

СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

А.Л.Бучаченко
А.М.Вассерман

А. Л. БУЧАЧЕНКО, А. М. ВАССЕРМАН

СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
И ПРИМЕНЕНИЕ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
1973

Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.

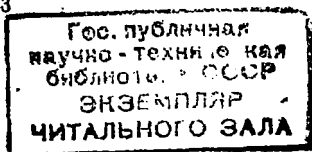
Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М., «Химия», 1973.

408 с.; 84 табл.; 83 рис.; список литературы 805 ссылок.

В монографии изложены результаты физико-химических исследований стабильных радикалов. Рассмотрены магнитная радиоспектроскопия, квантовая химия, физико-химические свойства и реакционная способность стабильных моно-, би- и полирадикалов различных классов, а также их применение в разных областях физики, химии и биологии, в частности для исследования молекулярных движений и структуры жидкостей, полимеров и биополимеров.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических факультетов — химиков-органиков, физико-химиков, химиков-теоретиков.

Б 0254-000 1-73
050(01)-74



Редактор Г. И. Белан
Технический редактор А. С. Кочетова
Художник Н. В. Носов
Корректор М. С. Хрипунова

Т.14977. Сдано в наб. 25/V 1973 г. Подп. в печ. 15/X 1973 г. Формат бумаги 60 X 90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 25,5. Уч.-изд. л. 26,67. Тираж 3600 экз.
Зак. 655. Изд. № 455. Цена 2 р. 83 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 23.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли,
198052 Ленинград, Измайловский проспект, 29

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Глава I. Теория сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия в радикалах	9
1. Сверхтонкое взаимодействие (СТВ)	9
2. Изотропное сверхтонкое взаимодействие	12
3. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие	14
4. Проявление изотропного СТВ в спектрах ЭПР	17
5. Проявление анизотропного СТВ в спектрах ЭПР	24
6. Спиновая плотность	31
7. Квантовохимические методы расчета электронной структуры радикалов и распределения спиновой плотности	33
8. СТВ с α -протонами в π -электронных радикалах	44
9. СТВ с ядрами атомов метильной группы, присоединенной к π -электронной системе	51
10. СТВ с ядрами многоэлектронных атомов в π -электронных радикалах	56
<i>Литература</i>	56
Глава II. g -Фактор органических радикалов	62
1. Физический смысл g -фактора	62
2. Теория g -фактора органических радикалов	65
<i>Литература</i>	73
Глава III. Основы теории ширины линии в спектрах ЭПР радикалов в растворах	74
1. Физические основы процессов магнитной релаксации	74
2. Основы теории спиновой релаксации	76
3. Модуляция изотропного СТВ	85
4. Модуляция дипольного СТВ и анизотропного зеемановского взаимодействия	92
5. Спиновый обмен в радикалах	98
<i>Литература</i>	106

Глава IV. Углеродородные радикалы	107
1. Трифенилметильный радикал	107
2. Замещенные трифенилметильные радикалы	111
3. Бензильные радикалы	118
4. Дифенилметильные радикалы	124
5. Другие углеводородные радикалы	128
<i>Литература</i>	133
Глава V. Феноксильные радикалы	135
1. Распределение спиновой плотности	135
2. Влияние заместителей на распределение спиновой плотности	141
3. Внутримолекулярные движения	145
<i>Литература</i>	148
Глава VI. Азотокисные (нитроксильные) радикалы	150
1. Электронная структура фрагмента $>N-O\cdot$	150
2. Конформации азотокисных радикалов	164
3. Стабильные комплексы	178
<i>Литература</i>	183
Глава VII. Гидразильные, иминоксильные и другие азотсодержащие радикалы	186
1. Гидразильные радикалы	186
2. Иминоксильные радикалы	199
3. Амнильные радикалы	206
4. Нитронилазотокисные и иминоазотокисные радикалы	210
5. Вердазильные, тетразолильные, имидазолильные и другие радикалы	213
<i>Литература</i>	219
Глава VIII. Стабильные би- и полирадикалы	223
1. Обменные взаимодействия в азотокисных бирадикалах	223
2. Динамика обменных взаимодействий в азотокисных бирадикалах	232
3. Дипольное взаимодействие электронов в азотокисных бирадикалах. Знак обменного взаимодействия	241
4. Азотокисные полирадикалы	246
5. Углеводородные бирадикалы	254
6. Феноксильные бирадикалы	258
7. Гидразильные бирадикалы	261
<i>Литература</i>	262
Глава IX. Ядерный магнитный резонанс в стабильных радикалах и их комплексах	265
1. Основы теории ЯМР в парамагнитных системах	265
Парамагнитные сдвиги линий в спектрах ЯМР радикалов	265
Ядерная релаксация в радикалах	269

Парамагнитные сдвиги и ядерная релаксация в комплексах радикалов	274
Динамическая поляризация ядер	281
2. ЯМР в стабильных радикалах	285
Азотокисные радикалы с шестичленными циклами	286
Азотокисные радикалы и бирадикалы с пяти- и четырехчленными циклами	293
Алифатические азотокисные радикалы с фиксированной геометрией	297
Ароматические азотокисные радикалы	298
Нитронилазотокисные радикалы и бирадикалы	301
Феноксильные радикалы и бирадикалы	303
Вердазильные радикалы и бирадикалы	307
3. ЯМР в парамагнитных комплексах стабильных радикалов	310
Комплексы радикалов с участием водородной связи	311
π -Комплексы радикалов	320
Контактные комплексы радикалов	321
4. Исследование сольватации радикалов с помощью динамической поляризации ядер	324
5. Закономерности распространения спиновой плотности в молекулярных σ -системах	327
6. Электрон-ядерный двойной резонанс в радикалах и бирадикалах	330
<i>Литература</i>	335
Глава X. Сольватация стабильных радикалов	333
1. Структурный аспект сольватации радикалов	338
2. Динамика сольватации радикалов	343
<i>Литература</i>	345
Глава XI. Применение стабильных радикалов для исследования жидкостей, полимеров и биополимеров	347
1. Вращательная подвижность	348
2. Связь вращательной и поступательной диффузии. Характер распределения радикалов	358
<i>Литература</i>	363
Глава XII. Реакционная способность стабильных радикалов	366
1. Энергия связей в некоторых молекулах и радикалах	366
2. Стабильные радикалы как акцепторы активных радикалов и инструмент исследования механизма реакций	375
Ингибирование радикальной полимеризации	375
Селективность азотокисных радикалов как акцепторов	378
Применение стабильных радикалов для исследования механизма органических реакций	379
3. Кинетика и механизм парамагнитного катализа стабильными радикалами реакции <i>цис-транс</i> -изомеризации	381

4. Реакции присоединения стабильных радикалов к двойной связи	384
5. Реакции замещения с участием стабильных радикалов	386
Реакции с углеводородами	386
Реакции с фенолами. Влияние водородных связей на кинетику радикальных реакций	392
Влияние π -комплексов на кинетику реакций стабильных радикалов	396
Реакционная способность би- и полирадикалов	398
Кислотный катализ радикальных реакций	402
Исследование кинетики радикальных реакций методом ЯМР	404
<i>Литература</i>	406

ПРЕДИСЛОВИЕ

Начало изучения стабильных радикалов относится к началу этого века, но лишь последние 7—10 лет их исследование развивается бурно. В настоящее время химия стабильных радикалов превратилась в самостоятельный раздел.

Большой интерес к стабильным радикалам вызван двумя основными причинами.

Во-первых, они играют важную роль в решении проблем теоретической химии. Многие вопросы теории строения решены с помощью стабильных радикалов (закономерности распространения π -электронной спиновой плотности, спиновой плотности в насыщенных молекулярных системах, далекая делокализация неспаренного электрона, взаимодействие π - и σ -электронных систем, слабые обменные взаимодействия электронов, передача электронного влияния различными молекулярными системами и т. д.). Квантовая химия проверяет качество расчетных приближений, их достоинства и ограничения путем расчета параметров стабильных радикалов и сравнения их с экспериментальными.

Структура электронных оболочек и их модификация под влиянием возмущений (заместители, сольватация и т. д.), реакционная способность радикалов и молекул, механизм элементарных химических реакций, механизмы физических процессов, вызывающих магнитную релаксацию электронов и ядер, конформационная динамика частиц, межмолекулярные взаимодействия, молекулярные движения — таков круг вопросов, решению которых способствуют стабильные радикалы.

Во-вторых, стабильные радикалы широко используются в различных прикладных аспектах. В органической химии они применяются как акцепторы и счетчики активных радикалов, как инструмент исследования механизмов и кинетики химических реакций. В физико-химии полимеров, в биофизике и молекулярной биологии они используются в качестве парамагнитного зонда и спиновых меток. Стабильные радикалы являются эффективными ингибиторами процессов полимеризации, часто ингибируют окисление. Многие из них используются в качестве рабочего вещества радиочастотных мазеров и магнетометров.

Особое место среди стабильных радикалов занимают азотокисные радикалы. Именно благодаря открытию этого класса радикалов резко повысился интерес к стабильным радикалам. Большинство тех прикладных аспектов, о которых говорилось выше, связано с применением азотокисных радикалов. Исключительная заслуга в развитии этой области принадлежит проф. М. Б. Нейману, с которым авторам посчастливилось работать именно в то время, когда с присущим ему безграничным энтузиазмом и дальновидностью он закладывал фундамент новой области.

В книге рассмотрены стабильные радикалы всех основных классов. Главное внимание уделено электронной структуре, реакционной способности радикалов и их применению.

Авторы очень признательны проф. Л. А. Блюменфельду за постоянно вдохновляющие и стимулирующие обсуждения и благодарны Я. С. Лебедеву, Г. М. Жидомирову, А. К. Чиркову, В. А. Губанову, Р. П. Шibaевой за просмотр отдельных глав и обсуждение некоторых вопросов.

А. Л. БУЧАЧЕНКО

А. М. ВАССЕРМАН

ТЕОРИЯ СВЕРХТОНКОГО ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАДИКАЛАХ

1. СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Состояние и форма электронной оболочки определяются сильными кулоновскими электрон-ядерными и электрон-электронными взаимодействиями. Эти же взаимодействия управляют распределением неспаренного электрона по системе радикала или парамагнитного иона, т. е. по системе химических связей.

Сверхтонкое взаимодействие — это взаимодействие неспаренного электрона с ядрами; энергия его составляет $10^5 \div 10^{10}$ Гц (или $10^{-9} - 10^{-4}$ эВ). Изучая сверхтонкое взаимодействие, мы исследуем распределение неспаренного электрона, т. е. регистрируем, по существу, результат сильных кулоновских взаимодействий. Таким образом, сверхтонкое взаимодействие является источником информации о структуре электронной оболочки радикала или иона.

Найдем количественное выражение энергии сверхтонкого взаимодействия — взаимодействия двух магнитных диполей — электрона и ядра.

Векторный потенциал ядра в точке нахождения электрона имеет вид [1, 2]:

$$A = \frac{\mu_n \times r}{r^3} \quad (I.1)$$

где μ_n — магнитный момент ядра; r — радиус-вектор электрон — ядро; r — расстояние между ядром и электроном.

Напряженность магнитного поля B , создаваемого ядром в точке нахождения электрона

$$B = \text{rot } A \quad (I.2)$$

а компоненты его равны:

$$\begin{aligned} B_x &= \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \\ B_y &= \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \\ B_z &= \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \end{aligned} \quad (I.3)$$

Подставляя выражение (I.1) в (I.3), получаем:

$$B_x = -\mu_n \frac{3xz}{r^5}; \quad B_y = -\mu_n \frac{3yz}{r^5}; \quad B_z = \mu_n \left(\frac{1}{r^3} - \frac{3z^2}{r^5} \right)$$

или, в общем виде:

$$B_i = \mu_n \left(\frac{\delta_{km} r^2}{r^5} - \frac{3r_k r_m}{r^5} \right)$$

где r_k и r_m принимают значения x, y, z ; δ_{km} — символ Кронекера.

Энергия магнитного электрон-ядерного взаимодействия равна $\mu_e B$ (μ_e — магнитный момент электрона). В операторной форме гамильтониан этого взаимодействия запишется следующим образом:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \frac{\mu_e \cdot \mu_n}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot r)(\mu_n \cdot r)}{r^5} \quad (1.4)$$

Подставляя в (1.4) значения $\mu_e = -\hbar\gamma_e S$ и $\mu_n = \hbar\gamma_n I$ (γ_e и γ_n — гиромагнитные отношения для электрона и ядра; S и I — спины электрона и ядра), получаем оператор:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left[\frac{3(S \cdot r)(I \cdot r) - r^2(I \cdot S)}{r^5} \right] \quad (1.5)$$

Здесь приведен простейший вывод уравнения (1.5), использованы лишь некоторые уравнения магнитостатики [2].

Уравнение (1.5) описывает магнитное взаимодействие лишь удаленных друг от друга электрона и ядра. При малых расстояниях между ними, сравнимых с размерами ядра, т. е. при $r \rightarrow 0$, значение $\mathcal{H}_{\text{дип}}$ становится неопределенным. Поэтому уравнение (1.5) не может описывать взаимодействие ядра с электронами, имеющими конечную плотность в точке ядра, т. е. с s -электронами.

Вид оператора магнитного взаимодействия ns -электрона с ядром можно строго получить из релятивистского уравнения Дирака [3, 4]. Энергия магнитного контактного взаимодействия электрона с ядром равна:

$$E = -\mu_e H_z = -\frac{8\pi}{3} \mu_e \mu_n |\varphi_{ns}(0)|^2$$

или в операторной форме

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{конт}} &= -\frac{8\pi}{3} \mu_e \mu_n \delta(r) \\ \mathcal{H}_{\text{конт}} &= \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n S \cdot I \delta(r) \end{aligned} \quad (1.6)$$

где $\varphi_{ns}(0)$ — волновая функция неспаренного ns -электрона в точке нахождения ядра; $\delta(r)$ — δ -функция Дирака.

Выражения (1.5) и (1.6) имеют различный вид, однако оба они описывают взаимодействия одного типа. Различие их лишь в том, что первое определяет взаимодействие достаточно удаленных магнитных диполей, второе описывает взаимодействие объединенных диполей. Другими словами, первое выражение определяет магнитное взаимодействие «вне» ядра, второе — «внутри» ядра. Уравнение (1.4) определяет дипольное, или анизотропное свертонное

взаимодействие (СТВ), уравнение (I.6) — изотропное, скалярное, или контактное СТВ.

Анизотропное СТВ существует лишь для электронов, находящихся на угловых орбиталях (типа p -орбиталей). Оно зависит от значения и ориентации радиус-вектора r относительно направления внешнего поля H . Радиус-вектор электрон — ядро обычно жестко ориентирован относительно молекулярных осей радикала. Поэтому анизотропное СТВ проявляется лишь в неподвижных или мало подвижных радикалах (в монокристаллах, в стеклах, в замороженных твердых растворах и т. д.). В жидкостях, где вращение радикала, т. е. переориентация молекулярных осей и радиус-вектора r относительно внешнего поля, совершается с большой частотой, анизотропное СТВ усредняется до нуля. Это легко доказать.

Оператор $\mathcal{H}_{\text{дип}}$ в полярной системе координат, в которой

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

θ и φ — полярный и азимутальный углы (рис. I.1)], можно записать:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left\{ \frac{3}{r^5} [S_z r \cos \theta + r \sin \theta (S_x \cos \varphi + S_y \sin \varphi)] \times \right. \\ \left. \times [I_z r \cos \theta + r \sin \theta (I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi)] - \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} \right\} \quad (I.7)$$

Для радикала, вращающегося произвольно в жидкости, радиус-вектор r принимает любые ориентации и, следовательно, чтобы найти среднее значение $\mathcal{H}_{\text{дип}}$, необходимо интегрировать (I.7) по всем элементам телесного угла $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. Например

$$\langle \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \rangle = \frac{\int \cos \theta \sin \theta \cos \varphi d\omega}{\int d\omega} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \int_0^{\pi} \cos \theta \sin^2 \theta d\theta = 0$$

Интегрируя аналогично другие члены в (I.7), получаем:

$$\langle \mathcal{H}_{\text{дип}} \rangle = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \frac{1}{r^3} \left[3 \left(\frac{1}{3} S_z I_z + \frac{1}{3} S_x I_x + \frac{1}{3} S_y I_y \right) - \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \right] = 0 \quad (I.8)$$

Таким образом, у радикалов в жидкости остается лишь изотропное СТВ $\mathcal{H}_{\text{конт}}$, тогда как у радикалов в твердой фазе СТВ является суммой $\mathcal{H}_{\text{конт}} + \mathcal{H}_{\text{дип}}$.

Изотропное СТВ определяет долю s -состояния в волновой функции неспаренного электрона, анизотропное СТВ дает информацию об электронной плотности на угловых орбиталях (p -, d - и т. д.),

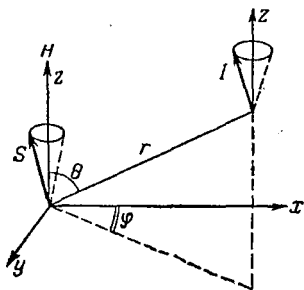


Рис. I.1. Схема анизотропного взаимодействия электронного S и ядерного I спинов.

а также об ориентации молекулярных осей радикала относительно осей кристалла, о геометрии радикала и средних расстояниях электрон — ядро.

СТВ зависит от молекулярной орбитали неспаренного электрона. Однако, как уже отмечалось выше, вид и форма молекулярной орбитали определяются сильными кулоновскими и обменными взаимодействиями, которые рассчитываются в молекулярной квантовой химии. Квантовая химия дает теоретическую информацию о молекулярных орбиталях и о сверхтонком взаимодействии, а измеряемое экспериментально СТВ служит критерием правильности квантово-химических моделей, приближений и расчетов. Успешное развитие теоретических и экспериментальных исследований сверхтонкого взаимодействия невозможно без квантовой химии.

2. ИЗОТРОПНОЕ СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Оператор изотропного, или контактного, СТВ имеет вид:

$$\mathcal{H}_{\text{конт}} = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \delta(\mathbf{r})$$

Константа изотропного СТВ

$$a = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \delta(\mathbf{r})$$

не равна нулю лишь для электронов, имеющих ненулевую спиновую плотность $\rho(0)$ в точке нахождения ядра, т. е. для s -электронов.

При усреднении оператора $\mathcal{H}_{\text{конт}}$ по полной волновой функции системы Ψ получаем спин-гамильтониан:

$$\mathcal{H}_{\text{конт}} = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \rho(0) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (I.9)$$

и

$$a = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \rho(0) \quad (I.10)$$

В одноэлектронном приближении ограниченного метода Хартри — Фока (см. гл. I. 7) спиновая плотность

$$\rho(0) = |\psi_0(0)|^2 \quad (I.11)$$

Функцию $\psi_0(0)$ можно представить в виде линейной комбинации атомных s -орбиталей φ_{ns} :

$$\psi_0(0) = \sum_n c_{ns} \varphi_{ns}(0) \quad (I.12)$$

где c_{ns} — коэффициенты в атомных волновых функциях неспаренного электрона; n — главное квантовое число s -орбитали ($n = 1, 2, 3$ и т. д.).

Тогда константа изотропного СТВ с данным атомом равна:

$$a = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \sum_n c_{ns}^2 |\varphi_{ns}(0)|^2 = \sum_n c_{ns}^2 A_0 = \sum_n \rho_{ns} A_0 \quad (I.13)$$

где A_0 — константа СТВ, нормированная на единичную спиновую плотность ns -электрона:

$$A_0 = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n |\varphi_{ns}(0)|^2 \quad (I. 14)$$

рассчитана для ряда атомов теоретически и приведена в табл. I. 1. Используя эти параметры, можно по уравнению (I. 13) вычислять a , зная расчетные значения спиновой плотности, или, наоборот, по экспериментальным значениям a находить спиновые плотности ns -электронов.

Таблица I. 1. Атомные параметры изотропного (A_0), анизотропного (B_0) СТВ и спин-орбитального взаимодействия для некоторых атомов [5—7]

Атом	n	A_0 , МГц	B_0 , МГц	λ , см $^{-1}$
^1H	1	1 420	—	—
^{11}B	2	2 020	53	11
^{13}C	2	3 110	91	29
^{14}N	2	1 540	48	76
^{17}O	2	4 628	144	151
^{19}F	2	47 910	1515	270
^{29}Si	3	3 381	86,6	149
^{31}P	3	10 178	286,7	299
^{33}S	3	2 715	78,8	328
^{35}Cl	3	4 662	140	586
^{75}As	4	9 582	255	1550
^{79}Br	4	21 738	635	2460

Ясно, что спиновая плотность, определяемая выражением (I. 11), всегда положительна, и знак константы a совпадает со знаком γ_n . Фактически по уравнению (I. 13) определяется одноэлектронный, делокализационный вклад в константу a . С учетом эффектов электронной корреляции (в приближении неорганического метода Хартри — Фока) $\rho(r)$ в точке нахождения ядра (при $r = 0$) определяется уравнением (I. 104), т. е.

$$\rho(0) = |\psi_0(0)|^2 + \sum_i [|\psi_i^{(\alpha)}(0)|^2 - |\psi_i^{(\beta)}(0)|^2] \quad (I. 15)$$

где $|\psi_i^{(\alpha)}(0)|^2$ и $|\psi_i^{(\beta)}(0)|^2$ — спиновые плотности электронов с α - и β -спинами.

По знаку a можно определить знак спиновой плотности $\rho(0)$ и сопоставить результаты теоретического расчета с экспериментальными данными. Эксперимент является в этом случае критерием того, насколько хорошо теоретическая модель и расчет передают распределение спиновой плотности, насколько удовлетворительны приближения и допущения, сделанные в разных методах квантовохимических расчетов.

3. АНИЗОТРОПНОЕ СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Оператор анизотропного, или дипольного, взаимодействия имеет вид:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left[\frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}) - r^2(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I})}{r^5} \right]$$

Раскроем скалярные произведения векторов \mathbf{S} , \mathbf{I} , \mathbf{r} :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} &= S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z \\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{r} &= S_x x + S_y y + S_z z \\ \mathbf{I} \cdot \mathbf{r} &= I_x x + I_y y + I_z z \end{aligned} \quad (\text{I. 16})$$

и подставим их в $\mathcal{H}_{\text{дип}}$. Полученное выражение можно записать в виде матричного произведения:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \times \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} \\ \frac{3zx}{r^5} & \frac{3zy}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \quad (\text{I. 17})$$

Легко видеть, что каждый элемент матрицы 3×3 можно представить в общем виде:

$$\tau_{km}(\mathbf{r}) = \frac{3r_k r_m - r^2 \delta_{km}}{r^5} \quad (\text{I. 18})$$

где индексы k и m принимают значения x, y, z ; r_k, r_m — проекции радиус-вектора \mathbf{r} на оси x, y, z .

С учетом выражения (I.18) уравнение (I.17) можно записать в виде суммы:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \sum_{k,m} S_k \tau_{km}(\mathbf{r}) I_m \quad (\text{I. 19})$$

Усредняя $\mathcal{H}_{\text{дип}}$ по полной волновой функции системы Ψ , получим спин-гамильтониан дипольного взаимодействия:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \sum_{k,m} S_k T_{km} I_m \quad (\text{I. 20})$$

Здесь

$$T_{km} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \int \tau_{km}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \langle \rho | \tau_{km} \rangle \quad (\text{I. 21})$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — спиновая плотность, определяемая уравнением (1.104).

Совокупность значений T_{km} представляет тензор анизотропного СТВ. Матрица T_{km} обычно определяется экспериментально в какой-либо системе координат (например, в системе осей ориентации кристалла); ее можно привести к диагональному виду и получить главные компоненты тензора T_{xx}, T_{yy}, T_{zz} . Систему координат, в которой тензор T диагонален, будем далее называть молекулярной системой координат; она жестко связана с осями симметрии

радикала, с симметрией его электронного облака. Поскольку $\langle \mathcal{H}_{\text{дип}} \rangle = 0$ [см. уравнение (I. 8)], сумма диагональных членов, или след матрицы, равна нулю, т. е. $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$.

Способы экспериментального нахождения матрицы T_{hm} , приведение ее к диагональному виду и определение ориентации молекулярной системы координат относительно осей ориентации кристалла рассмотрены в работе [8]. Не будем здесь касаться этих вопросов, а остановимся на расчете компонент тензора T.

Для этого необходимо вычислить интегралы типа $\langle \rho | \tau_{hm} \rangle$. Как следует из вида оператора τ_{hm} (I. 18), в точке нахождения ядра, т. е. при $r \rightarrow 0$, интегралы $\langle \rho | \tau_{hm} \rangle$ расходятся (для s-орбиталей) или имеют вид неопределенности $0 \cdot \infty$ (для угловых орбиталей типа p, d). Стандартный прием расчета таких интегралов состоит в том, что особую точку $r = 0$ представляют окруженной сферой объема ϵ и производят интегрирование по всему объему вне сферы ϵ . Затем находят предел при $\epsilon \rightarrow 0$.

В действительности с учетом релятивистских эффектов вместо оператора τ_{hm} нужно использовать другой оператор $k(r)\tau_{hm}$ [9], где

$$k(r) = \frac{r}{r + r_0}, \quad r_0 = \frac{ze^2}{2mc^2} = z \cdot 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}$$

(z — заряд ядра; e — заряд электрона). Множитель $k(r)$ отличается от единицы лишь вблизи ядра; с новым оператором интегралы дипольного взаимодействия становятся сходящимися и могут быть вычислены в аналитическом виде. В работах [10, 11] было показано, что результаты расчетов интегралов дипольного взаимодействия по этим двум методам — с множителем $k(r)$ и с выделением объема ϵ вблизи особой точки — почти не отличаются.

В обычном приближении МО ЛКАО (см. гл. I, 6, 7) спиновая плотность равна:

$$\rho(r) = \sum_{i,j} \rho_{ij} \Phi_i(r) \Phi_j(r)$$

Тогда компоненты тензора T на ядре t , которые определяются уравнением (I. 21), имеют вид:

$$T_{km}^t = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left[\rho_{tt} \langle \Phi_t^2 | \tau_{km}^t \rangle + \sum_i \rho_{it} \langle \Phi_i^2 | \tau_{km}^t \rangle + \sum_i (\rho_{it} + \rho_{ti}) \langle \Phi_i \Phi_t | \tau_{km}^t \rangle + \sum_{i \neq j \neq t} \rho_{ij} \langle \Phi_i \Phi_j | \tau_{km}^t \rangle \right] \quad (\text{I. 22})$$

Первое слагаемое уравнения определяет вклад в анизотропное СТВ с ядром от спиновой плотности, локализованной на этом же ядре; это локальный диагональный член матрицы. Второе слагаемое есть сумма нелокальных вкладов от спиновой плотности, локализованной на всех других ядрах i радикала. Третье и четвертое слагаемые определяют локальный и нелокальный вклады от спиновой плотности, определяемой недиагональными элементами матрицы спиновой плотности (см. гл. I. 6). При этом необходимо

учитывать вклады от спиновой плотности не только на π -орбиталях, но и на σ -орбиталях.

Из уравнения (I.22) видно, что для расчета констант анизотропного СТВ необходимо вычисление интегралов дипольного взаимодействия следующих четырех типов:

I атомные $\langle \varphi_i^2 | \tau_{km}^i \rangle$

II „кулоновские“ $\langle \varphi_i^2 | \tau_{km}^i \rangle$

III „обменные“ двухцентровые $\langle \varphi_i \varphi_j | \tau_{km}^i \rangle$

IV „обменные“ трехцентровые $\langle \varphi_i \varphi_j | \tau_{km}^i \rangle$

Расчет многих из этих интегралов со слетеровскими функциями приведен в работах [10, 11].

Оператор анизотропного СТВ можно представить в другом виде:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = (A + B + C + D + E + F) \quad (\text{I. 23})$$

где

$$A = \alpha (3 \cos^2 \theta - 1) S_z I_z$$

$$B = -\frac{1}{4} \alpha (3 \cos^2 \theta - 1) (S_+ I_- + S_- I_+)$$

$$C = -\frac{3}{2} \alpha \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} (S_z I_+ + S_+ I_z)$$

$$D = -\frac{3}{2} \alpha \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} (S_z I_- + S_- I_z) \quad (\text{I. 24})$$

$$E = -\frac{3}{4} \alpha \sin^2 \theta e^{2i\varphi} S_+ I_+$$

$$F = -\frac{3}{4} \alpha \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} S_- I_-$$

$$\alpha = \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_n}{r^3}$$

[В этом нетрудно убедиться, вычислив сумму всех членов в (I.23); операторы S_{\pm} , I_{\pm} даны ниже.] Представление оператора $\mathcal{H}_{\text{дип}}$ в форме (I.23) понадобится в гл. III, где будут рассматриваться процессы электрон-ядерной релаксации под влиянием изменяющегося во времени СТВ.

Основным членом в формуле (I.23) является A ; это секулярная часть дипольного СТВ, т. е. энергия СТВ, обусловленная z -компонентой магнитного момента. Так, для p -электрона, локализованного на данном атоме, энергия дипольного СТВ равна

$$T = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \int \varphi_p \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \varphi_p d\tau \quad (\text{I. 25})$$

где

$$\varphi_p = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta f(r)$$

[$f(r)$ — радиальная часть волновой функции p -электрона].

При ориентации магнитного поля вдоль оси p -орбитали (ось z) интегрирование (I.25) дает выражение:

$$T_{zz} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^{-3} |f(r)|^2 dr = \\ = \frac{4}{5} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \langle r^{-3} \rangle = 2B_0 \quad (\text{I.26})$$

Когда магнитное поле ориентировано перпендикулярно оси p -орбитали, $T_{xx} = T_{yy} = -B_0$. В этом случае тензор дипольного взаимодействия аксиально симметричен:

$$T = \begin{vmatrix} 2B_0 & 0 & 0 \\ 0 & -B_0 & 0 \\ 0 & 0 & -B_0 \end{vmatrix} \quad (\text{I.27})$$

Очевидно, что B_0 в уравнениях (I.26) и (I.27) является атомным параметром

$$B_0 = \frac{2}{5} \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \langle r^{-3} \rangle \quad (\text{I.28})$$

значения которого рассчитываются с точными волновыми функциями. В табл. I.1 приведены значения параметров B_0 для ряда атомов с np -орбиталями.

Уравнение (I.22) учитывает все вклады в анизотропное СТВ. Однако обычно оказывается, что не все они существенны. Так, для многоэлектронных атомов, на которых имеется значительная спиновая плотность, преобладающим является локальный вклад от спиновой плотности, определяемой диагональными элементами матрицы. Для атомов с малой спиновой плотностью существенны «кулоновские» вклады от соседних атомов (примеры будут даны в последующих разделах).

Если неспаренный электрон делокализован, то необходимо учитывать также дипольные вклады от спиновой плотности, определяемой недиагональными элементами матрицы спиновой плотности, т. е. последние два слагаемых в уравнении (I.22). Учет их приводит к отклонению тензора T от аксиальной симметрии.

Зная интегралы дипольного взаимодействия, можно по экспериментальным значениям T_{km}^i определить спиновые плотности или, наоборот, по рассчитанным квантовохимически спиновым плотностям найти T_{km}^i по уравнению (I.21) и сравнить эти значения с экспериментальными.

4. ПРОЯВЛЕНИЕ ИЗОТРОПНОГО СТВ В СПЕКТРАХ ЭПР

Спин-гамильтониан с учетом только изотропного СТВ имеет вид:

$$\mathcal{H} = g\beta HS - g_n\beta_n HI + aIS \quad (\text{I.29})$$

Первый член здесь соответствует зеемановской энергии электрона (предполагается, что отсутствует анизотропия g -фактора), второй

член описывает зеемановскую энергию ядра, третий — энергию СТВ.

В приближении сильного поля, т. е. когда можно пренебречь поперечными компонентами намагниченности

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H S_z - g_n \beta_n H I_z + a I_z S_z \quad (I. 30)$$

Найдем уровни энергии и частоты ЭПР для простейшей системы неспаренный электрон — одно ядро со спином $1/2$ (H, ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P и др.).

В такой системе существуют спиновые состояния с волновыми функциями * $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ (первый индекс обозначает спин электрона, второй — спин ядра; они соответствуют ориентации спинов вдоль и против поля). Энергии этих состояний являются собственными значениями гамильтониана \mathcal{H}_0

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \langle \alpha\alpha | \mathcal{H}_0 | \alpha\alpha \rangle = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_n \beta_n H + \frac{1}{4} a \\ \varepsilon_2 &= \langle \alpha\beta | \mathcal{H}_0 | \alpha\beta \rangle = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_n \beta_n H - \frac{1}{4} a \\ \varepsilon_3 &= \langle \beta\alpha | \mathcal{H}_0 | \beta\alpha \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_n \beta_n H - \frac{1}{4} a \\ \varepsilon_4 &= \langle \beta\beta | \mathcal{H}_0 | \beta\beta \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_n \beta_n H + \frac{1}{4} a \end{aligned} \quad (I. 31)$$

Для разности энергий уровней, между которыми происходят переходы ЭПР (с изменением ориентации только электронного спина), имеем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 - \varepsilon_3 &= g\beta H + \frac{1}{2} a \\ \varepsilon_2 - \varepsilon_4 &= g\beta H - \frac{1}{2} a \end{aligned}$$

т. е. в спектре ЭПР появятся две линии (дублет) с расстоянием между ними a .

Когда СТВ велико, приближения сильного поля недостаточно. В этом случае нужно учесть влияние остальной, несекулярной части СТВ $\mathcal{H}_1 = a(I_x S_x + I_y S_y)$, характеризующей взаимодействие x - и y -компонент магнитных моментов. Удобно ввести вместо I_x , I_y , S_x , S_y новые операторы $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ и $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, тогда $a(I_x S_x + I_y S_y) = 0,5a(S_- I_+ + I_- S_+)$. Операторы S_{\pm} (и I_{\pm}) действуют на волновые функции следующим образом:

$$\begin{aligned} S_+ \alpha &= 0 & S_- \alpha &= \beta \\ S_+ \beta &= \alpha & S_- \beta &= 0 \end{aligned}$$

Отсюда следует, что операторы $I_+ S_-$ и $I_- S_+$ не действуют на функции $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ и не влияют на энергии ε_1 и ε_4 этих состояний. Нену-

* Здесь и далее в книге для краткости вместо $\psi_{\alpha\alpha}$, $\psi_{\alpha\beta}$ и т. д. будем обозначать волновые функции в виде $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ и т. д.

левыми матричными элементами операторов I_+S_- и I_-S_+ являются лишь два:

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta | S_+I_- | \beta\alpha \rangle &= 1 \\ \langle \beta\alpha | S_-I_+ | \alpha\beta \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (I. 32)$$

Таким образом, несекулярная часть СТВ смешивает частично состояния $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ и изменяет их волновые функции и энергии.

Эти изменения можно вычислить по теории возмущений. Полный гамильтониан $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$, где $\mathcal{H}_1 \ll \mathcal{H}_0$. Волновые функции $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ являются собственными функциями ψ_0 невозмущенного гамильтониана \mathcal{H}_0 . Под влиянием возмущения $\mathcal{H}_1 = = 0,5a(I_+S_- + I_-S_+)$ эти функции и их энергии изменяются:

$$\psi_n = \psi_0 - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \psi_m \quad (I. 33)$$

$$E_n = \epsilon_n + \langle n | \mathcal{H}_1 | n \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \quad (I. 34)$$

Из этих соотношений, вычисляя нужные матричные элементы с волновыми функциями $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$, легко найти энергии:

$$E_2 = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_n\beta_n H - \frac{1}{4} a + \frac{1}{4} \cdot \frac{a^2}{g\beta H + g_n\beta_n H} \quad (I. 35)$$

$$E_3 = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_n\beta_n H - \frac{1}{4} a - \frac{1}{4} \cdot \frac{a^2}{g\beta H + g_n\beta_n H}$$

Это более точные энергетические уровни, вычисленные во втором порядке теории возмущения с учетом несекулярной части спин-гамильтониана. Уточненные энергии переходов ЭПР равны:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 - E_3 &= g\beta H + \frac{1}{2} a + \\ &+ \frac{1}{4} \cdot \frac{a^2}{g\beta H + g_n\beta_n H} \\ E_2 - \epsilon_4 &= g\beta H - \frac{1}{2} a + \\ &+ \frac{1}{4} \cdot \frac{a^2}{g\beta H + g_n\beta_n H} \end{aligned} \quad (I. 36)$$

т. е. линии ЭПР смещаются в сторону больших частот (или более низких полей), а расщепление между ними остается неизменным. Последние члены в уравнениях (I. 34) и (I. 35) есть поправки к энергии СТВ второго порядка. Схематическое расположение уровней показано на рис. I. 2. Стрелками указаны разрешенные (сплошная линия) и запрещенные (пунктир) переходы.

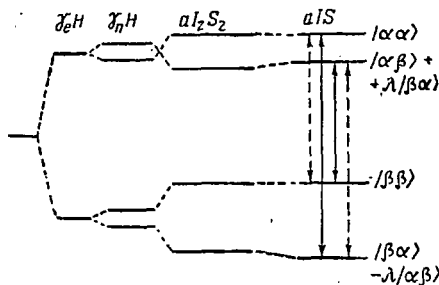


Рис. I. 2. Схема электрических уровней системы электрон — ядро со спином ядра $1/2$.

Уточненные волновые функции $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ вычисляются по уравнению (I. 32), они имеют вид:

$$\psi_2 = \alpha\beta + \lambda\beta\alpha$$

$$\psi_3 = \beta\alpha - \lambda\alpha\beta$$

где

$$\lambda = \frac{a}{2(g\beta H + g_n\beta_n H)}$$

Следствием такой модификации волновых функций является новое свойство системы электрон—ядро. Если ранее с учетом только гамильтониана \mathcal{H}_0 переходы между состояниями $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ были полностью запрещены, то теперь с учетом поправки \mathcal{H}_1 переходы с одновременной переориентацией электрона и ядра становятся частично разрешенными в параллельных полях (когда вектор высокочастотного магнитного поля, индуцирующего переходы ЭПР, параллелен вектору постоянного магнитного поля). Действительно, матричный элемент $\langle \psi_2 | S_z | \psi_3 \rangle = -\lambda$, т. е. вероятность перехода между состояниями $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ не равна нулю и пропорциональна $\lambda^2 \sim a^2/4H^2$; это означает, что интенсивность запрещенных линий мала и составляет λ от интенсивности разрешенных линий.

Выше рассмотрено проявление в спектрах ЭПР СТВ первого и второго порядка в системе электрон—ядро со спином ядра $1/2$. Рассмотрим теперь более интересную ситуацию, когда имеется группа n эквивалентных ядер со спином $1/2$ (например, протонов).

Тогда полный спин ядер $J = \sum_{i=1}^n I_i$, его z -компонента $J_z = \sum_{i=1}^n I_{iz}$.

Величина J принимает значения $1/2 n, 1/2 n - 1, 1/2 n - 2$ и т. д. до $1/2$ или 0. Любому выбранному значению J_z соответствуют значения $J = J_z, J_z + 1, J_z + 2$ и т. д. до $J = 1/2 n$. Это означает, что данное значение J_z может реализоваться в нескольких состояниях, которые отличаются полным спином J ($J = J_z, J = J_z + 1, \dots, J = 1/2 n$). Так, для трех протонов ($n = 3$) значению $J_z = 3/2$ соответствует лишь одно состояние с $J = 3/2$; значению $J_z = 1/2$ соответствуют два состояния с $J = 1/2$ и $J = 3/2$.

Если имеется группа из n эквивалентных ядер со спином $1/2$, спин-гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z + a S \cdot J$$

или $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ (\mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_1 — секулярная и несекулярная части)

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H S_z + a S_z J_z$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2} a (S_+ J_- + S_- J_+)$$

(Здесь пренебрегаем ядерным зеемановским взаимодействием и опускаем член $g_n\beta_n H J_z$.)

В первом приближении теории возмущений легко найти энергетические уровни системы как собственные значения гамильтониана \mathcal{H}_0 и вычислить энергии переходов ЭПР:

$$E = g\beta H + aJ_z \quad (I. 37)$$

где $J_z = \pm J, \pm(J-1), \pm(J-2), \pm 1/2$ (или 0).

Ясно, что спектр состоит из $2J_z + 1$ линий; относительные интенсивности этих линий зависят от числа состояний, которое определяется биномиальным распределением:

$$D(J_z) = \frac{n!}{\left(\frac{n}{2} - J_z\right)! \left(\frac{n}{2} + J_z\right)!} \quad (I. 38)$$

Для трех протонов $J_z = \pm 3/2, \pm 1/2$, т. е. спектр ЭПР является квадруплетом с соотношением интенсивностей 1:3:3:1.

Во втором порядке теории возмущений учет несекулярной части \mathcal{H}_1 изменяет энергию уровней. Эти изменения можно вычислить так же, как и в случае одного протона, с той лишь разницей, что вместо матричных элементов (I. 32) нужно использовать следующие матричные элементы [12]:

$$\begin{aligned} \langle \alpha, J, J_z - 1 | S_+ J_- | \beta, J, J_z \rangle &= \sqrt{(J - J_z + 1)(J + J_z)} \\ \langle \beta, J, J_z + 1 | S_- J_+ | \alpha, J, J_z \rangle &= \sqrt{(J + J_z + 1)(J - J_z)} \end{aligned}$$

По уравнению (I. 34) с гамильтонианом \mathcal{H}_1 находим поправку второго порядка к энергии СТВ:

$$\Delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{a^2}{g\beta H} [J^2 - J_z^2 + J]$$

или

$$\Delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{a^2}{g\beta H} [J(J+1) - J_z^2] \quad (I. 39)$$

Очевидно, что эта поправка зависит от J и, следовательно, состояния с одним и тем же значением J_z будут иметь разную энергию в зависимости от J . Таким образом, СТВ, которое описывается несекулярной частью спин-гамильтониана, снимает вырождение уровней по J и вызывает расщепление линий ЭПР. Энергии переходов $\Delta S_z = \pm 1, \Delta J_z = \Delta J = 0$ с учетом несекулярных членов равны:

$$\Delta E = g\beta H + aJ_z + \frac{a^2}{2g\beta H} [J(J+1) - J_z^2] \quad (I. 40)$$

Так, в спектре ЭПР радикала с тремя протонами две внешние линии квадруплета с $J_z = \pm 3/2$ будут сдвинуты в сторону низких полей на $3(a^2/4g\beta H)$, но не расщеплены; эти линии соответствуют $J = 3/2$. Каждая из внутренних линий с $J_z = \pm 1/2$ расщепляется на две компоненты. Одна из них соответствует $J = 1/2$ и имеет сдвиг в сторону низких полей, равный $a^2/4g\beta H$, другая соответствует $J = 3/2$ и сдвинута в сторону низких полей на $7(a^2/4g\beta H)$.

Относительные интенсивности $W(J)$ этих компонент определяются соотношением:

$$W(J) = D(J_z = J) - D(J_z = J + 1) \quad (I. 41)$$

При этом всегда $W(J_{\text{макс}}) = D(J_{z \text{ макс}}) = 1$. Величину $D(J_z)$ вычисляют по уравнению (I. 38).

Из этих уравнений легко найти, что для компонент с $J_z = \pm 1/2$ и $J = 1/2$ относительная интенсивность $W(J = 1/2) = 2$, а для компонент с $J_z = \pm 1/2$ и $J = 3/2$ интенсивность $W(J = 3/2) = 1$.

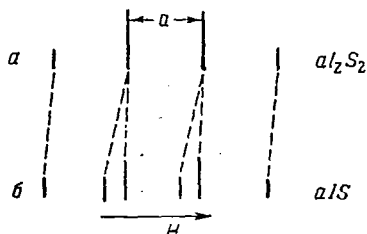


Рис. I.3. Схема спектра ЭПР радикала с тремя магнитно-эквивалентными протонами с учетом только секулярной части СТВ (а) и полного СТВ (б).

Схематически спектр ЭПР для случая трех эквивалентных протонов показан на рис. I.3. Очевидно, что истинный спектр должен состоять из шести линий с соотношением интенсивностей 1:1:2:1:2:1. Таким же образом можно рассчитать точный спектр для любого числа эквивалентных ядер. Эти расчеты были выполнены Фессенденом [13] (табл. I.2).

Для двух эквивалентных ядер ^{14}N пятилинейчатый спектр в действительности является суперпозицией многих линий. Центральная линия квинтуплета с $J_z = 0$ состоит из трех компонент, соответствующих $J = 0, 1, 2$, с величинами сдвигов $\Delta = 0, 4$ и 12 (в единицах $a^2/4g\beta H$) и с интенсивностями 1:1:1.

Каждая из линий с $J_z = \pm 1$ состоит из двух компонент, соответствующих $J = 1$ и $J = 2$ со сдвигами $\Delta = 2$ и $\Delta = 10$ (1:1). Крайние линии $J_z = \pm 2$ не вырождены, но сдвинуты на величину $\Delta = 4$.

Таблица I.2. Относительные интенсивности и сдвиги Δ (в единицах $a^2/4g\beta H$) компонент спектра ЭПР для различных J_z за счет СТВ второго порядка неспаренного электрона с n эквивалентными протонами

n	$J_z=0$ $\Delta=4; 0$	$1/2$ 7; 1	1 2	$3/2$ 9
0	1			
1		1		
2	1 1		1	
3		1 2		1

Поправки к энергии СТВ за счет несекулярных членов СТВ малы, поэтому расщепление линий, обусловленное несекулярной частью СТВ, можно наблюдать экспериментально лишь тогда, когда ширина линий ΔH мала по сравнению с величиной расщепления,

т. е. $\Delta H \lesssim a^2/4g\beta H$. Такое условие нередко реализуется в жидкостях для радикалов с достаточно большим СТВ (углеводородные радикалы [14], анион-радикалы [15], CF_3 , PF_4 [16] и др.).

СТВ второго порядка, т. е. СТВ, обусловленное взаимодействием x и y компонент магнитных моментов, необходимо учитывать при определении точного значения g -фактора, так как это СТВ вызывает сдвиг центра спектра в сторону низких полей. Кроме того, знать сдвиги линий за счет СТВ второго порядка необходимо при анализе сложных спектров ЭПР (особенно спектров радикалов, в которых имеется альтернация ширины линий вследствие внутримолекулярных движений, модулирующих величину СТВ с ядрами).

Наконец, с помощью СТВ второго порядка можно оценить относительные знаки констант СТВ с ядрами в том случае, когда абсолютные значения констант равны. Действительно, в этом частном случае сдвиги второго порядка должны быть такими, как в табл. I.2, лишь при условии, что знаки констант СТВ со всеми ядрами одинаковы. Если знаки разные, сдвиги не будут совпадать с табличными, так как такие ядра не являются эквивалентными.

