном значении СТВ для α -протонов. При сжатии радикала деформационные изменения носили обратный характер.

Наибольший деформационный эффект имел место для β -протонов радикала. На рис. 1 показана зависимость относительного значения $a_{\beta}^H(\Delta r)/a_{\beta}^H(0)$ константы СТВ от относительной деформации $\Delta r/r_0$. При небольших деформациях

$$a_{\beta}^H(\Delta r/r_0) = a_{\beta}^H(0)(1 - K_r \Delta r/r_0).$$

Коэффициент деформационного изменения изотропного СТВ для β -протонов в радикале $\dot{C}H_2CH_3$ оказался достаточно высоким и равным $K_r = -5$.

СТВ с β -протонами в значительной мере обусловлено делокализацией неспаренного электрона, определяемой перекрыванием $2p_{\pi}$ -орбитали неспаренного электрона с $2p_{\pi}$ -компонентой sp^3 -орбитали атома C_{β} (сверхсопряжение). Нами были рассчитаны интегралы перекрывания $S(2p_{\pi} \text{---} 2p_{\pi})$ негибридных орбиталей в зависимости от расстояния между атомами углерода по таблицам,

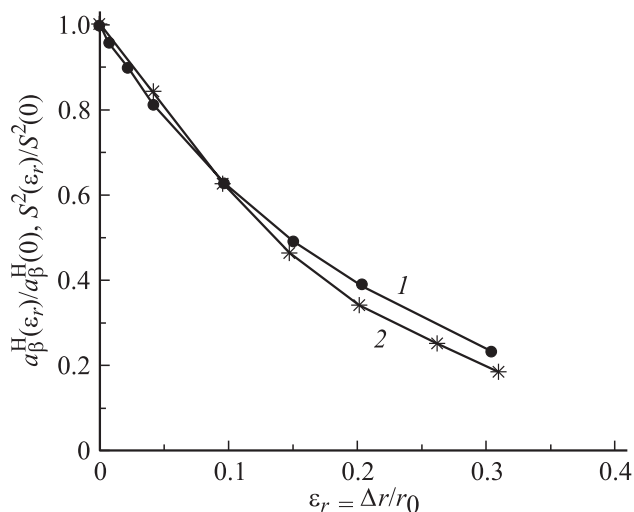
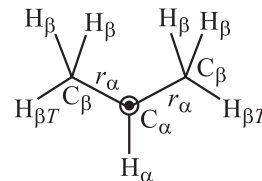


Рис. 1. Деформационная зависимость констант $a_{\beta}^H(\epsilon_r)$ для радикала $\dot{C}H_2CH_3$ (1) и деформационная зависимость квадрата интеграла перекрывания $S_{p...p}^2(\epsilon_r)$ (2).

приведенным в монографии [9]. Деформационная зависимость $S^2(\Delta r/r_0)$ оказалась близкой к деформационной зависимости констант СТВ β -протонов в радикале $\dot{C}H_2CH_3$ (рис. 1).

2) Радикал изопропил $CH_3\dot{C}HCH_3$ является простой моделью центрального фрагмента срединного макрорадикала



В исходной транс-конформации $2p$ -орбиталь неспаренного электрона расположена перпендикулярно плоскости, в которой находятся атомы углерода, атом H_{α} и крайние атомы водорода $H_{\beta T}$ метильных групп. Рассчитанные значения геометрических параметров радикала составили

$$r_{\alpha}(C_{\alpha}-C_{\beta}) = 1.490 \text{ \AA}; \quad \angle C_{\beta}C_{\alpha}C_{\beta} = 120.8^{\circ};$$

$$r(C_{\alpha}-H_{\alpha}) = 1.083 \text{ \AA}; \quad r(C_{\beta}-H_{\beta}) = 1.09 \text{ \AA};$$

$$\angle H_{\beta}C_{\beta}H = 105.6^{\circ}.$$

Конформационные углы относительно оси $2p$ -орбитали равны $\vartheta_{\beta_{1...}\beta_4} = 31^{\circ}$; $\vartheta_{\beta T} = 90^{\circ}$. Вычисленные значения констант изотропного СТВ в свободном состоянии радикала оказались равными

$$a_{\alpha}^C = 26.8 \text{ G}; \quad a_{\beta_{1,2}}^C = -12.4 \text{ G};$$

$$a_{\alpha}^H = -22.9 \text{ G}; \quad a_{\beta_{1...}\beta_4}^H = 34.9 \text{ G} \quad \text{и} \quad a_{\beta T}^H = 1.0 \text{ G}.$$

Напряженное состояние радикала задавалось посредством растяжения связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ при фиксированном значении валентного угла α . Растяжение связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ в радикале $CH_3\dot{C}HCH_3$ привело к изменениям констант СТВ, подобным тем, которые имели место для деформированного радикала $\dot{C}H_2CH_3$. Изотропное СТВ с магнитными ядрами атомов β -метильных групп стало слабее, а в радикальном центре усилилось. Зависимость констант изотропного СТВ для четырех магнитно-эквивалентных β -протонов от одновременной деформации связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ (рис. 2) подчиняется уравнению

$$a_{\beta}^H(\Delta r/r_0) = 34.9(1 - K_r \Delta r/r_0).$$

Деформационный коэффициент здесь меньше, чем для радикала C_2H_5 , и равен $K_r = -4.1$.

Для радикального центра получены следующие деформационные соотношения:

$$a_{\alpha}^C = 26.8 \cdot (1 + 3.7\Delta r/r_0),$$

$$a_{\alpha}^H = -22.9 \cdot (1 + 0.35\Delta r/r_0).$$

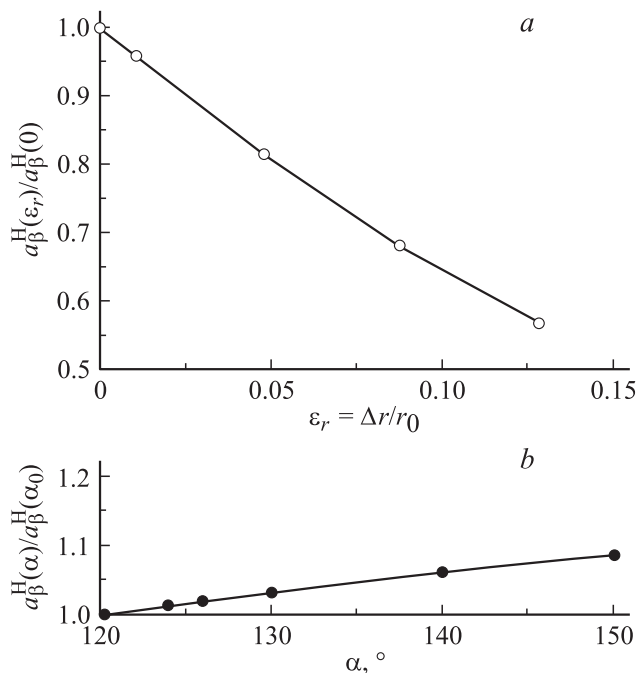


Рис. 2. Зависимости относительного значения констант изотропного СТВ с β -протонами в радикале $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{NCH}_3$ от растяжения связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ при фиксированном значении валентного угла (a) и от величины валентного угла при фиксированном значении длины связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ (b).

3) Радикал изопентил $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NCH}_2\text{CH}_3$ был выбран для оценки эффектов селективного растяжения связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ и $\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma$. Рассчитанные геометрические параметры радикала в конформации плоского транс-зигзага составили

$$r_\alpha = 1.493 \text{ \AA}; \quad r_\beta = 1.532 \text{ \AA}; \quad \angle \alpha = 121.6^\circ;$$

$$\angle \beta = 114^\circ; \quad \angle \text{H}_\beta\text{C}_\beta\text{H}_\beta = 104.3^\circ; \quad \angle \vartheta = 33^\circ.$$

Значения констант изотропного СТВ $a_\alpha^C = 26.4 \text{ G}$; $a_\beta^C = -11.8 \text{ G}$; $a_\gamma^C = 0.4 \text{ G}$; $a_\alpha^H = -22.4 \text{ G}$; $a_{(\beta 1 \dots \beta 4)}^H = 32.6 \text{ G}$; $A_\beta = a_\beta^H / \cos^2 \vartheta = 46.3 \text{ G}$; $a_{(\gamma 1 \dots \gamma 4)}^H = -0.52 \text{ G}$.