Нетрудно обобщить уравнение (I.40) для нескольких групп эквивалентных ядер. Тогда энергии переходов ЭПР будут равны:

$$\Delta E = g\beta H + a_1 J_z^{(1)} + a_2 J_z^{(2)} + \dots + \frac{a_1^2}{2g\beta H} [J^{(1)}(J^{(1)} + 1) - (J_z^{(1)})^2] + \frac{a_2^2}{2g\beta H} [J^{(2)}(J^{(2)} + 1) - (J_z^{(2)})^2] + \dots \quad (I.42)$$

В этом случае есть одно интересное следствие. Если вычислить поправку к энергии СТВ не второго, а более высокого порядка, т. е. вычислять полную энергию суммарного спина всех ядер, то для двух групп эквивалентных ядер одно из слагаемых для энергии в уравнении (I.42) имеет вид:

$$\Delta v \approx \frac{\Delta_1 \Delta_2}{a_1 - a_2} \quad (I.43)$$

где Δ_1 и Δ_2 — поправки второго порядка.

Ясно, что значение Δv зависит от относительных знаков a_1 и a_2 . Сравнивая рассчитанные сдвиги линий с экспериментальными, можно определить относительные знаки констант СТВ. Такой анализ требует, конечно, высокой экспериментальной точности в определении сдвигов второго и более высокого порядков. Он был выполнен Фессенденом для ряда радикалов. Оказалось, что для $^{13}CF_3$ знаки констант СТВ с ^{13}C и ^{19}F совпадают, тогда как для радикалов этила и изопропила экспериментальные сдвиги Δv лучше согласуются с теоретическими, если принять, что знаки констант СТВ с α - и β -протонами противоположны [16].

5. ПРОЯВЛЕНИЕ АНИЗОТРОПНОГО СТВ В СПЕКТРАХ ЭПР

Общий спин-гамильтониан электрон-ядерной спин-системы в магнитном поле имеет вид:

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \sum_i \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}_i - \sum_i g_n \beta_n \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}_i = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \mathcal{H}_2 \quad (I. 44)$$

Здесь \mathbf{A} — тензор сверхтонкого взаимодействия; первый член соответствует зеемановской энергии электрона, второй член — энергии СТВ, третий член — зеемановской энергии ядер.

Поскольку нас сейчас интересует только сверхтонкое взаимодействие, допустим, что g -фактор изотропен. Фактически мы этим предполагаем, что положение центра спектра не будет изменяться. Найдем теперь положение линий в спектре относительно его центра, т. е. найдем собственные значения \mathcal{H}_2 .

Как мы видели, в системе молекулярных осей тензор СТВ диагонален (см. гл. I.3). Тогда для одного ядра со спином $I = 1/2$ (например, протона) спин-гамильтониан \mathcal{H}_2 запишется в виде:

$$\mathcal{H}_2 = (A_{xx} S_x I_x + A_{yy} S_y I_y + A_{zz} S_z I_z) - g_n \beta_n (H_x I_x + H_y I_y + H_z I_z) \quad (I. 45)$$

где

$$A_{xx} = a + T_{xx}, \quad A_{yy} = a + T_{yy}, \quad A_{zz} = a + T_{zz}$$

Примем, что электронный спин ориентируется вдоль направления внешнего магнитного поля. Это предположение справедливо с точностью до множителя $\Delta g/g_e \approx 10^{-3}$ (g_e — g -фактор свободного электрона; Δg — анизотропия g -фактора), т. е. с такой степенью точности, с какой можно пренебречь орбитальным магнитным моментом по сравнению со спиновым. Тогда компоненты спина S_x, S_y, S_z и компоненты поля H_x, H_y, H_z выражаются через полный спин S и через направляющие косинусы l_i молекулярных осей относительно оси квантования спина:

$$\begin{aligned} S_x &= l_x S & H_x &= H l_x \\ S_y &= l_y S & H_y &= H l_y \\ S_z &= l_z S & H_z &= H l_z \end{aligned} \quad (I. 46)$$

Тогда

$$\mathcal{H}_2 = (A_{xx} l_x I_x + A_{yy} l_y I_y + A_{zz} l_z I_z) S - g_n \beta_n H (l_x I_x + l_y I_y + l_z I_z)$$

Собственные значения S равны $\pm 1/2$, следовательно, \mathcal{H}_2 разбивается на два ядерно-спиновых гамильтониана, соответствующих $S = \pm 1/2$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2(+)&= \frac{1}{2} [(A_{xx} - 2g_n \beta_n H) l_x I_x + (A_{yy} - 2g_n \beta_n H) l_y I_y + (A_{zz} - 2g_n \beta_n H) l_z I_z] \\ \mathcal{H}_2(-)&= -\frac{1}{2} [(A_{xx} + 2g_n \beta_n H) l_x I_x + (A_{yy} + 2g_n \beta_n H) l_y I_y + \\ &\quad + (A_{zz} + 2g_n \beta_n H) l_z I_z] \end{aligned} \quad (I. 47)$$

Они определяют энергию ядра в некотором эффективном поле, которое равно сумме внешнего магнитного поля и локального

поля СТВ. Найдем собственные значения $\mathcal{H}_2(+)$, т. е. энергетические уровни ядра при $S = +1/2$. Для этого необходимо найти матрицу значений $\langle i | \mathcal{H}_2(+)|j \rangle$ ($\langle i |$ и $\langle j |$ — спиновые функции ядра, они принимают значения α_n и β_n).

С этими функциями и гамильтонианом $\mathcal{H}_2(+)$ матрица будет иметь вид:

	α_n	β_n
α_n	$\frac{1}{4} (A_{zz} - 2g_n\beta_n H) l_z$	$\frac{1}{4} (A_{xx} - 2g_n\beta_n H) l_x +$
β_n	$\frac{1}{4} (A_{xx} - 2g_n\beta_n H) l_x -$	$+\frac{i}{4} (A_{yy} - 2g_n\beta_n H) l_y$
	$-\frac{i}{4} (A_{yy} - 2g_n\beta_n H) l_y$	$-\frac{1}{4} (A_{zz} - 2g_n\beta_n H) l_z$

Диагонализация ее дает энергии состояний со спином ядра α_n и β_n :

$$\epsilon_{1,2} = \pm \frac{1}{4} [(A_{xx} - 2g_n\beta_n H)^2 l_x^2 + (A_{yy} - 2g_n\beta_n H)^2 l_y^2 + (A_{zz} - 2g_n\beta_n H)^2 l_z^2]^{1/2}$$

или в сокращенном виде:

$$\epsilon_{1,2} = \pm \frac{1}{4} (B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2) \quad (I. 48)$$

Аналогичным образом находим собственные значения гамильтониана $\mathcal{H}_2(-)$:

$$\epsilon_{3,4} = \pm \frac{1}{4} [(A_{xx} + 2g_n\beta_n H)^2 l_x^2 + (A_{yy} + 2g_n\beta_n H)^2 l_y^2 + (A_{zz} + 2g_n\beta_n H)^2 l_z^2]^{1/2} \quad (I. 49)$$

или

$$\epsilon_{3,4} = \pm \frac{1}{4} (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2}$$

Энергии уровней системы электрон — ядро в магнитном поле равны:

$$\begin{aligned} E_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} (B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} \\ E_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} (B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} \\ E_{\beta\alpha} &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{4} (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2} \\ E_{\beta\beta} &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{4} (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (I. 50)$$

Между четырьмя уровнями (I. 50) возможны два типа переходов. Разрешенные переходы с изменением только электронного спина имеют частоты

$$h\nu_{1,2} = g\beta H \pm \frac{1}{4} [(B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} + (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2}] \quad (I. 51)$$

Запрещенные переходы происходят с одновременным изменением электронного и ядерного спинов и имеют частоты

$$h\nu_{3,4} = g\beta H \pm \frac{1}{4} [(B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} - (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2}] \quad (I. 52)$$

Таким образом, в спектре ЭПР будет наблюдаться две пары дублетов (внешний и внутренний) с расстояниями внутри них:

$$t = \frac{1}{2} [(B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} + (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2}] \quad (I. 53)$$

$$d = \frac{1}{2} [(B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} - (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2}] \quad (I. 54)$$

Если энергия СТВ велика по сравнению с ядерной зеемановской энергией, тогда можно пренебречь последней и получить расщепление во внешнем, разрешенном дублете:

$$t = (A_{xx}^2 l_x^2 + A_{yy}^2 l_y^2 + A_{zz}^2 l_z^2)^{1/2} \quad (I. 55)$$

Направляющие косинусы молекулярных осей относительно направления внешнего магнитного поля равны (см. рис. I. 1):

$$\begin{aligned} l_x &= \sin \theta \cos \varphi \\ l_y &= \sin \theta \sin \varphi \\ l_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (I. 56)$$

Следовательно, изучая зависимость расщепления в дублете t от ориентации монокристалла, в котором распределены радикалы, можно найти главные значения компонент тензора СТВ A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} и направляющие косинусы, т. е. найти ориентацию радикала в монокристалле относительно направления внешнего поля. Если известна также структура монокристалла — тип кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки, можно определить ориентацию молекулярных осей радикала относительно главных осей монокристалла.

Вернемся теперь к обсуждению запрещенных переходов. Как уже отмечалось, направление внешнего магнитного поля с хорошей степенью точности является осью квантования электронного спина. Ядерные спины находятся в некотором эффективном поле напряженности $H_{эфф}$, равном векторной сумме внешнего поля H и локального поля СТВ h : $H_{эфф} = H + h$. Направление квантования ядерных спинов совпадает с направлением поля $H_{эфф}$. Однако последнее зависит от ориентации электронного спина: если спин электрона α , то $h = h_+$ и $H_{эфф}(+) = H + h_+$; если спин электрона β , то $h = h_-$ и $H_{эфф}(-) = H + h_-$. Соответственно спиновые функции ядра будут α'_n , β'_n и α''_n , β''_n . Таким образом, четыре уровня (1.50) соответствуют спиновым функциям $\alpha\alpha'_n$, $\alpha\beta'_n$, $\beta\alpha''_n$, $\beta\beta''_n$.

Вероятности переходов между уровнями (I. 50) пропорциональны квадратам матричных элементов $\langle i | S_x | j \rangle$. Для разрешенных переходов

$$|\langle \alpha'_n | S_x | \beta \alpha''_n \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \alpha'_n \alpha''_n \rangle|^2$$

$$|\langle \alpha \beta'_n | S_x | \beta \beta''_n \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \beta'_n \beta''_n \rangle|^2$$

Для запрещенных переходов

$$|\langle \alpha \alpha'_n | S_x | \beta \beta''_n \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \alpha'_n \beta''_n \rangle|^2$$

$$|\langle \alpha \beta'_n | S_x | \beta \alpha''_n \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \beta'_n \alpha''_n \rangle|^2$$

Но

$$|\langle \alpha'_n \alpha''_n \rangle|^2 = |\langle \beta'_n \beta''_n \rangle|^2 = \cos^2 \xi / 2$$

$$|\langle \alpha'_n \beta''_n \rangle|^2 = |\langle \beta'_n \alpha''_n \rangle|^2 = \sin^2 \xi / 2$$

Следовательно, интенсивности разрешенных линий ЭПР (внешний дублет) пропорциональны $\cos^2 \xi / 2$, интенсивности запрещенных линий (внутренний дублет) пропорциональны $\sin^2 \xi / 2$ [где ξ — угол между векторами $H_{\text{эфф}}(+)$ и $H_{\text{эфф}}(-)$, т. е. между осями квантования ядерного спина] (рис. I. 4).

В работе [17] было получено выражение для угла ξ :

$$\cos \xi = \frac{(g_n \beta_n H)^2 - \frac{1}{4} (A_{xx}^2 l_x^2 + A_{yy}^2 l_y^2 + A_{zz}^2 l_z^2)}{(B_x^2 l_x^2 + B_y^2 l_y^2 + B_z^2 l_z^2)^{1/2} (C_x^2 l_x^2 + C_y^2 l_y^2 + C_z^2 l_z^2)^{1/2}} \quad (\text{I. 58})$$

Из этого выражения ясно, что относительные интенсивности разрешенных и запрещенных линий зависят от величины внешнего поля, констант СТВ и ориентации монокристалла относительно внешнего поля.

На основании приведенных выше уравнений можно сформулировать ряд полезных и важных следствий.

1. Когда направление внешнего поля совпадает с направлением одной из молекулярных осей, расстояние между линиями разрешенного дублета равно главной компоненте тензора СТВ. Расстояние между линиями запрещенного дублета в таких случаях всегда равно удвоенной зеемановской ядерной энергии $2g_n \beta_n H$. Так, если поле направлено вдоль оси z , то $\theta = 0$, $l_z = \cos \theta = 1$, $l_x = l_y = 0$, тогда $t = A_{zz}$, $d = 2g_n \beta_n H$ [из уравнений (I. 53) и (I. 54)]. Если поле направлено вдоль оси x , то $\theta = \pi/2$, $\varphi = 0$, $l_z = l_y = 0$, $l_x = 1$, $t = A_{xx}$, $d = 2g_n \beta_n H$. При $H \parallel y$ расщепление $t = A_{yy}$, $d = 2g_n \beta_n H$.

2. Линии разрешенного и запрещенного дублетов никогда не меняются местами, т. е. запрещенный дублет всегда внутренний,

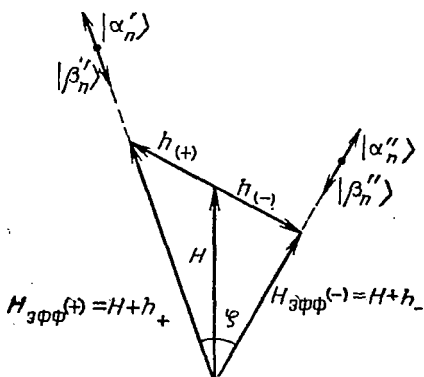


Рис. I. 4. Ориентация осей квантования ядерного спина с учетом локального поля напряженности h , обусловленного СТВ [8].

разрешенный — внешний. В самом деле, условие пересечения означало бы, что $t = d$; это возможно лишь при $t = d = 0$. Ясно, что это условие невыполнимо.

3. Две линии внутреннего, запрещенного дублета не могут пересечься или совпасть, если знаки всех констант СТВ — A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} — одинаковы. Действительно, совпадение линий этого дублета возможно, когда $d = 0$, т. е.

$$(B_x^2 I_x^2 + B_y^2 I_y^2 + B_z^2 I_z^2)^{1/2} = (C_x^2 I_x^2 + C_y^2 I_y^2 + C_z^2 I_z^2)^{1/2}$$

Подставляя значения B и C и раскрывая это уравнение, получаем условие пересечения:

$$A_{xx} I_x^2 + A_{yy} I_y^2 + A_{zz} I_z^2 = 0$$

Оно выполняется лишь в том случае, если хотя бы одна из величин A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} имеет знак, противоположный знаку двух других. Таким образом, из зависимости положения запрещенных линий ЭПР от ориентации монокристалла в магнитном поле можно определять относительные знаки констант СТВ.

Примером детального исследования тензора СТВ радикалов в монокристалле является работа Мак-Коннела, Хеллера, Коула и Фессендена [18], в которой изучены положение и относительные интенсивности разрешенных и запрещенных дублетов в спектре ЭПР радикала $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ в монокристалле малоновой кислоты, определены главные компоненты тензора СТВ и ориентация радикала в кристаллической ячейке.

Главные компоненты тензора СТВ с протоном фрагмента $>\text{C}-\text{H}$ в радикале $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ равны: $|A_{xx}| = 29 \pm 2$ МГц, $|A_{yy}| = 91 \pm 2$ МГц, $|A_{zz}| = 61 \pm 2$ МГц, следовательно, константа изотропного СТВ $|a| = 1/3(|A_{xx}| + |A_{yy}| + |A_{zz}|) = 60,3$ МГц.

Было показано [18], что линии внутреннего дублета не совпадают при всех ориентациях молекулярных осей относительно внешнего поля, т. е. A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} имеют одинаковые знаки. Поскольку эти величины включают изотропную и анизотропную части СТВ, то

$$\begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} T_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & T_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & T_{zz} \end{pmatrix}$$

Если A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} положительны, то $a \approx 60,3$ МГц, $T_{xx} \approx -31,3$ МГц, $T_{yy} \approx 30,7$ МГц, $T_{zz} \approx 0,7$ МГц. Если A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} отрицательны, то $a \approx -60,3$ МГц, $T_{xx} \approx 31,3$ МГц, $T_{yy} \approx -30,7$ МГц, $T_{zz} = -0,7$ МГц. Из этих двух наборов компонент тензора T лишь второй согласуется с расчетными данными [19]. Следовательно, во фрагменте $>\text{C}-\text{H}$ компоненты тензора СТВ A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} все отрицательны; константа изотропного СТВ также отрицательна, как и предсказывается теорией согласно модели спиновой $\pi - \sigma$ -поляризации связи $\text{C}-\text{H}$.

Компоненты тензора СТВ с ядром ^{13}C центрального атома углерода в этом же радикале $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ [20] равны: $|A_{xx}| = 42,2 \pm 1$ МГц, $|A_{yy}| = 22,8 \pm 1,5$ МГц, $|A_{zz}| = 212,7 \pm 0,5$ МГц. Таким образом, $|a^{13\text{C}}| = 93$ МГц. Определим знак $a^{13\text{C}} \cdot |A_{zz}| = |a^{13\text{C}}| + T_{zz}$; подставим сюда $T_{zz} = 2B_0\rho^\pi$ [B_0 — атомный параметр (см. табл. I. 1); ρ^π — спиновая плотность на атоме углерода], где $B_0 = 91$ МГц; $\rho^\pi \approx 0,8$.

Если $a^{13\text{C}} = 93$ МГц, то $A_{zz} = +93 + 2 \cdot 91 \cdot 0,8 \approx +239$ МГц; если принять, что $a^{13\text{C}} = -93$ МГц, то $A_{zz} = -93 + 2 \cdot 91 \cdot 0,8 = +53$ МГц.

Ясно, что расчетное значение A_{zz} , равное 239 МГц, согласуется с экспериментальным, тогда как $A_{zz} = 53$ МГц расходится с ним. Отсюда следует: $a^{13\text{C}} > 0$, что также согласуется с предсказаниями теории, полученными из модели спиновой поляризации связи С—Н во фрагменте $>\text{C—H}$.

Экспериментальные исследования тензоров сверхтонкого и зеемановского взаимодействий трудоемки, так как необходимы диамагнитно разбавленные монокристаллы. Новым и перспективным (особенно для стабильных радикалов) подходом является применение жидких кристаллов [21—23].

Идея их использования основана на том, что в магнитном поле структура жидких кристаллов создает частичную ориентацию растворенных радикалов, и тогда на положение линий в спектре ЭПР, кроме изотропных СТВ и g -фактора, влияют их анизотропные компоненты.

Если магнитное поле составляет с осью ρ_z неспаренного электрона угол θ , наблюдаемое в спектре ЭПР расщепление $a_{\text{набл}}$ равно:

$$a_{\text{набл}} = a - 2T_{xx} \frac{3l_z^2 - 1}{2} \quad (\text{I. 59})$$

где a — константа изотропного СТВ; T_{xx} — компонента тензора анизотропного СТВ; $l_z = \cos \theta$.

Если радикал быстро изменяет ориентацию, то наблюдаемое расщепление получается усреднением (I. 59) по всем ориентациям, т. е.

$$\langle a_{\text{набл}} \rangle = a - 2T_{xx} \left\langle \frac{3l_z^2 - 1}{2} \right\rangle \quad (\text{I. 60})$$

Величина $\langle (3l_z^2 - 1)/2 \rangle$ характеризует статистический вес ориентации с l_z и обозначается O_{zz} . Очевидно, что при полностью изотропном вращении $\langle l_z^2 \rangle = 1/3$ и $O_{zz} = 0$. Если радикалы неподвижны и все ориентированы так, что поле направлено вдоль оси ρ_{zz} , то $O_{zz} = 1$.

Аналогичным образом можно ввести статистические веса ориентации радикалов относительно других молекулярных осей i и j :

$$O_{ij} = \left\langle \frac{3l_{ij}^2 - \delta_{ij}}{2} \right\rangle \quad (\text{I. 61})$$

где $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Значения O_{ij} составляют матрицу ориентации радикалов; сумма диагональных элементов этой матрицы (ее след) равна нулю.

При произвольной ориентации радикалов можно записать [21, 22]:

$$\delta a = \langle a_{\text{набл}} \rangle - a = \frac{2}{3} \sum_{i,j} T_{ij} O_{ij} \quad (I. 62)$$

или

$$\delta a = \frac{2}{3} (T_{xx} O_{xx} + T_{yy} O_{yy} + T_{zz} O_{zz}) \quad (I. 63)$$

В частности, если геометрическая форма радикала аксиально симметрична, то ориентации осей x и y будут равновероятными, и тогда

$$O_{xx} = O_{yy} = -\frac{1}{2} O_{zz} \quad (I. 64)$$

Если компоненты тензора СТВ также аксиально симметричны, т. е. $T_{xx} = T_{yy} = -1/2 T_{zz}$, то из уравнения (I. 63) получаем:

$$\delta a = T_{zz} O_{zz} \quad (I. 65)$$

Таким же образом получается выражение для сдвига g -фактора:

$$\delta g = \langle g_{\text{набл}} \rangle - g = \frac{2}{3} \sum_{i,j} g'_{ij} O_{ij} \quad (I. 66)$$

где g — изотропный g -фактор радикала; g'_{ij} — анизотропные компоненты g -тензора:

$$g'_{ij} = g_{ij} - g$$

При аксиальной симметрии формы радикала и g -тензора из равенства (I. 66) получаем, что

$$\delta g = g'_{zz} O_{zz} \quad (I. 67)$$

В общем случае, когда радикал и тензор СТВ не обладают аксиальной симметрией, уравнение (I. 65) можно привести [21, 22] к виду:

$$\delta a = T_{zz} O_{zz} + \frac{\delta O}{3} (T_{xx} - T_{yy}) \quad (I. 68)$$

где

$$\delta O = O_{xx} - O_{yy}.$$

Такое же уравнение можно получить для сдвига g -фактора:

$$\delta g = g'_{zz} O_{zz} + \frac{\delta O}{3} (g'_{xx} - g'_{yy}) \quad (I. 69)$$

Сдвиги констант СТВ δa и g -фактора δg получают экспериментально из спектров ЭПР радикалов в жидком кристалле. Для этого необходимо записать спектры радикала в изотропном состоянии жидкокристаллического растворителя и в нематической (частично ориентированной) фазе жидкого кристалла.

Сдвиги δa и δg используют для определения знаков констант СТВ и спиновых плотностей, для расчета компонент тензора СТВ и g -тензора. Если эти компоненты известны, то из значений сдвигов можно найти элементы матрицы ориентирования; последние элементы определяются анизотропией формы потенциала межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества и жидкокристаллического растворителя.

6. СПИНОВАЯ ПЛОТНОСТЬ

Пространственное распределение неспаренного электрона в радикале можно описать с помощью матрицы спиновой плотности, которая является своеобразной молекулярной картой распределения спина.

Пусть полная волновая функция радикала Ψ является собственной функцией оператора z -компоненты полного суммарного спина всех электронов $\hat{S}_z = \sum_k \hat{S}_{zk}$ (\hat{S}_{zk} — оператор z -компоненты спина k -го электрона) с собственным значением S_z :

$$\hat{S}_z \Psi = S_z \Psi \quad (I. 70)$$

Тогда матричный элемент $\langle \Psi | \hat{S}_{zk} | \Psi \rangle_k$, который рассчитывают интегрированием по пространственным и спиновым координатам всех электронов, за исключением пространственных координат k -го электрона, есть спиновая плотность k -го электрона в любой выбранной точке пространства. Полный спиновый момент всех электронов в заданной точке (x, y, z) есть сумма таких матричных элементов, вычисленных в этой точке:

$$S_z \rho(x, y, z) = \sum_k \langle \Psi | \hat{S}_{zk} | \Psi \rangle_k \quad (I. 71)$$

Это уравнение служит, по существу, для определения значения спиновой плотности, т. е. плотности собственного момента количества движения всех электронов в заданной точке [24].

Функция $\rho(x, y, z)$ определяет долю полного электронного спинового момента в заданной точке (x, y, z) :

$$\rho(x, y, z) = S_z^{-1} \sum_k \langle \Psi | \hat{S}_{zk} | \Psi \rangle_k \quad (I. 72)$$

Более наглядно этот смысл $\rho(x, y, z)$ виден в другой записи уравнения (I. 72):

$$\rho(x, y, z) = S_z^{-1} \langle \Psi | \sum_k \hat{S}_{zk} \delta(r_k) | \Psi \rangle \quad (I. 73)$$

где $\delta(r_k)$ — дельта-функция расстояния между заданной точкой (x, y, z) и местом нахождения k -го электрона (x_k, y_k, z_k) :

$$r_k = [(x - x_k)^2 + (y - y_k)^2 + (z - z_k)^2]^{1/2}$$

Если Ψ выражается через ортонормированные молекулярные волновые функции ψ_i , то $\rho(x, y, z)$ определяется молекулярно-орбитальной матрицей плотности ρ_{ij} следующим образом:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{ij} \rho_{ij} \psi_i \psi_j \quad (I. 74)$$

Поскольку ψ_i ортогональны, матрица ρ_{ij} содержит только диагональные элементы; они имеют смысл спиновой плотности, которая есть на каждой молекулярной орбитали. Величины $\rho_i \psi_i^2$ — это вклад в полную спиновую плотность, которая создается i -ой молекулярной орбиталью.

Если Ψ выражают через атомные волновые функции φ_λ , то $\rho(x, y, z)$ можно определить через атомно-орбитальную матрицу спиновой плотности $\rho_{\lambda\mu}$:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{\lambda\mu} \rho_{\lambda\mu} \varphi_\lambda \varphi_\mu \quad (I. 75)$$

Она определяет спиновую заселенность атомных орбиталей λ и μ . Поскольку φ_λ и φ_μ не обязательно ортогональны, матрица $\rho_{\lambda\mu}$ может иметь также и недиагональные матричные элементы. При этом диагональные элементы определяют спиновую плотность, локализованную на данной атомной орбитали, а недиагональные — плотность в области перекрывания атомных орбиталей.

Нетрудно установить связь матриц ρ_{ij} и $\rho_{\lambda\mu}$. Молекулярную орбиталь можно составить как линейную комбинацию атомных орбиталей $\psi_i = \sum_{\lambda} a_{i\lambda} \varphi_\lambda$, тогда

$$\rho_{\lambda\mu} = \sum_{ij} a_{i\lambda} a_{j\mu} \rho_{ij} \quad (I. 76)$$

Так как оператор S_z , действующий на Ψ , имеет лишь два собственных значения $\pm 1/2$ (соответственно для α - и β -спинов), спиновая плотность

$$\rho(x, y, z) = \rho_\alpha(x, y, z) - \rho_\beta(x, y, z) \quad (I. 77)$$

где $\rho_\alpha, \rho_\beta(x, y, z)$ — плотности α - и β -спина в точке (x, y, z) .

Очевидно, что общая электронная плотность в этой точке $q(x, y, z)$ равна сумме $\rho_\alpha(x, y, z)$ и $\rho_\beta(x, y, z)$, а полная спиновая плотность есть разность этих величин.

В свободных радикалах, имеющих один неспаренный электрон со спином α (спины всех остальных электронов скомпенсированы), спиновая плотность, казалось бы, должна совпадать с плотностью заряда неспаренного электрона. В действительности это неверно, так как существуют эффекты электронной корреляции, которые возникают из-за того, что взаимодействие неспаренного α -электрона с другими, спаренными, α - и β -электронами происходит по-разному (подробнее об этом будет сказано ниже). Такие эффекты приводят к спиновой поляризации «внутренних», спаренных элек-

тронов заполненных оболочек, к частичному распариванию их и появлению локальных спиновых плотностей α - и β -электронов. В результате плотность спина не совпадает с плотностью заряда неспаренного электрона и плотность β -электронов в некоторых точках может превосходить плотность α -электронов. В этих точках спиновая плотность отрицательна в отличие от спиновой плотности α -электронов, которой приписывается положительный знак.

Знак спиновой плотности является очень важной физической характеристикой радикала, важным свойством его электронной оболочки. Знак определяет механизм заселения атомных орбиталей и зависит от природы и механизма электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий. Знак спиновой плотности в большинстве случаев однозначно связан со знаками констант изотропного и анизотропного СТВ; последние определяются экспериментально из спектров ЭПР и ЯМР. Многочисленные примеры определения знаков СТВ и спиновых плотностей будут даны позже.

7. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ РАДИКАЛОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ

Задача теоретического расчета констант СТВ в радикалах решается в два этапа: во-первых, квантовохимический, молекулярный расчет, цель которого состоит в нахождении матрицы спиновой плотности, и, во-вторых, расчет изотропного СТВ и компонент тензора анизотропного СТВ с известной матрицей спиновой плотности.

Рассмотрим сначала первый этап решения этой задачи; результаты расчетов будут даны в последующих главах при обсуждении электронной структуры стабильных радикалов.

Радикалы являются молекулярными системами, в которых одна из молекулярных орбиталей заполнена наполовину; это системы с открытой оболочкой (в отличие от молекул — систем с закрытой оболочкой). Однако прежде чем переходить к квантовой химии открытых оболочек, рассмотрим сначала кратко методы расчета закрытых оболочек.

Общий подход состоит в решении уравнения Шредингера:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (I. 78)$$

где \mathcal{H} — полный гамильтониан многоэлектронной системы; Ψ — полная волновая функция всех пространственных и спиновых координат электронов в системе.

Полный гамильтониан системы можно представить в виде:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_v \sum_i \frac{z_v}{r_{vi}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (I. 79)$$

Здесь первый член есть оператор кинетической энергии электронов, второй и третий — операторы энергии электрон-ядерного

притяжения электрона i и ядра ν с атомным номером Z_ν и электрон-электронного отталкивания электронов i и j . Суммирование производится по всем электронам и ядрам.

Гамильтониан \mathcal{H} можно разделить на две части:

$$\mathcal{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (I. 80)$$

где первое слагаемое — одноэлектронная часть гамильтониана, второе слагаемое — двухэлектронная.

Для расчета молекулярных систем обычно используют одноэлектронное приближение, т. е. предполагают, что электроны занимают самостоятельные молекулярные орбитали (МО) ψ_i . Вид каждой из них определяется средним потенциалом ядер и всех электронов, занимающих другие МО. Это означает, что на каждый i электрон, занимающий МО ψ_i , действует потенциал, обусловленный ядрами и распределением зарядов всех остальных электронов.

Полная волновая функция многоэлектронной системы должна быть антисимметричной и записываться в виде суммы произведений одноэлектронных МО — детерминанта Слетера

$$\Psi = [(2N)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_1(2N-1)\alpha(2N-1) & \psi_1(2N)\beta(2N) \\ \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\beta(2) & \dots & \psi_2(2N-1)\alpha(2N-1) & \psi_2(2N)\beta(2N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1)\alpha(1) & \psi_N(2)\beta(2) & \dots & \psi_N(2N-1)\alpha(2N-1) & \psi_N(2N)\beta(2N) \end{vmatrix} \quad (I. 81)$$

или в сокращенной форме

$$\Psi = \|\psi_{1\alpha}\psi_{1\beta}\psi_{2\alpha}\psi_{2\beta}\dots\psi_{N\alpha}\psi_{N\beta}\| \quad (I. 82)$$

в которой записана главная диагональ детерминанта. Каждая МО ψ_i занята здесь двумя электронами со спинами α и β .

Полная энергия системы равна:

$$E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, d\tau \quad (I. 83)$$

Расчет энергии по уравнению (I. 83) приводит к следующему выражению:

$$E = 2 \sum_j h'_j + \sum_i \sum_k (2J_{jk} - K_{jk}) \quad (I. 84)$$

где h'_j , J_{jk} и K_{jk} — матричные элементы, слагаемые полной энергии.

Они равны:

$$\begin{aligned} h'_j &= \int \psi_j^* h \psi_j \, d\tau \\ J_{jk} &= \int \psi_j^*(1) \psi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k^*(2) \psi_k(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \\ K_{jk} &= \int \psi_j^*(1) \psi_k(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_k^*(2) \psi_j(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \end{aligned} \quad (I. 85)$$

Суммирование в (I. 84) проводится по всем занятым молекулярным орбитальям j , k . Кулоновские интегралы J_{jk} определяют энер-

гию электростатического отталкивания между электронами на орбиталях j и k , обменные интегралы K_{jk} соответствуют обменной энергии электронов.

Молекулярные орбитали и их энергии находят минимизацией E с использованием вариационной процедуры. Каждая МО зависит от состояния других электронов, т. е. от вида остальных МО. Тогда матричные элементы h'_j , J_{jk} , K_{jk} имеют смысл операторов, зависящих от вида МО остальных электронов.

Удобно ввести оператор:

$$\hat{F} = \hat{h} + 2\hat{J} - \hat{K} \quad (I. 86)$$

Тогда варьирование E приводит к системе одноэлектронных хартри-фоковских уравнений

$$\hat{F}\psi_j = \varepsilon_j \psi_j \quad (I. 87)$$

в которых эффективный оператор \hat{F} для электрона на МО ψ_j зависит от положения и состояния всех остальных электронов и от средних кулоновских и обменных потенциалов, создаваемых ими у электрона на МО ψ_j .

Тогда энергии одноэлектронных МО ε_j равны:

$$\varepsilon_j = h'_j + \sum_k (2J_{jk} - K_{jk})$$

Решение системы (I. 87) дает значения ε_j и коэффициенты молекулярных орбиталей ψ_j . Система (I. 87) решается итеративным способом, т. е. сначала задается некоторый набор ψ_j , с которым вычисляются матричные элементы оператора F , затем определяют величины ε_j и новый набор ψ_j . Далее эта последовательность операций повторяется многократно до тех пор, пока результат новой итерации не совпадет с результатом предыдущей итерации. Получающиеся таким образом МО являются самосогласованными МО, а метод решения носит название метода самосогласованного поля (ССП).

Для систем с центральносимметричным полем (атомные системы) уравнения (I. 87) можно решить строго и найти самосогласованные хартри-фоковские функции ψ_j и их энергии ε_j . Для молекулярных систем представляют МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО):

$$\psi_j = \sum_r C_{jm} \varphi_m \quad (I. 88)$$

Тогда уравнения (I. 87) принимают вид

$$\hat{F} \sum_m C_{jm} \varphi_m = \varepsilon_j \sum_m C_{jm} \varphi_m$$

и

$$\varepsilon_j = \frac{\sum_m \sum_n C_{jm} C_{jn} F_{mn}}{\sum_m \sum_n C_{jm} C_{jn} S_{mn}}$$

где

$$F_{mn} = \int \Phi_m^* \widehat{F} \Phi_n d\tau$$

$$S_{mn} = \int \Phi_m^* \Phi_n d\tau$$

Окончательно, варьируя e_j , получают систему секулярных уравнений, определяющих энергию МО e_j и коэффициенты C_{jm} в представлении МО по АО:

$$\sum_n F_{mn} C_{jn} = e_j \sum_n S_{mn} C_{jn} \quad (I. 89)$$

Учитывая (I. 86) и (I. 88), для F_{mn} получаем, что

$$F_{mn} = \int \Phi_m^* h \Phi_n + \sum_t \sum_u P_{tu} \left(\int \Phi_m^*(1) \Phi_n(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_t^*(2) \Phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int \Phi_m^*(1) \Phi_t(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_n^*(2) \Phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \quad (I. 90)$$

или в сокращенном обозначении интегралов:

$$F_{mn} = \langle m | h | n \rangle + \sum_t \sum_u P_{tu} (\langle mn | tu \rangle - \frac{1}{2} \langle mt | nu \rangle)$$

Здесь P_{tu} — матрица порядков связи, равная

$$P_{tu} = 2 \sum_k C_{kt} C_{ku} \quad (I. 91)$$

Этот метод ССП ЛКАО был сформулирован для молекулярных систем Рутаном и явился основой неэмпирических методов квантово-химических расчетов молекул [25—27]. Неэмпирические методы чрезвычайно трудоемки, так как требуют вычисления большого числа молекулярных интегралов. Расчет этих интегралов со слетеровскими атомными функциями φ_r сложен и требует много машинного времени. В связи с этим широкое распространение в последние годы получило разложение слетеровских функций в ряд по гауссовым функциям. Молекулярные интегралы с гауссовыми функциями вычисляются проще и быстрее, однако число этих интегралов значительно возрастает. В ряде работ приведены разложения слетеровских функций по гауссовым и даны алгоритмы вычисления молекулярных интегралов с гауссовыми функциями. Имеются программы для неэмпирического расчета молекул на ЭВМ по изложенной выше схеме ССП МО ЛКАО.

Результатам неэмпирических расчетов не всегда удается придать простой «химический» смысл и простую «физическую» интерпретацию. Поэтому широко используются полуэмпирические методы МО ЛКАО, в которых молекулярные интегралы не рассчитывают, а вводят как параметры. Кроме того, схему расчета значительно упрощают за счет ряда предположений. Неточность и

ошибки, связанные с этими предположениями, частично компенсируются полуэмпирическим выбором интегралов — параметров.

Наиболее широко используется приближение нулевого дифференциального перекрытия (НДП) [27]. Смысл его состоит в следующем.

1. Пренебрегают интегралами перекрытия S_{mn} для различных орбиталей m и n , т. е. $S_{mn} = \delta_{mn}$.

2. Принимают, что все двухэлектронные интегралы, которые зависят от распределения зарядов электронов, принадлежащих к различным орбиталам, равны нулю, т. е.

$$\langle mn | tu \rangle = \delta_{mn} \delta_{tu} \gamma_{mt} \quad (I. 92)$$

Остаются лишь интегралы типа $\gamma_{mt} = \langle mm | tt \rangle$, которые определяют кулоновское взаимодействие электронов на орбиталях m и t и рассматривают как параметры. Все обменные интегралы в этом приближении равны нулю.

3. Все матричные элементы h_{mn} равны нулю, если ϕ_m и ϕ_n принадлежат несвязанным атомам. Для связанных атомов $h_{mn} = \beta_{mn}$. Диагональные элементы

$$h_{mm} = \langle m | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_v | m \rangle - \sum_{\mu \neq v} \langle m | V_\mu | m \rangle \quad (I. 93)$$

Первый член здесь соответствует кинетической и потенциальной энергии электрона на орбитали m ядра v , второй член — потенциальной энергии того же электрона в поле других ядер μ . Это выражение можно представить в виде:

$$h_{mm} = U_{mm} - \sum_{t \neq m} \gamma_{mt} \quad (I. 94)$$

второй член учитывает экранирование «чужих» ядер электроном, занимающим орбиталь t .

Все необходимые для расчета матричных элементов F_{mn} величины параметризуются. Выбор параметров производится путем калибровки, т. е. подбирают такие параметры, чтобы результаты приближенного расчета совпали с результатами неэмпирических расчетов (чаще всего на примере малых молекул).

Для π -электронных систем, при расчете которых часто во внимание принимают только π -электроны, изложенная выше полуэмпирическая схема расчета широко известна как метод Паризера — Парра — Поппла (метод ППП) [28]. Для σ -электронных систем, в которых каждый атом представляет в молекулярную орбиталь несколько АО (а не одну π -орбиталь, как в π -электронном приближении), эта схема расчета была развита в работах Поппла и Сегалы [29, 30]. В этих же работах была дана параметризация метода. В настоящее время он известен как метод CNDO (complete neglect of differential overlap).

Наиболее эмпирическим вариантом расчета молекулярных систем является метод Хюккеля (МХ). В нем явный вид гамильтониана несуществен. Система уравнений $|\mathcal{H}_{mn} - \epsilon S_{mn}| = 0$ формально имеет такой же вид, как и система уравнений (I.89) ССП МО ЛКАО, однако матричные элементы \mathcal{H}_{mn} выбирают чисто эмпирически. Для π -электронов в методе Хюккеля $\mathcal{H}_{mm} = \alpha$, $\mathcal{H}_{mn} = \beta$ (α и β — кулоновский и резонансный интегралы). Это приближение давно известно в органической химии.

В расширенном методе Хюккеля (РМХ), который используется также и для расчета σ -систем, \mathcal{H}_{mm} принимают равным потенциалу ионизации АО m в данном валентном состоянии, взятому с обратным знаком ($\mathcal{H}_{mm} = -I_m$), а недиагональные элементы выражают через диагональные:

$$\mathcal{H}_{mn} = K S_{mn} \frac{1}{2} (\mathcal{H}_{mm} + \mathcal{H}_{nn}) \quad (\text{I. 95})$$

где $K = 1,75$ (в одних расчетах) или $K = (2 - |S_{mn}|)$ (в других расчетах).

Все изложенные методы расчета, соответствующие различным степеням приближений, были сформулированы для систем с закрытыми оболочками, в которых каждая МО занята парой электронов с противоположными спинами. Ситуация существенно изменяется для систем с открытыми оболочками. Рассмотрим кратко особенности расчетов систем с открытыми оболочками.

Проблема расчета распределения спиновой плотности в радикалах является частью общей проблемы нахождения волновой функции для системы с открытой оболочкой. Наиболее простым методом вычисления волновой функции является одноэлектронное приближение в предположении о том, что МО одинаковы для каждого из пары электронов, занимающих эту МО. В этом случае волновая функция представляется одним слетеровским детерминантом:

$$\Psi = \|\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N \psi_0\| \quad (\text{I. 96})$$

Каждая пара α - и β -электронов занимает одну общую МО ψ_i , а неспаренный α -электрон занимает орбиталь ψ_0 . Спиновая плотность тогда определяется простым соотношением:

$$\rho(r) = |\psi_0(r)|^2 \quad (\text{I. 97})$$

Функцию Ψ можно найти либо неэмпирически по методу ССП МО ЛКАО [25], либо полуэмпирически по методу ППП для π -систем и CNDO для σ -систем, либо параметрическими методами Хюккеля. Фактически этот расчет ничем не отличается от расчетов закрытых оболочек, которые были рассмотрены выше. Представление Ψ для радикалов в виде (I.96) (как для закрытых оболочек) лежит в основе ограниченного метода Хартри — Фока (ОХФ). Спиновая плотность при расчете по этому методу всегда положительна.

Существенным недостатком этого метода является то, что он не учитывает корреляции электронов. В самом деле, при расчете по (I.96) не принимают во внимание то, что среди $2N$ электронов имеются электроны с α - и β -спином, и их движение по-разному скоррелировано с движением неспаренного α -электрона. Дополнительная обменная стабилизация, или обменное притяжение, возникает между неспаренным электроном и другими электронами с тем же самым спином на других МО.

Принцип Паули запрещает пребывание в одной точке пространства двух электронов с параллельными спинами. Энергия отталкивания двух электронов с параллельными спинами будет меньше, чем энергия отталкивания пары электронов с противоположными спинами. Энергии этих двух пар электронов равны соответственно $E = J \pm K$ (J — энергия кулоновского взаимодействия; K — обменного). Таким образом, обменное взаимодействие есть та часть кулоновского, электростатического взаимодействия электронов, которая зависит от их спинов. Обменная энергия определяет значение синглет-триплетного расщепления, равное для двух электронов $2K$. Следствием обменного взаимодействия в атомах является определенная последовательность электронных уровней различной спиновой мультиплетности (правило Гунда).

Обменное взаимодействие α -электронов внутренних оболочек с неспаренным электроном приводит к тому, что орбитали α -электронов должны отличаться от МО β -электронов. Это означает, что α - и β -электроны должны занимать разные МО. Тогда волновая функция запишется в виде нового детерминанта:

$$\Psi = \|\psi_1^{(\alpha)}\psi_1^{(\beta)}\psi_2^{(\alpha)}\psi_2^{(\beta)} \dots \psi_N^{(\alpha)}\psi_N^{(\beta)}\psi_0\| \quad (\text{I. 98})$$

Применение вариационного принципа дает две взаимосвязанные системы [31]:

$$F^{(\alpha)}\psi_i^{(\alpha)} = e_i^{(\alpha)}\psi_i^{(\alpha)} \quad (\text{I. 99})$$

$$F^{(\beta)}\psi_i^{(\beta)} = e_i^{(\beta)}\psi_i^{(\beta)}$$

В приближении МО ЛКАО

$$\psi_i^{(\alpha)} = \sum_m C_{im}^{(\alpha)}\varphi_m; \quad \psi_i^{(\beta)} = \sum_m C_{im}^{(\beta)}\varphi_m; \quad \psi_0 = \sum_m C_{0m}\varphi_m \quad (\text{I. 100})$$

и уравнения I.99 принимают вид:

$$\begin{aligned} \sum_n F_{mn}^{(\alpha)}C_{in}^{(\alpha)} &= e_i^{(\alpha)} \sum_n S_{mn}C_{in}^{(\alpha)} \\ \sum_n F_{mn}^{(\beta)}C_{in}^{(\beta)} &= e_i^{(\beta)} \sum_n S_{mn}C_{in}^{(\beta)} \end{aligned} \quad (\text{I. 101})$$

Эти уравнения подобны уравнениям ССП МО ЛКАО для закрытых оболочек с той лишь разницей, что они решаются отдельно для α - и β -электронов. МО для α - и β -электронов отличаются набором коэффициентов C_i в разложении МО ЛКАО.

Уравнения ССП для α - и β -электронов отличаются эффективными потенциалами $F^{(\alpha)}$ и $F^{(\beta)}$:

$$\begin{aligned} F^{(\alpha)} &= h^{(\alpha)} + 2J^{(\alpha)} - K^{(\alpha)} \\ F^{(\beta)} &= h^{(\beta)} + 2J^{(\beta)} - K^{(\beta)} \end{aligned} \quad (\text{I. 102})$$

Здесь одноэлектронные потенциалы h и энергия кулоновского взаимодействия J одинаковы для α - и β -электронов; отличаются лишь обменные потенциалы K . Матричный элемент разности операторов F^α и F^β равен:

$$(F^{(\alpha)} - F^{(\beta)})_{mn} = -P_{mn}^0 \gamma_{mn} \quad (\text{I. 103})$$

где P_{mn}^0 — порядок связи $C_{0m}C_{0n}$, обусловленный МО неспаренного электрона; γ_{mn} — кулоновский интеграл; $P_{mn}^0 \gamma_{mn}$ — эффективная обменная энергия притяжения неспаренного электрона к α -электронам.

Решение системы уравнений ССП МО ЛКАО (I. 101) с учетом (I. 103) дает МО и энергии всех электронов. Метод ССП МО ЛКАО, предполагающий различные орбитали для электронов с разными спинами, известен как неограниченный метод Хартри—Фока (НХФ). Спиновая плотность в точке r , вычисленная с волновой функцией НХФ, равна:

$$\rho(r) = |\psi_0|^2 + \sum_i (|\psi_i^{(\alpha)}|^2 - |\psi_i^{(\beta)}|^2) \quad (\text{I. 104})$$

Кроме спиновой плотности, создаваемой неспаренным электроном на орбитали ψ_0 , выражение (I. 104) учитывает появление дополнительной спиновой плотности за счет различия МО α - и β -электронов. Поправка обусловлена обменным взаимодействием, которое приводит к спиновой поляризации электронов.