Напряженное состояние радикала задавалось либо растяжением обеих связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ радикального центра, либо растяжением соседних связей $\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma$ при неизменном значении валентных углов $\angle \alpha = \angle \text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$ и $\angle \beta = \angle \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma$.

В результате расчетов получены следующие соотношения, характеризующие зависимость констант изотропного СТВ от относительной деформации связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ и $\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma$:

$$a_\alpha^C(\Delta r_\alpha) = 26.4(1 + 4\Delta r/r_\alpha);$$

$$a_\alpha^C(\Delta r_\beta) = 26.4(1 + 0.1\Delta r/r_\beta);$$

$$a_\alpha^H(\Delta r_\alpha) = -22.4(1 + 0.3\Delta r/r_\alpha);$$

$$a_\alpha^H(\Delta r_\beta) = -22.4(1 + 0.09\Delta r/r_\beta);$$

$$a_\beta^H(\Delta r_\alpha) = 32.6(1 - 4.2\Delta r/r_\alpha);$$

$$a_\beta^H(\Delta r_\beta) = 32.6(1 + 0.35\Delta r/r_\beta);$$

$$a_\gamma^H(\Delta r_\alpha) = -0.52(1 - 2.7\Delta r/r_\alpha);$$

$$a_\gamma^H(\Delta r_\beta) = -0.52(1 - 4.4\Delta r/r_\beta).$$

Деформация связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ в радикале C_5H_{11} при неизменном значении других геометрических параметров привела к уменьшению констант СТВ как с β -, так и с γ -протонами.

Следствием растяжения соседних связей $\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma$ явилось иное распределение спиновой плотности вдоль цепи. В результате произошло значительное уменьшение констант СТВ с γ -протонами, а константы СТВ с β -протонами увеличились.

2.2. Деформация валентных углов

Были проведены расчеты констант СТВ для радикалов C_3H_7 и C_5H_{11} , напряженное состояние которых задавалось путем увеличения валентных углов при фиксированных значениях длин связей C--C и других геометрических параметров. Влияние угловой деформации оказалось менее существенным, чем растяжение связей. Кроме того, наблюдалось изменение знака эффекта, что, по-видимому, связано с изменением гибридизации орбиталей атомов углерода при угловой деформации. Увеличение валентного угла $\alpha = \angle \text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$ в радикале C_3H_7 привело к уменьшению константы СТВ для α -протона и увеличению констант СТВ β -протонов

$$a_\alpha^H(\Delta \alpha) = -22.9(1 - 2.8 \cdot 10^{-3} \Delta \alpha);$$

$$a_\beta^H(\Delta \alpha) = 34.9(1 + 3 \cdot 10^{-3} \Delta \alpha),$$

где $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0$, $\alpha_0 = 120.8^\circ$.

Раздельное увеличение валентных углов $\alpha = \angle \text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$ или $\beta = \angle \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma$ в радикале C_5H_{11} дало однотипные результаты

$$a_\alpha^H(\Delta \alpha) = -22.4(1 - 3 \cdot 10^{-3} \Delta \alpha);$$

$$a_\alpha^H(\Delta \beta) = -22.4(1 - 2 \cdot 10^{-3} \Delta \beta);$$

$$a_\beta^H(\Delta \alpha) = 32.6(1 + 3.6 \cdot 10^{-3} \Delta \alpha);$$

$$a_\beta^H(\Delta \beta) = 32.6(1 + 4.4 \cdot 10^{-3} \Delta \beta);$$

$$a_\gamma^H(\Delta \alpha) = -0.52(1 - 1.2 \cdot 10^{-3} \Delta \alpha);$$

$$a_\gamma^H(\Delta \beta) = -0.52(1 - 5.8 \cdot 10^{-3} \Delta \beta),$$

где $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0$, $\alpha_0 = 121.6^\circ$; $\Delta \beta = \beta - \beta_0$, $\beta_0 = 114^\circ$.