В рамках метода НХФ спиновая плотность может быть и отрицательной в тех точках, где ψ_0 мала, а поправка, обусловленная спиновой поляризацией, достаточно велика. Отрицательная ρ означает, что в таких точках спин-поляризационный вклад в суммарную спиновую плотность преобладает над одноэлектронным, делокализационным вкладом, который обусловлен неспаренным электроном на своей МО.

Рассмотрим для примера радикал аллил [27]



Детерминант Слетера в приближении ОХФ имеет вид [см. (I. 96)]:

$$\Psi = \|\psi_1 \psi_0\|$$

а

$$\psi_0 = 0,7071\varphi_1 + 0,7071\varphi_3$$

где φ_i — атомная волновая функция π -электронов на атоме C_i ,

$$\Psi = \|\psi_1^{(\alpha)}\psi_2^{(\beta)}\psi_0\| \quad (I. 105)$$

где

$$\psi_1^{(\alpha)} = 0,5595\varphi_1 + 0,6115\varphi_2 + 0,5595\varphi_3$$

$$\psi_1^{(\beta)} = 0,4324\varphi_1 + 0,7912\varphi_2 + 0,4324\varphi_3$$

$$\psi_0 = 0,7071\varphi_1 + 0,7071\varphi_3$$

Используя уравнения (I. 97) и (I. 104), находим спиновые плотности на атомах С в аллиле и сравниваем их с экспериментальными:

Атом	C ₁	C ₂	C ₃
ρ, рассчитанная по			
ОХФ	0,50	0	0,50
НХФ	0,594	-0,187	0,594
ρ, эксперимент	0,58	(-) 0,16	0,58

Очевидно, что учет обменной поляризации электронов значительно улучшает [не только качественно (по знаку), но и количественно] совпадение результатов теоретического расчета с экспериментом.

Можно дать простую и наглядную интерпретацию значений и знаков спиновых плотностей в аллиле, полученных методом НХФ. В хюккелевском приближении (без учета обменной поляризации) неспаренный π-электрон распределен поровну между орбиталями φ₁ и φ₃ концевых атомов. Обменная поляризация приводит к тому, что α-электрон π-связи в аллиле находится ближе к неспаренному электрону; при этом плотность α-электронов увеличивается на φ₁ и φ₃, а на φ₂ остается нескомпенсированная плотность β-электрона. Аналогичным образом осуществляется спиновая поляризация и в σ-электронных системах.

Неограниченный метод Хартри — Фока имеет недостаток, который состоит в том, что функция (I. 98) не является собственной функцией полного спина $S = 1/2$, а представляет смесь функций, соответствующих различным значениям $S = 1/2, 3/2 \dots (2N + 1)/2$. В таком случае спиновые плотности, рассчитанные по уравнению (I. 104), включают спиновую плотность не только от волновой функции с $S = 1/2$, но и от других функций с $S > 1/2$. Чтобы получить точные спиновые плотности только от дублетной волновой функции, было предложено выделять из полной волновой функции составляющую с $S = 1/2$ с помощью оператора проектирования. Был выполнен ряд расчетов радикалов с проектированием и без него [32]. Показано, что состояния с $S > 3/2$ дают малый вклад в ρ(r), и потому вместо полного проектирования можно пользоваться приближенным, уничтожающим в полной функции только компоненту с $S = 3/2$.

Проектирование, или аннигиляция, компонент с $S > 1/2$ в целом улучшает согласие с опытом. Это видно из значений спиновых плотностей в аллиле, приведенных ниже:

Атом	C_1	C_2	C_3
ρ , вычисленная			
без проектирования	0,651	-0,302	0,651
после аннигиляции компоненты $S = 3/2$	0,604	-0,208	0,604
после полной аннигиляции	0,547	-0,093	0,547
ρ , эксперимент	0,58	(-) 0,16	0,58

При строгом расчете следует, конечно, решать систему уравнений ССП МО ЛКАО и проводить самосогласование с волновой функцией, полученной после проектирования. Этот расширенный метод Хартри—Фока очень громоздок и сложен, и расчетов по этому методу выполнено мало.

Другой способ учета эффектов корреляции электронов состоит в использовании метода конфигурационного взаимодействия (КВ). В этом случае полная волновая функция строится в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов, соответствующих всем возможным возбужденным конфигурациям. Далее решается вариационная задача и определяются статистические веса каждой из конфигураций. Практическое применение различных методов КВ ограничивается трудоемкостью расчетов.

Как и для закрытых оболочек, наряду с неэмпирическими методами расчета радикалов широко используются полуэмпирические варианты ССП МО ЛКАО.

Для расчетов π -электронных радикалов очень популярен метод Мак-Лечлана [33], который является полуэмпирическим вариантом неограниченного метода Хартри—Фока. В приближении МО ЛКАО (I. 100) уравнение (I. 104) имеет вид:

$$\rho_{mn} = C_{0m}C_{0n} + \sum (C_{im}^{(\alpha)}C_{in}^{(\alpha)} - C_{im}^{(\beta)}C_{in}^{(\beta)}) \quad (I. 106)$$

Идея метода Мак-Лечлана состоит в том, что для нейтральных альтернантных молекул энергии самосогласованных и хюккелевских орбиталей близки. Тогда эквивалентом хюккелевского гамильтона \mathcal{H}^0 является полусумма самосогласованных гамильтонианов для α - и β -электронов. Если обозначить разность обменных потенциалов

$$K^{(\alpha)} - K^{(\beta)} = G \quad (I. 107)$$

и выразить ее в единицах \mathcal{H}^0 , то для нахождения МО α - и β -электронов вместо системы уравнений (I. 101) имеем:

$$\sum_n \left(\mathcal{H}_{mn}^0 - \frac{1}{2} G_{mn} \right) C_{in}^{(\alpha)} = e_i^{(\alpha)} C_{im}^{(\alpha)}$$

$$\sum_n \left(\mathcal{H}_{mn}^0 - \frac{1}{2} G_{mn} \right) C_{in}^{(\beta)} = e_i^{(\beta)} C_{im}^{(\beta)}$$
(I. 108)

Когда обменный потенциал G мал, по теории возмущений вместо (I. 106) можно записать:

$$\rho_{mn} = C_{0m}C_{0n} - \frac{1}{2} \sum_{t \leq u} \pi_{mntu} G_{tu}$$

где π_{mntu} — элементы матрицы поляризуемостей [27].

В приближении НДП можно записать:

$$G_{mn} = C_{0m}C_{0n}\gamma_{mn}$$

Вводя обозначения

$$f_{mn} = \frac{\gamma_{mn}}{\gamma}; \quad \lambda = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma}{|\beta|} \quad (\text{I. 109})$$

(β — хюккелевский резонансный интеграл; $\gamma = \gamma_{mm}$),
имеем:

$$\rho_{mn} = C_{0m}C_{0n} + \lambda \sum_{t \leq u} \pi'_{mntu} f_{tu} C_{0t}C_{0u}$$

($\pi'_{mntu} = \beta \pi_{mntu}$ — поляризуемости в безразмерных единицах).

В практических расчетах обычно учитывают только диагональные элементы G_{mm} и рассчитывают лишь спиновые заселенности АО ρ_{mm} . Эмпирический параметр λ , полученный из теоретических оценок и из сопоставления с экспериментальными данными, принимается равным 1,0—1,2. Метод Мак-Лечлана дал хорошие результаты при расчете многих радикалов (примеры будут приведены ниже).

Как отмечалось выше, расчет по методу CNDO в варианте ОХФ в применении к радикалам дает лишь положительные спиновые плотности (делокализационный вклад $|\psi^0|^2$). Однако если вместо условия (I. 92) для молекулярных интегралов использовать менее жесткое условие и оставить кроме кулоновских интегралов $\langle mm|tt \rangle$ обменные одноцентровые интегралы $\langle mt|mt \rangle$ (φ_m и φ_t локализованы на одном атоме), то появляется спиновая поляризация и отрицательные спиновые плотности. Этот полуэмпирический вариант известен как метод INDO (intermediate neglect of differential overlap); параметризация его дана в работах Поппла с сопр. [34].

Кроме того, известен также ряд других полуэмпирических вариантов, соответствующих по точности приближений CNDO или INDO, но отличающихся параметризацией. Детальный анализ и сравнение результатов расчетов есть в обзоре [35]. В дальнейшем изложении будут приведены результаты теоретических расчетов радикалов различной структуры, указаны методы расчета и проведено сравнение с экспериментальными данными. Тот краткий анализ квантовохимических методов расчета молекулярных систем, который был дан в этом разделе, необходим для того, чтобы в дальнейшем легче было анализировать теоретические результаты; оценивать степень их приближенности и надежности.

8. СТВ С α -ПРОТОНАМИ В π -ЭЛЕКТРОННЫХ РАДИКАЛАХ

Рассмотрим теперь СТВ в некоторых молекулярных фрагментах радикалов.

В алифатических и ароматических π -электронных радикалах важным элементом молекулярной структуры является фрагмент $>C-H$ (рис. 1.5). Неспаренный электрон занимает π -орбиталь. σ -Орбиталь занята двумя электронами, образующими связь $C-H$, и составлена из sp^2 -гибридной орбитали атома углерода и s -орбитали атома водорода. Поскольку π -орбиталь имеет узел в плоскости фрагмента, плотность π -электрона на протоне равна нулю, и изотропное СТВ должно отсутствовать. В действительности, как показывают спектры ЭПР таких систем, с протоном имеется значительное СТВ.

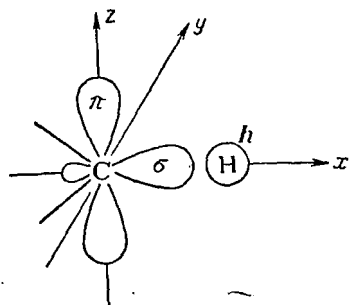


Рис. 1.5. Схема орбиталей и молекулярных осей фрагмента



38]. Вейссман [39] провел расчет фрагмента методом МО; схема этого расчета будет сейчас рассмотрена.

Изотропное СТВ с протоном [см. уравнение (1.14)] равна:

$$a_i = \frac{8\pi}{3} h^2 \gamma_e \gamma_n \rho_{S_z}^{(0)} \quad (1.10)$$

где $\rho_{S_z}^{(0)}$ — спиновая плотность [см. уравнение (1.72)] в точке нахождения протона.

Расчет a_i состоит в вычислении $\rho_{S_z}^{(0)}$.

Волновая функция основного состояния фрагмента является слетеровским детерминантом:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \pi(1) & \sigma(1) & \sigma'(1) \\ \pi(2) & \sigma(2) & \sigma'(2) \\ \pi(3) & \sigma(3) & \sigma'(3) \end{vmatrix} = \|\pi\sigma\sigma'\| \quad (1.11)$$

где $\pi(1) \equiv \pi(1)\alpha(1)$; $\sigma(1) \equiv \sigma(1)\alpha(1)$; $\sigma'(1) \equiv \sigma(1)\beta(1)$.

Найдем матрицу спиновой плотности $\rho_{S_z}^{(1)'$, соответствующую функции (1.11):

$$\rho_{S_z}^{(1)}(r_1) = 3S_z^{-1} \int \psi_1 S_{z1} \psi_1 dr_2 dr_3 = 3S_z^{-1} \langle \psi_1 | S_{z1} | \psi_1 \rangle \quad (1.12)$$

Для нахождения $\rho_{S_z}^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ необходимо интегрировать по пространственным координатам двух других электронов; для получения спиновой плотности от всех трех электронов результат упрощается.

Далее, имея в виду выражение (I. 111), получаем:

$$\rho_{S_z}^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{3}{3!} S_z^{(-1)} \langle \pi\sigma\sigma' + \sigma\sigma'\pi + \sigma'\pi\sigma - \sigma'\sigma\pi - \sigma\pi\sigma' - \pi\sigma'\sigma | S_{z_1} | \pi\sigma\sigma' + \sigma\sigma'\pi + \sigma'\pi\sigma - \sigma'\sigma\pi - \sigma\pi\sigma' - \pi\sigma'\sigma \rangle = \langle \pi | \pi \rangle = \pi^2(\mathbf{r}_1) \quad (\text{I. 113})$$

Действительно, в выражении (I. 113) все недиагональные элементы равны нулю, а $\langle \sigma | \sigma \rangle = \langle \sigma' | \sigma' \rangle$ (приближение ограниченного метода Хартри — Фока).

В точке расположения протона $\mathbf{r}_1 = 0$ выражение (I. 113) имеет вид

$$\rho_{S_z}^{(1)}(0) = \pi^2(0) = 0 \quad (\text{I. 114})$$

т. е. в основном состоянии спиновая плотность в точке расположения протона действительно равна нулю.

Примем теперь во внимание возбужденные состояния системы трех электронов фрагмента $>C-N$, возникающие вследствие конфигурационного взаимодействия.

Рассмотрим одну из конфигураций с волновой функцией

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \pi(1) & \sigma(1) & \sigma'^*(1) \\ \pi(2) & \sigma(2) & \sigma'^*(2) \\ \pi(3) & \sigma(3) & \sigma'^*(3) \end{vmatrix} \equiv \| \pi\sigma\sigma'^* \| \quad (\text{I. 115})$$

Эта функция, как и ψ_1 , соответствует дублетному состоянию системы с собственным значением $S_z = 1/2$, однако электроны занимают различные орбитали: σ -связывающую орбиталь C—N и σ^* -разрыхляющую.

Полная волновая функция системы будет теперь составлена из ψ с примесью ψ_2 :

$$\Psi = \psi_1 + \lambda\psi_2 \quad (\text{I. 116})$$

Коэффициент λ определяется вариационным методом:

$$E = \int \Psi \mathcal{H} \Psi d\tau = \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_1 d\tau + 2\lambda \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_2 d\tau + \lambda^2 \int \psi_2 \mathcal{H} \psi_2 d\tau = \mathcal{H}_{11} + 2\lambda \mathcal{H}_{12} + \lambda^2 \mathcal{H}_{22}$$

$$\frac{dE}{d\lambda} = 0 = \mathcal{H}_{12} + \lambda \mathcal{H}_{22}; \quad \lambda = -\frac{\mathcal{H}_{12}}{\mathcal{H}_{22}}$$

Можно принять за систему отсчета энергии $\mathcal{H}_{11} = 0$ и тогда

$$\mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{11} = \Delta E = \mathcal{H}_{22}$$

т. е.

$$\lambda = -\frac{\mathcal{H}_{12}}{\Delta E} \quad (\text{I. 117})$$

С новой волновой функцией Ψ

$$\begin{aligned} \rho_{S_z}(r_1) &= 3S_z^{-1} \int (\psi_1 + \lambda\psi_2) |S_{z1}| (\psi_1 + \lambda\psi_2) dr_2 dr_3 = \\ &= \rho_{S_z}^{(1)} + 6\lambda S_z^{-1} \int \psi_1 S_{z1} \psi_2 dr_2 dr_3 \quad (I. 118) \end{aligned}$$

(с точностью до членов, линейных по λ , так как $\lambda \ll 1$).

$$\begin{aligned} 3\langle \psi_1 | S_{z1} | \psi_2 \rangle &= \frac{3}{3!} \langle \pi\sigma\sigma' + \sigma\sigma'\pi + \sigma'\pi\sigma - \sigma'\sigma\pi - \pi\sigma'\sigma - \\ &- \pi\sigma\sigma' | S_{z1} | \pi\sigma\sigma'' + \sigma\sigma''\pi + \sigma''\pi\sigma - \sigma''\sigma\pi - \pi\sigma''\sigma - \pi\sigma\sigma'' \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} \sigma\sigma^* = -S_z\sigma(r_1)\sigma^*(r_1). \end{aligned}$$

Тогда

$$\rho_{S_z}(r_1) = \pi^2(r_1) - 2\lambda\sigma(r_1)\sigma^*(r_1) = [\pi^2(r_1) - 2\lambda\sigma(r_1)\sigma^*(r_1)]$$

Функция ψ_2 является собственной функцией S_z , но не является собственной функцией S^2 . Поэтому необходимо взять такой набор функций типа ψ_2 , чтобы полная функция была собственной функцией S_z и S^2 . В качестве таких функций можно взять не только $\|\pi\sigma\sigma^*\|$, но и $\|\pi\sigma^*\sigma\|$, $\|\pi^*\sigma\sigma^*\|$, и подобрать статистические веса этих конфигураций.

Окончательно с полученной таким образом полной волновой функцией, которая является собственной функцией S_z и S^2 , получаем [40], что спиновая плотность

$$\rho_{S_z} = \pi^2 - 2\lambda \sqrt{\frac{2}{3}} \sigma\sigma^* \quad (I. 119)$$

Константа СТВ равна

$$a_i = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \nu_e \nu_n \left[\pi^2(0) - 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \lambda\sigma(0)\sigma^*(0) \right] \quad (I. 120)$$

Гибридные орбитали записываются в виде:

$$\sigma = c\varphi_H + d\varphi_C$$

$$\sigma^* = c\varphi_H - d\varphi_C$$

Тогда

$$\sigma(0)\sigma^*(0) = c^2\varphi_H$$

и

$$a_i = -\frac{8\pi}{3} \hbar^2 \nu_e \nu_n^2 \sqrt{\frac{2}{3}} c^2 \lambda \varphi_H^2 \quad (I. 121)$$

Здесь c и d — коэффициенты.

Но $A_0 = 3\pi/3 \cdot \hbar^2 \nu_e \nu_n \varphi_H^2 \approx 508$ э (СТВ с атомом водорода); тогда, подставляя в (I. 121) значения A_0 , c^2 и рассчитанные квантовохимически значения λ , получаем: $a_i \approx -25$ э.

Если спиновая плотность на π -орбитали атома углерода равна не единице, а ρ_i^π , то константа СТВ на присоединенном атоме водорода равна:

$$a_i = Q\rho_i^\pi \quad (I. 122)$$

где $Q \approx -25$ э. Это уравнение показывает, что изотропное СТВ с протоном фрагмента $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—H}$ пропорционально π -электронной спиновой плотности на соседнем атоме углерода. Коэффициент пропорциональности Q есть величина СТВ, нормированная на единичную спиновую плотность и рассчитанная по приведенной выше схеме МО ЛКАО. Уравнение (I.122) широко известно как уравнение Мак-Коннела.

Очевидно, что выражение для ρ_{S_z} (I.119) аналогично общему уравнению (I.104). Первый член в (I.119) отражает одноэлектронный, делокализационный вклад; он равен нулю. Второй член отражает спиновую поляризацию π -электроном связи C—H, т. е. частичное расщепление σ -электронов. При этом σ -электрон с α -спином ближе располагается к π -электрону с α -спином, а на атоме водорода имеется небольшая избыточная спиновая плотность электрона с β -спином. Таким образом, в системе из трех

электронов фрагмента $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—H}$ взаимодействие происходит так же, как и в аллильном радикале (см. гл. I, 7): спиновая плотность на атоме водорода и константа Q отрицательны [если, конечно, π -электронная спиновая плотность на атоме углерода (ρ_i^π) положительна; в противном случае спиновая плотность на атоме водорода должна быть положительной].

Спин-поляризационная природа изотропного СТВ неспаренного электрона с ядром атома водорода отчетливо видна также из выражения (I.117) для λ . Этот коэффициент вычисляют с гамильтонианом (I.79); он пропорционален величине

$$\frac{\langle \pi, sp^2 | \pi, sp^2 \rangle - \langle \pi, s | \pi, s \rangle}{2 \langle sp^2, s | sp^2, s \rangle}$$

в которую входит разность интегралов обменного взаимодействия π -электрона с электронами на sp^2 -гибридной орбитали углерода и на атомной s -орбитали водорода [41]. Удвоенный интеграл обменного взаимодействия электронов связи C—H соответствует величине ΔE в (I.117).

Спин-поляризационный механизм появления изотропного СТВ с атомом водорода во фрагменте $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—H}$ подтверждается экспериментально: методами ЭПР и ЯМР было показано, что знак a_i противоположен знаку ρ_i^π , т. е. $Q < 0$. Значение Q не столь определено, как ее знак: она изменяется в различных молекулярных системах в интервале от 22 до 36 э. Есть несколько причин такого непостоянства.

Во-первых, уравнение (I.122) является весьма приближенным; оно не учитывает недиагональных элементов матрицы спиновой

плотности, а значение Q зависит от того, с какой точностью вычисляется ρ_i^π . Так, для спиновых плотностей в π -системе, рассчитанных по методу Мак-Лечлана, $Q = -24,2$ э, а для плотностей, рассчитанных по методу Хюккеля, $Q = -28,6$ э. Часто используют эмпирические значения $Q = -23,7$ э [42] или $Q = -27$ э [40]. Экспериментальное значение Q (в радикале $\cdot\text{CH}_3$) равно 23 э [14].

Во-вторых, величина Q чувствительна к геометрической структуре радикала. Так, если атом водорода выходит из плоскости фрагмента $>\text{C}-\text{H}$ на угол θ (рис. 1.6), появляется одноэлектронный вклад в спиновую плотность [первый член уравнения (1.104)].

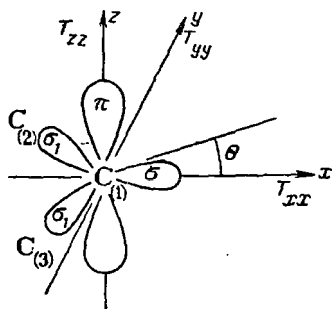


Рис. 1.6. Схема молекулярных орбиталей и компоненты тензора СТВ во фрагменте



Этот вклад растет с увеличением угла θ , т. е. с изменением гибридизации орбиталей атомов углерода от sp^2 до sp^3 [43]. При этом положительный одноэлектронный вклад сначала частично компенсирует спин-поляризационный вклад, а затем может превосходить его, знак a_i может изменяться от отрицательного до положительного. Такая закономерность подтверждается многими экспериментальными данными. Например, в ряду радикалов $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{F}$, $\cdot\text{CHF}_2$, $\cdot\text{CF}_3$ гибридизация связей изменяется от чистой sp^2 до sp^3 ; в этом же ряду уменьшаются абсолютные значения a^{H} . Расчет распределения спиновой плотности в радикале $\cdot\text{CH}_3$ [44] с различными углами θ также показывает, что a изменяется от -23 э (sp^2 -гибридизация) до ~ -5 э при $\theta \approx 10^\circ$. К аналогичным результатам приводит и искажение угла $\text{C}_{(2)}\text{C}_{(1)}\text{C}_{(3)}$ [45].

В-третьих, величина Q чувствительна к заряду на атоме углерода. Так, в анион-радикалах $a^{\text{H}(-)} = 28,6\rho^\pi$, в катион-радикалах $a^{\text{H}(+)} = 35,7\rho^\pi$, т. е. $Q^{(+)}$ на 25% выше, чем $Q^{(-)}$ [46]. Одно из объяснений этого различия состоит в том, что уравнение (1.122) не точно. Действительно, в этом уравнении учитывается только локальная спиновая плотность π -электрона ρ_1^π (на C_1). В этом приближении должно быть $a^{\text{H}(+)} = a^{\text{H}(-)}$. Если учесть также спиновую плотность на связях $\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(1)}\text{C}_{(3)}$ т. е. недиагональные элементы матрицы спиновой плотности ρ_{12}^π и ρ_{13}^π , получим формулу

$$a = Q_1\rho_1^\pi + Q_{12}\rho_{12}^\pi + Q_{13}\rho_{13}^\pi \quad (1.123)$$

или

$$a = Q_1c_1^2 + Q_{12}c_1c_2 + Q_{13}c_1c_3$$

(c_i — коэффициенты в МО в приближении Хюккеля). Обычно $Q_{12} = Q_{13}$, $\rho_{12}^\pi = \rho_{13}^\pi$. Для положительных и отрицательных ион-радикалов недиагональные элементы матрицы спиновой плотности

отличаются только знаком: $(\rho_{12}^{\pi})^{+} = -(\rho_{12}^{\pi})^{-} > 0$ (в хюккелевском приближении МО ЛКАО). Это различие соответствует разнице в константах СТВ $a^{\text{H}(\pm)}$; анализ экспериментальных данных о СТВ в ион-радикалах показывает, что данные хорошо описываются [47] уравнением:

$$a = -32,2\rho_1^{\pi} - 7,0\rho_{12}^{\pi} \quad (\text{I. 124})$$

Болтон [48] предложил другое объяснение различия $Q^{(+)}$ и $Q^{(-)}$, которое состоит в том, что заряд на атоме углерода изменяет протяженность атомной орбитали и, следовательно, обменные интегралы $\langle \pi, sp^2 | \pi, sp^2 \rangle$ и $\langle \pi, s | \pi, s \rangle$. Положительный заряд сжимает π -орбиталь и увеличивает обменный интеграл $\langle \pi, sp^2 | \pi, sp^2 \rangle$, увеличивая Q . Болтон предложил полуэмпирическое уравнение, определяющее зависимость Q от избыточного заряда ε на атоме углерода:

$$Q = Q_0 + K\varepsilon \quad (\text{I. 125})$$

Здесь $Q_0 = -32,2$ э; $K = -16$ э (для хюккелевских π -электронных спиновых плотностей) и $Q = -24,2$ э, $K = -20$ э (для спиновых плотностей, вычисленных по методу Мак-Лечлана).

Из уравнений (I. 124) и (I. 125) следует, что $a^{\text{H}(+) > a^{\text{H}(-)}$. Поэтому анализ экспериментальных данных об a^{H} не позволяет сделать однозначный вывод о том, какой механизм влияния заряда имеет место. По-видимому, лучше отражает влияние заряда уравнение (I. 124), так как, по механизму Болтона (I. 125), от заряда должны зависеть не только a^{H} , но и $a^{13\text{C}}$, а в действительности $a^{13\text{C}}$ в положительных и отрицательных ион-радикалах отличаются мало.

Таким образом, приведенные выше уравнения для определения спиновых плотностей в π -системе по константам изотропного СТВ с протонами являются приближенными. Они правильно описывают лишь механизм появления изотропного СТВ и хуже передают количественную сторону проблемы. Однако они вполне удовлетворительны для того, чтобы по значению и знаку изотропного СТВ делать заключения о распределении спиновой плотности, об орбиталях, о форме электронного облака радикала и его геометрической структуре. Решение таких задач однозначнее и надежнее, если известно не только изотропное, но и анизотропное СТВ.

Общая схема расчета анизотропного СТВ была изложена выше (см. гл. I, 3). Для фрагмента $>C-H$ расчет компонент тензора T был выполнен впервые Мак-Коннелом и Страсди [19].

Как следует из уравнения (I. 22), для расчета компонент T необходимо вычисление дипольных интегралов $\langle \pi^2 | \tau_{km}^{\text{H}}$ и $\langle \sigma^2 | \tau_{km}^{\text{H}}$, поскольку спиновую плотность можно представить в виде:

$$\rho(r) = \rho^{\pi}(r) + \rho^{\sigma}(r)$$

(недиагональные элементы матрицы спиновой плотности $\rho^{\pi\sigma}(\mathbf{r})$ равны нулю по условию симметрии этих орбиталей). В этом случае

$$T_{km}^H = \hbar^2 \gamma_e \gamma_n [\rho^\pi \langle \pi^2 | \tau_{km}^H \rangle + \rho^\sigma \langle \sigma^2 | \tau_{km}^H \rangle] \quad (I. 126)$$

Для расчета T_{km}^H используют схему орбиталей, показанную на рис. I. 6. Вычисляя дипольные интегралы со слейтеровскими атомными функциями и используя (I. 126), получим следующие значения компонент тензора T (в МГц):

$$\begin{aligned} T_{xx} &= 43\rho^\pi + 231\rho^\sigma \\ T_{yy} &= -39\rho^\pi - 99\rho^\sigma \\ T_{zz} &= -5\rho^\pi - 132\rho^\sigma \end{aligned} \quad (I. 127)$$

(Эти значения приведены в работе [49]; в статье [19] вклады в T_{km} от ρ^σ определены неверно, так как дипольные интегралы были вычислены некорректно.)

Экспериментальные значения компонент T равны (в МГц):

$$\begin{aligned} T_{xx} &= + (28 \div 35) \\ T_{yy} &= - (26 \div 32) \\ T_{zz} &= -2 \div + 2 \end{aligned} \quad (I. 128)$$

Очевидно, что если принятые модели изотропного и анизотропного СТВ во фрагменте $>C-N$ хорошо передают истинные механизмы, должно быть согласие рассчитанных изотропных и анизотропных констант СТВ с экспериментальными.

Механизм появления изотропного СТВ, рассмотренный выше, приводит к $\rho^\sigma = -\rho^h \approx 0,04 \div 0,05$. Чтобы получить лучшее согласие рассчитанных по (I. 127) компонент T с экспериментальными (I. 128), следует предположить, что спиновая плотность в σ -системе равна нулю (в противоречии с моделью изотропного СТВ). Если принять, что $\rho^\sigma \approx 0,04 \div 0,05$, то рассчитанные T_{km} будут сильно отличаться от экспериментальных. Это принципиальное противоречие детально обсуждалось в работе [49], в которой рассмотрены возможные причины такого противоречия.

Можно было предположить, что со слейтеровской p -орбиталью получают завышенные значения π -электронного вклада в дипольные интегралы. Чтобы проверить это, был проведен расчет дипольного вклада с функциями Хартри — Фока; при этом учитывали также σ -электронный вклад от орбиталей σ_1 (см. рис. I. 6). Получены следующие значения компонент T :

$$\begin{aligned} T_{xx} &= 42,28\rho^\pi + 144,3\rho^\sigma + 77,37\rho^{\sigma_1} \\ T_{yy} &= -39,2\rho^\pi - 72,16\rho^\sigma - 20,62\rho^{\sigma_1} \\ T_{zz} &= -3,08\rho^\pi - 72,16\rho^\sigma - 56,75\rho^{\sigma_1} \end{aligned} \quad (I. 129)$$

Нетрудно, заметить, что π -электронные вклады в (I. 129) почти не отличаются от тех же вкладов в (I. 127); более того, если принять, что $\rho^\sigma \approx \rho^\pi$, то не отличаются и σ -электронные вклады. Таким образом, оказалось, что ни учет орбиталей σ_1 , ни использование функций Хартри — Фока не изменяют результаты и не улучшают согласия расчетных и экспериментальных данных.

Была сделана попытка уточнить расчет и учесть другие возбужденные конфигурации фрагмента $>C-H$. В первую очередь была рассмотрена возможность возбуждения электрона на $2s$ -орбиталь водорода. Можно было бы ожидать, что при этом ρ^h (см. рис. I. 5) должно возрастать, а ρ^σ — уменьшаться. Но и учет этого возбуждения не изменил существенно результатов. Попытка принять во внимание возбуждение $1s$ -электронов атома углерода на разрыхляющую орбиталь связи, а также учесть примесь p -орбитали к s -орбитали атома водорода также не изменили результат.

Кроме того, было показано на примере H_2^+ , что интегралы дипольного взаимодействия вычисляются корректно как по точным волновым функциям, так и по функциям МО ЛКАО с различными представлениями оператора дипольного взаимодействия. Наконец, был выполнен расчет компонент тензора T в радикале $\cdot CH_3$ с точной неэмпирической волновой функцией. Оказалось, что результаты расчета хорошо совпали с экспериментальными.

На основании всех этих соображений было высказано [49] предположение о том, что причиной расхождения теоретических и экспериментальных значений компонент тензора T является заметное отличие π -электронной волновой функции радикала от атомной $2p$ -волновой функции углерода, с которой обычно проводятся расчеты. В частности, хорошее согласие с экспериментом получается, если принять, что значение эффективного заряда ядра ξ в выражении для орбитали Слейтера не 1,6 (как принимается обычно), а равно 1,3, т. е. π -орбиталь в радикале более размыта, более диффузна, чем $2p$ -орбиталь в атоме. Только в этом приближении удастся получить близкие к экспериментальным изотропные и анизотропные константы СТВ в рамках единой модели электронных взаимодействий во фрагменте $>C-H$.

9. СТВ С ЯДРАМИ АТОМОВ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ, ПРИСОЕДИНЕННОЙ К π -ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим теперь СТВ в другом часто встречающемся структурном элементе радикалов — в метильной группе, присоединенной к π -электронной системе, в которой находится неспаренный электрон.

Прежде всего введем понятие сверхсопряжения. Оно было предложено Маллиkenом [50] для объяснения сдвигов полос в электронных спектрах под влиянием заместителей. Сверхсопряжение означает взаимодействие π -системы молекулы или радикала с псев-

до- π -системой метильной группы. Псевдо- π -система составлена следующим образом. Три $1s$ -орбитали атомов водорода h_1 , h_2 и h_3 могут образовать три независимые линейные орбитали:

$$\sigma = h_1 + h_2 + h_3$$

$$\pi_1 = h_1 - \frac{1}{2}(h_2 + h_3)$$

$$\pi_2 = h_2 - \frac{1}{2}(h_1 + h_3)$$

Первая комбинация есть обычная σ -орбиталь, две другие имеют симметрию π -орбиталей. Из атомных орбиталей углерода можно скомбинировать четыре орбитали, из которых две sp -гибридизованные орбитали образуют связь с sp^2 -гибридной орбиталью α -атома углерода и с σ -орбиталью группы H_3 . Третья связь атома углерода с H_3 образуется из орбитали углерода π'_1 и орбитали π_1 (рис. I.7).

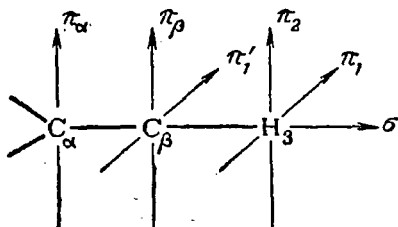
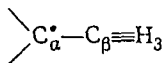


Рис. I.7. Обозначения молекулярных орбиталей фрагмента $\cdot CH_2CH_3$.

Тогда орбитали π_β и π_γ образуют π -связь, которая участвует в сопряжении с π -системой молекулы или радикала. Таким образом, группу CH_3 представляют в виде двухатомной системы, в которой совокупность орбиталей трех связей $C-H$ скомбинирована в тройную связь типа $-C \equiv H_3$. Эта тройная связь состоит из σ -связи и двух π -связей во взаимно перпендикулярных плоскостях. Тогда этильный радикал, например, можно рассматривать как π -электронный радикал с неэквивалентными связями:



Чтобы рассчитать спиновую плотность в такой системе, надо учесть взаимодействие неспаренного электрона на атоме C_α с системой связей атомов C_β и H_3 . Возможны две схемы решения этой задачи.

а. π -Электронную систему рассматривают как единое целое. Вычисляют МО этой π -системы по Хюккелю или, в более общем виде, по ОХФ. Затем определяют поправки на спиновую поляризацию. Для этой схемы:

$$\rho^\pi = \rho^\pi(a_1) + \rho^\pi(a_2) \quad (I. 130)$$

где $\rho^\pi(a_1) = |\psi_0|^2$ — делокализационный, одноэлектронный вклад в спиновую плотность; $\rho^\pi(a_2)$ — поправка на спиновую поляризацию, которую можно найти, например, по методу Мак-Лечлана.

б. σ -Электронную систему делят на две подсистемы — неспаренный π -электрон (или система с сопряженными связями) и π -связь

в группе $C \equiv N_3$. При построении полной волновой функции системы из МО подсистем можно выделить два типа взаимодействий: перенос заряда между подсистемами и чисто ковалентные взаимодействия. Соответственно в спиновой плотности появляются две составляющие:

$$\rho^\pi = \rho^\pi(b_1) + \rho^\pi(b_2)$$

где $\rho^\pi(b_1)$ — вклад от переноса заряда; $\rho^\pi(b_2)$ — вклад от спиновой поляризации, обусловленной наличием возбужденных ковалентных конфигураций.

Расчеты ρ^π в этильном радикале в рамках схемы (а) выполнены в работе [51]. Результаты приведены ниже:

Метод расчета . . .	Хюккеля	Хюккеля с учетом перекрытия орбиталей	Мак-Лечлана				Эксперимент
			при $G_{mn} = 0$		при $G_{mn} \neq 0$		
			I	II	I	II	
$\rho_{C_\alpha}^\pi$	0,879	0,876	0,970	0,921	0,927	0,901	—
$\rho_{C_\beta}^\pi$	0	0,001	-0,055	-0,039	-0,029	-0,024	—
$\rho_{N_3}^{\pi\beta}$	0,121	0,131	0,085	0,118	0,102	0,122	0,122

Расчеты выполнены для значения отношения резонансных интегралов связей $C_\beta-N_3$ и $C_\alpha-C_\beta$, равного 2,7; все кулоновские интегралы приняты одинаковыми (изменение кулоновских интегралов слабо влияет на спиновые плотности).

Использовали четыре варианта расчета по методу Мак-Лечлана: пренебрегая недиагональными элементами матрицы G_{mn} [см. уравнение (I. 107)] и учитывая их; в варианте I не учитывали изменение орбитали неспаренного электрона под влиянием обменного возмущения, в варианте II это изменение учитывали. Различие вариантов I и II незначительно, когда спиновая плотность распределена равномерно по центрам. Если спиновая плотность сосредоточена на одном центре (как в этиле), матричные элементы G_{mn} могут быть большими и орбиталь неспаренного электрона будет заметно изменяться.

Сравнение результатов расчета с экспериментом показывает, что распределение спиновой плотности в этиле хорошо описывается по методу Мак-Лечлана, особенно если учесть изменение орбитали неспаренного электрона. Более детальные расчеты подтверждают эти результаты [52]. Таким образом, основным вкладом в ρ^π на протонах метильной группы является $\rho^\pi(a_1)$.

Расчеты ρ^π в этильном радикале в рамках схемы (б) были выполнены в работе [53]. Найдено, что $\rho^\pi(b_1)$ составляет около 40%, а $\rho^\pi(b_2)$ — около 60%. Однако авторы работы [53] неправильно отождествили «ионный» вклад $\rho^\pi(b_1)$ с одноэлектронным вкладом $\rho^\pi(a_1)$, и сделали поэтому неверный вывод о том, что вклад

спиновой поляризации в СТВ с протонами метильной группы сравним или даже превосходит одноэлектронный вклад. Обсуждение этого вопроса в работе [6] показало: $\rho^\pi(b_1)$ и $\rho^\pi(b_2)$ в действительности являются составными частями $\rho^\pi(a_1)$, т. е. в рамках схемы (б) основным вкладом в СТВ тоже является одноэлектронный.

Экспериментальные данные об СТВ с метильными протонами хорошо объясняются моделью сверхсопряжения. Знак константы изотропного СТВ совпадает со знаком ρ^π на атоме углерода, к которому присоединена CH_3 -группа (это следует из данных ЭПР- и ЯМР-спектров). Неспаренный π -электрон частично делокализуется по группе CH_3 ; это следует из сравнения СТВ с α -протонами метильного радикала и его метилзамещенных. СТ-взаимодействие CH_3 -группы оказывается очень малым в тех системах, где орбиталь неспаренного электрона не может распространяться на псевдо- π -орбиталь CH_3 (например, в анион-радикале *n*-нитротолуола, где неспаренный электрон занимает антисимметричную МО) [54].

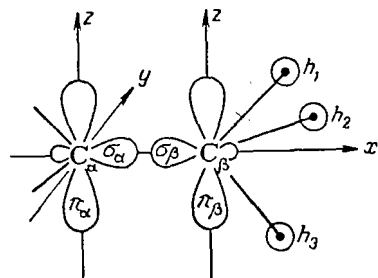


Рис. 1.8. Схема молекулярных орбиталей и осей фрагмента $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Кроме того, расчеты по модели сверхсопряжения хорошо подтверждаются данными об анизотропном

СТВ. Расчеты компонент тензора T для фрагмента $>\text{C}-\text{CH}_3$ (рис. 1.8) проведены в работе [51]. Спиновую плотность во фрагменте можно представить в виде суммы ρ на разных орбиталях: $\rho = \rho^{\pi\alpha} + \rho^\sigma + \rho^{\pi\beta}$. При расчете пренебрегали вкладом $\rho^{\pi\beta}$, а в ρ^σ учитывали лишь главную часть спиновой плотности от поляризации связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$.

π -Система фрагмента состоит из АО углерода π_α , π_β и псевдо- π -орбитали π_2 (см. рис. 1.7):

$$\pi_2 = \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{1 - S_h} \right)^{1/2} \sum_{n=1}^3 \cos \varphi_n h_n \quad (\text{I. 131})$$

где $S_h = \int h_1 h_2 dv$; h_n — 1s-орбитали атомов водорода; φ_n — угол между проекцией связи $\text{C}-\text{H}$ на плоскость, перпендикулярную связи $\text{C}-\text{C}$, и осью π_α -орбитали.

Спиновая плотность в системе

$$\rho = \sum_{i,j=1}^3 \rho_{ij} \pi_i \pi_j + K_0 (\sigma_\alpha^2 - \sigma_\beta^2) \quad (\text{I. 132})$$

где первый член определяет плотность в π -системе, второй — в σ -системе; K_0 — коэффициент пропорциональности.

Константа изотропного СТВ с протоном n в CH_3 определяется спиновой плотностью $\rho_{\text{H}_3}^\pi \pi_2^2$. Подставляя сюда (I.131) и имея в виду уравнение (I.10), получаем (в э):

$$a_\beta^{\text{H}(n)} = 440 \cos^2 \varphi_n \rho_{\text{H}_3} \quad (\text{I.133})$$

Используя расчётное $\rho_{\text{H}_3}^\pi$ (см. стр. 53), имеем:

$$a_\beta^{\text{H}(n)} \approx 54 \cos^2 \varphi_n \quad (\text{I.134})$$

Наличие такого типа зависимости подтверждается экспериментальными данными о спектрах ЭПР радикалов при низких температурах, когда вращение метильной группы вокруг связи $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ заторможено и углы φ_n фиксированы [55].

При свободном вращении метильной группы (в жидкости или в твердом теле при достаточно высокой температуре) наблюдается значение a_β^{H} , усредненное по всем значениям φ_n . Так как

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{1}{2}$$

то $a_\beta^{\text{H}} = 27$ э. Константа изотропного СТВ с протонами CH_3 -группы в этиле равна 26,87 э [14], т. е. очень близка к расчетному значению.

Обычно принимают, что константа изотропного СТВ с метильными протонами пропорциональна ρ^π на атоме углерода, к которому присоединена метильная группа, т. е.

$$a_\beta^{\text{H}} = Q_\beta \rho^\pi \quad (\text{I.135})$$

Так как в этиле $\rho^\pi \approx 0,9$, значение Q_β в уравнении (I.135) составляет около 30 э.

Вместо полученного теоретически выражения (I.133) для a_β часто используют [56] полуэмпирическое выражение

$$a_\beta = B_0 + B \cos^2 \varphi \quad (\text{I.136})$$

где $B_0 \approx 3$ э; $B = 50$ э [57]. (Величиной B_0 часто вообще пренебрегают.)

Расчеты тензора анизотропного СТВ со спиновой плотностью, вычисленной по уравнению (I.132), дали следующие значения компонент тензора для протонов свободно вращающейся метильной группы: $T_{xx} = -4,8$ МГц, $T_{yy} = -4,7$ МГц, $T_{zz} = 9,5$ МГц [51].

Они хорошо согласуются с экспериментальными [58] [для радикала $\text{CN}(\text{CH}_3)\text{COOH}$]: $T_{xx} \approx T_{yy} = -3$ МГц; $T_{zz} = 6$ МГц.

Следует отметить малую величину анизотропного СТВ и аксиальную симметрию тензора СТВ. Оба факта объясняются тем, что основной вклад в T вносит ρ^π на удаленном от CH_3 -группы атоме углерода C_α ; локальные вклады оказываются несущественными для анизотропного СТВ, хотя изотропное СТВ почти целиком определяется локальной спиновой плотностью.

Таким образом, модель сверхсопряжения позволяет удовлетворительно объяснить в рамках единых представлений как изотропное, так и анизотропное СТВ с протонами метильной группы, присоединенной к π -системе. Предлагавшаяся ранее Мак-Лечланом [59] модель последовательной спиновой поляризации связей C—C и C—H неудовлетворительна. Как показал анализ [51], в рамках такой модели расчетные компоненты тензора T ($T_{xx} = -8,8$ МГц, $T_{yy} = -4,0$ МГц, $T_{zz} = 12,8$ МГц) плохо согласуются с экспериментальными. Кроме того, значение изотропного СТВ с ядром ^{13}C гораздо лучше передается моделью сверхсопряжения, чем схемой спиновой поляризации.

10. СТВ С ЯДРАМИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ В π -ЭЛЕКТРОННЫХ РАДИКАЛАХ

Рассмотрим теперь СТВ неспаренного π -электрона с многоэлектронными атомами, находящимися в узловой плоскости π -системы (^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{17}O , ^{31}P и др.).

Расчет СТВ с ядром ^{13}C во многом аналогичен расчету СТВ с α -протоном.

Изотропное СТВ ^{13}C появляется лишь за счет электронной корреляции; одноэлектронный вклад равен нулю (как и в случае α -протона). Учет спиновой поляризации во фрагментах



можно произвести так же, как это делалось для фрагмента $>\text{C—H}$, с той лишь разницей, что еще необходимо учитывать поляризацию всех трех связей, а также поляризацию внутренней пары $1s$ -электронов атома углерода. Полуэмпирическое уравнение для $a^{13\text{C}}$ будет выглядеть [42] так:

$$a^{13\text{C}} = \left(S^{\text{C}} + \sum_i Q_{\text{C}X_{(i)}}^{\text{C}} \right) \rho_{\text{C}}^{\pi} + \sum_i Q_{X_{(i)}\text{C}} \sigma_{X_{(i)}}^{\pi} \quad (\text{I. 137})$$

где S^{C} — спин-поляризационная константа, соответствующая поляризации внутренних $1s$ -электронов атома углерода; $Q_{\text{C}X_{(i)}}^{\text{C}}$ и $Q_{X_{(i)}\text{C}}$ — спин-поляризационные константы, соответствующие поляризации σ -связей π -электронными спиновыми плотностями на атомах углерода и $X_{(i)}$.

Величины Q и S^{C} выражаются через обменные интегралы. Так, если $X_{(i)} \equiv \text{C}$, то

$$Q_{\text{C}X_{(i)}}^{\text{C}} \approx \frac{\langle \pi\sigma_{\text{C}X_{(i)}} | \pi\sigma_{\text{C}X_{(i)}} \rangle - \langle \pi\sigma_{\text{C}_i\text{C}} | \pi\sigma_{\text{C}_i\text{C}} \rangle}{\langle \sigma_{\text{C}X_{(i)}} | \sigma_{\text{C}_i\text{C}} \rangle}$$

$$S^{\text{C}} \approx \frac{\langle 1s\pi | \pi 2s \rangle}{\Delta E}$$

где ΔE — расщепление термов $1s$ и $2s$.

Используя полуэмпирические значения интегралов, можно получить качественное согласие с опытом.

Путем анализа большого экспериментального материала по изотропному СТВ с ^{13}C в π -электронных радикалах были получены следующие уравнения [60]:

$$a^{\text{C}} = 35,6\rho_{\text{C}(0)}^{\pi} - 13,9 \sum_i \rho_{\text{C}(i)}^{\pi} \quad \left(\text{во фрагменте } \begin{array}{l} \text{C}^{(1)} \\ \text{C}^{(2)} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^{(0)}-\text{H} \right) \quad (\text{I. 138})$$

$$a^{\text{C}} = 30,5\rho_{\text{C}(0)}^{\pi} - 13,9 \sum_i \rho_{\text{C}(i)}^{\pi} \quad \left(\text{во фрагменте } \begin{array}{l} \text{C}^{(1)} \\ \text{C}^{(2)} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}^{(0)}-\text{C}^{(3)} \right)$$

Аналогичные уравнения были получены для констант СТВ во фрагментах, где $X_i = \text{N}$, O и т. д. Эти уравнения характеризуются большим разнообразием спин-поляризационных констант, причем для каждого химического класса радикалов имеются свои характерные константы. Так, для СТВ ^{13}C в нитрильных анион-радикалах $Q_{\text{CN}}^{\text{C}} = 14,7$ э, $Q_{\text{NC}}^{\text{C}} = -47,5$ э. Многочисленные примеры можно найти в книге [60].

Константы изотропного и анизотропного СТВ с ядрами ^{13}C определяются в основном локальным π -электронным вкладом. Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что теоретические значения компонент тензора анизотропного СТВ несколько превышают экспериментальные. Так, для радикала $\cdot\text{CN}(\text{COOH})_2$ получены следующие значения компонент тензора T: $T_{xx} = -50$ МГц, $T_{yy} = -70$ МГц, $T_{zz} = 120$ МГц. Теоретическое значение T_{zz} , рассчитанное с $\rho_{\text{C}}^{\pi} \approx 0,9$ (эта величина получена из экспериментальных констант изотропного СТВ на α -протоне и ^{13}C), составляет 166 МГц (рассчитано с функциями Хартри — Фока) и 141 МГц (со слейтеровской функцией с эффективным зарядом ядра $\xi = 1,625$). Согласие с опытными данными получается хорошим, если принять, что $\xi = 1,5$, т. е., как и в случае СТВ с α -протоном, следует принять, что π -орбиталь в радикале более диффузна, чем $2p$ -орбиталь атома углерода [6].

СТВ с ядрами азота можно интерпретировать так же, как и СТВ с ^{13}C . Изотропное СТВ часто описывают уравнениями типа (1.137) или даже более простыми, например $a^{\text{N}} = Q^{\text{N}}\rho_{\text{N}}^{\pi}$. Однако спин-поляризационные параметры в таких уравнениях зависят от химического типа радикалов; единой универсальной системы спин-поляризационных констант найти не удастся. Примеры значений спин-поляризационных констант в разных системах можно найти в работах [61, 62].

Очень интересны закономерности СТВ с α -атомами фтора в π -электронных радикалах. Фрагмент $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{F}$ подобен фрагменту $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{H}$, однако значения и знаки СТВ с ^{19}F сильно отличаются от значений и знаков СТВ с протоном.

Тензор анизотропного СТВ с ^{19}F аксиально симметричен, а компоненты его велики по абсолютному значению. Так, для $\cdot\text{NF}_2$ $T_{xx} = T_{yy} = -76$ э, $T_{zz} = 152$ э [63]; для $\cdot\text{CHFCONH}_2$ $T_{xx} = -72,5$ э, $T_{yy} = -60,4$ э, $T_{zz} = 132,9$ э [64]. Отсюда сразу можно сделать вывод, что анизотропное СТВ определяется π -электронной спиновой плотностью, локализованной на атоме фтора, т. е. неспаренный π -электрон локализован частично на p -орбиталь атома фтора. Спиновая плотность на p -орбите ^{19}F составляет обычно $0,10 \div 0,12$ от спиновой плотности на π -орбитали соседнего углеродного атома.

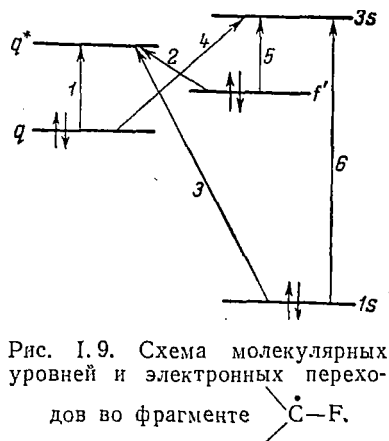


Рис. 1.9. Схема молекулярных уровней и электронных переходов во фрагменте $\text{C}-\text{F}$.

Очевидно, что для изотропного СТВ можно написать полуэмпирическое уравнение типа уравнения (I.137):

$$a^{\text{F}} = (S^{\text{F}} + Q_{\text{FC}}^{\text{F}}) \rho_{\text{F}}^{\pi} + Q_{\text{CF}}^{\text{F}} \rho_{\text{C}}^{\pi} \quad (\text{I.137})$$

Здесь $(S^{\text{F}} + Q_{\text{FC}}^{\text{F}}) > 0$, $Q_{\text{CF}}^{\text{F}} < 0$; больший вклад вносит первый член, поэтому $a^{\text{F}} > 0$; значение спин-поляризационных констант, так же как и для СТВ с ^{14}N , очень разнообразны.

Теория изотропного СТВ с ^{19}F была детально развита в работах

[65, 66]. Она должна обязательно учитывать следующие структурные особенности связи $\text{C}-\text{F}$:

- 1) делокализацию неспаренного π -электрона на p -орбиталь атома фтора;
- 2) наличие ряда возбужденных конфигураций, дающих вклад в a^{F} по механизму спиновой поляризации;
- 3) большую степень ионности связи $\text{C}-\text{F}$.

В работах [65, 66] был рассмотрен ряд возбужденных конфигураций, схема электронных уровней которых показана на рис. 1.9. Здесь $1s$ — орбиталь внутренней пары электронов фтора; $3s$ — возбужденная орбиталь той же пары; $f' = (2s - \alpha p) / \sqrt{1 + \alpha^2}$ — гибридная орбиталь неподеленной пары электронов фтора; α — параметр гибридизации; q и q^* — связывающая и разрыхляющая орбитали связи $\text{C}-\text{F}$:

$$q = N_q (\sigma + \kappa f)$$

$$q^* = N_{q^*} (\sigma - \kappa^* f)$$

где N_q и N_{q^*} — нормировочные коэффициенты; σ — sp^2 -гибридная орбиталь атома углерода; κ и κ^* — параметры ионности связи; $f = (p + \alpha 2s) / \sqrt{1 + \alpha^2}$ — гибридная орбиталь атома F, участвующая в связи $\text{C}-\text{F}$.

С этими орбиталями были рассчитаны вклады всех шести конфигураций в константу изотропного СТВ. Было исследовано также

влияние параметров гибридизации и ионности связи на относительный вклад каждой из этих конфигураций в СТВ. Основной вклад дают переходы 1 и 2 (см. рис. I.9), связанные с возбуждением электронов связи C—F и неподеленной пары электронов фтора. Константы СТВ чувствительны к параметрам гибридизации и ионности связи; в частности, для согласия с экспериментальными константами СТВ необходимо принять, что атомные орбитали фтора имеют различную гибридизацию в связывающей и разрыхляющей МО связи C—F.

Поскольку суммарная константа изотропного СТВ a^F определяется многими членами, которые взаимно суммируются и вычитаются, a^F чувствительна к выбору МО и, следовательно, к деталям структуры радикала. Именно с этим связан большой разброс в константах СТВ с ^{19}F в близких по структуре радикалах.

Многие фторсодержащие радикалы не являются π -электронными; в ряду $\cdot CH_2F$, $\cdot CF_2H$, $\cdot CF_3$ структура радикалов изменяется от плоской до пирамидальной [67]. По мере отклонения структуры от плоской помимо спин-поляризационного вклада появляется одноэлектронный вклад в спиновую плотность на атоме фтора. В таких случаях трудно сформулировать количественные закономерности в поведении констант СТВ с ядрами фтора.

СТВ с атомами ^{17}O , ^{31}P , ^{35}Cl в π -электронных радикалах определяется теми же механизмами, которые были рассмотрены для СТВ с атомами ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F . Однако экспериментальных данных об СТВ с ^{17}O , ^{31}P , ^{35}Cl пока мало, а теоретический анализ этих систем не проведен.

Таким образом, состояние теории СТВ с многоэлектронными атомами менее удовлетворительно, чем теории СТВ с протонами. Причины такого положения состоят в следующем.

Во-первых, квантовохимические расчеты распределения π -электронной спиновой плотности менее однозначны, поскольку они зависят от выбора параметров гетероатома и его химических связей.

Во-вторых, использование в полуэмпирических уравнениях типа (I.137) только диагональных элементов матрицы спиновой плотности (т. е. заселенностей атомных орбиталей) недостаточно. Необходимость учета недиагональных элементов (т. е. спиновой плотности на связях) была уже показана выше на примере СТВ с протонами в катион- и анион-радикалах. Это особенно важно для расчета СТВ с многоэлектронными атомами [65, 66, 68]. Жидомиров и Счастнев [65] предложили полуэмпирическое уравнение для расчета константы изотропного СТВ с атомом Y:

$$a^Y = \left(S^Y + \sum_i Q_{YX(i)}^Y \right) \rho_{Y}^{\pi} + \sum_i Q_{X(i)Y}^Y \rho_{X(i)}^{\pi} \pm \sum Q'_{X(i)Y} \rho_{X(i)Y}^{\pi} \quad (I.140)$$

Это уравнение отличается от (I.137) учетом недиагональных элементов матрицы спиновой плотности $\rho_{X(i)Y}^{\pi}$. Роль этих членов зависит от длины связей, формы атомных орбиталей, ионности,

полярности и гибридизации связей, т. е. чувствительна к структуре радикалов.

В-третьих, сами спин-поляризационные константы чувствительны к структуре радикалов, к природе заместителей, к геометрии и т. д.

В-четвертых, константа СТВ зависит от большого числа спин-поляризационных констант, а выбор их менее однозначен, особенно если экспериментальных данных недостаточно (для многоэлектронных атомов это типичная ситуация).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, М., «Наука», 1972.
2. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 5. М., «Мир», 1966.
3. Blinder S., J. Mol. Spectroscopy, 5, 17 (1960).
4. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., «Мир», 1967.
5. Morton J., Chem. Rev., 64, 453 (1964).
6. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., ЖСХ, 8, 974 (1967).
7. Бажин Н. М., Цветков Ю. Д. Сверхтонная структура спектров ЭПР свободных радикалов. Изд-во Новосибирского ун-та, 1971.
8. Каррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970.
9. Lowdin P. O., J. Mol. Spectroscopy, 14, 131 (1964).
10. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., ЖСХ, 5, 83 (1964).
11. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., ЖСХ, 6, 655 (1965).
12. Бете Г. Квантовая механика. М., «Мир», 1965.
13. Fessenden R., J. Chem. Phys., 37, 747 (1962).
14. Fessenden R., Schuler R., J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
15. Gerson F. High Resolution ESR spectroscopy. New York, 1970.
16. Fessenden R., J. Magn. Resonance, 1, 277 (1969).
17. Miyagawa I., Gordy W., J. Chem. Phys., 32, 255 (1960).
18. McConnell H., Heller C., Cole T., Fessenden R., J. Am. Chem. Soc., 82, 766 (1960).
19. McConnell H., Strathdee J., Mol. Phys., 2, 129 (1959).
20. Cole T., Heller C., J. Chem. Phys., 34, 1085 (1961).
21. Falle H. R., Luchhurst G. R., J. Magn. Resonance, 3, 161 (1970).
22. Лакхарст Дж., Усп. хим., XL, 572 (1971).
23. Möbius K., Hausteин H., Plato M., Z. Naturforsch., A23, 1626 (1968).
24. McConnell H., J. Chem. Phys., 28, 1188 (1958).
25. Roothan C., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960).
26. Девтян О. К. Квантовая химия. М., «Высшая школа», 1962.
27. Salem L. The molecular orbital theory of conjugated system. New York, 1966.
28. Pariser R., Parr R., J. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
29. Pople J., Santry D., Segal G., J. Chem. Phys., 43, S 129 (1965).
30. Pople J., Segal G., J. Chem. Phys., 43, S 136 (1965); J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
31. Pople T., Nesbet R., J. Chem. Phys., 22, 571 (1954).
32. Amos T., Snyder L., J. Chem. Phys., 41, 1773 (1964).
33. McLachlan A., Mol. Phys., 3, 233 (1960).
34. Pople J., Beveridge D., Dobosh P., J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967).
35. Jaffe H., Accounts Chem. Res., 2, 136 (1969).
36. McConnell H., J. Chem. Phys., 24, 764 (1956).
37. Jarrett H. S., J. Chem. Phys., 25, 1289 (1956).
38. McConnell H., Chesnut D., J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
39. Weissman S., J. Chem. Phys., 25, 890 (1956).
40. Memory J. Quantum theory of magnetic resonance parameters, New York, 1970.

41. McLachlan A., Dearman H., Lefebvre R., J. Chem. Phys., 33, 65 (1960).
42. Karplus M., Fraenkel G., J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).
43. Snyder L., Amos A., J. Chem. Phys., 42, 3670 (1965).
44. Beveridge D., Miller K., Mol. Phys., 14, 401 (1968).
45. Fraenkel G., J. Chem. Phys., 37, 1489 (1962).
46. Lewis I., Singer L., J. Chem. Phys., 43, 2712 (1965).
47. Giacometti G., Nordio P., Pavan M., Theor. Chim. Acta, 1, 404 (1963).
48. Bolton J., J. Chem. Phys., 43, 309 (1965).
49. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., ЖСХ, 7, 66 (1966).
50. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 7, 339 (1939).
51. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., Теор. и эксп. хим., 1, 649 (1965).
52. Nordio P., Pavan M., Giacometti G., Theor. Chim. Acta, 1, 302 (1963).
53. Lazdins D., Karplus M., J. Chem. Phys., 44, 1600 (1966).
54. Levy D., Myers R., J. Chem. Phys., 43, 3063 (1965).
55. Miyagawa I., Itoh K., J. Chem. Phys., 36, 2157 (1962).
56. Heller C., McConnell H., J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960).
57. Stone E., Maki A., J. Chem. Phys., 37, 1326 (1962).
58. Morton J., Horsfield A., J. Chem. Phys., 35, 1142 (1961).
59. McLachlan A., Mol. Phys., 1, 233 (1958).
60. Bolton J. Radical ions, ed. by Kaiser E. T., Kevan L., New York, 1968.
61. Henning J., J. Chem. Phys., 44, 2139 (1966).
62. Adams J., Nicksic S., Thomas J., J. Chem. Phys., 45, 654 (1966).
63. Kasai P., Whipple E., Mol. Phys., 9, 497 (1965).
64. Cook R., Rowlands J., Whiffen D., Mol. Phys., 7, 31 (1963—1964).
65. Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., ЖСХ, 5, 840 (1964).
66. Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., ЖСХ, 8, 154 (1967).
67. Fessenden R., Schuler R., J. Chem. Phys., 43, 2704 (1965).
68. Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., ДАН СССР, 153, 151 (1963).

1. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ *g*-ФАКТОРА

Из классической теории электричества и магнетизма [1, 2] известно, что заряд q , движущийся со скоростью V , создает в некоторой точке (примем ее за начало координат), удаленной на расстояние r от заряда, магнитное поле напряженности

$$H = \frac{q}{c} \cdot \frac{r \times V}{r^3} = \frac{q}{mc} \cdot \frac{r \times mV}{r^3} = \frac{q}{mc} \cdot \frac{L}{r^3} \quad (\text{II. 1})$$

где c — скорость света; m — масса электрона; L — орбитальный момент количества движения электрона относительно начала координат.

Пусть началом координат является ядро атома. Тогда из выражения (II.1) видно, что напряженность магнитного поля на ядре, создаваемая орбитальным движением электронов, равна нулю для s -электронов (для которых $L = 0$), но должна быть большей для p - и d -электронов (для которых $L \neq 0$). Таким образом, ядра атомов, имеющих p - или d -электроны, должны испытывать влияние сильного магнитного поля, создаваемого орбитальным магнитным моментом электронов.

g-Фактор есть отношение механического момента электрона к магнитному. Для свободного электрона, имеющего только спиновый момент, *g*-фактор (g_e) равен 2,0023. Для электронов с орбитальным моментом, не равным нулю, он может изменяться очень сильно, т. е. в радикалах с p - или d -электронами значения *g*-фактора должны отличаться от двойки и изменяться в широких пределах.

В действительности опыт показывает, что подавляющее большинство радикалов имеет *g*-фактор, близкий к двум; максимальные отклонения от g_e составляют лишь несколько сотых долей. Причиной этого является то, что орбитальный момент электронов в радикалах практически отсутствует или, как говорят, орбитальный момент «заморожен» [3]. «Замораживание» происходит вследствие того, что атомные орбитали в радикале жестко фиксированы и ориентированы в молекулярной системе координат сильными электрическими полями атомов.

«Замораживание» орбитального момента упрощенно и наглядно можно представить следующим образом. Пусть неспаренный электрон находится на $2p$ -орбитали атома водорода (как, например,

у атома водорода в возбужденном состоянии) (рис. II.1), а направление магнитного поля совпадает с осью x ; найдем результат воздействия магнитного поля на $2p$ -орбиталь.

Под влиянием x -компоненты оператора орбитального момента L_x орбиталь p_z будет изменяться. Компоненты оператора L имеют вид:

$$\begin{aligned} L_x &= i \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_y &= i \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ L_z &= i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (\text{II. 2})$$

Из квантовой механики атома водорода следует, что водородоподобные орбитали p_x, p_y, p_z можно представить в виде: $p_x =$

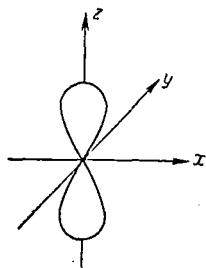


Рис. II. 1. Молекулярная система координат $2p$ -орбитали атома водорода.

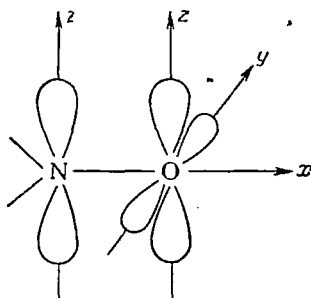


Рис. II. 2. Схема орбиталей фрагмента $\text{N}-\text{O}$ азотокислых радикалов.

$= f(r)x, p_y = f(r)y, p_z = f(r)z$ [где $f(r)$ — сферически симметричная функция]. Таким образом, оператор L преобразует орбитали p_x, p_y, p_z так же, как координаты x, y, z . С помощью (II. 2) находим

$$L_x |p_z\rangle = -i |p_y\rangle; \quad L_x |p_y\rangle = i |p_z\rangle$$

т. е. L_x взаимно преобразует p_z - и p_y -орбитали. Поскольку энергии этих орбиталей одинаковы (вырожденные орбитали), под влиянием магнитного поля, направленного вдоль оси x , орбитали p_z и p_y будут переходить друг в друга. Такие переходы эквивалентны орбитальному вращению электрона вокруг оси x ; при этом создается орбитальный магнитный момент, направленный вдоль оси x , и g -фактор электрона будет сильно отличаться от g_e .

Представим теперь, что p_z -орбиталь с неспаренным электроном принадлежит атому кислорода [например, во фрагменте $>\text{N}-\text{O}$. азотокислого радикала (рис. II.2), в группе $>\text{C}=\text{O}$ анион-радикала ацетона и т. д.]. У атома кислорода p_y -орбиталь заполнена (неподеленная пара электронов), и поэтому, переход электрона

с p_z -орбитали на p_y -орбиталь сильно затруднен. Электрон может перейти лишь на возбужденные p_y -орбитали (например, $3p_y$), но такой переход требует большой энергии (порядка энергии возбуждения перехода $2p \rightarrow 3p$). Переход электрона с p_y -орбитали на p_z связан с возбуждением электрона неподеленной пары на p_z -орбиталь и требует энергии, равной энергии $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. Таким образом, орбитальное движение практически полностью подавлено, орбитальный момент отсутствует и g -фактор неспаренного электрона близок к g_e . Физически это вызвано тем, что за счет электрических взаимодействий в молекулярных системах снято вырождение орбиталей и расстояние между энергетическими уровнями достаточно велико.

Изложенное выше справедливо для подавляющего большинства органических радикалов; в них вырождение орбиталей снято, орбитальный момент равен нулю, следовательно, основное орбитальное состояние является синглетным. В тех редких случаях, когда в свободном состоянии уровни радикала все-таки вырождены, вырождение снимается либо за счет взаимодействия электрона с кристаллическим полем решетки, либо за счет искажения геометрии системы (эффект Яна — Теллера), как, например, в анион-радикале бензола и в некоторых неорганических двух- и трехатомных радикалах.

Орбитальный момент строго равен нулю, если расстояния между энергетическими уровнями бесконечно велики. Обычно эти расстояния конечны и, следовательно, всегда имеется небольшой орбитальный магнитный момент. Этот момент влияет на спиновый магнитный момент так, что спин электрона ориентируется вдоль эффективного магнитного поля, которое складывается из внешнего поля и поля, создаваемого орбитальным моментом электрона.

Поскольку орбитальный момент очень мал, отклонения g -фактора от g_e будут небольшими, причем они будут зависеть от ориентации радикала относительно направления внешнего поля. Так, у рассмотренного выше азотнокислого радикала орбитальный момент будет разным, когда поле ориентировано вдоль x и вдоль y . В первом случае индуцирование, размораживание орбитального момента магнитным полем происходит за счет возбуждения переходов $p_z - p_y$, во втором случае размораживание орбитального момента связано с переходами $p_z - p_x$. Поскольку p_y -орбиталь является орбиталью неподеленной пары электронов, а p_x -орбиталью, участвующей в связи N—O, то их энергии и энергии возбуждения $p_z - p_y$ и $p_z - p_x$ будут различными; g -факторы радикала, когда внешнее поле направлено вдоль x - и y -осей, также будут разными. Таким образом, g -фактор является тензорной величиной; как и для СТВ, можно найти молекулярную систему координат, в которой тензор g будет диагонален. Диагональные элементы являются главными компонентами g -тензора, а молекулярная система координат, в которой g -тензор диагонален, обычно совпадает с системой координат, в которой диагонально СТВ. Таким образом,

в большинстве радикалов направления главных компонент тензоров g -фактора и СТВ совпадают.

Итак, g -фактор радикала является важной характеристикой его электронной оболочки; вопрос о том, как свойства электронной оболочки и ее асимметрия проявляются в величине g -тензора и главных компонент, рассмотрен в следующем разделе.

2. ТЕОРИЯ g -ФАКТОРА ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Компоненты g -тензора, так же как и компоненты тензора СТВ, определяют из спектров ЭПР радикалов в диамагнитно разбавленных монокристаллах. Для этого исследуют зависимость положения линии ЭПР от ориентации кристалла в магнитном поле. Мы не будем здесь рассматривать способы экспериментального определения g -тензора; они достаточно подробно изложены в ряде книг и статей [4, 5].

Найдем выражение для g -фактора при произвольной ориентации магнитного поля относительно молекулярных осей радикала. В этой системе координат зеемановский спин-гамильтониан имеет вид:

$$\mathcal{H} = \beta H g S = \beta (g_{xx} S_x H_x + g_{yy} S_y H_y + g_{zz} S_z H_z) \quad (\text{II. 3})$$

где g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} — главные компоненты g -тензора.

Если поле H направлено так, что направляющие косинусы углов с молекулярными осями x , y , z равны l_x , l_y , l_z , то $H_x = H l_x$, $H_y = H l_y$, $H_z = H l_z$. Тогда

$$\mathcal{H} = \beta H (g_{xx} l_x S_x + g_{yy} l_y S_y + g_{zz} l_z S_z) \quad (\text{II. 4})$$

Найдем с этим гамильтонианом собственные значения энергии состояний электрона $\langle \alpha |$ и $\langle \beta |$. Для этого вычислим матричные элементы $\langle \alpha | \mathcal{H} | \alpha \rangle$, $\langle \alpha | \mathcal{H} | \beta \rangle$, $\langle \beta | \mathcal{H} | \alpha \rangle$, $\langle \beta | \mathcal{H} | \beta \rangle$ и представим их в виде матрицы:

	$\langle \alpha $	$\langle \beta $
$\langle \alpha $	$\frac{1}{2} g_{zz} l_z \beta H$	$\left(\frac{1}{2} g_{xx} l_x - \frac{i}{2} g_{yy} l_y \right) \beta H$
$\langle \beta $	$\left(\frac{1}{2} g_{xx} l_x + \frac{i}{2} g_{yy} l_y \right) \beta H$	$-\frac{1}{2} g_{zz} l_z \beta H$

Диагонализируя матрицу

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} g_{zz} l_z \beta H - \epsilon & \left(\frac{1}{2} g_{xx} l_x - \frac{i}{2} g_{yy} l_y \right) \beta H \\ \left(\frac{1}{2} g_{xx} l_x + \frac{i}{2} g_{yy} l_y \right) \beta H & -\frac{1}{2} g_{zz} l_z \beta H - \epsilon \end{vmatrix}$$

находим энергии двух состояний

$$\epsilon_{\alpha, \beta} = \pm \frac{1}{2} \beta H (g_{xx}^2 l_x^2 + g_{yy}^2 l_y^2 + g_{zz}^2 l_z^2)^{1/2}$$

Разность энергий этих состояний

$$g\beta H = (g_{xx}^2 l_x^2 + g_{yy}^2 l_y^2 + g_{zz}^2 l_z^2)^{1/2} \beta H$$

откуда

$$g = (g_{xx}^2 l_x^2 + g_{yy}^2 l_y^2 + g_{zz}^2 l_z^2)^{1/2} \quad (\text{II. 5})$$

Уравнение (II. 5) связывает g -фактор радикала с главными компонентами g -тензора g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} и направляющими косинусами l_x , l_y , l_z . Часто g -тензор обладает аксиальной симметрией, т. е. $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$. Тогда

$$g = (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{II. 6})$$

где θ — угол между направлением поля и осью z молекулярной системы координат.

Перейдем теперь к расчету главных компонент g -тензора. Как видно из уравнения (II. 3), главные компоненты получаются с эффективным спин-гамильтонианом, в котором электронный спин S является эффективной величиной, включающей примесь орбитального момента электрона. Для того чтобы вычислить эти компоненты, надо найти собственные значения энергии с гамильтонианом, в котором спиновый и орбитальный моменты учитываются независимо

$$\mathcal{H} = \beta H (L + 2S) \quad (\text{II. 7})$$

и сравнить их с собственными значениями эффективного спин-гамильтониана (II. 3).

Волновые функции основного состояния обозначим $\langle 0, \alpha |$ и $\langle 0, \beta |$; первый символ относится к орбитальной, второй — к спиновой части полной волновой функции.

С этими функциями, как обычно, находим собственные значения точного гамильтониана (II. 7). Легко увидеть, что матричные элементы $\langle 0 | L | 0 \rangle$ равны нулю. Функция основного состояния действительна, а операторы (II. 2) компонент L — мнимые, следовательно, матричные элементы $\langle 0 | L_x | 0 \rangle$, $\langle 0 | L_y | 0 \rangle$ и т. д. должны быть либо мнимыми, либо равными нулю. Однако значения компонент орбитального момента не могут быть мнимыми (оператор L эрмитов), следовательно, они равны нулю. Таким образом, оператор L не действует на невозмущенные волновые функции основного состояния.

Физический смысл рассмотренного эффекта состоит в том, что для индуцирования орбитального момента необходимо, чтобы были разрешены переходы между основными и возбужденными состояниями радикала. Поэтому в первом порядке теории возмущения, когда используются невозмущенные волновые функции основного состояния, орбитальный момент не размораживается.

Для нахождения собственных значений гамильтониана (II. 7) необходимо использовать возмущенные волновые функции основного состояния. Возмущением, смешивающим основное состояние

с возбужденными, является спин-орбитальное взаимодействие λLS (λ — константа спин-орбитального взаимодействия). С учетом этого возмущения функции $\langle 0, \alpha |$ и $\langle 0, \beta |$ переходят в новые функции:

$$\langle a | = \langle 0, \alpha | - \sum_n \frac{\langle n | \lambda LS | 0, \alpha \rangle}{E_n - E_0} | n \rangle \quad (II. 8)$$

$$\langle b | = \langle 0, \beta | - \sum_n \frac{\langle n | \lambda LS | 0, \beta \rangle}{E_n - E_0} | n \rangle$$

где $|n\rangle$ — волновые функции возбужденных состояний; суммирование производится по всем возбужденным состояниям.

Теперь необходимо найти матрицу точного гамильтониана с функциями $\langle a |$ и $\langle b |$:

$$\begin{vmatrix} \langle a | \mathcal{H} | a \rangle & \langle a | \mathcal{H} | b \rangle \\ \langle b | \mathcal{H} | a \rangle & \langle b | \mathcal{H} | b \rangle \end{vmatrix} \quad (II. 9)$$

Чтобы расчет был более ясным и конкретным, проведем его для фрагмента $>N-O$ азотокисного радикала (рис. II.3); качественный анализ g -фактора этого радикала был сделан ранее.

Примем вначале для простоты, что неспаренный электрон полностью локализован на p_z -орбитали атома кислорода. Тогда $|0, \alpha\rangle = |p_z \alpha\rangle$, $|0, \beta\rangle = |p_z \beta\rangle$, $|n\rangle = |p_x\rangle$, $|p_y\rangle$.

Пусть магнитное поле направлено вдоль оси z . Тогда:

$$\mathcal{H} = \beta H (L_z + 2S_z)$$

$$\langle a | L_z + 2S_z | a \rangle = \langle a | L_z | a \rangle + 2 \langle a | S_z | a \rangle = I_1 + I_2$$

$$I_1 = \langle a | L_z | a \rangle =$$

$$= \langle 0, \alpha | L_z | 0, \alpha \rangle - 2 \sum_n \frac{\langle 0, \alpha | L_z | n \rangle \langle n | \lambda LS | 0, \alpha \rangle}{E_n - E_0} +$$

+ малые члены

Малые члены пропорциональны $[\lambda/(E_n - E_0)]^2$; так как $\lambda/(E_n - E_0) \ll 1$, этими членами можно пренебречь. При вычислении матричных элементов в интеграле I_1 легко убедиться, что $I_1 = 0$

$$I_2 = 2 \langle 0, \alpha | S_z | 0, \alpha \rangle - 4 \sum_n \frac{\langle 0, \alpha | S_z | n \rangle \langle n | \lambda LS | 0, \alpha \rangle}{E_n - E_0} + \text{малые члены}$$

Здесь не равен нулю лишь первый член:

$$2 \langle 0, \alpha | S_z | 0, \alpha \rangle = 2 \langle \alpha | S_z | \alpha \rangle = 1$$

Можно убедиться, что $\langle b | L_z + 2S_z | b \rangle = -1$, а недиагональные матричные элементы $\langle a | L_z + 2S_z | b \rangle$ и $\langle b | L_z + 2S_z | a \rangle$ равны нулю. Таким образом, матрица (II.9) принимает вид:

$$\begin{vmatrix} \beta H & 0 \\ 0 & \beta H \end{vmatrix}$$

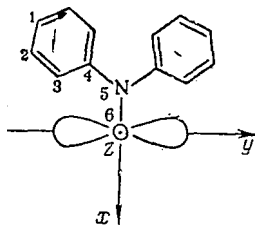


Рис. II.3. Молекулярные оси и схема орбиталей дифенил-азотокисного радикала.

Диагонализация этой матрицы дает энергии двух состояний $\langle a |$ и $\langle b |$, когда магнитное поле направлено вдоль оси z :

$$\varepsilon_{1,2} = \pm \beta H$$

Разность этих энергий равна $g_z \beta H = 2\beta H$, откуда $g_{zz} = 2$. Таким образом, z -компонента g -тензора с точностью до релятивистской поправки совпадает со значением g -фактора свободного электрона.

Пусть теперь поле направлено вдоль оси x ; найдем компоненту g_{xx} . Нетрудно убедиться прямым вычислением, что диагональные матричные элементы равны нулю. Найдем недиагональные элементы:

$$\langle a | L_x + 2S_x | b \rangle = \langle a | L_x | b \rangle + 2 \langle a | S_x | b \rangle = I_1 + I_2$$

$$I_1 = \langle a | L_x | b \rangle = \langle p_z \alpha | L_x | p_z \beta \rangle -$$

$$- \sum_n \frac{\langle p_z \alpha | L_x | n \rangle \langle n | \lambda LS | p_z \beta \rangle}{E_n - E_0} - \sum_n \frac{\langle p_z \beta | L_x | n \rangle \langle n | \lambda LS | p_z \alpha \rangle}{E_n - E_0}$$

Первый член в интеграле I_1 равен нулю, так как $\langle 0 | L_x | 0 \rangle = 0$. Во второй сумме не равен нулю единственный член

$$\langle p_z \alpha | L_x | p_y \alpha \rangle \langle p_y \alpha | \lambda L_x S_x | p_z \beta \rangle = \frac{\lambda}{2} \quad (\text{II. 10})$$

в третьей сумме не равен нулю элемент:

$$\langle p_z \beta | L_x | p_y \beta \rangle \langle p_y \beta | \lambda L_x S_x | p_z \alpha \rangle = \frac{\lambda}{2} \quad (\text{II. 11})$$

Следовательно, не равны нулю матричные элементы с $|n\rangle = |p_y\rangle$. Отсюда $I_1 = -\lambda(E_{p_y} - E_0)$

$$I_2 = 2 \langle a | S_x | b \rangle = 2 \langle p_z \alpha | S_x | p_z \beta \rangle -$$

$$- 2 \sum_n \frac{\langle p_z \alpha | S_x | n \rangle \langle n | \lambda LS | p_z \beta \rangle}{E_n - E_0} - 2 \sum_n \frac{\langle p_z \beta | S_x | n \rangle \langle n | \lambda LS | p_z \alpha \rangle}{E_n - E_0}$$

где не равен нулю лишь первый член:

$$2 \langle p_z \alpha | S_x | p_z \beta \rangle = 1 \quad (\text{II. 12})$$

Следовательно,

$$\langle a | L_x + 2S_x | b \rangle = 1 - \frac{\lambda}{E_{p_y} - E_0}$$

второй недиагональный элемент равен первому. Тогда матрица (II.9) имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 0 & \beta H \left(1 - \frac{\lambda}{E_{p_y} - E_0} \right) \\ \beta H \left(1 - \frac{\lambda}{E_{p_y} - E_0} \right) & 0 \end{vmatrix}$$

Диагонализация ее дает энергии состояний $\langle a \rangle$ и $\langle b \rangle$, когда поле направлено вдоль оси x :

$$e_{1,2} = \pm \beta H \left(1 - \frac{\lambda}{E_{p_y} - E_0} \right)$$

Разность энергий этих состояний

$$g_{xx}\beta H = 2\beta H \left(1 - \frac{\lambda}{E_{p_y} - E_0} \right)$$

откуда:

$$g_{xx} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_{p_y} - E_0} \right) \quad (\text{II. 13})$$

Аналогичным образом легко найти, что

$$g_{yy} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_{p_x} - E_0} \right) \quad (\text{II. 14})$$

где λ — константа спин-орбитального взаимодействия для атома кислорода; E_{p_y} и E_{p_x} — энергии p_y - и p_x -орбиталей.

Величина $E_{p_y} - E_0$ есть разность энергий p_y -орбитали, занятой неподеленной парой электронов и p_z -орбитали в π -системе; она отрицательна и равна по абсолютной величине энергии $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, которую можно найти из электронных спектров поглощения. Величина $E_{p_x} - E_0$ равна разности энергий p_x -орбитали, принимающей участие в связи N—O, и p_z -орбитали; она также отрицательна и равна по абсолютной величине энергии $\sigma \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Итак, g -тензор радикала $\text{>N—O}\cdot$ в молекулярной системе координат имеет вид:

$$\begin{vmatrix} g_{xx} & & \\ & g_{yy} & \\ & & g_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 \left(1 + \frac{\lambda}{\Delta E_{n\pi^*}} \right) & & \\ & 2 \left(1 + \frac{\lambda}{\Delta E_{\sigma\pi^*}} \right) & \\ & & 2 \end{vmatrix} \quad (\text{II. 15})$$

Очевидно, что компоненты g_{xx} и g_{yy} превосходят g_e на величину $2\lambda/\Delta E_{n\pi^*}$ и $2\lambda/\Delta E_{\sigma\pi^*}$ соответственно; этот количественный результат находится в полном согласии с качественными выводами о частичном размораживании в магнитном поле орбитального магнитного момента.

Величина $\Delta g = g_{ii} - g_e$ определяет отличие i -той компоненты g -фактора от g -фактора свободного электрона. Знак этой величины, как видно из уравнений (II. 13) и (II. 14), зависит от знака ΔE . Если размораживание орбитального момента происходит из-за возбуждения электронов заполненных оболочек, то $\Delta E < 0$, а знак Δg положителен, т. е. значение g -фактора увеличивается на $2\lambda/\Delta E$.

Если размораживание орбитального момента происходит при возбуждении электронов незаполненных оболочек, то $\Delta E > 0$, $\Delta g < 0$ и значение g -фактора уменьшается на величину $2\lambda/\Delta E$.

Увеличение g -фактора обычно происходит вследствие возбуждения неподеленной пары электронов или электронов σ -связей на π^* -молекулярную орбиталь (т. е. при $n \rightarrow \pi^*$ - и $\sigma \rightarrow \pi^*$ -переходах). Уменьшение g -фактора происходит при возбуждении неспаренного электрона на разрыхляющие σ^* -орбитали, т. е. при $\pi \rightarrow \sigma^*$ -переходах. Поскольку энергия разрыхляющих σ^* -орбиталей больше, $\Delta E_{\pi\sigma^*}$ велико и уменьшение g -фактора за счет этих возбуждений в большинстве случаев пренебрежимо мало. Именно по этой причине у большинства радикалов g_{zz} близко к $g_e = 2,0023$ [5].

Разность энергий между связывающими σ -орбиталями и π -орбиталью $\Delta E_{\sigma\pi^*}$ несколько меньше, чем $\Delta E_{\pi\sigma^*}$, следовательно, переходы $\sigma \rightarrow \pi^*$ будут вносить заметный вклад в увеличение g_{xx} - и g_{yy} -компонент. Например, в алкильных радикалах $g_{zz} \approx 2,0020 \div 2,0026$, $g_{xx} \approx 2,0032 \div 2,0042$, $g_{yy} \approx 2,0033 \div 2,0044$ [6].

В радикалах с гетероатомами основную роль играют $n \rightarrow \pi^*$ -переходы с низкой энергией. Эти переходы увеличивают компоненты g_{xx} и g_{yy} на $2\lambda/\Delta E_{n\pi^*}$; в таких радикалах всегда $g_{xx} > g_{zz}$, $g_{yy} > g_{zz}$. Константы спин-орбитального взаимодействия для гетероатомов значительно больше, чем для атома углерода. Поэтому g -факторы обычно больше у радикалов, содержащих кислород, азот, фтор, серу, хлор и другие гетероатомы.

Мы рассмотрели простейший случай, когда в фрагменте $>N-O$ азотокисного радикала неспаренный π -электрон локализован на атоме кислорода. Если он распределен между атомами N и O, т. е.

$$p_z = c_{Nz}p_{zN} + c_{Oz}p_{zO} \quad (II. 16)$$

а неподеленная пара локализована на кислороде, т. е.

$$p_y = c_{Oy}p_{yO} \quad (II. 17)$$

то матричные элементы (II. 10) будут равны:

$$\begin{aligned} \langle p_{z\alpha} | L_x | p_{y\alpha} \rangle \langle p_{y\alpha} | \lambda L_x S_x | p_{z\beta} \rangle &= \frac{\lambda}{2} \langle p_z | p_z \rangle \langle p_y | p_y \rangle = \\ &= \frac{\lambda}{2} c_{Nz}^2 c_{Oy}^2 + \frac{\lambda}{2} c_{Oz}^2 c_{Oy}^2 \end{aligned} \quad (II. 18)$$

и

$$\Delta g_{xx} = \frac{\lambda_N c_{Nz}^2 c_{Oy}^2}{\Delta E_1} + \frac{\lambda_O c_{Oz}^2 c_{Oy}^2}{\Delta E_2} \quad (II. 19)$$

Так как в нашем частном случае $c_{Oy}^2 = 1$, а $c_{Nz}^2 = \rho_N^\pi$, $c_{Oz}^2 = \rho_O^\pi$ (где ρ_N^π и ρ_O^π — спиновые плотности на N и O; ΔE_1 — энергия возбуждения неподеленной $1s^2$ -пары электронов азота на π^* -орбиталь $\Delta E_2 = \Delta E_{n\pi^*}$, $\Delta E_1 \gg \Delta E_{n\pi^*}$), то

$$\Delta g_{xx} = \frac{\lambda_O \rho_O^\pi}{\Delta E_{n\pi^*}} \quad (II. 20)$$

Анализируя матричные элементы (II.10) и (II.11), нетрудно обобщить выражение (II.20) для Δg_{ii} на любой случай. В самом деле, в общем случае волновые функции, с которыми рассчитывается Δg , можно представить в виде МО ЛКАО. Это было сделано для π -электронных радикалов Стоуном [7]. Если использовать двухцентровые МО для каждой σ -связи, то:

$$\Delta g = \sum_i \Delta g_{\sigma_i} + \sum_j \Delta g_{n_j} \quad (\text{II.21})$$

где Δg_{σ_i} — вклад в Δg от каждой из i -той σ -связи; Δg_{n_j} — вклад от каждой из j -той неподеленной пары.

Величины Δg_{σ_i} и Δg_{n_j} выражаются через коэффициенты разложения МО ЛКАО:

$$\Delta g_{xx}(\sigma_i) = \sum_m \frac{a, b}{\lambda_r (c_{rx}^m)^2 (c_r^p)^2 + \lambda_s (c_{sx}^m)^2 (c_s^p)^2 + (\lambda_r + \lambda_s) c_{rx}^m c_r^p c_{sx}^m c_s^p}{E^p - E_i^m} \quad (\text{II.22})$$

$$\Delta g_{yy}(\sigma_i) = \sum_m \frac{a, b}{\lambda_r (c_{ry}^m)^2 (c_r^p)^2 + \lambda_s (c_{sy}^m)^2 (c_s^p)^2 + (\lambda_r + \lambda_s) c_{ry}^m c_r^p c_{sy}^m c_s^p}{E^p - E_i^m}$$

$$\Delta g_{xx}(n_j) = \frac{\lambda_j (c_{jx}^n)^2 (c_j^p)^2}{E^p - E_j^n}; \quad \Delta g_{yy}(n_j) = \frac{\lambda_j (c_{jy}^n)^2 (c_j^p)^2}{E^p - E_j^n}$$

где индексы r и s обозначают нумерацию атомов в двухцентровых МО; $\lambda_r, \lambda_s, \lambda_j$ — константы спин-орбитального взаимодействия для атомов r и s и атома, имеющего неподеленную пару; $c_{rx}^m, c_{ry}^m, c_{sx}^m, c_s^m$ — коэффициенты при волновых функциях атомных p_x - и p_y -орбиталей в разложении m -ой МО; c_r^p, c_s^p — коэффициенты при волновых функциях атомных p_z -орбиталей в разложении молекулярной орбитали неспаренного π -электрона; c_{jx}^n, c_{jy}^n — соответствующие коэффициенты для n -ой молекулярной орбитали неподеленной пары; $(c_j^p)^2$ — спиновая плотность неспаренного π -электрона на атоме с неподеленной парой (суммирование проводится по всем m МО, из которых a занятых связывающих МО и b свободных разрыхляющих МО); E^p, E_i^m и E_j^n — энергии МО неспаренного электрона m -ой МО σ -связей и МО неподеленных пар.

Таким образом, если проведен квантовохимический расчет радикала и получены его МО, можно по уравнениям (II.21) и (II.22) вычислить g -фактор радикала и его главные компоненты. Для иллюстрации общего расчета рассмотрим пример вычисления Δg дифенилазотокисного радикала (рис. II.3) [8]. Волновые функции и энергии π -орбиталей рассчитаны по методу Хюккеля с параметрами $\alpha_0 = \alpha + \beta$, $\alpha_N = \alpha + 2\beta$, $\beta_{NC} = 0,7\beta$, $\beta_{NO} = 0,7\beta$. (Здесь α_0 и α_N — кулоновские интегралы атомов кислорода и азота; β_{NC} , β_{NO} — резонансные интегралы связи NC и NO). Энергия (в эВ)

орбитали неспаренного электрона и спиновые плотности равны:

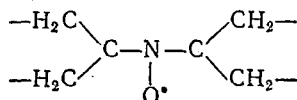
$$E^p = \alpha + 0,5090\beta = -8,33$$

$$\rho_5 = (c_N^p)^2 = 0,2160$$

$$\rho_6 = (c_O^p)^2 = 0,4389$$

$$\rho_4 = (c_C^p)^2 = 0,0268$$

Чтобы найти σ -орбитали N—C- и N—O-связей и их энергии, был выполнен расчет фрагмента



по расширенному методу Хюккеля. Разрыхляющая орбиталь связи N—C

$$\psi_{\text{NC}}^a = 0,9120\varphi_{\text{Ny}} + 0,1248\varphi_{\text{Cs}} - 0,3556\varphi_{\text{Cx}} + 0,6916\varphi_{\text{Cy}}$$

$$E_{\text{NC}}^a = 4,25 \text{ эВ}$$

Связывающая орбиталь связи N—C

$$\psi_{\text{NC}}^b = 0,7477\varphi_{\text{Ny}} + 0,0178\varphi_{\text{Cs}} + 0,3627\varphi_{\text{Cx}} - 0,2823\varphi_{\text{Cy}}$$

$$E_{\text{NC}}^b = -14,33 \text{ эВ}$$

разрыхляющая орбиталь связи N—O

$$\psi_{\text{NO}}^a = 0,5456\varphi_{\text{Os}} + 0,7031\varphi_{\text{Ox}} - 0,2846\varphi_{\text{Ns}} + 1,0517\varphi_{\text{Nx}}$$

$$E_{\text{NO}}^a = +0,10 \text{ эВ}$$

связывающая орбиталь связи N—O

$$\psi_{\text{NO}}^b = -0,1804\varphi_{\text{Os}} + 0,8247\varphi_{\text{Ox}} + 0,0555\varphi_{\text{Ns}} - 0,3623\varphi_{\text{Nx}}$$

$$E_{\text{NO}}^b = -19,02 \text{ эВ}$$

где φ_{Cs} , φ_{Ns} и φ_{Os} — $2s$ -орбитали атомов C, N и O; φ_{Nx} , φ_{Ny} , φ_{Ox} , φ_{Oy} , φ_{Cx} , φ_{Cy} — p_x - и p_y -орбитали атомов N, O и C.