Характерно, что угловая деформация приводит к уменьшению абсолютного значения отрицательных констант СТВ для α - и γ -протонов и увеличению положительного значения для β -протонов.

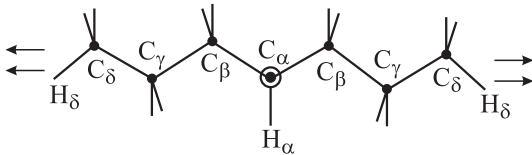
В условиях продольного растяжения углеродного остова радикала суммарные эффекты изменения констант СТВ должны зависеть от соотношения различных компонент деформации.

Таблица 1. Геометрические параметры радикала C_7H_{15}

Длины фрагментов и связей, Å									
$L(C_\delta \text{---} C_\delta)$	$\varepsilon_L, \%$	$L(C_\beta \text{---} C_\beta)$	$\varepsilon_{L\beta}, \%$	$r(C_\alpha \text{---} C_\beta)$	$\varepsilon_{r\alpha}, \%$	$r(C_\beta \text{---} C_\gamma)$	$\varepsilon_{r\beta}, \%$	$r(C_\gamma \text{---} C_\delta)$	$\varepsilon_{r\gamma}, \%$
7.718	0.00	2.606	0.00	1.492	0.00	1.534	0.00	1.530	0.00
7.872	2.00	2.650	1.70	1.510	1.18	1.552	1.15	1.550	1.25
8.027	4.00	2.695	3.42	1.528	2.39	1.570	2.35	1.569	2.54
Значения валентных углов, °									
$\varepsilon_L, \%$	$\angle \alpha$	$\Delta \alpha$	$\angle \beta$	$\Delta \beta$	$\angle \gamma$	$\Delta \gamma$	$\angle C_\gamma C_\delta H_\delta$	$\angle H_\beta C_\beta H_\beta$	
0.0	121.6	0.0	114.3	0.0	113.3	0.0	111.4	104.2	
2.00	122.7	1.1	115.6	1.3	115.0	1.7	113.3	104.2	
4.00	123.7	2.1	116.9	2.6	116.5	3.2	115.0	104.3	

2.3. Продольная деформация

Для оценки влияния продольной деформации углеродного остова на константы СТВ был выбран срединный радикал $CH_3CH_2CH_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_3$:



Продольное растяжение задавалось увеличением расстояний между концевыми атомами углерода $C_\delta \text{---} C_\delta$ и водорода $H_\delta \text{---} H_\delta$ на одну и ту же относительную величину. Это позволило уменьшить влияние краевых эффектов. Кроме того, сохранялась неизменной исходная плоская структура. Чтобы исключить изгиб радикала в плоскости углеродных атомов, углы между линией $C_\beta \text{---} C_\beta$ и направлениями $C_\beta \text{---} C_\delta$ поддерживались постоянными, равными 3.5° .

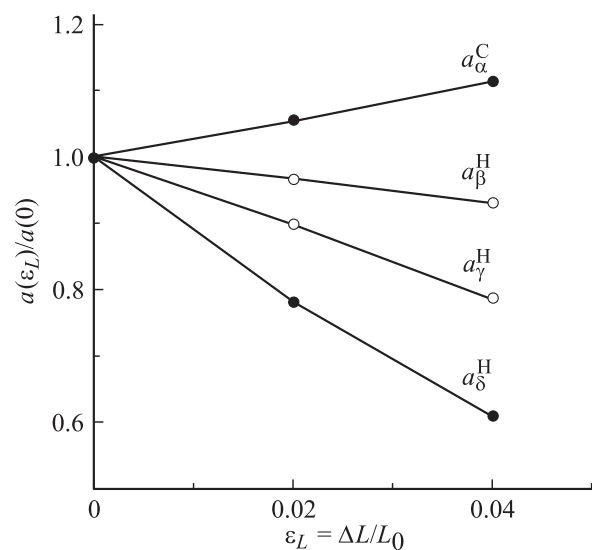
Рассчитанные значения геометрических параметров деформированного таким образом радикала приведены в табл. 1. Из полученных результатов следует, что деформация растяжения связей $C \text{---} C$ составляет примерно 60% от полной продольной деформации радикала. Относительная деформация радикального центра $\varepsilon_{L\beta}$ оказалась меньше, чем полная продольная деформация радикала ε_L . Причиной является различие в упругих постоянных для гибридных $sp^2 \text{---} sp^3$ -связей по сравнению с $sp^3 \text{---} sp^3$ -связями.