Теперь найденные коэффициенты и энергии можно подставить в уравнения (II.22) и вычислить Δg_{xx} , Δg_{yy} и среднее значение $\langle \Delta g \rangle$, которое характеризует радикал в жидкой фазе:

$$\langle \Delta g \rangle = \frac{1}{3} (\Delta g_{xx} + \Delta g_{yy} + \Delta g_{zz})$$

Прямой расчет по уравнениям (II.22) дает для $\langle \Delta g \rangle$ следующие значения:

$$\langle \Delta g \rangle_{\text{NC}} = 9,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\langle \Delta g \rangle_{\text{NO}} = 53,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\langle \Delta g \rangle_n = 238,8 \cdot 10^{-5}$$

Вклад в Δg от углеводородной части радикала (ароматических колец) можно рассчитать по формуле Стоуна [7], полученной полуэмпирически:

$$\Delta g_{\pi} = \sum_i \rho_i (24,7 - 19,3\lambda^*) \cdot 10^{-5}$$

где суммирование производят по всем i углеводородным атомам π -системы; ρ_i — плотность π -электрона на i -том атоме; λ^* — коэффициент в выражении для энергии МО неспаренного электрона ($\alpha + \lambda^*\beta$), рассчитанной, например, по методу Хюккеля.

Для $\text{Ph}_2\text{NO}\cdot$ $\Delta g_{\pi} = 5,1 \cdot 10^{-5}$. Полное значение $\langle \Delta g \rangle$ равно сумме всех перечисленных выше вкладов, тогда расчетное значение g -фактора радикала в жидкости равно:

$$g_{\text{расч}} = 2,00232 + 2 \Delta g_{\text{NC}} + \Delta g_{\text{NO}} + \Delta g_{\pi} + \Delta g_{\pi} = 2,00549$$

Оно близко к экспериментальному $g_{\text{эксп}} = 2,00572$. Расчет показывает также, что основной вклад в Δg вносит неподеленная пара электронов и соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходы.

Таким образом, g -фактор и его компоненты дают ценную информацию об электронном облаке радикала: о наличии неподеленных пар и их ориентациях относительно орбитали неспаренного электрона, о спиновых плотностях, о типах электронных возбуждений в радикале и об участии связывающих и разрыхляющих орбиталей в процессах возбуждения. Особый интерес представляет связь g -фактора с оптическими свойствами радикала и свойствами возбужденных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., «Наука», 1972.
2. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 5. М., «Мир», 1966.
3. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., «Мир», 1967.
4. Каррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970.
5. McConnell H., Robertson R., J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).
6. Morton J., Chem. Rev., 64, 543 (1964).
7. Stone A., Mol. Phys., 6, 509 (1963).
8. Kawatiga T., Matsunami S., Yonezawa T., Fukui K., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1935 (1965).

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ШИРИНЫ ЛИНИИ В СПЕКТРАХ ЭПР
РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ МАГНИТНОЙ
РЕЛАКСАЦИИ

Создаваемая постоянным магнитным полем суммарная намагниченность системы электронных или ядерных магнитных моментов является вектором, компоненты которого M_z , M_x и M_y ориентированы соответственно вдоль направления внешнего поля (z -компонента) и в двух других ортогональных направлениях. Поперечные x - и y -компоненты прецессируют вокруг направления внешнего поля с ларморовской частотой $\omega = h\gamma_e H_0$.

Представим, что каким-то способом (например, радиочастотным импульсом) вектор намагниченности выведен из своего равновесного состояния (по величине и ориентации). Неравновесный вектор будет стремиться к своему равновесному состоянию, причем разные компоненты его будут достигать этого состояния с разной скоростью. Продольная компонента приходит в равновесие с характеристическим временем T_1 , которое называют временем продольной релаксации, поперечные компоненты приходят в равновесие за время T_2 — время поперечной релаксации.

Если все элементарные магнитные моменты, составляющие суммарную намагниченность, находятся в одинаковом магнитном поле и их x -компоненты вначале ориентированы в одном направлении, то частоты и фазы прецессии каждого из них будут одинаковыми. В действительности каждый из элементарных магнитных моментов испытывает воздействие не только постоянного магнитного поля, но и влияние локальных полей, флуктуирующих по величине и направлению [1].

Эти локальные поля создаются сверхтонким, обменным и другими взаимодействиями, изменяющимися во времени. Флуктуации локальных полей приводят к флуктуациям частот и фаз прецессии элементарных моментов. Поэтому прецессирующие вначале в одной фазе x -компоненты расфазировываются, через некоторое время они будут иметь произвольные случайные фазы прецессии, и векторная сумма их будет равна нулю.

Таким образом, релаксация поперечных компонент происходит под влиянием случайных флуктуаций локальных полей, которые изменяют энергии зеemanовских уровней и создают некоторое распределение частот переходов между этими уровнями; это вызывает уширение линий в спектрах ЭПР или ЯМР. Чем больше раз-

брос по локальным полям, тем шире линия парамагнитного резонанса и тем короче время полного расфазирования, т. е. время поперечной релаксации T_2 . По этой причине ширину линии определяют величиной T_2^{-1} .

Очевидно, что релаксация поперечных компонент намагниченности происходит под влиянием флуктуаций локальных полей вдоль z -компоненты намагниченности. Эти флуктуации случайным образом изменяют лишь энергии уровней, но не вызывают переходов между уровнями, т. е. не изменяют заселенность уровней и среднюю зеемановскую энергию спиновой системы. По этой причине T_2 называют еще временем спин-спиновой релаксации.

В отличие от T_2 время T_1 есть время релаксации продольных компонент намагниченности, которая происходит вследствие изменения заселенности уровней, т. е. переходов между уровнями спиновой системы. При этом изменяется средняя энергия спиновой системы.

Переходы между уровнями индуцируются флуктуациями локальных магнитных полей в направлениях осей x и y . Такие флуктуации создаются движением окружающих частиц (решетки), а энергия спиновой системы передается на степени свободы решетки. Вследствие этого T_1 называют еще временем спин-решеточной релаксации.

Итак, релаксация z -компоненты вектора намагниченности происходит под влиянием флуктуаций x - и y -компонент случайных локальных полей, а релаксация поперечных компонент происходит под влиянием флуктуаций z -компонент локальных полей.

Флуктуации z -компонент создаются возмущениями изотропного СТВ ($aI_z S_z$), дипольного СТВ [оператор A в уравнении (I. 24)], обменного взаимодействия ($JS_{z1}S_{z2}$) и т. д. Эти возмущения называются секулярными; они дают вклад только в ширину линии, т. е. во время релаксации T_2 . Флуктуации поперечных компонент, вызывающие переходы между уровнями, создаются несекулярными возмущениями $I_{\pm}S_{\mp}$, $S_{1\pm}S_{2\pm}$ и т. д.

Несекулярные возмущения вызывают переориентации спинов и уменьшают время T_1 . Но переориентация спина сопровождается изменением знака случайного локального поля у этого спина и, следовательно, создает дополнительную причину расфазирования и уменьшения T_2 . Таким образом, несекулярные возмущения уменьшают оба времени релаксации. В частности, если основной вклад в релаксацию создают флуктуации поперечных компонент локальных полей, то $T_1 = T_2$; при этом расфазирование и поперечная релаксация осуществляются только благодаря переориентациям спинов, т. е. за счет продольной релаксации. Эта ситуация, известная как случай сильного сужения, реализуется при быстрых движениях, т. е. высокочастотных флуктуациях локальных полей. При медленных движениях низкочастотные флуктуации создают значительное расфазирование и сильно сокращают T_2 ; тогда $T_1 < T_2$, и основную роль играют секулярные возмущения.

Задача теории магнитной релаксации состоит в том, чтобы установить связь между шириной линии спектров ЭПР и временами релаксации, с одной стороны, и спектром частот и амплитудой флуктуаций локальных полей, с другой. В последующих разделах дано краткое и по возможности простое изложение основ теории магнитной релаксации электронных спинов (спиновой релаксации).

2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Полный спин-гамильтониан спиновой системы можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (III. 1)$$

где \mathcal{H}_0 — часть спин-гамильтониана, не зависящая от времени, определяет положение линий в спектре; $\mathcal{H}_1(t)$ — член, изменяющийся во времени, так что среднее значение его $\langle \mathcal{H}_1(t) \rangle = 0$, это случайная функция, характеризующая флуктуации локальных полей, обуславливающие релаксацию в спиновой системе.

Состояние спиновой системы определяется собственными функциями Φ_α , $\Phi_{\alpha'}$, Φ_β и т. д. оператора \mathcal{H}_0 с собственными значениями энергии α , α' , β , β' и т. д. Полная волновая функция системы

$$\Psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Phi_{\alpha} \quad (III. 2)$$

Среднее значение любого оператора Q с волновой функцией Ψ

$$\langle Q \rangle = \langle \Psi | Q | \Psi \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} c_{\alpha} c_{\alpha'} \langle \alpha | Q | \alpha' \rangle$$

т. е. равно сумме произведений матричных элементов этого оператора в данном состоянии $\langle \alpha | Q | \alpha \rangle$ на плотность вероятности нахождения в этом состоянии $c_{\alpha} c_{\alpha'}$.

Совокупность коэффициентов $c_{\alpha} c_{\alpha'}$ представляет матрицу плотности системы

$$\rho_{\alpha\alpha'} = c_{\alpha} c_{\alpha'} \quad (III. 3)$$

Очевидно, что диагональный элемент этой матрицы $\rho_{\alpha\alpha}$ есть просто вероятность нахождения системы в состоянии α . Недиагональные элементы $\rho_{\alpha\alpha'}$ равны нулю, если система находится в термическом равновесии, т. е. когда отсутствуют радиочастотные поля с частотой $\omega_{\alpha\alpha'} \neq \alpha - \alpha'$. Если на систему действуют переменные поля, индуцирующие переходы между состояниями α и α' , недиагональные элементы $\rho_{\alpha\alpha'}$ не равны нулю.

Изменение недиагональных элементов матрицы во времени определяется уравнением

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = i(\alpha' - \alpha) \rho_{\alpha\alpha'} \quad (III. 4)$$

т. е. $\rho_{\alpha\alpha'}$ осциллирует во времени по закону: $\exp[i(\alpha' - \alpha)t]$. Диагональные элементы матрицы плотности изменяются за счет пере-

ходов между уровнями, индуцируемых решеткой. Если вероятности этих переходов обозначить через $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$, то общее уравнение изменения матрицы плотности можно записать:

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = i(\alpha' - \alpha)\rho_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}\rho_{\beta\beta'} \quad (\text{III. 5})$$

Вероятности $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ являются кинетическими коэффициентами, характеризующими скорость изменения матрицы плотности; совокупность этих коэффициентов образует релаксационную матрицу.

Многие из элементов этой матрицы имеют простой физический смысл. Элемент $R_{\alpha\alpha\beta\beta}$ определяет скорость изменения заселенности уровня α (т. е. изменения $\rho_{\alpha\alpha}$) за счет перехода с уровня β при условии, что уровень β первоначально занят, т. е. $\rho_{\beta\beta} = 1$. Другими словами, $R_{\alpha\alpha\beta\beta}$ есть константа скорости релаксации спина с уровня β на уровень α . Величина $R_{\beta\beta\alpha\alpha}$ есть константа скорости обратных переходов; она отличается от $R_{\alpha\alpha\beta\beta}$ на больцмановский множитель $\exp[\alpha - \beta]/kT$. Элемент $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ есть общая скорость переходов с уровня α на все другие уровни, т. е. $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \sum_{\beta} R_{\beta\beta\alpha\alpha}$.

Для матричных элементов $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$ решение уравнения (III.5) показывает, что выражение для $\rho_{\alpha\alpha'}$ имеет вид затухающего осциллятора $\exp[i(\alpha - \alpha') - R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}]t$. Отсюда следует, что резонансная линия при частоте $\alpha - \alpha'$ имеет лоренцеву форму с полушириной $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$; таким образом, $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$ является, по существу, величиной T_2^{-1} . Кроме того, если на частоте $\alpha - \alpha'$ нет других переходов с частотой $\beta - \beta'$, которые близки или совпадают с частотой переходов $\alpha - \alpha'$, то всеми другими элементами $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ можно пренебречь и тогда будет наблюдаться лишь одна лоренцева линия при частоте $\alpha - \alpha'$. Если, однако, условие $(\alpha - \alpha') - (\beta - \beta') > > R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ не выполняется, т. е. имеются близкие или совпадающие частоты, то наблюдаемая линия будет суперпозицией лоренцевых линий с различными ширинами. Последние определяются как собственные значения релаксационной матрицы и находятся ее диагонализацией.

Чтобы найти ширину линии, необходимо вычислить коэффициенты $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$. Поскольку релаксация в спиновой системе определяется поведением во времени случайной функции $\mathcal{H}_1(t)$, для расчета ширины линии необходимо найти связь между $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ и $\mathcal{H}_1(t)$, т. е. установить, каким образом кинетика релаксации в спиновой системе связана с взаимодействием спиновой системы с решеткой. Перейдем к обсуждению этой связи.

Случайная функция $\mathcal{H}_1(t)$ описывает стационарный марковский процесс флуктуаций локальных полей. Согласно теории случайных процессов, поведение во времени некоторой случайной функции $y(t)$ определяется двумя вероятностями: вероятностью $W_1(y)$ найти y в области $(y, y + dy)$ и совместной вероятностью $W_2(y_1|y_2, \tau)dy_1dy_2$ найти y в интервале значений $(y_1, y_1 + dy_1)$

в момент времени t_1 и в интервале $(y_2, y_2 + dy_2)$ в момент времени t_2 , причем $|t_2 - t_1| = \tau$. Совместную вероятность $W_2 dy_1 dy_2$ можно определить через условную вероятность $P(y_1 | y_2, \tau) dy_2$ того, что если в данный момент времени $y = y_1$, то через время τ значение функции y будет находиться в интервале $(y_2 + dy_2)$. Ясно, что

$$W_2(y_1 | y_2, \tau) = W_1(y_1) P(y_1 | y_2, \tau) \quad (\text{III. 6})$$

Среднее значение функции $f(y) = f[y(t)] = f(t)$ равно

$$\langle f(t) \rangle = \int W_1(y) f(y) dy$$

Поведение во времени двух случайных функций $f_1(t)$ и $f_2(t)$ задается функцией корреляции:

$$g(\tau) = \langle f_1(t) f_2(t + \tau) \rangle = \int dy_1 W_1(y_1) f_1(y_1) \int dy_2 P(y_1 | y_2, \tau) f_2(y_2) \quad (\text{III. 7})$$

Для $\mathcal{H}_1(t)$ функция корреляции имеет вид:

$$G(\tau) = \langle \mathcal{H}_1(t)_{\alpha\beta} \mathcal{H}_1(t + \tau)_{\alpha'\beta'} \rangle \quad (\text{III. 8})$$

где

$$\mathcal{H}_1(t)_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle, \quad \mathcal{H}_1(t + \tau)_{\alpha'\beta'} = \langle \alpha' | \mathcal{H}_1(t + \tau) | \beta' \rangle$$

Функция $G(\tau)$ определяет, с какой частотой и с какой амплитудой действует на систему возмущение $\mathcal{H}_1(t)$. Действительно, если $\mathcal{H}_1(t)$ изменяется очень быстро, то корреляция двух величин $\mathcal{H}_1(t)_{\alpha\beta}$ и $\mathcal{H}_1(t + \tau)_{\alpha'\beta'}$ нарушается за короткое время, т. е. $G(\tau)$ становится равной нулю достаточно быстро. Если движения в системе медленны, т. е. $\mathcal{H}_1(t)$ изменяется медленно, корреляция сохраняется долго и $G(\tau)$ становится равной нулю лишь после некоторого, сравнительно длинного времени. Таким образом, функция корреляции определяет зависимость возмущений от времени и случайный «шум», создаваемый этими возмущениями, а также задает амплитуду и частоту этого «шума».

Для того чтобы случайное возмущение $\mathcal{H}_1(t)$ вызывало переходы между состояниями системы, важен не весь «шум», а лишь его компоненты на частотах индуцированных переходов. Это значит, что для релаксации в спиновой системе важна не функция корреляции $G(\tau)$, а ее Фурье-компонента на частоте ω :

$$J(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) \quad (\text{III. 9})$$

где $J(\omega)$ — спектральная плотность на частоте ω , которая обуславливает амплитуду возмущений на этой частоте.

Связь между релаксационными коэффициентами и спектральными плотностями установлена теорией, развитой в работах [2—4].

В наиболее простой форме эта связь приведена в работах Редфильда [4, 5]. Уравнение Редфильда имеет вид:

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = 2J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha - \beta) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma - \alpha) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\alpha' - \gamma) \quad (\text{III. 10})$$

Оно получено по теории возмущений второго порядка для матрицы плотности. Те члены релаксационной матрицы, для которых $\alpha - \alpha' \neq \beta - \beta'$, не эффективны в релаксационном процессе, поэтому при использовании уравнения (III. 10) накладывается условие:

$$((\alpha - \alpha') - (\beta - \beta')) = 0 \quad (\text{III. 11})$$

Такова общая схема расчета релаксационных параметров для спиновой системы. Рассмотрим теперь более конкретно различные виды возмущений $\mathcal{H}_1(t)$ и их вклады в ширину линий ЭПР [6].

Величина $\mathcal{H}_1(t)$ складывается из целого ряда возмущений:

$$\mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_1^I(t) + \mathcal{H}_1^D(t) + \mathcal{H}_1^{G_0}(t) + \mathcal{H}_1^G(t) = \sum_{\mu} \mathcal{H}_1^{\mu}(t) \quad (\text{III. 12})$$

Здесь $\mathcal{H}_1^I(t)$ и $\mathcal{H}_1^D(t)$ соответствуют изменению изотропного и анизотропного СТВ. Соответственно, $\mathcal{H}_1^{G_0}(t)$ и $\mathcal{H}_1^G(t)$ есть зависящие от времени части спин-гамильтониана, которые описывают изменения изотропного g -фактора и его анизотропной части.

Изменение $\mathcal{H}_1(t)$ определяется совокупностью динамических процессов, происходящих в разбавленных жидких растворах радикалов. Так, изменение изотропного СТВ, т. е. изменение $\mathcal{H}_1^I(t)$, происходит при внутримолекулярных движениях в радикалах (инверсия радикала, конформационные переходы, заторможенные внутренние вращения), при сольватации и комплексообразовании в растворе, при быстрых реакциях (например, при переносе электрона по молекулам ароматических углеводородов в присутствии их анион-радикалов), при внутримолекулярной электронной делокализации и т. д. Инверсия и заторможенное внутреннее вращение могут изменять геометрию радикала и распределение спиновой плотности и, следовательно, могут изменять дипольный и g -тензорный вклады $\mathcal{H}_1^D(t)$, $\mathcal{H}_1^{G_0}(t)$, $\mathcal{H}_1^G(t)$. Молекулярное вращение модулирует дипольное взаимодействие и анизотропную часть зеемановского взаимодействия, т. е. $\mathcal{H}_1^D(t)$ и $\mathcal{H}_1^G(t)$. Изменение этих взаимодействий во времени влияет на ширину линии; именно поэтому анализ ширин линий спектров ЭПР радикалов в растворах дает богатую информацию о динамике различных процессов, модулирующих стационарные состояния спин-системы.

Чтобы записать функции корреляции для $\mathcal{H}_1(t)$ и найти спектральные плотности, удобно представить $\mathcal{H}_1(t)$ в виде суммы:

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{\mu} \sum_{L, m, i} F_{\mu, i}^{(L, m)}(t) A_{\mu, i}^{(L, -m)} \quad (\text{III. 13})$$

Здесь гамильтониан каждого взаимодействия разложен на компоненты неприводимых сферических тензоров с рангом L и номером компоненты m . Величина $F_{\mu, i}^{(L, m)}$ зависит от всех пространственных переменных и является случайной функцией времени, $A_{\mu, i}^{(L, -m)}$ содержит только спиновые операторы. Суммирование по μ означает суммирование по типам взаимодействий, суммирование по i есть суммирование по ядрам радикала. Штрихи означают, что взаимодействия $\mathcal{H}_1^{\mu}(t)$ записаны в молекулярной системе координат (где g -тензор диагонален). Переход от молекулярной системы координат, изменяющейся вместе с изменением ориентации радикала, в систему координат, жестко фиксированную в пространстве, осуществляется с помощью матриц вращения Вигнера [7]. Тогда функция корреляции для $\mathcal{H}_1(t)$ принимает вид:

$$\langle \mathcal{H}_1(t)_{\alpha\beta} \mathcal{H}_1(t+\tau)_{\alpha'\beta'} \rangle = \sum_L \sum_{\mu, \nu} \sum_{i, j} g_{ij}^{(\mu, \nu, L)}(\tau) \sum_q \langle A_{\mu, i}^{(L, q)} \rangle_{\alpha\beta} \langle A_{\nu, j}^{(L, q)} \rangle_{\alpha' \beta'} \quad (\text{III. 14})$$

где q — проекция L на ось z ; μ и ν обозначают типы взаимодействий, а $g_{ij}^{(\mu, \nu, L)}(\tau)$ являются функциями корреляции $F_{\mu, i}$, зависящими от пространственных координат:

$$g_{ij}^{(\mu, \nu, L=0)}(\tau) = \sum_m \langle F_{\mu, i}^{(0, m)}(t) F_{\nu, j}^{(0, m)}(t+\tau) \rangle$$

$$g_{ij}^{(\mu, \nu, L=2)}(\tau) = \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \sum_m \langle F_{\mu, i}^{(2, m)}(t) F_{\nu, j}^{(2, m)}(t+\tau) \rangle \quad (\text{III. 15})$$

Спектральные плотности $J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega)$ выражаются уравнением (III. 9)

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega) = \sum_L \sum_{\mu, \nu} \sum_{i, j} j_{ij}^{(\mu, \nu, L)}(\omega) \sum_q \langle A_{\mu, i}^{(L, q)} \rangle_{\alpha\beta} \langle A_{\nu, j}^{(L, q)} \rangle_{\alpha' \beta'} \quad (\text{III. 16})$$

где

$$j_{ij}^{(\mu, \nu, L)}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} g_{ij}^{(\mu, \nu, L)}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau$$

Конкретный вид функций F и A для каждого вида взаимодействия приведен в табл. III. 1.

Функции A даны в пространственно фиксированной системе координат, функции F — в молекулярной системе. Дипольное взаимодействие $D_i(t)$ усредняется по волновой функции электрона ψ ; $Y_{2m}(\theta_i, \varphi_i)$ — сферические гармоники второго порядка; r_i, θ_i, φ_i — сферические полярные координаты, которые определяют положение неспаренного электрона относительно ядра i в молекулярной системе координат; g_1, g_2, g_3 — компоненты g -тензора. Молекулярная система координат x', y', z' , в которой g -тензор диагонален, не всегда совпадает с системой координат главных осей дипольного СТВ x, y, z .

Для дипольного СТВ с ядром i

$$\mathcal{H}_i^D = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 [d_{i, x} I_{ix} S_x + d_{i, y} I_{iy} S_y + d_{i, z} I_{iz} S_z] \quad (\text{III. 17})$$

Таблица III.1. Составляющие оператора возмущения $\mathcal{H}_1(t)$ при различных типах взаимодействий

	Изотропное СТВ I	Анизотропное СТВ D	Изотропное зеэмановское взаимодействие G_0	Анизотропное зеэмановское взаимодействие G
$A_{\mu, i}^{(L, q)} \quad q=0$	$-I_i S$	$-2\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} I_{iz} S_z - \frac{1}{4}(I_{i+} S_- + I_{i-} S_+)$	$-HS_z$	$-2\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} HS_z$
$q=+1$	0	$\pm(I_{i\pm} S_z + I_{iz} S_{\pm})$	0	$\pm HS_{\pm}$
$q=\pm 2$	0	$-I_{i\pm} S_{\pm}$	0	0
$F_{\mu, i}^{(L, m)}(t)$	$\gamma_e [a_i(t) - \bar{a}_i] \delta_{m0}$	$(-1)^m \gamma_e \gamma \hbar D_i^{(m)}(t)$ $D_i^{(m)}(t) = \left(\frac{6\pi}{5}\right)^{1/2} \times$ $\times \langle \psi r_i^{-3} Y_{2m}(\theta_i, \varphi_i) \psi \rangle$	$-\beta \hbar^{-1} [g(t) - \bar{g}] \delta_{m0}$	$-\frac{1}{2} (-1)^m \beta \hbar^{-1} g^{(m)}(t)$ $g^{(0)}(t) =$ $= 6^{-1/2} [2g_3(t) - g_1(t) - g_2(t)]$ $g^{(\pm 1)}(t) = 0$ $g^{(\pm 2)}(t) = \frac{1}{2} [g_1(t) - g_2(t)]$

Примечание. Здесь δ_{m0} — символ Кронекера; β — магнетон Бора.

и коэффициенты $D^{(m)}$ равны

$$D_l^{(m)} = -\frac{1}{2} \sum (-1)^{m'} D_{mm'}^{(2)}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) d_l^{(m')}$$

где $D_{mm'}^{(2)}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ — матрица вращения, $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ — эйлеровские углы системы координат x', y', z' относительно осей системы координат x, y, z .

Коэффициенты $d_l^{(m')}$ определяются через компоненты анизотропного СТВ d_i в молекулярной системе координат следующим образом:

$$\begin{aligned} d_l^{(2)} &= d_l^{(-2)} = \frac{1}{2} (d_{l,x} - d_{l,y}) \\ d_l^{(\pm 1)} &= 0 \\ d_l^{(0)} &= \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} d_{l,z} \end{aligned} \quad (\text{III. 18})$$

Для плоских радикалов $\beta_i = \gamma_i = 0$ и

$$D_{mm'}^{(2)}(\alpha, 0, 0) = \exp(-im\alpha_i) \delta_{mm'}$$

так что

$$\begin{aligned} D_l^{(\pm 2)} &= -\frac{1}{2} d_l^{(2)} \exp(\mp 2i\alpha_i) \\ D_l^{(\pm 1)} &= 0; \quad D_l^{(0)} = -\frac{1}{2} d_l^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{III. 19})$$

Выпишем теперь функции корреляции для каждого типа взаимодействия:

для изотропного СТВ

$$g_{ij}^I(\tau) = \gamma_e^2 \langle [a_i(t) - \bar{a}_i] [a_j(t+\tau) - \bar{a}_j] \rangle = \gamma_e^2 [\langle a_i(t) a_j(t+\tau) \rangle - \bar{a}_i \bar{a}_j] \quad (\text{III. 20})$$

для анизотропного СТВ

$$g_{ij}^D(\tau) = \frac{1}{5} \gamma_e^2 \gamma_{n_i} \gamma_{n_j} \hbar^2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \sum_m \langle D_i^m(t) D_j^{(m)}(t+\tau) \rangle \quad (\text{III. 21})$$

для изотропного зеемановского взаимодействия (как и для изотропного СТВ)

$$g^{G_0}(\tau) = \beta_e^2 \hbar^{-2} [\langle g(t) g(t+\tau) \rangle - \bar{g}^2] \quad (\text{III. 22})$$

для анизотропного зеемановского взаимодействия

$$\begin{aligned} g^G(\tau) &= \frac{1}{20} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \beta_e^2 \hbar^{-2} \sum_m \langle g^{(m)}(t) g^{(m)}(t+\tau) \rangle = \\ &= \frac{1}{20} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \beta_e^2 \hbar^{-2} \left[\sum_{\kappa=1}^3 \langle g_{\kappa}(t) g_{\kappa}(t+\tau) \rangle - 3 \langle g(t) g(t+\tau) \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{III. 23})$$

Кроме того, имеются перекрестные функции корреляции для разных взаимодействий μ и ν :

$$g_i^{IG_0}(\tau) = \bar{g}\beta_e^2\hbar^{-2}[\langle a_i(t)g(t+\tau) \rangle - \bar{a}_i\bar{g}] \quad (\text{III. 24})$$

$$g_i^{DG}(\tau) = -\frac{1}{10}\gamma_e\gamma_i \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \sum_m \langle D_i^{(m)}(t)g^{(m)}(t+\tau) \rangle \quad (\text{III. 25})$$

Для расчета релаксационной матрицы необходимо уточнить состояния радикала, между которыми происходят релаксационные переходы. Два ядра i и j считаются эквивалентными, если при перестановке их гамильтониан \mathcal{H}_0 не изменяется. Для этого необходимо, чтобы $\gamma_{n_i} = \gamma_{n_j}$; $I_i = I_j$; $\bar{a}_i = \bar{a}_j$. Часто, однако, выполняется лишь одно равенство $\bar{a}_i = \bar{a}_j$, но $I_i \neq I_j$ и $\gamma_{n_i} \neq \gamma_{n_j}$ (т. е. не равны спины ядер и гиромагнитные отношения). Такие ядра следует считать случайно эквивалентными, хотя при их перестановке \mathcal{H}_0 также не изменяется. При этом равенство $\bar{a}_i = \bar{a}_j$ вовсе не означает, что в любой момент времени $a_i(t)$ и $a_j(t)$ будут равны, т. е. при перестановке ядер i и j гамильтониан $\mathcal{H}_1(t)$ изменяется. Если же равенство $a_i(t) = a_j(t)$ выполняется в любой момент времени, ядра i и j являются полностью эквивалентными.

Таким образом, в радикале могут быть группы неэквивалентных и эквивалентных ядер $r, s \dots$ и полностью эквивалентные подгруппы ядер $r_u, r_v \dots$ и $s_u, s_v \dots$ в группах r и s . Например, в анион-радикале пара-динитробензола два ядра азота эквивалентны, но они не являются полностью эквивалентными. В циклогексильном радикале при достаточно высоких температурах (когда происходит быстрая инверсия) четыре β -протона являются эквивалентными, но их можно разделить на две группы полностью эквивалентных ядер, занимающих в каждый момент времени либо аксиальное, либо экваториальное положение.

Теперь вернемся к обсуждению функций корреляции $g_{ij}(\tau)$ в уравнениях (III. 20) — (III. 25). Очень часто принимают, что функция корреляции экспоненциально зависит от τ :

$$g_{ij}(\tau) = g_{ij}(0) \cdot e^{-\tau/\tau_K} \quad (\text{III. 26})$$

Упрощенный, но наглядный смысл этого приближения состоит в том, что система, выведенная из равновесия случайным возмущением, возвращается к равновесию по экспоненциальному закону. Величина τ_K есть характеристическое время затухания функции корреляции и называется временем корреляции. Тогда спектральная плотность, рассчитанная по уравнению (III. 9), равна:

$$j_{ij}(\omega) = g_{ij}(0) \frac{\tau_K}{1 + \omega^2\tau_K^2} \quad (\text{III. 27})$$

где ω — частота релаксационного перехода, для которого вычисляется спектральная плотность.

Те случайные возмущения, параметры которых приведены в табл. III.1, индуцируют переходы с определенными частотами. По типу частот переходов возмущения можно разделить на три группы.

Секулярные возмущения описываются операторами I_z , S_z , I^2 и не индуцируют переходов между уровнями, а лишь вызывают расфазирование x - и y -компонент электронной намагниченности. Эти возмущения соответствуют флуктуациям z -компоненты локальных полей; для них $\omega = 0$ и $j_{ij}(\omega) = g_{ij}(0)\tau_k$.

Псевдосекулярные возмущения индуцируют ядерно-спиновые переходы и описываются операторами I_{\pm} , I_{\pm}^2 . Эти переходы подчиняются правилам отбора $\Delta m_e = 0$, $\Delta m_n = \pm 1$; ± 2 ; частоты переходов равны:

$$\omega_{n\pm} = \left| \gamma_n H \pm \frac{1}{2} \gamma_e \bar{a}_i \right| \quad (\text{III. 28})$$

Частоты переходов $\omega_{n\pm}$ соответствуют зеемановской энергии ядра $\hbar\omega_{n\pm}$ во внешнем поле $\gamma_n H_0$ и поле неспаренного электрона $\pm 1/2 \gamma_e \bar{a}_i$ ($\pm 1/2$ — значения спина электрона m_e).

Несекулярные возмущения описываются операторами $S_{\pm} S_{\mp}$, $S_{\pm} I_z$, $S_{\pm} I_{\mp}$, $S_{\pm} I_{\pm}$ и индуцируют переходы с частотами ω_0 и $\omega_0 \pm \omega_{n\pm}$ (ω_0 — ларморовская частота электрона $\gamma_e H_0$) с переориентацией спина электрона; они обусловлены флуктуациями x - и y -компонент локальных полей. В области сильных полей $\omega_0 \gg \omega_{n\pm}$, и поэтому можно считать, что все несекулярные возмущения индуцируют переходы только с частотой ω_0 .

Секулярные возмущения описываются диагональными элементами релаксационной матрицы, псевдосекулярные и несекулярные возмущения описываются также и недиагональными элементами, если имеются несколько полностью эквивалентных подгрупп в одной эквивалентной группе ядер.

Из уравнения (III.27) следует, что при коротких временах корреляции ($\omega^2 \tau_k^2 \ll 1$) спектральные плотности

$$j(\omega_0) \approx j(\omega_{n\pm}) \approx j(0) \quad (\text{III. 29})$$

т. е. все члены вносят одинаковые вклады. Это означает, что для релаксации одинаково эффективны флуктуации всех компонент (x , y и z) локальных полей. Это соответствует случаю «сильного сужения», когда $T_1 \approx T_2$.

При длинных временах корреляции, когда $\omega^2 \tau_k^2 \approx 1$, $\omega_{i\pm}^2 \tau_k^2 \ll 1$

$$j(\omega_0) \approx j(\omega_{i\pm}) < j(0) \quad (\text{III. 30})$$

При еще более длинных временах корреляции

$$j(\omega_0) \ll j(\omega_{i\pm}) \approx j(0) \quad (\text{III. 31})$$

В этих случаях несекулярными возмущениями можно пренебречь; основную роль играют секулярные возмущения; при этом $T_2 \ll T_1$.

Поскольку $\omega_{i\pm} \ll \omega_0$, можно положить $\omega_{i\pm} \approx 0$ и при анализе ширины линии учитывать только секулярные и псевдосекулярные члены.

Используя теперь уравнение Редфильда для релаксационных коэффициентов (III. 10), уравнения (III. 20) — (III. 25) и уравнения, приведенные в табл. III. 1, можно рассчитать ширину линии, которой соответствует диагональный элемент релаксационной матрицы $R_{aa'aa'}$. Секулярная часть вносит главный вклад в этот элемент:

$$-R_{aa'aa'}^{\text{сек}} = \sum_{r_u' s_v} \left[j_{r_u' s_v}^I(0) + \frac{8}{3} j_{r_u' s_v}^D(0) \right] M_{r_u} M_{s_v} + \\ + \sum_{r_u} 2 \left[j_{r_u}^{IG_0}(0) + \frac{8}{3} j_{r_u}^{DG}(0) \right] H M_{r_u} + \left[j_{r_u}^{G_0}(0) + \frac{8}{3} j_{r_u}^G(0) \right] H^2 \quad (\text{III. 32})$$

псевдосекулярные возмущения вносят вклад в диагональные элементы $R_{aa'aa'}$, равный

$$-R_{aa'aa'}^{\text{псевдосек}} \approx \sum_{r_u} j_{r_u r_u}^{(D)}(\omega_{r_u}) \left[J_{r_u} (J_{r_u} + 1) - M_{r_u}^2 \right] \quad (\text{III. 33})$$

где r_u и s_v означают подгруппы полностью эквивалентных ядер в группах r и s эквивалентных ядер; J_{r_u} — суммарный спин ядер подгруппы r_u ; M_{r_u} — проекция J_{r_u} на ось z ; $J_{r_u} = \sum_i I_i$, $M_{r_u} = \sum_i m_i$, т. е. в первом случае суммируются спины ядер в полностью эквивалентной группе, во втором — проекции их.

Аналогичным образом можно рассчитать диагональные элементы релаксационной матрицы, соответствующие несекулярным возмущениям, а также недиагональные элементы релаксационной матрицы; полные результаты приведены в работе [6].

3. МОДУЛЯЦИЯ ИЗОТРОПНОГО СТВ

Очень часты ситуации, когда ширина линий ЭПР определяется изменением изотропного СТВ с ядрами радикалов. Модуляция изотропного СТВ может возникать за счет внутримолекулярных движений, сольватации, протонизации, изомеризации и других процессов.

Рассмотрим простейшую ситуацию. Пусть радикал может находиться в двух состояниях А и В, в которых константа изотропного СТВ с одним ядром равна соответственно a_1 и a_2 . Состояния А и В могут отвечать свободному и сольватированному радикалу, *цис*- и *транс*-конфигурации радикала, свободному и протонизованному радикалу и т. д.

Каждое из этих состояний будет в спектре ЭПР проявляться независимо, если переходы между ними медленные, т. е. если время жизни состояний τ подчиняется условию $\tau \gg (a_1 - a_2)^{-1}$.

При обратном условии $\tau \ll (a_1 - a_2)^{-1}$ будет наблюдаться усредненный спектр с константой СТВ:

$$\bar{a} = \rho_A a_1 + \rho_B a_2 \quad (\text{III. 34})$$

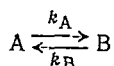
где ρ_A и ρ_B — мольные доли радикала в состояниях А и В.

Переходы между состояниями модулируют изотропные СТВ с ядром и уширяют линии ЭПР. Вычислим вклад в уширение от модуляции изотропного СТВ.

Из уравнения (III.32) следует, что секулярный вклад в уширение линии ЭПР от одного ядра равен:

$$T_2^{-1}(m) = j(0) m^2 \quad (\text{III. 35})$$

Найдем теперь функцию корреляции. Для этого нужны условные вероятности $P(A|B, \tau)$, $P(A|A, \tau)$ и т. д. Запишем переходы А и В в следующем виде:



Тогда для мольной доли А имеем кинетическое уравнение

$$\frac{dx_A}{dt} = -k_A x_A + k_B x_B$$

нестационарное решение которого имеет вид:

$$x_A(t) = \rho_A + [x_A(0) - \rho_A] \exp\left(-\frac{t}{\tau_K}\right) \quad (\text{III. 36})$$

где

$$\tau_K = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}, \quad \tau_A = k_A^{-1}, \quad \tau_B = k_B^{-1}, \quad \rho_A = x_A(\infty) = \frac{k_B}{k_A + k_B} = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}$$

С помощью выражения (III.36) теперь можно записать условные вероятности $P(A|A, \tau)$ и $P(A|B, \tau)$ того, что радикал, будучи при $\tau = 0$ в состоянии А, через время τ останется в этом же состоянии или перейдет в другое состояние В:

$$\begin{aligned} P(A|A, \tau) &= \rho_A + \rho_B \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \\ P(A|B, \tau) &= \rho_B \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right)\right] \end{aligned} \quad (\text{III. 37})$$

Если радикал при $\tau = 0$ находился в состоянии В, то условные вероятности равны:

$$\begin{aligned} P(B|B, \tau) &= \rho_B + \rho_A \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \\ P(B|A, \tau) &= \rho_A \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right)\right] \end{aligned} \quad (\text{III. 38})$$

Поскольку константы СТВ $a(A) = a_1$ и $a(B) = a_2$ в состояниях А и В принимают дискретные значения, интегрирование в уравне-

нии (III. 7) можно заменить суммированием, и тогда функция корреляции имеет вид [8]:

$$g(\tau) = \nu_e^2 \sum_{\mu} p_{\mu} [a(\mu) - \bar{a}] \sum_{\nu} P(\mu | \nu, \tau) [a(\nu) - \bar{a}] \quad (\text{III. 39})$$

где индексы μ и ν пробегает значения, соответствующие состояниям А и В; \bar{a} — среднее значение константы изотропного СТВ (III. 34).

Проводя в уравнении (III. 39) суммирование, получаем:

$$g(\tau) = \nu_e^2 p_A p_B (a_1 - a_2)^2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_K}\right) \quad (\text{III. 40})$$

Тогда

$$j(0) = \nu_e^2 p_A p_B (a_1 - a_2)^2 \tau_K \quad (\text{III. 41})$$

и уширение линий ЭПР за счет модуляции изотропного СТВ равно:

$$T_2^{-1}(m) = \nu_e^2 p_A p_B (a_1 - a_2)^2 \tau_K m^2 \quad (\text{III. 42})$$

Так, в спектре ЭПР анион-радикала нитробензола в ацетонитриле две линии с $m = \pm 1$ уширены на величину $\nu_e^2 p_A p_B (a_1 - a_2)^2 \tau_K$ (p_A и p_B — мольные доли свободных анион-радикалов и ионных пар; τ_K — время жизни ионной пары), а линия с $m = 0$ не уширена [8]. Поэтому соотношение интенсивностей линий в спектре составляет 1:2:1 вместо ожидаемого соотношения 1:1:1. Уширение в этом случае возникает за счет модуляции изотропного СТВ с азотом в результате образования ионной пары с противоионом калия.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда радикал существует в двух состояниях А и В и имеет два ядра (или две группы полностью эквивалентных ядер). Пусть имеет место СТВ с каждым из двух ядер: в состоянии А константа СТВ с первым ядром равна a_I , со вторым — a_{II} ; в состоянии В ядра «меняются» константами СТВ:

$$\begin{aligned} a_I(A) &= a_2(B) = a_I \\ a_I(B) &= a_2(A) = a_{II} \end{aligned}$$

Пусть оба состояния равновероятны, т. е. $p_A = p_B$. Тогда $\tau_A = \tau_B = \tau_0$, $\tau_K = \tau_0/2$

$$P(A|A, \tau) = \frac{1}{2} \left[1 + \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right) \right]$$

$$P(A|B, \tau) = \frac{1}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right) \right]$$

и по уравнению (III. 39) находим, что

$$g(\tau) = \frac{1}{4} \nu_e^2 (a_I - a_{II})^2 \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right)$$

$$j_{II}(0) = \frac{1}{4} \nu_e^2 (a_I - a_{II})^2 \tau_K = \frac{1}{8} \nu_e^2 (a_I - a_{II})^2 \tau_0 \quad (\text{III. 43})$$

Уширение компоненты k линии М равно [по уравнению (III. 32)]

$$[T_{2,k}^{(M)}]^{-1} = \sum j_{ij} m_i m_j \quad (\text{III. 44})$$

Здесь $M = m_1 + m_2$, $j_{12} = j_{21}$, тогда уравнение (III.44) принимает вид

$$[T_{2, \kappa}^{(M)}]^{-1} = j_{11} M^2 + 2(j_{12} - j_{11}) m_1 m_2 \quad (\text{III. 45})$$

В зависимости от характера модуляции СТВ возможны различные ситуации.

1. $j_{11} = j_{12}$. Это соответствует корреляции в фазе, т. е. когда изменение СТВ на обоих ядрах происходит синхронно:

$$a_1(A) = a_2(A) = a_1$$

$$a_1(B) = a_2(B) = a_{11}$$

При этом фактически имеем полностью эквивалентные ядра и

$$[T_{2, \kappa}^{(M)}]^{-1} = j_{11} M^2 \quad (\text{III. 46})$$

т. е., как и для одного ядра, уширение линий пропорционально M^2 .

2. $j_{12} = -j_{11}$. Это соответствует корреляции в противофазе, когда

$$a_1(A) = a_2(B) = a_1$$

$$a_1(B) = a_2(A) = a_{11}$$

При этом

$$[T_{2, \kappa}^{(M)}]^{-1} = j_{11} M^2 - 4j_{11} m_1 m_2 \cong \frac{1}{8} \nu_e^2 \tau_0 (a_1 - a_{11})^2 (m_1 - m_2)^2 \quad (\text{III. 47})$$

и для каждой из компонент κ линии M уширение будет различным, т. е. каждая линия M теперь является суперпозицией лоренцевых компонент с различной шириной. Модуляция в противофазе является частым и наиболее интересным случаем.

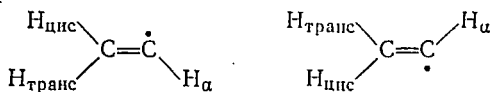
В табл. III.2 приведены некоторые примеры уширения компонент для случая модуляции изотропного СТВ в противофазе, рассчитанные по уравнению (III.27) [8].

Таблица III.2. Уширение различных компонент за счет модуляции изотропного СТВ в противофазе

№	Ядра	I	M	m_1, m_2	Вырожденность линии	$T_{2, \kappa}^{-1}$
1	Два протона	$1/2$	± 1	$\pm 1/2, \quad \pm 1/2$	1	0
				$\pm 1/2, \quad \mp 1/2$	2	j_{11}
2	Два ядра азота	1	± 2	$\pm 1, \quad \pm 1$	1	0
				$(\pm 1, 0), (0, \pm 1)$	2	j_{11}
				$\pm 1, \quad \mp 1$	2	$4j_{11}$
				$0, \quad 0$	1	0
3	Две группы полностью эквивалентных протонов (по два протона в каждой группе)	$1/2$	± 2	$\pm 1, \quad \pm 1$	1	0
				$(\pm 1, 0), (0, \pm 1)$	4	j_{11}
				$\pm 1, \quad \mp 1$	2	$4j_{11}$
				$0, \quad 0$	4	0

Первый пример (см. табл. III.2) реализуется в винильном радикале, в котором два протона группы $\beta\text{-CH}_2$ «обмениваются»

своими константами СТВ, находясь поочередно в *транс*- и *цис*-положении относительно σ -орбитали неспаренного электрона:



Спектр ЭПР этого радикала состоит из четырех групп дублетов (дублет в спектре ЭПР за счет СТВ с α -протоном). Из них внешняя пара дублетов, соответствующих проекции суммарного спина β -протонов $M_{\beta} = \pm 1$, не уширяется, тогда как уширение внутренней пары с $M_{\beta} = 0$ равно $j_{11}(0)$, где

$$j_{11}(0) = \frac{1}{8} \gamma_e^2 (a^{\text{H}_{\text{цис}}} - a^{\text{H}_{\text{транс}}})^2 \tau_0$$

Отсюда, если известно $a^{\text{H}_{\text{цис}}}$ и $a^{\text{H}_{\text{транс}}}$, легко найти τ_0 , т. е. частоту *цис-транс*-инверсии и ее зависимость от температуры и других параметров. Если $j_{11}(0)$ достаточно велико, внутренние линии могут быть настолько уширенными, что вообще не будут наблюдаться в спектре ЭПР [9].