Для оптимизированных геометрий радикала C_7H_{15} были выполнены расчеты констант изотропного СТВ (a) и главных значений тензоров (B_1, B_2, B_3) анизотропного СТВ. Расчетные значения этих величин для исходного недеформированного состояния радикала приведены в табл. 2. Отметим, что расчетные значения констант изотропного СТВ в радикале C_7H_{15} для α -, β - и γ -протонов находятся в хорошем соответствии с опытными данными для макрорадикала в полиэтилене (ПЭ). Экспериментальные значения равны $a_\alpha^H = -21.5 \text{ G}$; $a_\beta^H = 33 \text{ G}$ (средняя величина); $a_\gamma^H = -0.68 \text{ G}$.

Таблица 2. Расчетные значения констант изотропного СТВ и главные значения (B_1, B_2, B_3) тензоров анизотропного СТВ для исходной геометрии радикала C_7H_{15}

Атомы	a, G	B_1, G	B_2, G	B_3, G
$^{13}C_\alpha$	26.46	54.75	-27.26	-27.50
$^{13}C_{\beta 1, \beta 2}$	-11.69	0.84	-0.12	-0.72
$^{13}C_{\gamma 1, \gamma 2}$	0.38	0.52	-0.17	-0.35
$^{13}C_{\delta 1, \delta 2}$	-0.55	0.13	0.00	-0.13
H_α	-22.38	14.03	0.01	-14.04
$H_{\beta 1 \text{---} \beta 4}$	32.42	3.08	-1.34	-1.74
$H_{\gamma 1 \text{---} \gamma 4}$	-0.56	2.05	-0.98	-1.07
$H_{\delta 1 \text{---} \delta 4}$	0.38	0.71	-0.33	-0.39

В результате расчетов напряженного радикала была установлена зависимость изотропной (рис. 3) и анизотропной компонент СТВ от относительной продольной деформации для α -, β -, γ - и δ -протонов и ядер ато-

Рис. 3. Зависимость относительного значения констант изотропного СТВ для β -, γ -, δ -протонов и ядер $^{13}C_\alpha$ от относительной продольной деформации радикала C_7H_{15} .

мов ^{13}C . Получены следующие основные уравнения:

$$a_{\alpha}^{\text{C}}(\varepsilon_L) = 26.4(1 + 2.7\varepsilon_L);$$

$$B_{1\alpha}^{\text{C}}(\varepsilon_L) = 54.8(1 + 0.4\varepsilon_L);$$

$$a_{\alpha}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = -22.4(1 - 0.1\varepsilon_L);$$

$$B_{1\alpha}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = 14.0(1 + 0.5\varepsilon_L);$$

$$a_{\beta}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = 32.4(1 - 1.8\varepsilon_L);$$

$$B_{1\beta}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = 3.0(1 + 0.5\varepsilon_L);$$

$$a_{\gamma}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = -0.56(1 - 5.1\varepsilon_L);$$

$$B_{1\gamma}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = 2.0(1 - 1.8\varepsilon_L);$$