Второй случай (см. табл. III.2) реализуется в анион-радикалах динитробензолов, в азотокисных бирадикалах и других аналогичных системах. Спектр ЭПР таких систем при быстром обмене (когда j_{11} очень мало) состоит из пяти линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1. Когда j_{11} достаточно велико, уширение линий с $M = \pm 1$ составляет j_{11} , для линии $M=0$ уширение двух компонент равно $4j_{11}$, а третья компонента вообще не уширяется. Изменение таких спектров в результате уширения показано на рис. III.1. Уширение некоторых компонент СТС спектров ЭПР называют часто альтернированием ширины линий [10]. В пределе при достаточно больших j_{11} спектр становится триплетным.

Механизмы модуляции СТВ могут быть различными. Так, в анион-радикалах динитробензолов изотропное СТВ с ядрами азота может периодически модулироваться в результате образования ионной пары с противоионом или из-за выхода нитрогрупп из плоскости бензольного кольца [11].

В анион-радикале

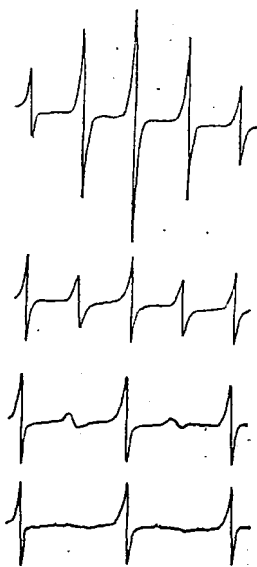
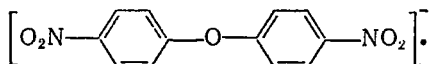


Рис. III.1. Схема спектров ЭПР, иллюстрирующая альтернирование ширины линий при модуляции изотропного СТВ на двух эквивалентных ядрах азота.

модуляция СТВ с ядрами азота происходит при переходе электрона из одной ароматической подсистемы в другую [12].

Третий случай реализуется в циклогексильном радикале, где инверсия кольца приводит к обмену положениями двух пар β -протонов и соответственно константами СТВ. При достаточно больших $j_{11}(0)$ в спектре остаются лишь три неуширенные компоненты с соотношением интенсивностей 1:4:1. Многочисленные примеры уширения линий ЭПР за счет модуляции изотропного СТВ будут даны в последующих главах.

Физический смысл уширения линий ЭПР состоит в том, что молекулярные процессы изменяют локальные поля, в которых находится неспаренный электрон. Флуктуации локальных полей, обусловленных изотропным СТВ, приводят к расфазированию прецессии электронного спина, к сокращению T_2 и, следовательно, к уширению линии.

Как следует из уравнения (III.47), уширение пропорционально квадрату амплитуды модуляции и времени корреляции, т. е. обратной частоте модуляции. Поэтому из анализа ширины линий можно определить лишь произведение этих величин. Однако в принципе можно найти эти величины по отдельности, если исследовать сдвиги линий ЭПР второго порядка (см. гл. I, 4).

Действительно, в отсутствие модуляции изотропного СТВ этот сдвиг пропорционален a^2/H . Когда имеется модуляция СТВ за счет переходов ядер между двумя положениями, в которых константы СТВ равны a_1 и a_2 , для сдвига второго порядка можно записать [13]:

$$\langle a^2(t) \rangle (g\beta H)^{-1} = \frac{1}{2} (a_1^2 + a_2^2) (g\beta H)^{-1} \quad (\text{III. 48})$$

Уширение линии определяется средним значением квадрата амплитуды модуляции $\langle (\delta a)^2 \rangle$:

$$\langle (\delta a)^2 \rangle = \langle [a(t) - \bar{a}]^2 \rangle = \langle a^2(t) \rangle - (a(t))^2 = \frac{1}{2} (a_1^2 + a_2^2) - \bar{a}^2 = \frac{1}{4} (a_1 - a_2)^2 \quad (\text{III. 49})$$

Очевидно, что $\langle (\delta a)^2 \rangle$ действительно равно квадрату амплитуды модуляции в уравнении (III.47)

Из уравнения (III.48) следует, что

$$\langle a^2(t) \rangle (g\beta H)^{-1} = [\langle a(t) \rangle^2 + \langle (\delta a)^2 \rangle] (g\beta H)^{-1} = [\bar{a}^2 + \langle (\delta a)^2 \rangle] (g\beta H)^{-1} \quad (\text{III. 50})$$

т. е. сдвиг линии СТВ второго порядка при наличии модуляции изотропного СТВ состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое соответствует обычному, статическому сдвигу, который был рассмотрен в гл. I, 4; второе слагаемое обусловлено исключительно модуляцией СТВ и пропорционально квадрату амплитуды модуляции. Это слагаемое определяет динамический сдвиг СТВ второго порядка [13]. Обычно эти сдвиги очень малы — порядка нескольких десятков миллигаусс — однако если их удастся измерить, то можно

получить ценную информацию как о частоте модуляции, так и об амплитуде ее.

Для этого достаточно, пользуясь уравнениями (I.39) и (I.40) (см. гл. I), определить по сдвигу линий спектра величину $\langle a^2(t) \rangle$ и, если известно значение \bar{a} , вычислить по уравнению (III.50) величину $\langle (\delta a^2) \rangle = 1/4 (a_1 - a_2)^2$.

Мы рассмотрели здесь простейший пример. Более подробно теория динамических сдвигов СТВ второго порядка и анализ различных экспериментальных ситуаций даны в работах Фрэнкеля [8, 13].

Отметим еще одно важное обстоятельство. Спектральные плотности равны

$$J(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

или

$$J(\omega) = j(\omega) - ik(\omega) \quad (\text{III. 51})$$

где

$$j(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \int_0^{\infty} G(\tau) \cos \omega\tau d\tau \quad (\text{III. 52})$$

[$j(\omega)$ — действительная часть $J(\omega)$], а

$$k(\omega) = \text{Im} \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \int_0^{\infty} G(\tau) \sin \omega\tau d\tau \quad (\text{III. 53})$$

[$k(\omega)$ — мнимая часть $j(\omega)$].

До сих пор мы рассматривали только действительную часть спектральной плотности $j(\omega)$, которая дает вклад в уширение. Мнимая часть $k(\omega)$ и соответствующая мнимая часть релаксационной матрицы приводит к сдвигам спектральных линий. Покажем, что эти сдвиги являются именно теми динамическими сдвигами, которые обусловлены модуляцией изотропного СТВ.

Учитывая, что $G(\tau) = g_{ij}(0) \exp(-\tau/\tau_K)$, имеем:

$$j_{ij}(\omega) = \frac{\tau_K}{1 + \omega^2 \tau_K^2} g_{ij}(0) \quad (\text{III. 54})$$

$$k_{ij}(\omega) = \frac{\omega \tau_K}{1 + \omega^2 \tau_K^2} g_{ij}(0)$$

Для интересующего нас случая секулярных возмущений

$$\begin{aligned} j_{ij}(0) &= \tau_K g_{ij}(0) \\ k_{ij}(\omega) &= \tau_K \omega g_{ij}(0) \end{aligned} \quad (\text{III. 55})$$

откуда

$$k_{ij}(\omega) = (\omega \tau_K)^{-1} j_{ij}(0) \quad (\text{III. 56})$$

Подставляя сюда значение $j_{ij}(0)$ из уравнения (III.43) и имея в виду, что $\omega = \gamma_e H_0$, находим:

$$k_{ij}(\omega) = \frac{\frac{1}{4}(a_1 - a_2)^2}{H} = \frac{\langle (\delta a)^2 \rangle}{H} \quad (\text{III. 57})$$

Таким образом, динамический сдвиг линий ЭПР за счет модуляции изотропного СТВ описывается мнимой частью диагональных элементов релаксационной матрицы.

В заключение перечислим основные типы движений и молекулярных взаимодействий, которые приводят к модуляции изотропного СТВ. К ним относятся: заторможенное вращение групп, инверсия радикалов, *цис-транс*-изомерия, протонизация, сольватация, образование и распад ионных пар, спиновый обмен, обмен лигандами в парамагнитных ионах и радикалах, делокализация неспаренного электрона, электронный обмен и другие процессы.

4. МОДУЛЯЦИЯ ДИПОЛЬНОГО СТВ И АНИЗОТРОПНОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Как было показано в предыдущих главах, анизотропное СТВ и анизотропная часть зеемановского взаимодействия зависят от взаимной ориентации направления магнитного поля и молекулярных осей радикала. Вращение или переориентация радикала в пространстве модулируют дипольное и зеемановское взаимодействие, вызывая флуктуации локальных полей и уширение линий спектра ЭПР радикала.

Найдем величину этого уширения и связь его с амплитудой и частотой модуляции.

Рассмотрим сначала случай, когда дипольное СТВ отсутствует и вращение радикала модулирует только анизотропную часть зеемановского взаимодействия. Из уравнения (III.32) следует, что уширение в этом случае равно:

$$[T_2^G]^{-1} = \frac{8}{3} j^G(0) H^2 \quad (\text{III. 58})$$

где

$$j^G(0) = \frac{1}{20} \left(\frac{\beta}{\hbar} \right) \tau_k (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 - 3g^2) \quad (\text{III. 59})$$

где g_1, g_2, g_3 — главные компоненты g -тензора; $g = \frac{1}{3}(g_1 + g_2 + g_3)$.

Если g -тензор аксиально симметричен, то

$$g_1^2 + g_2^2 + g_3^2 - 3g^2 = \frac{2}{3} (g_{\perp} - g_{\parallel})^2 \quad (\text{III. 60})$$

Таким образом, уширение пропорционально квадрату анизотропии g -фактора и напряженности магнитного поля; этот факт можно использовать, чтобы отделить вклад анизотропии g -фактора в ширину линии от других вкладов. Легко заметить, что величина $(g_{\parallel} - g_{\perp})H$ играет роль амплитуды модуляции, а τ_k^{-1} — частоты

модуляции (τ_k — время корреляции вращательного движения радикала).

Рассмотренный случай реализуется, например, для перекисных радикалов в жидкостях или в полимерах, для неорганических радикалов, в которых отсутствует СТВ, и др.

Проанализируем другой, значительно более распространенный случай, когда наряду с анизотропным зеемановским взаимодействием имеется дипольное СТВ. Из уравнений (III.32) и (III.33) следует, что уширение равно:

$$T_2^{-1}(m) = \sum_{ij} \frac{8}{3} j_{ij}^{(D)}(0) m_i m_j + \sum_i \frac{16}{3} j_i^{(DG)}(0) H m_i + \\ + \sum_i j_{ii}^{(D)}(0) [J_i(J_i + 1) - m_i^2] + X' \quad (\text{III. 61})$$

где i и j — номера ядер, с которыми имеется СТВ; первый и третий член соответствуют чисто дипольному уширению — секулярному и псевдосекулярному; второй член соответствует перекрестной функции корреляции (III.25) для дипольного СТВ и анизотропии g -фактора; последний член X' включает все остальные вклады в уширение, не зависящие от m (в том числе и рассмотренное выше уширение за счет анизотропии g -фактора).

Выражения для спектральных плотностей можно записать следующим образом:

$$j_{ij}^D(0) = \frac{1}{5} \gamma_e^2 \gamma_{n_i} \gamma_{n_j} \hbar^2 \tau_k = \sum_{m=-2}^2 D_i^{(m)} D_j^{(-m)} \quad (\text{III. 62}) \\ j_i^{DG}(0) = \frac{1}{10} \beta \gamma_e \gamma_{n_i} \tau_k \sum_{m=-2}^2 D_i^{(m)} g_i^{(m)}$$

В этих уравнениях коэффициенты $D^{(m)}$ определяют дипольное взаимодействие неспаренного электрона с ядром; их вычисляют по формулам табл. III.1.

Удобно разделить величины $D^{(m)}$ на две части — локальную и нелокальную:

$$D^{(m)} = D_{(\text{лок})}^{(m)} + D_{(\text{нелок})}^{(m)} \quad (\text{III. 63})$$

Величины $D_{(\text{лок})}^{(m)}$ определяются спиновой плотностью, локализованной на данном ядре, величины $D_{(\text{нелок})}^{(m)}$ — спиновой плотностью, локализованной на всех других ядрах радикала. Для многоэлектронных атомов (^{13}C , ^{14}N , ^{17}O и др.), на которых имеется значительная спиновая плотность, основной вклад в спектральные плотности вносят $D_{(\text{лок})}^{(m)}$. Если локальные спиновые плотности малы, нужно учитывать также и нелокальные. Для протонов локальные спиновые плотности вообще равны нулю, и необходимо учитывать лишь нелокальные.

Рассмотрим сначала вклад в анизотропное СТВ локальной спиновой плотности. Из уравнений (III. 18) и (III. 19) следует, что

$$D_{i(\text{лок})}^{(0)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} d_{i,z}$$

По определению (гл. I, 3)

$$T_{zz} = -\hbar^2 \gamma_e \gamma_{n_i} d_{i,z} = \frac{4}{5} \hbar^2 \gamma_e \gamma_{n_i} \langle r_i^{-3} \rangle \rho_i$$

Отсюда

$$D_{i(\text{лок})}^{(0)} = \left(\frac{6}{25}\right)^{1/2} \langle r_i^{-3} \rangle \rho_i \quad (\text{III. 64})$$

где ρ_i — спиновая плотность π -электрона на ядре i ; величина $\langle r_i^{-3} \rangle$ связана с атомными параметрами V_0 дипольного взаимодействия уравнением (I. 28) (гл. I, 3).

Из уравнений (III. 18) и (III. 19) видно, что

$$D_{i(\text{лок})}^{(\pm 1)} = 0; \quad D_{i(\text{лок})}^{(\pm 2)} = 0 \quad (\text{III. 65})$$

Таким образом, для локальных вкладов, т. е. вкладов, обусловленных анизотропным СТВ за счет локализованной спиновой плотности, спектральные плотности (III. 62) равны:

$$j_{ii}^{(D)}(0) = \frac{1}{5} \gamma_e^2 \gamma_{n_i} \gamma_{n_j} \tau_{\kappa} D_i^{(0)} D_j^{(0)} \quad (\text{III. 66})$$

$$j_{ii}^{(Dg)}(0) = \frac{1}{10} \beta \gamma_e \gamma_{n_i} \tau_{\kappa} D_i^{(0)} g^{(0)}$$

Рассмотрим теперь нелокальные члены $D_i^{(m)}$ (нелок). Если неспаренный π -электрон делокализован на κ ядрах в радикалах, то

$$D_{i(\text{нелок})}^{(m)} = \sum_{\kappa \neq i} \rho_{\kappa} D_{\kappa i}^{(m)} \quad (\text{III. 67})$$

где $D_{\kappa i}^{(m)}$ определяют вклады в дипольное СТВ с ядром i от спиновой плотности на всех других ядрах κ [6, 8].

Расчет дипольного СТВ был выполнен Мак-Коннелом и Страсди [14] (см. гл. I, 8). Результаты расчета имеют вид:

$$T_{zz} = -\gamma_e \gamma_{n_i} \hbar^2 d_{i,z} = -\gamma_e \gamma_{n_i} \hbar^2 (P - Q)$$

$$T_{yy} = -\gamma_e \gamma_{n_i} \hbar^2 d_{i,y} = -\gamma_e \gamma_{n_i} \hbar^2 (P + Q)$$

$$T_{xx} = -\gamma_e \gamma_{n_i} \hbar^2 d_{i,x} = \gamma_e \gamma_{n_i} \hbar^2 (2P)$$

откуда

$$d_{i,z} = P - Q; \quad d_{i,y} = P + Q; \quad d_{i,x} = -2P$$

Пользуясь уравнениями (III. 18) и (III. 19), легко найти величины

$$D_{\kappa i}^{(0)} = -\left(\frac{3}{8}\right)^{1/2} (P_{\kappa i} - Q_{\kappa i}) \quad (\text{III. 68})$$

$$D_{\kappa i}^{(\pm 1)} = 0$$

$$D_{\kappa i}^{(\pm 2)} = \frac{1}{4} (3P_{\kappa i} - Q_{\kappa i}) \exp(\mp 2i\alpha_{\kappa i})$$

где $a_{\kappa i}$ — угол между осью, соединяющей ядра i и κ , и главной осью тензора, лежащей в плоскости радикала.

Коэффициенты $P_{\kappa i}$ и $Q_{\kappa i}$ равны:

$$\begin{aligned}
 P_{\kappa i} &= \left[1 - \left(\frac{9}{a_{\kappa i}^2} \right) + M_{\kappa i} \exp(-2a_{\kappa i}) \right] r_{\kappa i}^{-3} \\
 Q_{\kappa i} &= \left[\left(\frac{9}{2a_{\kappa i}^2} \right) - N_{\kappa i} \exp(-2a_{\kappa i}) \right] r_{\kappa i}^{-3} \\
 M_{\kappa i} &= a_{\kappa i}^3 + 4a_{\kappa i}^2 + 10a_{\kappa i} + 17 + \frac{18}{a_{\kappa i}} + \left(\frac{9}{a_{\kappa i}} \right)^2 \\
 N_{\kappa i} &= a_{\kappa i}^3 + 3a_{\kappa i}^2 + 6a_{\kappa i} + 9 + \frac{9}{a_{\kappa i}} + \left(\frac{9}{2a_{\kappa i}} \right)^2 \\
 a_{\kappa i} &= \frac{z_{\kappa} r_{\kappa i}}{2a_0}
 \end{aligned} \tag{III. 69}$$

где z_{κ} — эффективный заряд слетеровской $2P$ -орбитали атома κ ; $r_{\kappa i}$ — расстояние между ядрами κ и i ; a_0 — борковский радиус.

Если $r_{\kappa i}$ велико, уравнения (III. 69) упрощаются:

$$P_{\kappa i} = \left[1 - \left(\frac{9}{a_{\kappa i}^2} \right) \right] r_{\kappa i}^{-3}, \quad Q_{\kappa i} = \left(\frac{9}{2a_{\kappa i}^2} \right) r_{\kappa i}^{-3}$$

С учетом нелокальных вкладов спектральные плотности равны:

$$\begin{aligned}
 j_{ij}^{(D)}(0) &= \frac{1}{5} \gamma_e^2 \gamma_{n_j} \gamma_{n_i} \tau_{\kappa} [D_i^{(0)} D_j^{(0)} + 2(D_i^{(+2)} D_j^{(-2)})] \\
 j_i^{(DG)}(0) &= \frac{1}{10} \beta \gamma_e \gamma_{n_i} \tau_{\kappa} [D_i^{(0)} g^{(0)} + (D_i^{(+2)} + D_i^{(-2)}) g^{(2)}]
 \end{aligned} \tag{III. 70}$$

Величину $D^{(m)}$ определяют из уравнений (III. 18) и (III. 19)

$$g^{(0)} = 6^{(-1/2)} (2g_3 - g_1 - g_2); \quad g^{(\pm 1)} = 0; \quad g^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} (g_1 - g_2)$$

Итак, мы подробно рассмотрели теоретический расчет спектральных плотностей. Вернемся теперь к анализу ширины линий и экспериментальному определению спектральных плотностей из спектров ЭПР.

Рассмотрим сначала простейший случай, когда имеется СТВ лишь с одним ядром i . Тогда из уравнения (III. 61) получаем:

$$T_2^{-1}(m) = \frac{5}{3} j_{ii}^{(D)}(0) m^2 + \frac{16}{3} j_i^{(DG)}(0) H m_i + X \tag{III. 71}$$

Например, для ядра азота $m = 0, \pm 1$ и $T_2^{-1}(0) = X$, а уширение крайних линий триплета в спектре ЭПР можно выразить в относительных единицах:

$$W(m)_N = \frac{T_2^{-1}(m_N)}{T_2^{-1}(0)} = \sqrt{\frac{I'(0)}{I'(m_N)}} = 1 + B m_N + C m_N^2 \tag{III. 72}$$

где I' — первая производная линии поглощения ЭПР лоренцевой формы

$$BX = \frac{16}{3} j_N(0) H; \quad CX = \frac{5}{3} j_{NN}(0) \tag{III. 73}$$

На рис. III.2 показаны спектры ЭПР азотокисного радикала в различных матрицах. В маловязких растворителях (рис. III.2) время корреляции τ_k мало (быстрое вращение), поэтому малы спектральные плотности и коэффициенты B и C . Следовательно, $W(m_N) \approx 1$, и все линии имеют одинаковую ширину (и амплитуду). С увеличением вязкости время корреляции увеличивается (вращательное движение замедляется), поэтому увеличиваются спектральные плотности и коэффициенты B и C . Крайние линии триплета уширяются (рис. III.2 б и в), причем это уширение имеет

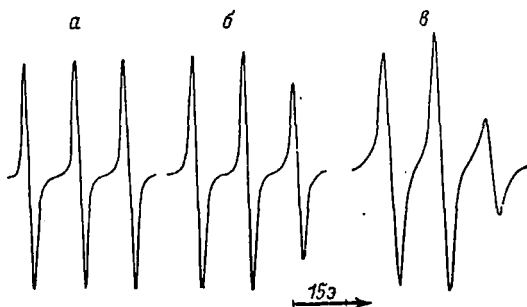


Рис. III.2. Анизотропное уширение линий спектра ЭПР азотокисного радикала, обусловленное модуляцией анизотропного СТВ и g -фактора молекулярным вращением с временами корреляции:

$$a - \leq 10^{-10} \text{ с}; \quad б - 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}; \quad в - 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ с}.$$

сложный характер: модуляция дипольного взаимодействия вызывает симметричное относительно центра уширение компонент с $m_N = \pm 1$, перекрестная модуляция дипольного и анизотропного зеемановского взаимодействий создает несимметричное уширение; первому соответствует член Cm_N^2 , второму — Bm_N . Ясно, что из анализа ширин линий триплета по уравнениям (III.71) — (III.73) легко найти экспериментальные значения спектральных плотностей $j_{NN}(0)$ и $j_N(0)$ и сравнить их с теоретическими.

Спектральные плотности несут информацию о структуре радикала и интенсивности его вращательной диффузии. Определяя спектральные плотности, можно найти анизотропию СТВ и зеемановского взаимодействия, π -электронные спиновые плотности и частоты вращательных движений радикала.

Извлечь информацию о структуре радикала можно, комбинируя отношения спектральных плотностей так, чтобы времена корреляции сократились, тогда легко получить данные о дипольных коэффициентах и функциях g^m .

В тех случаях, когда тензоры g и СТВ радикала хорошо известны (из экспериментальных данных или надежных теоретических расчетов), можно использовать спектральные плотности для расчета времен корреляции. Этот подход получил широкое практическое применение для исследования структуры и молекулярных

движений в жидкостях, твердых телах, полимерах и биополимерах (методы парамагнитного зонда и спиновых меток, гл. XI).

Как видно из уравнений (III.61) и (III.71), несимметричное уширение определяется произведением $j_i^{(DG)}(0) m_i$ и, следовательно, зависит от знаков спектральной плотности и m_i . На этом основано определение знаков констант изотропного СТВ в растворах. Рассмотрим, например, СТВ с ядром азота в азотокисных радикалах.

Допустим, что константа a^N в азотокисном радикале положительна; тогда компонента триплета в области сильных полей соответствует $m_N = -1$, в области слабых полей $m_N = +1$. Величина B пропорциональна $\rho_N^\pi g^{(0)}$, но $\rho_N^\pi > 0$ и $g^{(0)} < 0$, следовательно, для компоненты в сильном поле с $m_N = -1$ член $Bm_N > 0$. Для линии в слабом поле $m_N = 1$, $Bm_N < 0$ и, таким образом, линия в слабом поле должна быть уже, чем линия в сильном поле. Это предсказание согласуется с опытом (см. рис. III.2), т. е. действительно в азотокисных радикалах $a^N > 0$.

Для линий СТС в спектре ЭПР *para*-бензосемихинона [15], обусловленных СТВ с ^{17}O , наблюдается обратное соотношение: линии в слабом поле оказываются шире, чем в сильном поле. Так как $\rho_0^\pi > 0$ и $g^{(0)} < 0$, то $B < 0$; тогда для линий в слабом поле, как показывает опыт, $Bm_0 > 0$ и, следовательно, в слабом поле находятся компоненты с $m_0 < 0$. Это означает, что константа СТВ с ^{17}O в этом радикале отрицательна (спиновая плотность на $2s$ -оболочке атома кислорода $\rho_{2s} > 0$, так как гиромагнитное отношение для ядра ^{17}O отрицательно). Если в радикале имеется два или несколько неэквивалентных ядер, то определение знаков констант изотропного СТВ становится более надежным, так как появляются дополнительные вклады в уширение $j_{ij}^{(D)}(0) m_i m_j$, знаки которых зависят от знаков $j_{ij}^{(D)}(0)$ и m_i и m_j (и, следовательно, от знаков a_i и a_j).

Рассмотрим теперь ситуацию, когда в радикале имеется группа n полностью эквивалентных ядер со спином J . Если $j^{(D)}(0)$ достаточно велико, то линии СТС будут образованы наложением лоренцевых компонент с различной шириной (аналогичный случай имеет место при альтернировании ширин линий за счет модуляции изотропного СТВ). Однако, если спектральные плотности невелики и уширение мало, можно принять, что линия по-прежнему является лоренцевой с усредненной шириной:

$$\langle T_2^{-1}(M) \rangle = j^{(D)}(0) \left\langle J(J+1) + \frac{5}{3} M^2 \right\rangle_M + \frac{16}{3} j^{(DG)}(0) HM + X' \quad (\text{III.74})$$

где

$$\left\langle J(J+1) + \frac{5}{3} M^2 \right\rangle_M = D(M)^{-1} \sum_{J=|M|}^{nJ} M(J) \left[J(J+1) + \frac{5}{3} M^2 \right]$$

Функции $D(M)$, $W(J)$ определяются уравнениями (I.38) и (I.41); для удобства вместо J_z использован символ M .

Выделим в уравнении (III. 74) члены, не зависящие от M :

$$\langle T_2^{-1}(M) \rangle = j^{(D)}(0) \eta(M) + \frac{16}{3} j^{(DG)}(0) HM + X \quad (\text{III. 75})$$

где

$$X = \langle J(J+1) \rangle_{M=0} j^{(D)}(0) + X'$$

Тогда

$$\eta(M) = \left\langle J(J+1) + \frac{5}{3} M^2 \right\rangle_M - \langle J(J+1) \rangle_{M=0} \quad (\text{III. 76})$$

Для двух полностью эквивалентных ядер азота, например, $\eta(\pm 2) = 10$, $\eta(\pm 1) = 3$ и $\eta(0) = 0$; для протонов $\langle J(J+1) \rangle_{M=0} = n/2$ и $\eta(M) = 8/3 M^2$.

Отметим в заключение, что несимметричное уширение линий ЭПР является признаком того, что в системе имеется ρ^π . Существенно, что эта информация получается из анализа ширины линий ЭПР радикалов в жидкости; часто можно найти и значение спиновой плотности. При этом не требуется проводить трудоемкие исследования радикалов в диамагнитно разбавленных монокристаллах.

5. СПИНОВЫЙ ОБМЕН В РАДИКАЛАХ

Модуляция СТВ и зеemanовского взаимодействия обусловлены внутрирадикальными процессами или процессами взаимодействия радикала с молекулами; они проявляются в спектрах разбавленных растворов радикалов.

В концентрированных растворах первостепенную роль играет обменное взаимодействие неспаренных электронов. Оно происходит лишь при встречах радикалов — в радикальных парах; длительность этого взаимодействия определяется временем жизни радикальной пары. Обменное взаимодействие создает локальные поля, которые модулируются молекулярным движением радикалов; амплитудой модуляции является средняя величина обменной энергии за время жизни радикальной пары, а частота модуляции $\nu_{\text{обм}}$ определяется средним временем τ между встречами радикалов, т. е.

$$\nu_{\text{обм}} = \tau^{-1} = kc \quad (\text{III. 77})$$

где k — бимолекулярная константа скорости встреч радикалов, т. е. константа скорости образования радикальных пар, характеризует трансляционную подвижность частиц; c — концентрация радикалов.

Для того чтобы определять частоты модуляции (или частоты обмена) $\nu_{\text{обм}}$, необходимо выяснить, как влияет обменное взаимодействие радикалов на ширину их линии ЭПР. Вклад обменного взаимодействия в ширину линии можно рассчитать разными способами. Наиболее простым и строгим является расчет с помощью матриц плотности. [16].

Основное кинетическое уравнение для матрицы плотности имеет вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{обм}} + i[\rho, \mathcal{H}] \quad (\text{III. 78})$$

Первый член в правой части этого уравнения определяет изменение матрицы плотности, обусловленное обменным взаимодействием, второй член отражает изменение матрицы плотности под влиянием других взаимодействий (\mathcal{H} — спин-гамильтониан для радикала).

Вследствие того что обменное взаимодействие происходит только в радикальных парах

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{обм}} = \frac{\text{Tr}_2 \rho^{\text{P. II}} - \rho}{\tau} \quad (\text{III. 79})$$

где $\rho^{\text{P. II}}$ — матрица плотности радикальной пары; $\text{Tr}_2 \rho^{\text{P. II}}$ — след матрицы $\rho^{\text{P. II}}$ по всем состояниям другого радикала, с которым сталкивается данный радикал (т. е. радикал, для которого вычисляется матрица плотности); τ — время жизни изолированного радикала между двумя последовательными встречами его с другими радикалами.

Вид уравнения (III. 79) напоминает кинетическое уравнение для реакции первого порядка: один из его сомножителей в правой части τ^{-1} есть частота встреч, т. е. число актов образования пар, а второй сомножитель характеризует те изменения матрицы плотности, которые происходят в радикальной паре при каждой встрече.

Поскольку второй радикал может входить в пару в различных состояниях, для определения суммарного изменения матрицы плотности первого радикала необходимо просуммировать эти изменения по всем состояниям второго радикала, т. е. найти след $\text{Tr}_2 \rho^{\text{P. II}}$ [17—20].

Чтобы найти изменение матрицы плотности за счет обменного взаимодействия, необходимо знать матрицу плотности радикальной пары $\rho^{\text{P. II}}$. Она описывается уравнением

$$\frac{d\rho^{\text{P. II}}}{dt} = \frac{(\rho^{(1)} \times \rho^{(2)}) - \rho^{\text{P. II}}}{\tau_{\text{P. II}}} + i[\rho^{\text{P. II}}, \mathcal{H}^{\text{P. II}}] \quad (\text{III. 80})$$

где $\rho^{(1)}$ и $\rho^{(2)}$ — матрицы плотности изолированных радикалов; $\tau_{\text{P. II}}$ — время жизни радикальной пары, т. е. продолжительность встречи радикалов; $\mathcal{H}^{\text{P. II}}$ — спин-гамильтониан для радикальной пары.

Произведение $\rho^{(1)} \times \rho^{(2)}$ есть объединенная матрица плотности радикальной пары в момент ее образования. Первый член в правой части (III. 80) определяет скорость перехода от объединенной матрицы $\rho^{(1)} \times \rho^{(2)}$ к матрице $\rho^{\text{P. II}}$, второй член описывает изменение $\rho^{\text{P. II}}$ под влиянием взаимодействий, описываемых спин-гамильтонианом $\mathcal{H}^{\text{P. II}}$.

Формализм матрицы плотности лучше всего проиллюстрировать на конкретном примере. Рассмотрим радикал со спином электрона $1/2$ и одним ядерным спином $1/2$ [21]. Определим сначала

состояния радикала. Будем характеризовать их произведением проекций спиновых функций ядра и электрона $\langle m_n, m_e |$. Имеется четыре таких состояния:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ |2\rangle &= \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |3\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ |4\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{III. 81})$$

Расчет интенсивности линии ЭПР эквивалентен нахождению величины

$$\langle S_y \rangle = 2Im(Tr \rho S_+) \quad (\text{III. 82})$$

Для состояний радикала (III. 81) расчет по (III. 82) дает, что интенсивность линии ЭПР пропорциональна мнимой части $(\rho_{21} + \rho_{43})$. Эти два матричных элемента соответствуют двум переходам в спектре ЭПР: $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ и $|4\rangle \rightarrow |3\rangle$. (Другие элементы матрицы плотности не играют роли, так как для них ρS_+ равны нулю.)

Итак, нам необходимо найти матричные элементы ρ_{21} и ρ_{43} . Из уравнений (III. 78) и (III. 79) получаем:

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = \frac{\sum_{n=1}^4 \rho_{2n, 1n}^{p, n} - \rho_{21}}{\tau} + i[\rho, \mathcal{H}]_{21} \quad (\text{III. 83})$$

$$\frac{d\rho_{43}}{dt} = \frac{\sum_{n=1}^4 \rho_{4n, 3n}^{p, n} - \rho_{43}}{\tau} + i[\rho, \mathcal{H}]_{43} \quad (\text{III. 84})$$

где $\sum_{n=1}^4$ — след матрицы $\rho^{p, n}$ по всем состояниям радикала. Эта сумма определяет практически то состояние радикала, в котором он оказывается в момент выхода из радикальной пары.

Спин-гамильтониан для радикала имеет вид:

$$\mathcal{H} = (\omega_e - \omega) S_z - (\omega_n + \omega) I_z + a I_z S_z + \omega_{1s} S_x \quad (\text{III. 85})$$

а для радикальной пары

$$\mathcal{H}^{p, n} = (\omega_e - \omega) (S_{z1} + S_{z2}) - (\omega_n + \omega) (I_{z1} + I_{z2}) + a (I_{z1} S_{z1} + I_{z2} S_{z2}) + J S_1 S_2 \quad (\text{III. 86})$$

Спин-гамильтонианы \mathcal{H} и $\mathcal{H}^{p, n}$ ограничены лишь секулярными членами СТВ. Последний член в (III. 85) определяет воздействие СВЧ-поля, $\omega_{1s} = \gamma_e H_1$ (H_1 — амплитуда этого поля), $\omega_e = \gamma_e H$, $\omega_n = \gamma_n H$. Он отсутствует в (III. 86); это означает, что вкладом ра-

дикальных пар в спектр ЭПР пренебрегают. Последнее возможно, поскольку концентрация радикальных пар пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией изолированных радикалов.

Теперь можно вычислить матричные элементы коммутатора

$$\begin{aligned} [\rho, \mathcal{H}]_{21} &= (\rho \mathcal{H})_{21} - (\mathcal{H} \rho)_{21} = \sum_{l=1}^4 \rho_{2l} \mathcal{H}_{l1} - \sum_{l=1}^4 \mathcal{H}_{2l} \rho_{l1} = \\ &= \rho_{21} \mathcal{H}_{11} + \rho_{22} \mathcal{H}_{21} + \rho_{23} \mathcal{H}_{31} + \rho_{24} \mathcal{H}_{41} - \mathcal{H}_{21} \rho_{11} - \mathcal{H}_{22} \rho_{21} - \mathcal{H}_{23} \rho_{31} - \mathcal{H}_{24} \rho_{41} = \\ &= \rho_{21} (\mathcal{H}_{11} - \mathcal{H}_{22}) + \mathcal{H}_{21} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (\text{III. 87}) \end{aligned}$$

Остальные четыре члена этой суммы равны нулю, так как они соответствуют запрещенным переходам.

Здесь \mathcal{H}_{ij} — матричные элементы спин-гамильтониана \mathcal{H} между состояниями i и j [i и j — функции (III. 81)].

Например

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{11} &= \left\langle +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \left| \mathcal{H} \right| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} (\omega_e - \omega) - \frac{1}{2} (\omega_n + \omega) + \frac{1}{4} a \\ \mathcal{H}_{22} &= \left\langle +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| \mathcal{H} \right| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{1}{2} (\omega_e - \omega) - \frac{1}{2} (\omega_n + \omega) - \frac{1}{4} a \end{aligned}$$

Поэтому первый член в (III. 87) равен

$$\rho_{21} (\mathcal{H}_{11} - \mathcal{H}_{22}) = \left(\omega_e - \omega + \frac{1}{2} a \right) \rho_{21}$$

Таким же образом вычисляют все остальные необходимые матричные элементы и подставляют в уравнения (III. 83) и (III. 84):

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{21}}{dt} &= \frac{\left(\sum_{n=1}^n \rho_{2n, 1n} - \rho_{21} \right)}{\tau} + i \left(\omega_e - \omega + \frac{1}{2} a \right) + \frac{i}{2} [\omega_{1s} (\rho_{22} - \rho_{11})] \\ \frac{d\rho_{43}}{dt} &= \frac{\left(\sum_{n=1}^4 \rho_{4n, 3n} - \rho_{43} \right)}{\tau} + i \left(\omega_e - \omega - \frac{1}{2} a \right) + \frac{1}{2} [\omega_{1s} (\rho_{44} - \rho_{33})] \quad (\text{III. 88}) \end{aligned}$$

Чтобы решить эти уравнения, необходимо найти матричные элементы $\rho^{p.n.}$ по уравнению (III. 80)

$$\frac{d\rho_{21, 11}}{dt} = \frac{\rho_{11}\rho_{21} - \rho_{21, 11}}{\tau_{p. n}} + i [\rho^{p. n.}, \mathcal{H}^{p. n.}]_{21, 11} \quad (\text{III. 89})$$

$$\begin{aligned} [\rho^{p. n.}, \mathcal{H}^{p. n.}]_{21, 11} &= (\rho^{p. n.} \mathcal{H}^{p. n.})_{21, 11} - (\mathcal{H}^{p. n.} \rho^{p. n.})_{21, 11} = \\ &= \sum_{k, l=1}^4 \rho_{21, kl}^{p. n.} \mathcal{H}_{kl, 11}^{p. n.} - \sum_{k, l=1}^4 \mathcal{H}_{21, kl}^{p. n.} \rho_{kl, 11}^{p. n.} \quad (\text{III. 90}) \end{aligned}$$

Матричные элементы $\mathcal{H}_{mn, kl} = \langle\langle m | \langle n | \mathcal{H}^{p.n.} | k \rangle | l \rangle\rangle$, где m, n, k, l — волновые функции (III. 81).

Вычисляя матричные элементы $\mathcal{H}^{p,n}$ и подставляя их в (III.89) и (III.90), получаем:

$$\frac{d\rho_{21}^{p,n}}{dt} = i \left(\omega_e - \omega + \frac{a}{2} + \frac{J}{2} \right) \rho_{21}^{p,n} - \frac{\rho_{21}^{p,n}}{\tau_{p,n}} + \frac{\rho_{11}\rho_{21}}{\tau_{p,n}} - \frac{J}{2} \rho_{12}^{p,n}$$

$$\frac{d\rho_{12}^{p,n}}{dt} = i \left(\omega_e - \omega + \frac{a}{2} + \frac{J}{2} \right) \rho_{12}^{p,n} - \frac{\rho_{12}^{p,n}}{\tau_{p,n}} + \frac{\rho_{11}\rho_{21}}{\tau_{p,n}} - \frac{J}{2} \rho_{21}^{p,n}$$

В стационарных условиях $d\rho/dt = 0$, отсюда

$$\rho_{21}^{p,n} = \frac{\begin{vmatrix} \rho_{11}\rho_{21}/\tau_{p,n} & -J/2 \\ \rho_{11}\rho_{21}/\tau_{p,n} & i(\omega_e - \omega + a/2 + J/2) - 1/\tau_{p,n} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} i(\omega_e - \omega + a/2 + J/2) - 1/\tau_{p,n} & -J/2 \\ -J/2 & i(\omega_e - \omega + a/2 + J/2) - 1/\tau_{p,n} \end{vmatrix}}$$

Аналогичным образом находим все остальные матричные элементы $\rho_{2n}^{p,n}$ и $\rho_{4n}^{p,n}$ и подставляем их в уравнения (III.88). Полученные уравнения чрезвычайно сложны и громоздки, однако для некоторых случаев они упрощаются.

Так, в случае слабого обмена ($J \ll a$) и времени жизни пар $\tau_{p,p} \ll a^{-1}$ получаем

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = i \left(\omega_e - \omega + \frac{a}{2} - \frac{S}{2\tau} \right) \rho_{21} - \frac{W\rho_{21}}{2\tau} + \frac{W+iS}{2\tau} \rho_{43} + \frac{i}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \omega_{1s} \quad (\text{III.91})$$

$$\frac{d\rho_{43}}{dt} = i \left(\omega_e - \omega - \frac{a}{2} - \frac{S}{2\tau} \right) \rho_{43} - \frac{W\rho_{43}}{2\tau} + \frac{W+iS}{2\tau} \rho_{21} + \frac{i}{2} (\rho_{44} - \rho_{33}) \omega_{1s}$$

Здесь

$$S = \frac{J\tau_{p,n}}{1 + (J\tau_{p,n})^2} (\rho_{22} - \rho_{11}); \quad W = \frac{(J\tau_{p,n})^2}{1 + (J\tau_{p,n})^2}$$

Величины $\rho_{22} - \rho_{11} = \rho_{44} - \rho_{33}$ есть разности заселенностей состояний $\langle 2|$ и $\langle 1|$ (или $\langle 4|$ и $\langle 3|$); их значения равны $\sim 10^{-3}$ и, следовательно, величиной S можно пренебречь (наличие ее приводит лишь к слабому сдвигу линий ЭПР на величину, значительно меньшую ширины линии).

Тогда уравнения (III.91) принимают вид:

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = i \left(\omega_e - \omega + \frac{a}{2} \right) \rho_{21} - \frac{W}{2\tau} \rho_{21} - \frac{W}{2\tau} \rho_{43} + \frac{i}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \omega_{1s} \quad (\text{III.92})$$

$$\frac{d\rho_{43}}{dt} = i \left(\omega_e - \omega - \frac{a}{2} \right) \rho_{43} - \frac{W}{2\tau} \rho_{43} + \frac{W}{2\tau} \rho_{21} + \frac{i}{2} (\rho_{44} - \rho_{33}) \omega_{1s}$$

В стационарных условиях $d\rho/dt = 0$, поэтому можно найти из этих уравнений матричные элементы ρ_{21} и ρ_{43} и вычислить форму линии. Для того чтобы найти положение и ширину линий, достаточно вычислить лишь детерминант

$$\Delta = \begin{vmatrix} i \left(\omega_e - \omega + \frac{a}{2} \right) - \frac{W}{2\tau} & \frac{W}{2\tau} \\ \frac{W}{2\tau} & i \left(\omega_e - \omega - \frac{a}{2} \right) - \frac{W}{2\tau} \end{vmatrix} \quad (\text{III.93})$$

Сразу видно, что линии ЭПР имеют частоты $\omega = \omega_e \pm a/2$, а ширины их равны

$$\frac{1}{T_2} = \frac{W}{2\tau} \quad (\text{III. 94})$$

В случае сильного обмена $J \gg a$ и две линии ЭПР сливаются в одну, частота которой $\omega = \omega_e$ и ширина

$$\frac{1}{T_2} = \frac{a^2}{4W} \tau \quad (\text{III. 95})$$

Таким образом, с уменьшением τ (с увеличением концентрации радикалов или ростом температуры) линии ЭПР сначала уширяются пропорционально τ^{-1} , не изменяя своего положения. Затем с ростом частоты обмена линии начинают стягиваться к центру спектра, сливаясь в одну линию, которая далее сужается пропорционально τ (рис. III. 3).

Физический смысл уширения при $a \gg J$ состоит в следующем: взаимодействующие электроны имеют большую разность частот прецессии ($a \gg J$) и основную часть времени прецессируют вокруг направления внешнего поля; лишь во время встреч радикалов частота прецессии изменяется в локальном поле второго электрона: она увеличивается или уменьшается, создавая дополнительное расфазирование спинов и уменьшая T_2 . Таким образом, в случае слабого обмена уширение обусловлено в основном секулярной частью обменного взаимодействия $JS_{z1}S_{z2}$, аналогично секулярному уширению при модуляции изотропного СТВ. По этой причине при слабом обмене $T_1 > T_2$.

При сильном обмене оба электрона сталкивающихся радикалов прецессируют вокруг направления суммарного углового момента с угловой частотой J и периодически обмениваются ориентациями. Переориентация вызывается поперечными компонентами обменного взаимодействия, которым соответствуют несекулярные члены $JS_{1\pm}S_{2\mp}$; при этом $T_1 = T_2$ (сильное сужение).

В области перехода от слабого обменного взаимодействия к сильному $J \approx a$. Ясно, что в этой области уширение зависит от величины a : для радикалов с малой константой изотропного СТВ сильное обменное взаимодействие проявляется при более низких концентрациях радикалов, чем для радикалов с большой константой a . Если в обмене участвуют радикалы двух видов с разными g -факторами, то переходная область находится при $J \approx \Delta g \beta H$ и

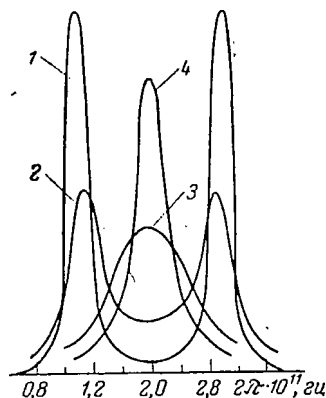


Рис. III. 3. Изменение спектра ЭПР при уменьшении времени корреляции обменного взаимодействия τ :

1— 10^{-10} с; 2— $0,5 \cdot 10^{-10}$ с; 3— 10^{-11} с;
4— $0,5 \cdot 10^{-11}$ с [22].

зависит от напряженности внешнего поля H . Ширина линии ЭПР при сильном обмене для тождественных радикалов пропорциональна a^2 , для радикалов с разными g -факторами — $(\Delta g \beta H)^2$.

Проведенный выше расчет ширины линий для радикалов с ядерным спином $1/2$ можно обобщить для любых частиц, когда в обменном взаимодействии участвуют радикалы с разными g -факторами и разными энергиями СТВ, когда в обмене участвуют триплетные экситоны, радикалы с различной спиновой мультиплетностью и т. д. [23, 24]. Во всех этих случаях для расчета используют уравнения (III. 78) и (III. 80); различен лишь вид спингамильтонианов \mathcal{H} и $\mathcal{H}^{\text{в.п.}}$.

Обобщенный расчет обменного уширения был выполнен Джоном [21]. Система уравнений для матричных элементов матрицы плотности при слабом обменном взаимодействии имеет вид:

$$\frac{dM_i}{dt} = i \left(\omega_i - \omega - (1 - P_i) \frac{S}{\tau} \right) M_i - \frac{W(1 - P_i)}{\tau} M_i + (W + iS) \sum_{j \neq i} P_j \frac{M_j}{\tau} + i\omega_{1s} P_i M_0 \quad (\text{III. 96})$$

где ω_i — частота i -той линии, M_i — соответствующий элемент матрицы плотности, $M_0 = \rho_{ii} - \rho_{jj}$.

Легко увидеть, что это уравнение является обобщением уравнений (III. 91). Новым элементом здесь является множитель P_i ; это нормированная интенсивность i -той линии.