$$a_{\delta}^{\text{H}}(\varepsilon_L) = 0.38(1 - 11\varepsilon_L);$$

$$B_{1\delta}^{\text{CH}}(\varepsilon_L) = 0.7(1 - 2\varepsilon_L).$$

Высокие значения деформационного коэффициента $K_L = [\Delta a/a]/[\Delta L/L]$ наблюдаются для констант изотропного СТВ с ядром атома $^{13}\text{C}_{\alpha}$ $K_L(a_{\alpha}^{\text{C}}) = +2.7$ и с протонами соседних $K_L(a_{\beta}^{\text{H}}) = -1.8$ и особенно удаленных $K_L(a_{\gamma}^{\text{H}}) = -5.1$, $K_L(a_{\delta}^{\text{H}}) = -11$ метиленовых групп. Кроме того, для γ - и δ -протонов сохраняются близкие к предельной величине (-3.0) значения деформационных коэффициентов констант анизотропного СТВ: $K_L(B_{\gamma}^{\text{H}}) = -1.8$, $K_L(B_{\delta}^{\text{H}}) = -2.0$. Поэтому представляется перспективным проведение экспериментов с целью обнаружения смещения линий ДЭЯР удаленных протонов в макрорадикалах при растягивающем нагружении сверхпрочных нитей ПЭ. Особой проблемой является получение и исследование методами ЭПР и ДЭЯР полимерных образцов с повышенным содержанием изотопа ^{13}C .

Опытное значение деформационного коэффициента для β -протонов в макрорадикале $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$, оцененное по спектрам ЭПР нагруженных моноволокон ПЭ [1], составляет $K_L(a_{\beta}^{\text{H}}) = -1.3$, что меньше расчетного значения равного -1.8 . Это различие можно объяснить более сложным напряженным состоянием макрорадикала, структура которого отличается от конформации идеального транс-зигзага [10]. Полная продольная деформация макрорадикала в полимерной матрице включает в себя не только растяжение связей С–С и увеличение валентных углов, но и конформационную или вне плоскостную компоненты. При низких температурах конформационные углы в радикалах ПЭ оцениваются величиной $\varphi_{\beta} = 4^{\circ}$. Эффект силового изменения углов φ_{β} в ПЭ на опыте не был определен. В макрорадикалах ориентированного полиамида, где $\varphi_{\beta} = 11^{\circ}$, силовой конформационный эффект равен $\Delta\varphi_{\beta}/\Delta\sigma = -2^{\circ}/\text{GPa}$ [2].

3. Заключение

Методом DFT (B3LYP/6-311G**) проведены квантово-химические расчеты деформированных алкильных радикалов. Показано, что растяжение свободных радикалов с сохранением плоской структуры приводит к ослаблению изотропного СТВ с β -, γ - и δ -протонами, усилению СТВ с ядром атома $^{13}\text{C}_{\alpha}$ радикального центра и практически не влияет на СТВ с α -протоном. Установлены количественные соотношения, характеризующие влияние плоского напряженного состояния радикала на константы СТВ. Полученные результаты могут служить основой для интерпретации экспериментальных данных и оценки локальных деформаций макрорадикалов в нагруженном полимере.

Авторы благодарят проф. Ю.Д. Орлова (Тверской государственный университет) за помощь, оказанную при проведении расчетов.

Список литературы

- [1] Н.Г. Квачадзе, А.В. Савицкий, Э.Е. Томашевский. ФТТ **26**, 282 (1984).
- [2] Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе. ФТТ **47**, 899 (2005).
- [3] Recent advances in density functional methods. Pt. 1 / Ed. D.P. Chong. World Scientific Publ. Co., Singapore (1996).
- [4] C. Adamo, V. Barone, F. Fortunelli. J. Chem. Phys. **102**, 384 (1995).
- [5] C. Adamo, M. Cossi, V. Barone. J. Mol. Struct. (Theorchem) **493**, 145 (1999).
- [6] Н.Д. Чувылкин, А.М. Токмачев, И.А. Суслов. ЖФХ **75**, 1965 (2001).
- [7] GAUSSIAN 98 (Revision 5). Gaussian Inc. Pittsburg, PA (1998).
- [8] J. Pacansky, M. Dupuis. J. Chem. Phys. **68**, 4276 (1978); **73**, 1867 (1980).
- [9] С.С. Бацанов, Р.А. Звягина. Интегралы перекрывания и проблема эффективности зарядов. Наука, Новосибирск (1966). Т. 1. 386 с.
- [10] Э.Е. Томашевский, Н.Г. Квачадзе. Высокомолекуляр. соединения Б **37**, 1788 (1995).