В уравнении (III. 96) по-прежнему можно пренебречь S , тогда ширина линии i будет равна

$$\left(\frac{1}{T_2} \right)_i = W \frac{1 - P_i}{\tau} \quad (\text{III. 97})$$

Отсюда видно, что уширение разных компонент в спектре будет различным. Так, для радикалов с одним протоном $P_i = 1/2$ и $T_2^{-1} = W/2\tau$; этот результат уже был получен выше [см. (III. 94)]. Для радикалов с двумя эквивалентными протонами крайние линии триплета с соотношением интенсивностей $1 : 2 : 1$ имеют ширину $3W/4\tau$ ($P_i = 1/4$), а центральная линия имеет ширину $W/2\tau$ (для нее $P_i = 2/4$). Для радикалов с четырьмя эквивалентными протонами $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ ширина крайней линии квинтуплета равна $15W/16\tau$ ($P_i = 1/16$), а ширина центральной линии равна $5W/8\tau$ ($P_i = 6/16$). Таким образом, крайние линии в мультиплетном спектре с вырожденными линиями уширяются значительно сильнее, чем внутренние линии.

Рассмотрим частный, но практически важный случай спинового обмена азотокисных радикалов с электронным спином $1/2$ и ядерным спином $I = 1$ (ядро ^{14}N). Состояния радикала обозначим следующим образом:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle & |3\rangle &= \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle & |5\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -1 \right\rangle \\ |2\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle & |4\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle & |6\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle \end{aligned}$$

Для описания спектра ЭПР нужны матричные элементы ρ_{21} , ρ_{43} и ρ_{65} . Используя уравнение (III.96) и пренебрегая S , получаем:

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = i(\omega_e - \omega - a)\rho_{21} - \frac{2W}{3\tau}\rho_{21} + \frac{W}{3\tau}(\rho_{43} + \rho_{65}) + i\omega_{1s}\frac{1}{3}(\rho_{22} - \rho_{11})$$

$$\frac{d\rho_{43}}{dt} = i(\omega_e - \omega)\rho_{43} - \frac{2W}{3\tau}\rho_{43} + \frac{W}{3\tau}(\rho_{21} + \rho_{65}) + i\omega_{1s}\frac{1}{3}(\rho_{44} - \rho_{33})$$

$$\frac{d\rho_{65}}{dt} = i(\omega_e - \omega + a)\rho_{65} - \frac{2W}{3\tau}\rho_{65} + \frac{W}{3\tau}(\rho_{21} + \rho_{43}) + i\omega_{1s}\frac{1}{3}(\rho_{66} - \rho_{55})$$

В стационарных условиях все $d\rho/dt = 0$; тогда имеем систему линейных уравнений с детерминантом Δ :

$$\Delta = \begin{vmatrix} i(\omega_e - \omega - a) - \frac{2W}{3\tau} & & \frac{W}{3\tau} \\ \frac{W}{3\tau} & i(\omega_e - \omega) - \frac{2W}{3\tau} & \\ & \frac{W}{3\tau} & i(\omega_e - \omega + a) - \frac{2W}{3\tau} \end{vmatrix}$$

Отсюда видно, что все три линии ЭПР при $\omega = \omega_e$, $\omega_e - a$ и $\omega_e + a$ имеют ширину $(2W/3\tau)$. Эту величину можно было бы также получить сразу из уравнения (III.97), поскольку для СТВ с ядром азота $P_i = 1/3$.

Учитывая уравнение (III.77), получаем следующее выражение для зависимости ширины линии ЭПР от концентрации азотокисных радикалов:

$$T_2^{-1} = \frac{2}{3} W_{kc} \quad (\text{III. 98})$$

Это уравнение справедливо в области слабого обменного взаимодействия и будет использовано в гл. XI.

В области сильного обмена в соответствии с уравнением (III.95) ширина линии должна монотонно уменьшаться с ростом концентрации радикалов. В действительности поведение линии сложнее: она сначала сужается, затем ширина ее достигает минимума, а при дальнейшем возрастании концентрации ширина увеличивается (рис. III.4). Такое поведение не описывается уравнением (III.95), и, следовательно, учета одного обменного взаимодействия электронов недостаточно. При больших концентрациях радикалов, когда среднее расстояние между радикалами мало, становится значительным дипольное электрон-электронное взаимодействие. Оно усредняется в жидко-

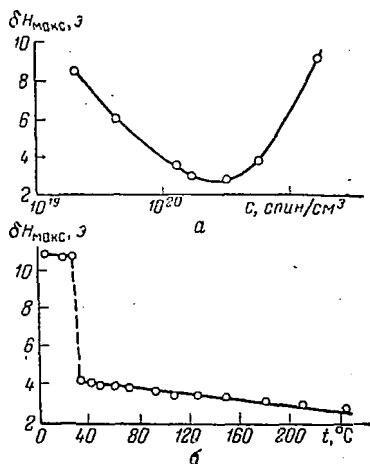


Рис. III.4. Зависимость ширины линии между точками максимального наклона от концентрации 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в жидком гексане при 25 °C (а) и от температуры для чистого радикала (б).

сти при перемещениях радикалов и при обменном взаимодействии за счет взаимной переориентации электронных спинов.

Дипольное взаимодействие с энергией D усредняется до нуля, когда время корреляции движения, усредняющего D (перемещение или переориентации спинов), намного меньше D^{-1} ; т. е. $\tau \ll D^{-1}$. Однако если дипольное взаимодействие достаточно велико, то для его полного усреднения необходимо движение с очень малым τ . Так, при среднем расстоянии между неспаренными электронами, равном 6,6 Å, энергия $D \approx 100$ э; для его усреднения нужно, чтобы $\tau \ll 4 \cdot 10^{-8}$ с. При среднем расстоянии 3 Å время $\tau \ll 3 \cdot 10^{-10}$ с, при расстоянии 2 Å время $\tau \ll 3 \cdot 10^{-11}$ с.

Ясно, что при больших концентрациях радикалов дипольное уширение не усредняется полностью; это является причиной увеличения ширины линии (см. рис. III.4a).

Вклад дипольного взаимодействия в ширину особенно велик в кристаллах радикалов, где отсутствует усреднение этого взаимодействия за счет вращения. При плавлении кристаллов радикала вклад в ширину линии от дипольного взаимодействия резко падает (см. рис. III.4б), однако даже в расплаве при очень высоких температурах дипольное взаимодействие не усредняется полностью и ширина линии не достигает минимальной ширины, характерной для спектров ЭПР радикала в растворе.

В заключение отметим, что влияние обменного взаимодействия на ширину линий ЭПР используется для исследования обмена в радикальных парах и трансляционной молекулярной подвижности частиц (гл. XI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloembergen N., Purcell E., Pound R., Phys. Rev., 73, 679 (1948).
2. Bloch F., Phys. Rev., 102, 104 (1956).
3. Ayant Y., J. Phys. Radium, 16, 411 (1955).
4. Redfield A., IBM J. Res. Develop., 1, 19 (1957).
5. Redfield A., Adv. Magn. Resonance, New York and London, 1, 1965, p. 3.
6. Freed J., Fraenkel G., J. Chem. Phys., 39, 326 (1963).
7. Эдмонс А. Угловые моменты в квантовой химии. — В кн.: Деформация атомных ядер. М., Издательский центр, 1958.
8. Fraenkel G., J. Phys. Chem., 71, 139 (1967).
9. Fessenden R., Schuler R., J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
10. Freed J., Fraenkel G., J. Chem. Phys., 40, 1815 (1964).
11. Freed J., Fraenkel G., J. Chem. Phys., 41, 699 (1964).
12. Harriman J., Maki A., J. Chem. Phys., 39, 778 (1963).
13. Fraenkel G., J. Chem. Phys., 42, 4275 (1965).
14. McConnell H., Strathdee J., Mol. Phys., 2, 129 (1959).
15. Silver B. L., Luz Z., J. Chem. Phys., 44, 4258 (1966).
16. Fano U., Rev. Mod. Phys., 96, 869 (1954).
17. Kaplan J., J. Chem. Phys., 28, 278 (1958).
18. Alexander S., J. Chem. Phys., 37, 974, 967 (1962).
19. Johnson C., J. Chem. Phys., 39, 2111 (1963).
20. Lynden-Bell R., Progress in NMR Spectroscopy, 2, Oxford, 1966.
21. Johnson C., Mol. Phys., 12, 25 (1967).
22. Альтшулер С. М., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М., «Наука», 1972.
23. Пармон В. Н., Никитаев А. Т., Жидомиров Г. М., Замаев К. И., ЖСХ, 13, 400 (1972).
24. Стунжас П. А., Бендерский В. А., Опт. и спектр., 30, 1041 (1971).

Глава IV

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

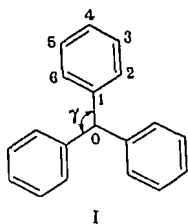
Рассмотрим распределение спиновой плотности и электронное строение стабильных углеводородных радикалов. Наиболее известный представитель этого класса радикалов — трифенилметил (ТФМ), синтезированный впервые Гомбергом в 1900 г. [1].

Стабильные углеводородные радикалы — типичные π -электронные радикалы с системой сопряженных связей, неспаренный электрон в них делокализован по всей π -системе; в настоящее время известно большое число радикалов подобного типа.

1. ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

Трифенилметильный радикал (I) неоднократно исследовали методами ЭПР [2—9] ($a_{орто}^H = 2,55 \pm 0,02$ э, $a_{пара}^H = 2,78 \pm 0,02$ э, $a_{мета}^H = 1,11 \pm 0,01$ э) и электрон-ядерного двойного резонанса (ENDOR) [10] ($a_{орто}^H = 2,609 \pm 0,003$ э, $a_{пара}^H = 2,875 \pm 0,003$ э, $a_{мета}^H = 1,143 \pm 0,003$ э).

Дипольный момент радикала, как и следовало ожидать из симметрии его молекулы, равен нулю [11].



В спектре ЭПР трифенилметила, обогащенного изотопом ^{13}C в положении C_0 , регистрируется СТВ с ядром ^{13}C : $a^{13\text{C}} = 22 \pm 5$ э [2], $a^{13\text{C}} = 26 \pm 3$ э [8].

Ширины линий ЭПР радикалов, обогащенных ^{13}C , больше, чем радикалов с изотопом ^{12}C , магнитный момент которого равен нулю, из-за дополнительного анизотропного СТВ, которое не полностью усредняется при вращении молекулы.

Детальное исследование a^{13C} в различных положениях радикала выполнено в работе [12]. Спектры ЭПР регистрировали при естественном содержании изотопа. Были получены следующие значения констант СТВ: $a_{(0)}^{13C} = 20,1$ э, $a_{(1)}^{13C} = 13,6$ э, $a_{(2)}^{13C} = 6,4$ э, $a_{(3)}^{13C} = 5,3$ э, $a_{(4)}^{13C} = 6,1$ э.

Из значений a^{13C} по уравнению Карплуса—Френкеля (1.137) и (1.138) можно найти распределение спиновой плотности и сопоставить его с результатами квантовохимических расчетов (табл. IV.1).

Таблица IV.1. Спиновые плотности в трифенилметильном радикале, рассчитанные разными методами

Метод расчета	Угол θ^{**} , град	$\rho_{C(0)}$	$\rho_{C(1)}$	$\rho_{C(2)}$	$\rho_{C(3)}$	$\rho_{C(4)}$	Литература
Валентных связей	0			0,159	-0,105	0,203	[7]
	0	0,562	-0,228	0,200	-0,104	0,171	[18, 19]
	45	0,800	-0,191	0,135	-0,076	0,140	[18, 19]
МО по Мак-Лечлану $k_{C(0)-C(1)}^* = 0,866$; $h_{C(0)}^* = 0$ $\lambda = 1,14$	0	0,413	-0,045	0,114	-0,044	0,101	[20]
	30	0,516	-0,047	0,101	-0,041	0,087	[20]
$h_{C(0)}^* = -0,9$; $k_{C(0)-C(1)}^* = 0,9$; $\lambda = 1,2$; $\lambda = 1,6$	30	0,378		0,095	-0,033	0,103	[21]
	30	0,413		0,103	-0,045	0,110	[21]
	30	0,298		0,070	0,002	0,076	[21]
МО по Хюккелю $h_{C(0)}^* = -0,9$; $k_{C(0)-C(1)}^* = 0,9$							
По экспериментальным константам СТВ а. По уравнению Мак-Коннела (I.122) с $Q = -23,7$ э $a_{орто}^H = 2,53$ э; $a_{мета}^H = 1,11$ э; $a_{пара}^H = 2,77$ э				0,107	(-0,043)	0,117	[7]
б. По уравнению Карплуса—Френкеля (I.138) с a^{13C} , полученными в [12]		0,506	-0,112	0,116	-0,054	0,130	[12]

* Кулоновский интеграл атома для $C_{(0)}$ $\alpha_{C(0)} = \alpha_C + h_{C(0)} \beta_{C-C}$, резонансный интеграл для связи $C_{(0)-C(1)}$ $\beta_{C(0)-C(1)} = k_{C(0)-C(1)} \beta_{C-C}$.

** Угол поворота фенильных колец вокруг связи $C_{(0)-C(1)}$.

Теоретические расчеты показывают, что на центральном атоме углерода и в положениях 2 и 4 спиновая плотность положительна, а в положениях 1 и 3 — отрицательна. Кроме того, должно выпол-

няться условие $\sum \rho_i^\pi = 1$. Действительно, сумма спиновых плотностей, определенных из значений a^{13C} , равна 0,93, т. е. лишь на 7% отличается от единицы. Это расхождение находится в пределах точности параметризации уравнения (I.138). Из анализа ширины линий следует, что знаки $a_{(0)}^{13C}$ и спиновой плотности, локализованной на центральном атоме углерода, совпадают [13].

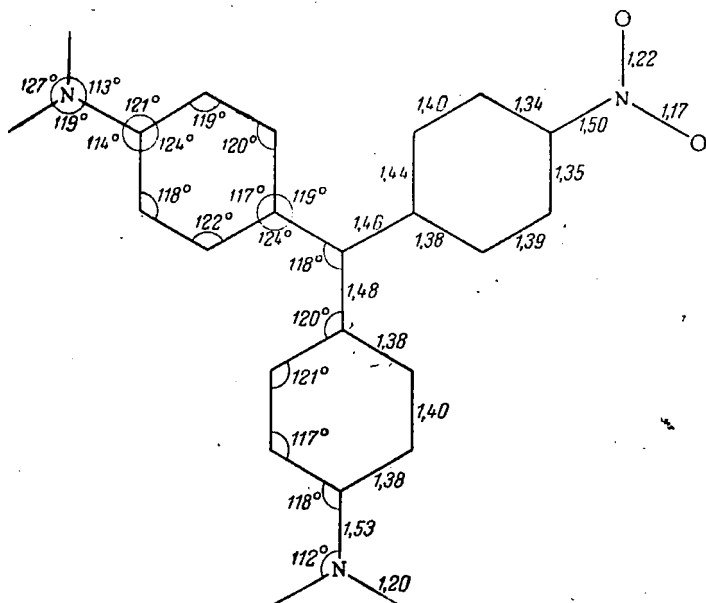


Рис. IV. 1. Длины связей и углы в три-*n*-нитрофенилметильном радикале [16].

В спектре ЭПР разбавленного раствора $Ph_3^{13}C$, зарегистрированного при условиях, когда основной вклад в ширину линии вносят анизотропия СТВ и зеемановского взаимодействия, компонента дублета от СТВ с ^{13}C в области сильных полей шире, чем в области слабых, т. е. $a^{13C} > 0$.

В ТФМ расстояние $C_{(0)}-C_{(1)}$ (1,48 Å), определенное методом дифракции электронов в газовой фазе, меньше, чем в молекуле трифенилметана (1,53 Å), но больше, чем длина $C-C$ -связи в фенильном кольце (1,395 Å). При образовании ТФМ из молекулы трифенилметана гибридизация центрального атома углерода изменяется от sp^3 до почти чистой sp^2 ; при этом угол γ (схема I) возрастает от 112 до 116—118°. В радикале $C-N$ -связь (1,11 Å) длиннее, чем в молекуле (1,08 Å), тогда как длины $C-C$ -связей в фенильных кольцах практически одинаковы [15].

Угол поворота θ фенильных колец вокруг связи $C_{(0)}-C_{(1)}$ в ТФМ в газовой фазе составляет $40 \div 45^\circ$. Длины связей и углы между

связями в три-*n*-нитрофенилметильном радикале, определенные методом рентгеноструктурного анализа [16] (рис. IV. 1) совпадают с данными для ТФМ, полученными методом дифракции электронов. Значение угла $\gamma = 118^\circ$ в три-*n*-нитрофенилметиле, определенное с большей точностью, чем для ТФМ в газовой фазе, подтверждает, что все С—С-связи у центрального атома углерода лежат почти в одной плоскости. Для три-*n*-нитрофенилметила в кристалле угол $\theta = 30^\circ$, т. е. меньше, чем в газовой фазе [14—16]. Эти результаты хорошо согласуются с расчетами Адриана [17], который показал, что на равновесное значение угла θ могут заметно влиять стерические взаимодействия фенильных колец и окружение радикала.

Из результатов распределения спиновой плотности в ТФМ, приведенных в табл. IV. 1, нетрудно заметить, что на центральном атоме углерода сосредоточено $\sim 50\%$ спиновой плотности. Расчеты показывают, что увеличение угла θ уменьшает спиновую плотность на фенильных кольцах, при этом увеличивается $\rho_{C(0)}^\pi$.

Спиновые плотности, рассчитанные по методу Мак-Лечлана, ближе к экспериментальным, чем рассчитанные по методу Хюккеля. Наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных значений наблюдается при условии, что значения кулоновского интеграла для центрального атома углерода и резонансного интеграла для связи $C_{(0)} - C_{(1)}$ отличаются от соответствующих значений для остальных атомов углерода и С—С-связей [21]. Полученные таким образом спиновые плотности близки к экспериментальным, и отношение $\rho_{C(4)}/\rho_{C(2)} > 1$ хорошо согласуется с отношением экспериментальных констант $a_{пара}^H/a_{орто}^H$.

Исследования ТФМ в жидком кристалле [22—24] (см. гл. I. 5) показали, что в *мета*-положении фенильных колец π -электронная спиновая плотность отрицательна и конформация радикала изменяется с изменением температуры. Спектры ЭПР трифенилметила регистрировали в изотропной и жидкокристаллической фазах 4,4'-диметоксиазоксибензола. Константа СТВ $\langle a_{набл}^H \rangle$ с протонами в *мета*-положении в жидкокристаллической фазе монотонно возрастает с уменьшением температуры, тогда как $\langle a_{набл}^H \rangle$ с протонами в *орто*- и *пара*-положениях вначале уменьшается, проходит через минимум, а затем опять возрастает. Трифенилметильный радикал обладает аксиальной симметрией, поэтому при анализе спектров ЭПР было использовано уравнение

$$\langle a^H \rangle_{набл} = a^H + T_{zz} O_{zz} \quad (IV. 1)$$

Расчеты T_{zz} по формулам Мак-Коннела и Страдси (см. гл. I. 8; III. 4) показывают, что для *орто*-, *мета*- и *пара*-протонов $T_{zz} < 0$.

В жидком кристалле ТФМ ориентирован таким образом, что $O_{zz} < 0$. С понижением температуры O_{zz} возрастает по абсолютной величине, так как увеличивается степень ориентирования радикалов. Для *орто*- и *пара*-протонов $a^H < 0$, для *мета*-протонов $a^H > 0$.

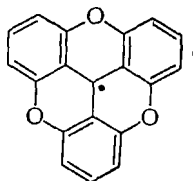
Очевидно, что для *мета*-протонов $\langle a^H \rangle_{\text{набл}}$ складывается из двух положительных величин, а для *орто*- и *пара*-протонов — из двух величин с противоположными знаками. Если в жидком кристалле при понижении температуры под влиянием возрастающего взаимодействия с молекулами растворителя конфигурация ТФМ искажается таким образом, что уменьшаются углы поворота фенильных колец, то увеличиваются положительные спиновые плотности в *орто*- и *пара*-положениях и отрицательная в *мета*-положениях. В результате a^H и T_{zz} для всех положений возрастут по абсолютной величине.

Для *мета*-протонов каждый из двух положительных членов, входящих в выражение для $\langle a^H \rangle_{\text{набл}}$, возрастает с понижением температуры по мере приближения радикала к плоской конфигурации; для *орто*- и *пара*-протонов, для которых оба члена в уравнении (IV.1) имеют противоположные знаки, $\langle a^H \rangle_{\text{набл}}$ проходит через минимум [22, 23].

2. ЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Заместители в *пара*- и *мета*-положениях фенильных колец слабо влияют на константы СТВ и распределение спиновой плотности в ТФМ (табл. IV.2). Наибольшее влияние на спиновую плотность оказывает введение в *орто*-положения объемистых заместителей; для незамещенных фенильных колец значения a^H возрастают, а для протонов кольца с заместителем уменьшаются по сравнению с константами СТВ в ТФМ (табл. IV.3). На примере гекса-*о*-метокситрифенилметила (XXIII, табл. IV.3) было показано [30], что эти эффекты вызваны увеличением угла θ , в результате чего возрастает спиновая плотность на центральном атоме углерода и уменьшается в кольцах. В этом радикале $a^H_{\text{мета}}$ и $a^H_{\text{пара}}$ меньше, чем в ТФМ, а a^{13C} с центральным атомом углерода в 1,14 раза больше. Расчеты по методу МОХ показали, что в радикале XXIII угол θ на $\sim 17^\circ$ больше, чем в ТФМ.

В сесквиксангидриле (XXV) все фенильные кольца лежат почти в одной плоскости; в согласии с этим $a^H_{\text{пара}}$ в этом радикале заметно больше, чем в ТФМ [32].



xxv

Арильные заместители в *пара*-положениях также слабо влияют на распределение спиновой плотности в ТФМ [11, 27]. Наиболее

Таблица IV. 2. Константы СТВ (в э) в пара- и мета-замещенных трифенилметильных радикалах

№	Радикал	H орто	H мета	H пара	Литература	№	Радикал	H орто	H мета	H пара	Литература
II	(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃ C•	2,70 2,684	1,13 1,113	6,5 (F) 6,44 (F)	[25] [26]***	XII	(<i>m</i> -FC ₆ H ₄) ₂ ĊC ₆ H ₅	2,538* 2,623** 2,673**	1,116* 1,116** 1,55 (F)	2,756* 2,901**	[26]***
III	(<i>m</i> -FC ₆ H ₄) ₃ C•	2,64	1,09 1,56 (F)	2,85	[25]	XIII	(<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ C•	2,56	1,12	2,93 (CH ₃)	[27]
IV	(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₃ C•	2,55	1,14	0,21 (Cl)	[25]	XIV	(<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ ĊC ₆ H ₅	2,57* 2,57**	1,13* 1,13**	2,80* 2,97 (CH ₃)	[27]
V	(<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ C•	2,55 2,89	1,03 1,05	0,30 (OCH ₃) 0,34 (OCH ₃)	[27] [25]	XV	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ Ċ(C ₆ H ₅) ₂	2,57* 2,57** (или 2,61**)	1,13* 1,13** 0,84 (CH ₃)	2,80* 2,76** (или 2,84**)	[27]
VI	(<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄) ₃ C•	2,50	1,14	0,66 (NO ₂)	[28]	XVI	(<i>n</i> -трет-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄) ₃ C•	2,57	1,13	0,09 (трет-C ₄ H ₉)	[27]
VII	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ Ċ(C ₆ H ₅) ₂	2,53	1,14	2,75 [0,21 (Cl)]	[25]	XVII	(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₃ C•	2,60	1,19	0,18 (Cl)	[25]
VIII	(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ Ċ(C ₆ H ₅)	2,55	1,14	2,75 [0,21 (Cl)]	[25]	XVIII	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ Ċ(C ₆ H ₅) ₂	2,53* 2,66**	1,13* 1,13**	2,75* 2,91**	[27]
IX	<i>n</i> -IC ₆ H ₄ Ċ(C ₆ H ₅) ₂	2,60	1,1	2,80	[25]	XIX	(C ₂ F ₅) ₃ C•	2,76 (F)	1,61 (F)	6,80 (F)	[29]
X	<i>n</i> -FC ₆ H ₄ Ċ(C ₆ H ₅) ₂	2,61	1,15	2,84 6,45 (F)	[25]	XX	[(<i>m</i> -F) ₂ C ₆ H ₃]C•	2,14	1,67 (F)	2,52	[31]
XI	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ Ċ(C ₆ H ₅) ₂	2,62	1,15	2,84 3,05 (CH ₃) 2,844* 3,034 (CH ₃)	[25] [26]***						

* Константа СТВ для незамещенного фенольного кольца.

** Константа СТВ для фенольного кольца, в которое введен заместитель.

*** Константы СТВ с протонами определены методом ENDOR.

Таблица IV. 3. Константы СТВ (в э) в орто-замещенных трифенилметильных радикалах

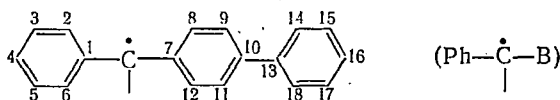
№	Радикал	H <i>орто</i>	H <i>мета</i>	H <i>пара</i>	Литература
XXI	$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,50	1,1	2,8	[25]
		3,044 *	1,247 *	3,401 *	[26] ***
		1,327 **	0,928 **	1,457 **	
XXII	$o\text{-FC}_6\text{H}_4\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,677 (CH ₃)	1,204 *	3,153 *	[26] ***
		2,859 *	0,920 **	2,096 **	
		2,060 **	1,047 **		
XXIII	$[(o\text{-CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{C}\cdot$	1,35 (F)	1,06	2,26	[30]
XXIV	$[(o\text{-F})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{C}\cdot$	0,14 (OCH ₃)	1,06	2,61	[31]
XXV	сесквиксангидрил	2,11 (F)	0,89	3,17	[32]

* Константа СТВ для незамещенных фенильных колец.

** Константа СТВ для фенильного кольца, в которое введен заместитель.

*** Константы СТВ с протонами определены методом ENDOR.

точные значения констант СТВ в триарилметильных радикалах общей формулы



получены при исследовании их методом электрон-ядерного двойного резонанса [10] (табл. IV. 4).

Таблица IV. 4. Экспериментальные и рассчитанные по Мак-Лечлану константы СТВ (в э) с протонами ароматических колец в триарилметильных радикалах [10]

№	Радикал	a^H в положениях							
		(2)	(3)	(4)	(8)	(9)	(14)	(15)	(16)
XXVI	$\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{B}$	а) 2,474	1,100	2,715	2,715	1,206	0,487	0,193	0,487
		б) 2,503	-0,910	2,327	2,703	-1,007	0,465	-0,194	0,430
		в) 2,833	-0,994	2,681	2,784	-1,011	0,642	-0,251	0,604
XXVII	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{B}_2$	а) 2,377	1,067	2,604	2,604	1,168	0,462	0,185	0,462
		б) 2,405	-0,856	2,249	2,601	-0,946	0,454	-0,183	0,423
		в) 2,735	-0,941	2,598	2,690	-0,955	0,627	-0,238	0,592
XXVIII	$\text{B}_3\dot{\text{C}}$	а)			2,499	1,136	0,438	0,174	0,438
		б)			2,499	0,891	0,442	-0,172	0,414
		в)			2,596	0,905	0,610	-0,226	0,579

Примечания. а) Экспериментальные константы СТВ; б) и в) — найденные по уравнению Мак-Коннела ($|Q| = 27$ э) из спиновых плотностей, рассчитанных по Мак-Лечлану с учетом поворота фенильных колец (б) и для плоской конформации радикала (в).

Учет поворота фенильных колец при расчете улучшает согласие теоретических констант СТВ с экспериментальными.

Интересно отметить, что имеет место заметная делокализация неспаренного электрона по дальним фенильным кольцам. Аналогичные результаты получены в работе [9] при исследовании спектров ЭПР радикалов $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}\equiv\text{C—C}_6\text{H}_5$ (XXIX) $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—C}_6\text{H}_4)_3$. (XXX). Авторы пришли к заключению, что $\sim 10\%$ спиновой плотности делокализовано через тройную связь.

Анализ ширины линий спектров ЭПР радикалов II и V показал, что $a_{(0)}^{13\text{C}} < 0$ [25]. На рис. IV. 2 приведен спектр ЭПР радикалов V,

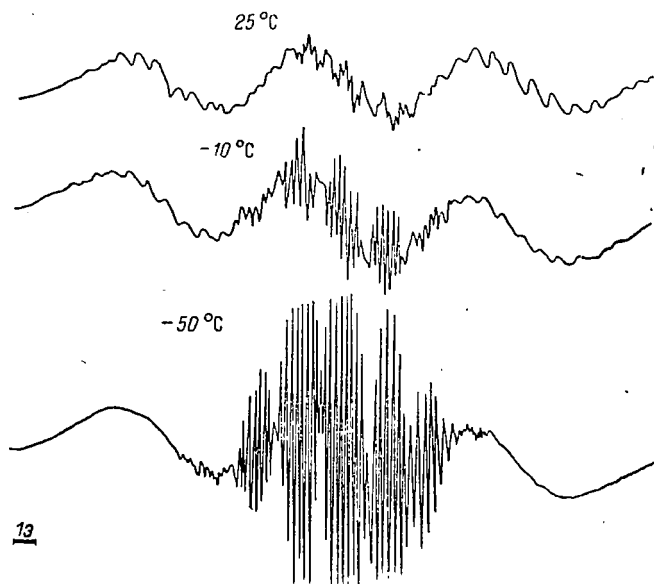


Рис. IV. 2. Спектр ЭПР три-*n*-метокситрифенилметильного радикала, обогащенного ^{13}C (61%), в толуоле при разных температурах [25].

в которых центральный атом углерода на 61% замещен изотопом ^{13}C . Крайние линии спектра обусловлены СТВ с ^{13}C , центральная — радикалами с ^{12}C . При понижении температуры время корреляции вращения радикала возрастает, и поэтому крайние линии спектра уширяются, а центральная линия, ширина которой обусловлена главным образом спиновым обменом, сужается. Существенно то, что линия в сильном поле уширена больше, чем в слабом.

Аналогичным образом из анализа ширины линий показано, что в *p*-фторфенилдифенилметильном радикале знак спиновой плотности на *p*-орбиталях фтора совпадает с знаком a^{F} ; этот факт свидетельствует о том, что происходит делокализация неспаренного электрона по атомным орбиталям фтора (см. гл. I, 10).

Большой интерес представляет анализ ширины линий в спектрах хлорсодержащих радикалов. Имеются 2 изотопа хлора: ^{35}Cl , содержание в природе 75%, спин $I = 3/2$, магнитный момент (в ядер-

ных магнетонах) $\mu = 0,821$ и ^{37}Cl , содержание 25% $I = 3/2$, $\mu = 0,683$.

Из значений констант СТВ, приведенных в табл. IV.2, видно, что $a^{\text{Cl}} \ll a^{\text{F}}$. Это не удивительно, поскольку $A_0(\text{F}) \gg A_0(\text{Cl})$.

Используя значения A_0 для ядер, F и Cl, приведенные в табл. I.1, находим, что при одинаковой спиновой заселенности 2s-орбитали фтора и 3s-орбитали хлора a^{F} приблизительно в 10 раз больше, чем a^{Cl} :

$$\frac{a^{\text{F}}}{a^{\text{Cl}}} = 10,3 \frac{\rho_{\text{F}}^s}{\rho_{\text{Cl}}^s}$$

В спектрах ЭПР СТВ с хлором проявляется сравнительно редко; особенно редко удается обнаружить различия a^{Cl} , связанные с двумя изотопами хлора (см., например, гл. VI.2). Это объясняется небольшими значениями a^{Cl} и тем, что линии спектров ЭПР хлорсодержащих радикалов значительно шире, чем линии радикалов, не содержащих Cl; последнее вызвано сильной ядерной квадрупольной релаксацией; модулируемой вращением радикала.

Сверхтонкую структуру, обусловленную СТВ с ядрами Cl, можно наблюдать лишь при условии: $aT_{1(\text{яд})} \ll 1$ ($T_{1(\text{яд})}$ — время ядерной релаксации хлора). В этом случае ширина линии должна возрастать при увеличении числа атомов хлора в радикале и быть пропорциональной $T_{1(\text{яд})}^{-1}$ (т. е. η/T), что действительно наблюдается для хлорсодержащих производных ТФМ. Если $aT_{1(\text{яд})} \ll 1$, то ядерная релаксация происходит так быстро, что электроны «видят» лишь усредненный ядерный спин, и поэтому СТВ с изотопами хлора в спектрах не проявляется [25].

Сдвиг g -фактора при замещении атома водорода более тяжелым атомом равен (см. гл. II):

$$\delta g = g_i - g_{\text{ТФМ}} = \frac{2}{3} \sum \frac{\lambda_i \rho_i}{\Delta E} \quad (\text{IV.2})$$

где g_i и $g_{\text{ТФМ}}$ — g -фактор производных ТФМ и незамещенного ТФМ; λ_i — константа спин-орбитальной связи; ρ_i — π -электронная спиновая плотность на атоме заместителя; ΔE — энергия возбуждения, табл. I.1.

В табл. IV.5 приведены значения g -факторов производных ТФМ и рассчитанные по формуле (IV.2) отношения $\rho_i/\Delta E$.

Введение в ТФМ атомов галогенов заметно изменяет g -фактор. Однако для моно- и три- n -фторзамещенных радикалов отношение $\rho_{\text{F}}/\Delta E$ остается практически постоянным, т. е. спиновые плотности на атомах фтора в этих радикалах близки. Аналогичная картина наблюдается для хлорзамещенных радикалов.

Интересно отметить, что для *пара*-фторзамещенных $\rho_{\text{F}}/\Delta E > 0$, для *мета*-фторзамещенных — меньше нуля. Очевидно, что на атомах галогенов в *пара*-положении имеется положительная, а в *мета*-положении отрицательная π -электронная спиновая плотность, знаки

Таблица IV.5. Значение g -факторов производных ТФМ [25]

Заместитель	$g_i (\pm 0,00005)$	$\delta g \cdot 10^4$	$\rho_i / \Delta E \cdot 10^7$
H (ТФМ)	2,00266	—	—
<i>n</i> -F	2,00275	0,9	$5,0 \pm 3$
три- <i>n</i> -F	2,00302	3,6	$6,7 \pm 1$
три- <i>m</i> -F	2,00260	-0,6	$-1,1 \pm 1$
<i>n</i> -Cl	2,00298	3,2	$8,2 \pm 1,3$
ди- <i>n</i> -Cl	2,00319	5,3	$7,0 \pm 0,7$
три- <i>n</i> -Cl	2,00332	6,6	$7,7 \pm 0,4$
<i>n</i> -I	2,00328	6,2	$1,9 \pm 0,2$
<i>n</i> -CH ₃	2,00267	0,1	5,4
<i>n</i> -Cl	2,00252	-1,4	$-3,6 \pm 1,2$
пента-F	2,0033	6,4	

которых совпадают со знаками π -электронных спиновых плотностей на соседних атомах углерода.

Исследованию фторпроизводных ТФМ в последнее время уделяется большое внимание в связи с выяснением механизма появления СТВ с атомами фтора [25, 26, 29, 31, 33]. Для расчета a^F было предложено использовать уравнение с тремя спин-поляризационными параметрами (см. гл. I, 10)

$$a^F = Q_{FF}^F \rho_F^\pi + Q_{CC}^F \rho_C^\pi + Q_{CF}^F \rho_{CF}^\pi \quad (IV.3)$$

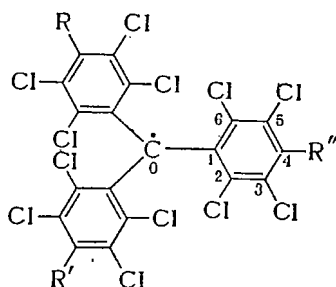
где $Q_{FF}^F = 264$ э, $Q_{CC}^F = 4$ э, $Q_{CF}^F = -64$ э и знаки ρ_C^π и ρ_{CF}^π одинаковы [33].

В работе [31] для расчета a^F в *мета*- и *пара*-производных ТФМ предложено использовать уравнение (I. 139) с параметрами $Q_{CF}^F = -81,5$ э и $S^F + Q_{CF}^F = 1043$ э. Однако эти значения параметров приводят к противоположным знакам a^F и ρ_C^π , что противоречит экспериментальным данным.

В незамещенном ТФМ $a_{орто}^H \approx a_{пара}^H$, тогда как во фторзамещенных радикалах $a_{орто}^F < a_{пара}^F$; это соотношение сохраняется в полностью фторированном радикале XIX и в радикалах II и XXII, где лишь одно (*орто* или *пара*) положение замещено фтором. Аналогичная картина ($a_{о-CH_3}^H \ll a_{n-CH_3}^H$) имеет место в радикалах XIII и XXI, в которых *орто*- либо *пара*-положения замещены метильной группой.

Причина аномально низких значений констант СТВ с атомами заместителя в *орто*-положении (*орто*-эффект) не ясна. По мнению авторов работ [26, 31], *орто*-эффект возникает в результате прямого перекрытия орбиталей *орто*-заместителя с *p*-орбиталью центрального атома углерода. Однако предположение о прямом перекрытии противоречит экспериментальным данным. Действительно, прямое перекрытие должно не уменьшать, а увеличивать константу СТВ с F и CH₃ в *орто*-положениях, так как $a_{орто}^F > 0$ и $a_{о-CH_3}^H > 0$.

Особый интерес представляют [34] полностью хлорированные производные ТФМ общей формулы



XXXI

Эти радикалы обладают исключительной стабильностью: в твердом состоянии они разлагаются лишь при нагревании до 300 °С, сохраняются на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких лет, в растворе сохраняются в течение нескольких месяцев. Эти радикалы инертны к агрессивным химическим веществам, таким как бром, хлор, концентрированная азотная кислота и т. д., не реагируют с активными радикалами.

По мнению авторов работы [34], химическая инертность радикалов вызвана стерическим экранированием центрального атома углерода и слабой делокализацией неспаренного электрона по фенильным кольцам. На рис. IV.3 приведена пространственная модель радикала $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3$. Действительно, центральный атом углерода плотно окружен заместителями, обладающими высокой экранирующей способностью. Он «спрятан» так сильно, что реагенты не в состоянии преодолеть стерические препятствия и подойти на расстояние, необходимое для взаимодействия с неспаренным электроном.

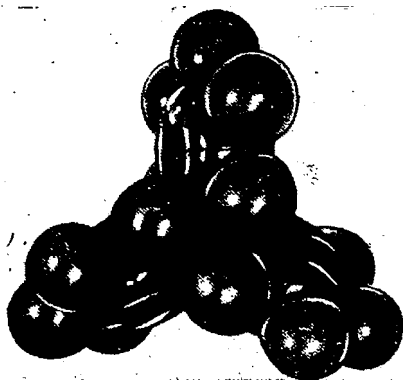


Рис. IV.3. Пространственная модель радикала $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{C}\cdot$ [34].

Анализ спектров ЭПР хлорпроизводных ТФМ (табл. IV.6) подтверждает представления о локализации неспаренного электрона главным образом на центральном атоме углерода.

Интересно отметить, что в радикалах XXXI наблюдается СТВ с ядрами ^{13}C ароматических колец. Так, для перхлортрифенилме-

Таблица IV.6. Константы СТВ a^{13C} (в э) на центральном атоме углерода и g -фактор хлорпроизводных ТФМ [34]

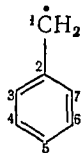
R	R'	R''	g	a^{13C}
Cl	Cl	Cl	2,0026	29,4
C_6Cl_5	Cl	Cl	2,0025	29,4
C_6Cl_5	C_6Cl_5	Cl	2,0027	29,8
C_6Cl_5	C_6Cl_5	C_6Cl_5	2,0026	29,8

тильного радикала ($R=R'=R''=Cl$) $a_{(1)}^{13C} = 12,1$ э, $a_{(2)}^C = 10,7$ э [34, 35].

Значения g -фактора этих хлорзамещенных радикалов практически не отличаются от g -фактора ТФМ и меньше, чем у n -хлорпроизводных (табл. IV.5). Этот факт показывает, что на атомах хлора и в фенильных кольцах спиновая плотность мала; расчет по формуле Карплуса — Френкеля (I.138), используя значения a^{13C} , приведенные в табл. IV.6, дает $\rho_C^s \approx 0,7$. Такая спиновая плотность соответствует углу поворота фенильных колец $\theta \approx 60^\circ$ [35].

3. БЕНЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Бензильный радикал (XXXII) — один из простейших и хорошо изученных органических радикалов. Его электронный спектр характеризуется интенсивными полосами при 2580 Å и 3000 Å и слабой полосой вблизи 4000 Å [36—38].



XXXII

Спектр ЭПР бензильного радикала, адсорбированного на поверхности силикагеля при 77К ($a_{пара}^H \approx a_{орто}^H \approx 5,5 \pm 0,5$ э; $a_{CH_2}^H = 16,5 \pm 1$ э), наблюдали авторы работы [39].

Константы СТВ радикала в водном растворе равны: $a_{пара}^H = 6,14$ э, $a_{орто}^H = 5,14$ э, $a_{мета}^H = 1,75$ э, $a_{CH_2}^H = 16,35$ э [40, 41]. Радикалы получали при отрыве атома водорода от толуола [40] либо от фенилуксусной кислоты [41] радикалами $\cdot OH$, которые образуются в водных растворах H_2SO_4 , содержащих ион Ti^{3+} и H_2O_2 (использовали струевую методику).

Константы СТВ радикала в алмадантовой матрице при комнатной температуре $a_{орто}^H = 5,08 \pm 0,1$ э, $a_{мета}^H = 1,95$ э, $a_{пара}^H =$

Таблица IV.7. Спиновые плотности и константы СТВ (в э) в бензильном радикале

Метод	ρ^{π} в положениях					Q	aH в положениях					Литература
	1	2	3	4	5		1	2	4	5		
Валентных связей	0,651	-0,323	0,407	-0,256	0,370	23,14	15,04	9,41	5,92	8,55	[41]	
МО по Хьюкkelo	0,571	0,000	0,143	0,000	0,143	29,04	16,58	4,15	0,00	4,15	[41]	
ССП МО с учетом конфигурационного взаимодействия си-мплетных возбужденных состояний	0,774	-0,077	0,143	-0,045	0,107	24,65	19,08	3,53	1,11	2,64	[41]	
МО по Мак-Лечлану $\lambda = 1,0$	0,770	-0,102	0,161	-0,063	0,137	24,36	18,76	3,92	1,54	3,34	[20]	
$\lambda = 1,2; h_{C(1)} = -0,9$	0,487		0,185	-0,064	0,240	30,8	15,1	5,7	1,98	7,4	[21]	
$\lambda = 1,2; h_{C(1)} = -0,75$	0,573		0,179	-0,067	0,210	28,50	16,3	5,12	1,91	6,05	[21]	
HXФ	0,673	-0,103	0,200	-0,089	0,208	25,69	17,29	5,14	2,29	5,34	[41]	
INDO *	0,736	-0,161	0,243	-0,142	0,228		17,01	6,43	3,62	5,64	[43, 44]	
INDO **	0,684	-0,191	0,270	-0,165	0,296		16,5	7,35	4,36	7,35	[44]	
Эксперимент (по Мак-Коннелу, $Q = -27$ э)	0,61		0,19	-0,06	0,225		16,36	5,14	1,75	6,14	[41]	
							16,4	5,1	1,6	6,3	[40]	

* Принято, что для всех С-С-связей $r_{C-C} = 1,40$ Å.** Принято, что $r_{12} = r_{34} = 1,38$ Å; $r_{45} = r_{23} = 1,42$ Å.

$= 6,25$ э, $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 16,1$ э, $g = 2,0025 \pm 0,0002$ близки к соответствующим константам в водных растворах бензильного радикала [42].

В табл. IV.7 приведены спиновые плотности и константы СТВ в бензильном радикале, рассчитанные различными методами. За исключением расчетов по методу INDO, во всех случаях константы СТВ находили по уравнению Мак-Коннела с константой Q , определенной по формуле:

$$Q = \frac{2a_{(1)}^{\text{H}} + 2a_{(3)}^{\text{H}} + a_{(5)}^{\text{H}} - 2a_{(4)}^{\text{H}}}{2\rho_{(1)}^{\pi} + 2\rho_{(3)}^{\pi} + 2\rho_{(4)}^{\pi} + \rho_{(5)}^{\pi}}$$

Из данных, приведенных в табл. IV.7, видно: на p -орбитали метиленового атома углерода сосредоточена большая часть спиновой плотности. Рассчитанные константы СТВ близки к экспериментальным, однако значения Q не постоянны и изменяются в пределах 23—30 э.

Основное несоответствие между расчетом и экспериментом состоит в том, что в большинстве случаев, согласно расчету, $a_{\text{орто}}^{\text{H}} \geq a_{\text{пара}}^{\text{H}}$, тогда как из спектров ЭПР следует $a_{\text{орто}}^{\text{H}} < a_{\text{пара}}^{\text{H}}$. Было предложено несколько способов разрешения этого противоречия. Авторы работы [21] рассчитывали спиновую плотность в бензильном радикале по методу Мак-Лечлана в предположении, что кулоновские интегралы для метиленового и остальных атомов углерода отличаются. Они получили константы СТВ, для которых отношение $a_{\text{пара}}^{\text{H}}/a_{\text{орто}}^{\text{H}} > 1$. Однако этот прием представляется несколько искусственным. Если предположить [45], что длины C—C-связей в радикале альтернируют, что учитывается в INDO, то константы СТВ ближе к экспериментальным, чем рассчитанные тем же способом в предположении структуры радикала с одинаковыми связями [44].

В работе [46] проведен неэмпирический расчет бензильного радикала по неограниченному методу Хартри—Фока с учетом всех 49 электронов. Принимали, что длины всех C—C- и C—H-связей

Таблица IV.8. Спиновые плотности на атомах C и H и константа СТВ (в э) в бензильном радикале, рассчитанные по неограниченному методу Хартри—Фока [46]

Положение атома	ρ_{C}^{π}	ρ_{H}^{σ}	a_{H}^*	a_{H}^{**}
1	0,767	-0,035	-18,72	-17,74
3	0,279	-0,011	-7,45	-5,88
4	-0,191	0,007	5,17	3,95
5	0,275	-0,012	-7,44	-6,18

* Рассчитано по уравнению Мак-Коннела с $Q_{\text{CH}} = -27$ э, $Q_{\text{CH}_2} = -24,4$ э.

** Рассчитано по уравнению $a^{\text{H}} = A_0^{\text{H}} \cdot \rho_{\text{H}}^{\sigma}$.

такие же, как в бензоле, и угол между связями равен 120° (табл. IV. 8).

Расчет дает одинаковые спиновые плотности на p -орбиталях атомов углерода в *орто*- и *пара*-положениях, но разные на s -орбиталях водорода ($\rho_{\text{H пара}}^s > \rho_{\text{H орто}}^s$). Отличие экспериментального и рассчитанного полуэмпирическими методами отношения $a_{\text{пара}}^{\text{H}}/a_{\text{орто}}^{\text{H}}$, по мнению авторов работы [46], может быть вызвано различиями значений константы Q в уравнении Мак-Коннела для атомов водорода в *орто*- и *пара*-положении.

В бензиле, как и в других ароматических π -электронных радикалах, неспаренный электрон делокализован по π -системе фенильного кольца. Однако если фенильное кольцо сильно повернуто относительно плоскости радикала, роль π -системы в распространении спиновой плотности уменьшается и возрастает роль σ -системы. Расчеты по методу INDO [43] подтверждают эту тенденцию смены механизмов делокализации при увеличении угла поворота фенильного кольца.

Рассмотрим замещенные бензильные радикалы (табл. IV. 9).

Таблица IV. 9. Константы СТВ (в э) в замещенных бензильных радикалах

Радикал	$a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$	$a_{\text{орто}}^{\text{H}}$	$a_{\text{мета}}^{\text{H}}$	$a_{\text{пара}}^{\text{H}}$	a^{F}	Литература
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\dot{\text{C}}\text{H}_2$	16,58 16,33	5,36	1,80	6,48	8,17	[47]
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\dot{\text{C}}\text{H}_2$	16,54	5,31	1,85	6,36	4,87	[47]
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\dot{\text{C}}\text{H}_2$	16,89	5,47	1,74	.	14,54	[47]
$\text{C}_6\text{F}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$	16,80	9,5 (F)	4,9 (F)	17,1 (F)		[47]
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\dot{\text{C}}\text{H}_2$	16,2	5,2	1,7	0,6 (Cl)		[48]
$\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	16,5 (CH_3)	5,2	1,7	6,0		[48]

Замещение атомов водорода в бензиле фтором или хлором лишь немного изменяет распределение спиновой плотности в радикале и константы СТВ с протонами. Во фторзамещенных бензильных радикалах, как и во фторированном ТФМ, $a_{\text{орто}}^{\text{F}}$ значительно меньше $a_{\text{пара}}^{\text{F}}$. Расчеты фторпроизводных бензильного радикала, выполненные методами Мак-Лечлана и НХФ, показали, что по p -орбиталям фтора происходит делокализация неспаренного электрона [47], но из-за большой неопределенности в значениях спиновых плотностей не удалось подобрать параметры уравнения (I. 139), удовлетворяющие экспериментальным константам a^{F} в этих радикалах.

Из сравнения a^{F} и a^{Cl} следует, что в замещенных бензильных радикалах при одинаковой спиновой плотности на соседних

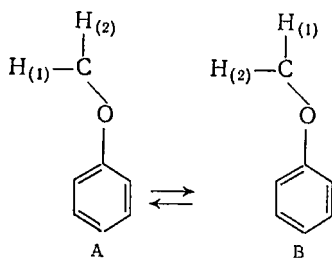
атомах углерода спиновая плотность на *s*-орбиталях фтора в 2—3 раза больше, чем на *s*-орбиталях хлора.

Интересно отметить, что в радикале *o*-FC₆H₄—H₂C• протоны СН₂-группы неэквивалентны. Можно предположить, что эта неэквивалентность вызвана делокализацией спиновой плотности с *s*-орбиталей фтора по системе σ-связей.

Сопоставим распределение спиновой плотности в бензильном и феноксиметильном радикалах (табл. IV. 10).

В феноксиметильном радикале спиновая плотность в кольце приблизительно на порядок меньше, чем в бензильном радикале, т. е. атом кислорода в значительной степени нарушает систему сопряжения. Как и в бензильных радикалах, введение атомов галогенов в *para*- или *meta*-положения феноксиметильного радикала почти не изменяет распределение спиновой плотности в кольце. Отметим, что в радикале •СН₂ОС₆F₅ константа $a_{\text{СН}_2}^{\text{H}}$ заметно больше, чем в других феноксиметильных радикалах, $a_{\text{para}}^{\text{F}}$ почти в два раза меньше, чем в радикале *n*-FC₆H₄О—H₂C•, и $a_{\text{орто}}^{\text{F}} \gg a_{\text{para}}^{\text{F}}$. Эти особенности, по мнению авторов работы [49], вызваны взаимодействиями протонов метиленовой группы и атомов фтора в *орто*-положении, приводящими к повороту ароматического кольца и уменьшению делокализации неспаренного электрона по π-системе кольца. Увеличение $a_{\text{орто}}^{\text{F}}$ связывается с перекрыванием *p*-орбитали неспаренного электрона углерода метиленовой группы и 2*s*-орбиталей атомов фтора в *орто*-положении.

В спектрах ЭПР рассматриваемых радикалов наблюдается альтернирование ширины линий, относящихся к протонам СН₂-группы. Это явление связано с заторможенным вращением относительно СН₂—О-связи, которое эквивалентно конформационным переходам А ⇌ В



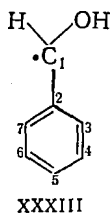
В конформациях А и В протоны (1) и (2) неэквивалентны, что вызвано, по-видимому, делокализацией спиновой плотности с орбиталей кислорода по σ-системе. Взаимные превращения конформаций вызывают модуляцию изотропного СТВ и приводят к альтернированию ширины линий [49] (см. гл. III, 3).

В бензильном радикале, в котором один из протонов СН₂-группы замещен гидроксильной группой (α-оксибензильный радикал XXXIII), наблюдается попарная неэквивалентность *орто*- и *мета*-

Таблица IV.10. Константы СТВ в феноксиметильных радикалах [49]

Радикал	$a_{\text{СН}_2}^{\text{H}}$	$a_{\text{орто}}^{\text{H}}$	$a_{\text{мета}}^{\text{H}}$	$a_{\text{пара}}^{\text{H}}$
$\text{PhO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	17,77	0,54	0,27	0,49
$\text{C}_6\text{F}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	19,16	4,45 (F)	0,10 (F)	0,52 (F)
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	17,77	0,61	0,27	
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	17,80	0,61	0,28	
$n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	17,61	0,62	0,30	1,14 (F)
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	17,83	0,59	0,22	0,43

протонов фенильного кольца (табл. IV.11). Эта неэквивалентность свидетельствует о заторможенном вращении относительно $\text{C}_1\text{—C}_2$ -связи, частота которого меньше разности констант СТВ в каждом из положений.

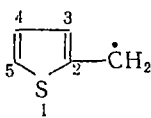
Таблица IV.11. Константы СТВ (в э) в α -оксибензильном радикале [50]

Растворитель	a^{H} в положениях							
	$t, ^\circ\text{C}$	7	6	5	4	3	1	(ОН)
Этанол	-38	5,15	1,66	5,92	1,55	4,59	14,89	1,18
	25	5,14	1,67	5,92	1,56	4,56	14,93	0,64
Тetraгидрофуран	25	5,17	1,65	5,95	1,54	4,64	14,93	0,60

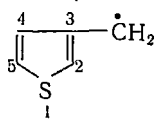
Зависимость $a_{\text{ОН}}^{\text{H}}$ от температуры и природы растворителя в этом радикале связана, по-видимому, с вращением гидроксильной группы.

Сопоставление констант СТВ в феноксиметильном, α -оксибензильном и бензильном радикалах показывает, что на p -орбиталях атома кислорода первых двух радикалов локализовано соответственно $\sim 20\%$ и $\sim 10\%$ спиновой плотности.

Спектры ЭПР гетероциклических аналогов бензильного радикала XXXIV ($a_{(3)}^H = 8,26$, $a_{(4)}^H = 1,62$, $a_{(5)}^H = 7,89$, $a_{(CH_2)}^{H'} = 14,22$, $a_{(CH_2)}^{H''} = 13,97$ э)



XXXIV



XXXV

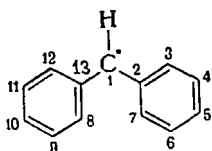
и XXXV ($a_{(2)}^H = 8,49$, $a_{(4)}^H = 0,75$, $a_{(5)}^H = 1,86$, $a_{(CH_2)}^{H'} = 16,89$, $a_{(CH_2)}^{H''} = 16,39$ э) исследовались в работе [51].

В обоих радикалах происходит заметная делокализация неспаренного электрона по тиофеновому кольцу. Расчет по методу Мак-Лечлана дает отрицательные спиновые плотности в положении 4 радикала XXXIV и в положении 5 радикала XXXV. В радикале XXXV сопряжение неспаренного электрона с π -системой тиофенового кольца слабее, чем в радикале XXXIV.

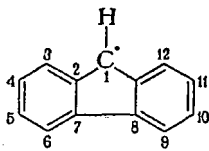
Неэквивалентность метиленовых протонов этих радикалов вызвана, по-видимому, делокализацией неспаренного электрона с атомных орбиталей серы по системе σ -связей.

4. ДИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Дифенилметильный радикал (ДФМ, XXXVI)



XXXVI



XXXVII

значительно менее устойчив, чем ТФМ. Спектр ЭПР этого радикала в растворе был получен лишь недавно [52—54]. Константы СТВ и спиновые плотности в ДФМ приведены ниже:

Положение	3,5	4	1
$a_{(H)}^H$, э	3,05	1,22	8,36
$a_{(C)}^{13C}$, э			31
ρ_C^π			
экспериментальная*	0,113	-0,045	0,602
расчетная по Мак-Лечлану	0,110	-0,046	0,691

* Значение ρ_C^π в фенильных кольцах рассчитывали по уравнению Мак-Коннела с $Q = -27$ э; $\rho_{C(1)}$ найдено из условия нормировки.

Рассчитанные по методу Мак-Лечлана спиновые плотности на центральном атоме углерода близки к экспериментальным, определенным из a^H с протонами фенильных колец и условия нормировки. Учет поворота фенильных колец ($\theta \approx 50^\circ$) улучшает согласие расчетных и экспериментальных спиновых плотностей в кольцах. Если константа $Q \approx 27$ э принимается одинаковой для всех протонов, то определенная таким образом спиновая плотность $\rho_{C(1)} \approx 0,3$, рассчитанная из $a_{(1)}^H$, имеет заниженное по сравнению с теоретическим значение. По-видимому, константы Q для протона центрального атома углерода и фенильных колец различны.

Потенциальная энергия ДФМ при различных конформациях радикала была теоретически исследована в работе [55]. Минимуму энергии соответствует конформация типа пропеллера, в которой фенильные кольца повернуты относительно $C_{(1)}-C_{(2)}$ и $C_{(1)}-C_{(13)}$ связей на углы $+30^\circ$ и -30° соответственно. Барьер согласованного вращения фенильных групп равен приблизительно 3,8 ккал/моль.

Сопоставим константы СТВ и распределение спиновой плотности в ТФМ, ДФМ и бензильном радикалах. В ДФМ спиновая плотность в фенильных кольцах немного меньше, а на центральном атоме углерода больше, чем в ТФМ. Значение $a_{(1)}^{13C}$ в ДФМ больше, чем в ТФМ и заметно больше рассчитанного по уравнению Карплуса—Френкеля. Экспериментальное значение $a_{(1)}^H = 8,36$ э с протоном у центрального атома углерода в ДФМ намного меньше рассчитанного по уравнению Мак-Коннела с теоретическими спиновыми плотностями, приведенными выше ($a_{(1)}^H$ расч. ≈ 16 э), и почти в два раза меньше, чем a^H с метиленовыми протонами бензильного радикала, тогда как различия значений $\rho_{C(1)}$ в этих радикалах не превышают $\sim 20\%$.

Причина аномально низких значений $a_{(1)}^H$ и высоких значений $a_{(1)}^{13C}$ в ДФМ лежит, по-видимому, в отклонении гибридизации центрального атома углерода от sp^2 . В результате возрастает одноэлектронный, делокализационный вклад неспаренного электрона в СТВ (см. гл. I, 8). Последнее приводит к увеличению положительного СТВ с ^{13}C и H; абсолютное значение a^H уменьшается из-за частичной компенсации отрицательного спин-поляризационного вклада.

Ниже приведены константы СТВ и спиновые плотности в флуоренильном радикале (XXXVII) [52—54]*:

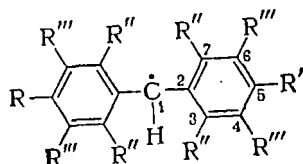
* Недавно было высказано мнение [76], что спектры ЭПР радикалов, наблюдавшиеся авторами работ [52—54], ошибочно приписаны дифенилметилу и флуоренилу.

Положение	3,12	4, 6, 9, 11	5,10	1
a^H , э	3,75	0,49	1,89	7,0
a^{13C} , э	—	—	—	27,5
ρ_C^π				
экспериментальная*	0,139	-0,018	0,070	0,654
расчетная по Мак-Лечлану	0,107	-0,030 ($\rho_{C(4)}$)	1,102	0,648
		-0,015 ($\rho_{C(6)}$)		

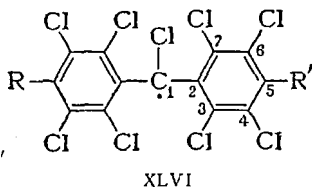
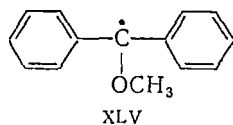
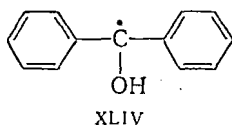
* Значения ρ_C^π в фенильных кольцах рассчитывали по уравнению Мак-Коннела с $Q = -27$ э; $\rho_{C(1)}$ найдено из условия нормировки.

В флуореннле a^H меньше, чем в ДФМ, тогда как спиновые плотности на C_1 больше, а в кольцах — меньше, чем в ДФМ. По-видимому, в этом радикале, как и в ДФМ, гибридизация центрального атома углерода отличается от sp^2 (см. примечание на с. 125).

Введение заместителя в пара-положение ДФМ



- xxxviii $R - CH_3O$, $R' = R'' = R''' - H$ xli $R = R' = R''' - H$, $R'' - CH_3$
 xxxix $R - Cl$, $R' = R'' = R''' - H$ xlii $R = R' - CH_3$, $R'' - CH_3$, $R''' - H$
 xl $R = R' - Cl$, $R'' = R''' - H$ xliii $R = R' - H$, $R'' = R''' - CH_3$



изменяет $a_{(1)}^H$; в радикале XXXVIII $a_{(1)}^H = 10,8$, в XXXIX—8,7, в XL—7,7 э. Однако четкой корреляции между значениями a^H и σ -константами Гаммета заместителя установить не удалось [54].

В табл. IV. 12 приведены константы СТВ некоторых замещенных дифенилметильных радикалов.

Константы СТВ с протонами фенильных колец в ДФМ и орто-замещенных ДФМ отличаются мало. Небольшие различия вызваны, по-видимому, разницей в углах θ поворота фенильных колец; сопоставление расчетных и экспериментальных спиновых плотностей в кольцах в радикале XLII дает $\theta \approx 60^\circ$ [56].

Таблица IV. 12. Константы СТВ (в э) в замещенных дифенилметильных радикалах

№ радикала	$a_{(1)}^H$	$a_{орто}^H$	$a_{мета}^H$	$a_{пара}^H$	Литература
XLI	16,1	2,18 (CH ₃)	1,47	3,27	[57]
XLII	15,0	2,07 (CH ₃)	1,38	3,31 (CH ₃)	[56]
	16,1	2,18 (CH ₃)	1,47	3,27 (CH ₃)	[57]
	24,5 (¹³ C ₍₁₎)				
XLIII	15,9	3,04 (CH ₃)	2,16 (CH ₃)	2,80	[56, 57]
	24,8 (¹³ C ₍₁₎)				
XLIV	3,03 (OH)	3,23	1,23	3,61	[50]
XLV	0,33 (OCH ₃)	3,37	1,23	3,37	[58]

Наибольший интерес представляет сопоставление констант СТВ с центральным атомом углерода и с присоединенным к нему протоном в орто-замещенных радикалах и ДФМ. В орто-замещенных радикалах $a_{(1)}^{13C}$ меньше, а $a_{(1)}^H$ больше, чем в ДФМ. Можно предположить, что эти различия вызваны разной гибридизацией центрального атома углерода; по-видимому, в орто-замещенных радикалах гибридизация этого атома ближе к sp^2 , чем в ДФМ.

Рассмотрим производные дифенилметила общей формулы XLVI, в которых все атомы водорода замещены хлором [34, 35, 59, 60]. Эти радикалы намного стабильнее ДФМ, но менее стабильны хлорпроизводных ТФМ. Они реагируют с бромом, хлором, толуолом, концентрированной азотной кислотой и т. д. Значения g -факторов хлорпроизводных ДФМ больше, чем ТФМ (табл. IV. 13); это показывает, что на α -атоме хлора имеется π -электронная спиновая плотность.

Спиновая плотность на центральном атоме углерода в радикале $\cdot C(C_6Cl_5)_2Cl$, рассчитанная по a^{13C} равна 0,9 [35]; по-видимому, это значение несколько завышенное. Угол поворота фенильных колец в этом радикале, определенный сопоставлением расчетных и экспериментальных спиновых плотностей, равен $\sim 60^\circ$ [35]. В монокристалле угол θ меньше и равен 47° для одного и 43° для другого фенильного кольца [61]; отличия, вероятно, вызваны искажением структуры радикала под влиянием кристаллической решетки.

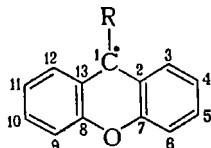
Таблица IV. 13. Константы СТВ (в э) и g -фактор хлорпроизводных дифенилметильного радикала XLVI [34, 35]

R	R'	g -фактор	$a_{(1)}^{Cl}$	$a_{(1)}^{13C}$	$a_{(2, 3, 7)}^{13C}$
Cl	Cl	2,0055	2,18	36,6	13,0
C ₆ Cl ₅	Cl	2,0055	2,21	37,2	11,4
C ₆ Cl ₅	C ₆ Cl ₅	2,0050	2,18	35,7	11,5

Компоненты тензора СТВ с α -атомом хлора в $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Cl}$ были определены для радикала в жидком кристалле *n*-азоксианизола [35]: $A_{xx} = -3,28$, $A_{yy} = -6,75$, $A_{zz} = 16,85$ э. Отсюда $a_{\alpha}^{\text{Cl}} = +2,17$ э, а компоненты тензора анизотропного СТВ равны $T_{xx} = -5,47$, $T_{yy} = -8,94$, $T_{zz} = 14,68$ э. Расчет с использованием этих величин и параметра B_0 (см. табл. I.1) показывает, что π -электронная спиновая плотность на атоме хлора равна $0,10 \div 0,15$.

5. ДРУГИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

При диссоциации диксантила в растворе образуются ксантиль-ные радикалы XLVII [62].



XLVII	R — H	LI	R — C ₆ H ₅ CH ₂
XLVIII	C ₆ H ₅	LII	(CH ₃) ₂ CH
XLIX	CH ₃	LIII	CH ₃ (C ₂ H ₅)CH
L	C ₂ H ₅		

Спиновые плотности в этом радикале, рассчитанные по методу Мак-Лечлана в предположении плоской структуры без учета сопряжения с атомом кислорода, близки к экспериментальным, определенным из констант СТВ с протонами (табл. IV.14). Это позволило авторам работ [62] рассматривать ксантил как плоский дифенилметил.

Таблица IV. 14. Константы СТВ и спиновые плотности в ксантильном и 1-фенилксантильном радикалах [62]

Положение	Ксантил			1-Фенилксантил	
	a_{H}	$\rho_{\text{эксп}}^{\pi}$ *	$\rho_{\text{теор}}^{\pi}$ **	a_{H}	$\rho_{\text{эксп}}^{\pi}$ *
1	12,73	0,470	0,548		
3,12	3,42	0,126	0,131	3,30	0,122
5,10	4,05	0,150	0,121	3,81	0,140
4,11	0,99	-0,036	0,047	0,86	-0,032
6,9	0,89	-0,033	0,047	0,74	-0,027
2,13			0,063		
7,8			0,131		
Фенил					
орто				0,74	-0,027
мета				0,61	-0,023
пара				0,86	0,032

* Рассчитано по уравнению Мак-Коннела с $Q = -27$ э.

** Рассчитано по методу Мак-Лечлана.

Значение $\rho_{(1)}^{\pi} = 0,41$, найденное из констант СТВ с атомами колец и условия нормировки, близко к значению, определенному из $a_{(1)}^H$ по уравнению Мак-Коннела. Вероятно, что в ксантиле, в отличие от ДФМ, центральный атом углерода имеет sp^2 -гибридизацию. Константа $a_{(1)}^H$ в ксантиле уменьшается с ростом температуры: $a_{(1)}^H = 12,782 - 0,00024t$, что обусловлено, по-видимому, температурной зависимостью амплитуды инверсионных колебаний связи C—H.

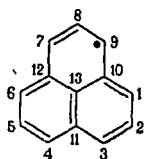
В 1-фенилксантильном радикале (XLVIII) 1-фенильное кольцо повернуто приблизительно на 60° относительно плоскости двух других фенильных колец; константы СТВ с протонами этого кольца заметно меньше, чем a^H в других кольцах [62] (см. табл. IV.14).

В 1-алкилксантильных радикалах (XLIX—LIII) константы СТВ с протонами фенильных колец практически такие же, как в ксантильном радикале, т. е. алкильные заместители слабо влияют на распределение спиновой плотности в радикале. Наибольший интерес представляют константы СТВ с β -протонами алкильных групп. Они сильно зависят от строения алкильного заместителя и уменьшаются в последовательности: $a_{CH_3}^H$ (12,18 э) $>$ $a_{C_2H_5}^H$ (6,23 э) $>$ $a_{(CH_3)_2CH}^H$ (0,87 э). Эта, а также температурная зависимость a_{β}^H вызваны существованием конформационных изомеров, возникающих главным образом в результате стерических взаимодействий алкильных групп и фенильных колец.

В 1-метилксантиле все возможные конформации метильной группы статистически равновероятны, поэтому a_{β}^H не зависит от температуры и $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$.

Принимая, что в уравнении (I.136) $B_0 \approx 0$ и $B_2 \approx 50$ э, из $a_{CH_3}^H$ можно получить $\rho_{C(1)}^{\pi} \approx 0,5$, т. е. то же значение, что в ксантильном радикале.

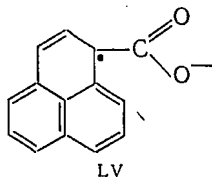
Расчет по уравнению (I.136) дает для равновесной конформации 1-этил- и 1-бензилксантилов $\theta \approx 60^\circ$, а для 1-изопропил- и 1-втор-бутилксантилов $\theta \approx 90^\circ$; конформационный анализ с помощью молекулярных моделей приводит к аналогичным результатам. Из температурной зависимости a_{β}^H , используя представления о гармоническом торсионном потенциале [63], были определены значения энергии потенциального барьера вращения; они равны соответственно 6; 6,5 и 12 ккал/моль для 1-этил-, 1-бензил- и 1-изопропилксантилов [62].



LIV

Перинафтенильный (феналенильный) радикал (LIV) неоднократно исследовали в изотропных [64, 65] растворителях и в жидких кристаллах [22—24, 65—67]: $a_1^H = 6,27$; $a_{(2)}^H = 1,83$; $a_{(1)}^{13C} = 9,79$; $a_{(2)}^{13C} = 7,92$ э; $g = 2,00261$. Расчет спиновой плотности по методу Хартри—Фока дает значения $\rho_{(1)} = 0,219$; $\rho_{(2)} = -0,064$; $\rho_{(10)} = -0,054$; $\rho_{(13)} = 0,044$ [68]. Константы СТВ с протонами и ядрами ^{13}C , определенные по уравнениям Мак-Коннела и Карплуса—Френкеля с использованием приведенных выше спиновых плотностей хорошо согласуется с экспериментальными константами. Из спектров ЭПР и ENDOR радикала LIV в жидком кристалле 4,4'-диметоксиазоксibenзола были определены знаки спиновых плотностей $\rho_{C_1} > 0$, $\rho_{C_2} < 0$, что хорошо согласуется с теорией.

В радикале LV ($a_{(1)}^H = 5,95$; $a_{(2)}^H = 1,73$ э; $g = 2,0028$)



как и в радикале LIV, $\rho_{(1)} > 0$, $\rho_{(2)} < 0$ (из спектров ЭПР радикала в жидком кристалле) [23]. В радикалах LVI и LVII неспаренный электрон локализован главным образом в гетероциклическом кольце (табл. IV. 15) [69, 70].

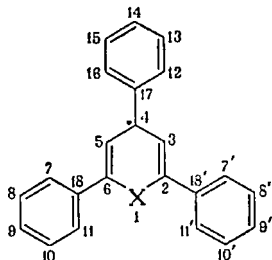
Таблица IV. 15. Константы СТВ (в э) и спиновые плотности в радикалах LVI и LVII [69, 70]

Положение	Радикал LVI			Радикал LVII		
	a^H	$\rho_{\text{экс}}^*$	$\rho_{\text{рас}}^{**}$	a^H	$\rho_{\text{экс}}^*$	$\rho_{\text{рас}}^{**}$
1	1,68	-0,062	-0,051	4,28 (^{39}S)	-0,074	0,141
2,6				10,2 (^{13}C)		0,237
3,5				1,99 (H)		-0,069
4	1,26	0,046	0,036	10,2 (^{13}C)	0,038	0,262
7,7', 11,11'				1,05		0,036
3,8', 10,10'				0,42		0,013
9,9'				1,26		0,041
12,16				2,10		0,066
13,15				0,84		-0,022
14				2,52		0,075
17						
18,18'						

* Рассчитано по уравнению Мак-Коннела с $Q = -27$ э.

** Рассчитано по методу Мак-Лечлана.

Сопоставление экспериментальных спиновых плотностей с рассчитанными при различных углах поворота фенильных колец показывает, что в обоих радикалах фенильные кольца в положениях 2 и 6 повернуты примерно на 42° , а кольцо в положении 4—на $28\text{--}30^\circ$ относительно плоскости гетероциклического кольца. В радикале LVI неспаренный электрон больше делокализован по фенильным кольцам, чем в радикале LVII.

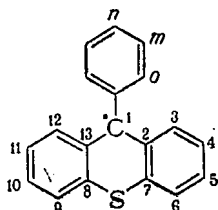


LVI X—O

LVII X—S

g -Фактор радикала LVII (2,0041) больше, чем радикала LVI (2,0031); у обоих радикалов g -фактор больше, чем у ТФМ. Последнее обусловлено большей константой спин-орбитальной связи атомов S и O, чем атома C. В радикале LVII, обогащенном изотопом ^{39}S , наблюдается СТВ с атомом серы; из расчетов видно, что на атомных орбиталях серы находится 12—14% π -электронной спиновой плотности.

В фенилтиоксантильном радикале LVIII спиновые плотности в тиоксантильных кольцах практически такие же, как в фенилксантильном радикале; согласно расчету на атомных орбиталях серы локализовано лишь $\sim 3\%$ спиновой плотности.



LVIII

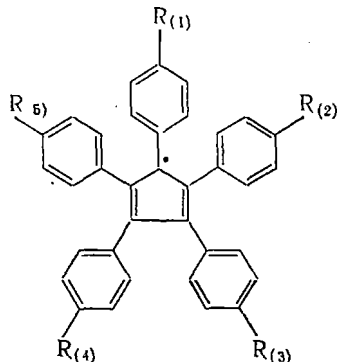
В этом радикале 1-фенильное кольцо сильнее, чем в 1-фенилксантите выведено из плоскости радикала; угол поворота $\theta \approx 72^\circ$ [71].

В отличие от фенилксантила и других π -электронных радикалов, в которых $a_{орто}^H \approx a_{пара}^H$ в 1-фенильном кольце радикала LVIII $a_{орто}^H \approx 2a_{пара}^H$. Этот эффект, по мнению авторов работы [71], вызван перекрыванием p -орбитали неспаренного электрона в положении 1 с $1s$ -орбиталью атомов водорода в орто-положении.

Спектры ЭПР трифенилсилоксидифенилметильного радикала $(\text{Ph})_3\text{SiOC}\cdot(\text{Ph})_2$ и его производных исследованы в работе [72]: $a^{13\text{C}} = 25 \pm 2$; $a^{\text{Si}} = 7,1 \pm 0,2$; $a_{\text{орто}}^{\text{H}} = 3,16$; $a_{\text{мета}}^{\text{H}} = 1,23$; $a_{\text{пара}}^{\text{H}} = 3,48$ э.

Константа $a^{13\text{C}}$ с центральным атомом углерода близка к $a^{13\text{C}}$ в ТФМ; константы СТВ с протонами фенильных колец близки к соответствующим константам в дифенилметильном радикале. Из значений a^{Si} следует, что на $3s$ -орбитали атома кремния всего лишь $\sim 0,6\%$ спиновой плотности.

В радикалах LIX и LX константы СТВ с протонами фенильных колец значительно меньше, чем соответствующие константы ТФМ, ДФМ и бензила (табл. IV. 16) [73—75].



- LIX $R_{(1)} = R_{(2)} = R_{(3)} = R_{(4)} = R_{(5)} - \text{H}$
 LX $R_{(1)} = R_{(2)} = R_{(3)} = R_{(4)} = R_{(5)} - \text{CH}_3$
 LXI $R_{(1)} - \text{CH}_3, R_{(2)} = R_{(3)} = R_{(4)} = R_{(5)} - \text{H}$
 LXII $R_{(2)} = R_{(5)} - \text{CH}_3, R_{(1)} = R_{(3)} = R_{(4)} - \text{H}$
 LXIII $R_{(3)} = R_{(4)} - \text{CH}_3, R_{(1)} = R_{(2)} = R_{(5)} - \text{H}$
 LXIV $R_{(1)} = R_{(2)} = R_{(5)} - \text{CH}_3, R_{(3)} = R_{(4)} - \text{H}$
 LXV $R_{(1)} = R_{(3)} = R_{(4)} - \text{CH}_3, R_{(2)} = R_{(5)} - \text{H}$
 LXVI $R_{(2)} = R_{(3)} = R_{(4)} = R_{(5)} - \text{CH}_3; R_{(1)} - \text{H}$

Таблица IV. 16. Константы СТВ (в э) и спиновые плотности в радикалах LIX и LX

Радикал	Положение	a^{H}	$\rho_{\text{эксп}}^*$
LIX	<i>орто</i>	0,707	0,0262
	<i>мета</i>	0,314	(-)0,0112
	<i>пара</i>	0,707	0,0262
LX	<i>орто</i>	0,700	0,0260
	<i>мета</i>	0,303	(-)0,0110
	<i>пара</i>	0,775	0,0260

* Рассчитано по формуле Мак-Коннела с $Q = -27$ э для протонов колец и $Q = 30$ э для протонов CH_3 -групп.

Расчеты по методу Мак-Лечлана показали, что в обоих радикалах орбиталь неспаренного электрона дважды вырождена. Сопоставлением расчетных и экспериментальных спиновых плотностей был определен угол поворота фенильных колец $\theta \approx 40^\circ$. В радикале LX $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ не зависит от температуры, тогда как в радикалах LXI—LXVI, в которых не все *пара*-положения замещены CH_3 -группами, $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ заметно изменяются с температурой. Температур-

ная зависимость $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ в этих радикалах обусловлена тем, что частичное замещение *para*-протонов CH_3 -группами снимает орбитальное вырождение основного электронного состояния радикала; распределение спиновой плотности неспаренного электрона определяется МО основного и возбужденного состояний, расщепление между которыми $\sim kT$.

Из температурной зависимости $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ были определены энергии расщепления, равные соответственно 115, 101, 89, 25, 136 и 58 см^{-1} для радикалов LXI—LXVI [75].

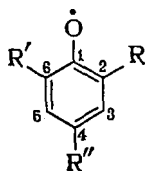
ЛИТЕРАТУРА

1. Gomberg M., Ber., 33, 3150 (1900).
2. Weissmann S. I., Sowden J. C., J. Am. Chem. Soc., 75, 520 (1953).
3. Jarret H. S., Sloan G. J., J. Chem. Phys., 22, 1783 (1954).
4. Lupinski J. H., J. Chem. Phys., 26, 1766 (1957).
5. Adam F. C., Weissman S. I., J. Am. Chem. Soc., 80, 2057 (1958).
6. Reitz D., J. Chem. Phys., 30, 1364 (1959).
7. Chesnut D. B., Sloan G. J., J. Chem. Phys., 33, 367 (1960).
8. Ayscough P., McCann A., Wilson R., Proc. Chem. Soc., 1961, 16.
9. Попова И. И., Скубневская Г. И., Молин Ю. Н., Котляревский И. Л., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 2424.
10. Maki A. U., Alendoerfer R. D., Danner J. C., Keys R. T., J. Am. Chem. Soc., 90, 4225 (1968).
11. Karagamis K., Janhakoroulos J., Z. Phys. Chem., B47, 343 (1940).
12. Monos B., Tudos F., Lokey L., Phys. Letters, 24B, 310 (1967).
13. Van Willigen H., Weisman S. I., J. Chem. Phys., 44, 420 (1966).
14. Andersen P., Klewe B., Acta Chem. Scand., 16, 1817 (1962).
15. Andersen P., Acta Chem. Scand., 19, 622, 629 (1965).
16. Andersen P., Klewe B., Acta Chem. Scand., 21, 2599 (1967).
17. Adrian F. J., J. Chem. Phys., 28, 608 (1958).
18. Brovetto P., Ferroni S., Nuovo Cimento, 5, 142 (1957).
19. Karplu M., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).
20. McLachlan A., Mol. Phys., 3, 283 (1960).
21. Kulkarni S. V., Trapp C., Mol. Phys., 17, 209 (1969).
22. Falle H. R., Luckhurst G. R., J. Magn. Resonance, 3, 161 (1970).
23. Лакхарст Дж., Усп. хим., XL, 572 (1971).
24. Möbius K., Hausteин H., Plato M., Z. Naturforsch., A23, 1626 (1968).
25. Sinclair J., Kivelson D., J. Am. Chem. Soc., 90, 5074 (1968).
26. Alendoerfer R. D., Maki A. H., J. Am. Chem. Soc., 91, 1088 (1969).
27. van der Hart W. S., Mol. Phys., 19, 75 (1970).
28. Jones M. T., J. Chem. Phys., 35, 1146 (1961).
29. Trapp C., Wang G. S., Filler R., J. Chem. Phys., 45, 3472 (1966).
30. Sabacky M. J., Jonson C. S., Smith R. G., Gutowsky H. S., Martin J. C., J. Am. Chem. Soc., 89, 2054 (1967).
31. Kulkarni S. V., Trapp C., J. Am. Chem. Soc., 91, 191 (1969); 92, 4801 (1970).
32. Muller E., Moosmayer A., Rieker A., Scheffler K., Tetrahedron Letters, 1967, 3877.
33. Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., Чувылкин Н. Д., ЖСХ, 10, 998 (1969).
34. Ballester M., Riera J., Castanier J., Bodia C., Monso J. M., J. Am. Chem. Soc., 93, 2215 (1971).
35. Falle H. R., Luckhurst G. K., Horsfield A., Ballester M., J. Chem. Phys., 50, 258 (1969).
36. Porter G., Wright F. J., Trans. Far. Soc., 51, 1469 (1955).

37. Porter G., Strachen E., *Spectrochim. acta*, **12**, 299 (1958).
38. Porter G., Word B., *J. Chim. Phys.*, **61**, 1517 (1964).
39. Толкачев В. А., Чхендзе И. И., Бубен Н. Я., *ДАН СССР*, **147**, 643 (1962).
40. Dixon W. T., Norman R. O. C., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4857.
41. Carrington A., Smith I. C. P., *Mol. Phys.*, **9**, 137 (1965).
42. Lloyd R. V., Wood D. E., *Mol. Phys.*, **20**, 735 (1971).
43. Pople J. A., Beveridge D. L., *J. Chem. Phys.*, **49**, 4725 (1968).
44. Benson H. G., Hudson A., *Mol. Phys.*, **20**, 185 (1971).
45. Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., *Теор. и эксп. хим.*, **3**, 541 (1968).
46. Кругляк Ю. А., Прейс Х., Яношек Р., *ЖСХ*, **4**, 689 (1971).
47. Hudson A., Lewis J. W. E., *Mol. Phys.*, **19**, 241 (1970).
48. Hudson A., Hussian A., *J. Chem. Soc.*, **B**, **1969**, 793.
49. Hudson A., Root K. D. J., *J. Chem. Soc.*, **B**, **1970**, 656.
50. Wilson R., *J. Chem. Soc.*, **B**, **1968**, 84.
51. Hudson A., Hussian H. A., Lewis J. W. E., *Mol. Phys.*, **16**, 519 (1969); Hudson A., Lewis W. E., *Tetrahedron*, **26**, 4413 (1970).
52. Dalton D. R., Liebman S. A., Waldman H., *Tetrahedron Letters*, **1968**, 145.
53. Dalton D. R., Liebman S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1194 (1969).
54. Dalton D. R., Liebman S. A., *Tetrahedron*, **26**, 3265 (1970).
55. Laidlaw W. G., Flewing R. B., *Canad. J. Chem.*, **48**, 2158 (1970).
56. Chesnut D., Sloan G., *J. Chem. Phys.*, **33**, 637 (1960).
57. Falle H. R., Adam F. C., *Canad. J. Chem.*, **44**, 1386 (1966).
58. Hartzell G. E., Bredewing E. J., Log B., *J. Org. Chem.*, **30**, 3119 (1965).
59. Ballester M., Riera J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4505 (1964).
60. Luckhurst G. K., Ockwell J. N., *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4123.
61. Silverman J., Soltzberg L. J., Yannoni N. F., Krukonis A. P., *J. Phys. Chem.*, **75**, 1246 (1971).
62. Sevilla M. D., Vincow G., *J. Phys. Chem.*, **10**, 3635, 3641, 3647 (1968).
63. Stone E. W., Maki A. H., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1326 (1962).
64. Sago B., Nakasagi M., Calvin M., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1343 (1957).
65. Falle H. R., Luckhurst G. R., *Mol. Phys.*, **42**, 3670 (1965).
66. Glarum S. H., Morshall J. H., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2884 (1966).
67. Dinse K. P., Biehl R., Möbius K., Hausteijn H., *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 399 (1971).
68. Snyder L. C., Amos T., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3670 (1962).
69. Degani I., Lunazzi L., Pedulli G. F., *Mol. Phys.*, **14**, 217 (1968).
70. Degani I., Lunazzi L., Pedulli G. F., Vincenzi C., Mangini A., *Mol. Phys.*, **18**, 613 (1970).
71. Lunazzi L., Mangini A., Placucci G., Vincenzi C., *Mol. Phys.*, **19**, 543 (1970).
72. McIntosh A. R., Wan J. K. S., *Mol. Phys.*, **22**, 183 (1971).
73. Reitz D. C., *J. Chem. Phys.*, **34**, 701 (1961).
74. Möbius K., *Z. Naturforsch.*, **A20**, 1117 (1965).
75. Möbius K., van Willingen H., Maki A. H., *Mol. Phys.*, **20**, 289 (1971).
76. Neugebauer F. A., Groh W. R., *Tetrahedron Letters*, **1005** (1973).

Феноксильные радикалы, аналогично рассмотренным в гл. IV углеводородным радикалам, являются π -электронными.

Радикалы с объемистыми заместителями в *орто*-положении значительно более устойчивы, чем незамещенные. Наибольшей стабильностью обладают радикалы, в которых заместители экранируют все реакционноспособные центры. Например, время жизни незэкранированного радикала (I) в растворе около 10^{-2} с [1], тогда как 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксил в отсутствие кислорода устойчив в течение нескольких месяцев.



- I $R = R' = R'' = H$
- II $R = R' = R'' = Ph$
- III $R = R' = \text{трет-}C_4H_9, R'' = Ar$
- IV $R = R' = R'' = \text{трет-}C_4H_9$
- V $R = R' = \text{трет-}C_4H_9, R'' = COCH_3$
- VI $R = R' = \text{трет-}C_4H_9, R'' = C_6H_5$
- VII $R = R' = \text{трет-}C_4H_9, R'' = CO(\text{трет-}C_4H_9)$
- VIII $R = R' = \text{трет-}C_4H_9, R'' = COOC_2H_5$

Не будем останавливаться на анализе спектров ЭПР всех известных радикалов (подробная сводка приведена в работах [1—3]) и подробно обсуждать вопрос об их устойчивости [4], а рассмотрим лишь основные закономерности распределения спиновой плотности.

1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ

Расчеты распределения ρ в незамещенном феноксильном радикале (I) проводили неоднократно; результаты некоторых из них приведены в табл. V. 1.

Спиновые плотности, рассчитанные по методу Мак-Лечлана, хорошо согласуются с найденными из экспериментальных констант СТВ; расчет по методу INDO приводит к худшему совпадению с экспериментом.

Данные, представленные в табл. V. 1, показывают, что большая часть спиновой плотности сосредоточена в фенильном кольце

Таблица V. 1. Спиновые плотности в феноксильном радикале

Метод расчета	ρ_{O}^{π}	$\rho_{\text{C}(1)}^{\pi}$	$\rho_{\text{C}(2)}^{\pi}$	$\rho_{\text{C}(3)}^{\pi}$	$\rho_{\text{C}(4)}^{\pi}$	Литература
МО по Хюккелю . . .	0,147	0,228	0,138	0,039	0,271	[5]
ППП с учетом конфигурационного взаимодействия . . .	0,170	0,227	0,154	-0,022	0,338	[5]
МО по Мак-Лечлану	0,169	0,155	0,223	-0,065	0,360	[6]
			0,269	-0,078	0,378	[7]
	0,158	0,098	0,282	-0,082	0,349	[8]
По экспериментальным константам СТВ * (уравнение Мак-Коннела, $Q = -27$ э)		-	0,275	(-) 0,067	0,375	

* Экспериментальные значения констант:

$a_{(2)}^{\text{H}} = 6,60$; $a_{(3)}^{\text{H}} = 1,96$; $a_{(4)}^{\text{H}} = 10,40$ э [9]; $a_{(2)}^{\text{H}} = 6,6$; $a_{(3)}^{\text{H}} = 1,8$; $a_{(4)}^{\text{H}} = 10,1$ э [10, 11] (рассчитанные по методу INDO $a_{(2)}^{\text{H}} = -4,1$; $a_{(3)}^{\text{H}} = 2,2$; $a_{(4)}^{\text{H}} = -3,4$ э [12]).

($\rho_{\text{пара}} \approx 0,3 \div 0,4$), $\rho_{\text{орто}} \approx 0,2$, $\rho_{\text{мета}} \approx -0,05 \div 0,07$). Этот вывод подтверждается данными о константах СТВ с ^{13}C и ^{17}O .

Из спектров ENDOR 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала в жидком кристалле следует, что $\rho_{\text{мета}} < 0$ [13]. В этом радикале $a_{17\text{O}} = 10,23 \div 0,1$ э [14], в 2,4,6-трифенилфеноксильном радикале $a_{17\text{O}} = 9,7$ э [15].

По уравнению Карплуса — Френкеля

$$a_{17\text{O}} = Q_{\text{OC}}^{\text{O}} \rho_{\text{O}}^{\pi} + Q_{\text{CO}}^{\text{O}} \rho_{\text{C}}^{\pi} \quad (\text{V. 1})$$

с параметрами $Q_{\text{OC}}^{\text{O}} \approx -40$ э, $Q_{\text{CO}}^{\text{O}} \ll Q_{\text{OC}}^{\text{O}}$, определенными для семихинона [16], можно рассчитать спиновую плотность на кислороде. По расчету $\rho_{\text{O}}^{\pi} \approx 0,26$ в 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксиле и 0,24 в 2,4,6-трифенилфеноксиле. Эти результаты, несомненно, следует рассматривать лишь как ориентировочные; они подтверждают, что большая часть спиновой плотности локализована на фенильном кольце.

В 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксиле $a_{(4)}^{13\text{C}} = 13,8$ э [8]. Из анализа ширины линий спектра ЭПР этого радикала следует, что $a_{(4)}^{13\text{C}} > 0$ [17]. Расчет по уравнению (I.137) с параметрами $S_{\text{C}}^{\text{C}} = -12,7$ э, $Q_{\text{CH}}^{\text{C}} = 19,5$ э, $Q_{\text{CC}_i}^{\text{C}} = 14,4$ э, $Q_{\text{C}_i\text{C}}^{\text{C}} = -13,9$ э дает, что $\rho_{\text{C}(4)}^{\pi} \approx 0,38$ [8]. Это значение удовлетворительно согласуется с результатами квантовохимических расчетов (табл. V. 1)).

В табл. V. 2 приведены экспериментальные константы a^{H} , $a^{13\text{C}}$ и спиновые плотности в 2,4,6-трифенилфеноксиле (II), рассчитанные по методу Мак-Лечлана в предположении, что фенильное

Таблица V. 2. Константы СТВ (в э) и спиновые плотности в 2, 4, 6-трифенилфеноксиле [18]

Положение	$a_{\text{эксп}}^{\text{H}}$	^{13}C		ρ^{π}	
		эксп.	расчет	эксп. по Мак-Коннеллу ($Q = -27$ э)	расчет по Мак-Лечлау
O					0,256
C ₁		12,5	-11,8		0,030
C ₂ , C ₆		4,7	+7,0		0,211
C ₃ , C ₅	1,75	8,7	-7,9	0,065	-0,055
C ₄		12,1	+8,5		0,218
4-Фенил					
орто	1,75			0,065	0,058
мета	0,64			0,024	-0,024
пара	1,75			0,065	0,056
2, 6-Фенил					
орто	0,7			0,026	0,026
мета	0,37			0,014	-0,010
пара	0,7			0,026	0,024

кольцо в положении 4 находится в одной плоскости с феноксильным фрагментом, а угол поворота фенильных колец в положении 2 и 6 составляет $\sim 46^\circ$ [18]. (Значения констант a^{H} подтверждены методом ENDOR в работе [19].)

Были синтезированы радикалы, в которых каждое из положений последовательно замещалось изотопом ^{13}C ; экспериментальные константы сопоставляли с рассчитанными по уравнению (I. 137). При расчете $a^{13\text{C}}$ в положении 2, 3 и 4 использовали параметры уравнения (I. 137), приведенные выше; при расчете $a_{(1)}^{13\text{C}}$, кроме того, использовали параметры: $Q_{\text{OC}}^{\text{C}} = -21,7$ э, $Q_{\text{CO}}^{\text{C}} = 17,7$ э [20]. Абсолютные значения расчетных констант $a_{(1)}^{13\text{C}}$ и $a_{(3)}^{13\text{C}}$ близки к экспериментальным, значения $a_{(2)}^{13\text{C}}$ и $a_{(4)}^{13\text{C}}$ заметно отличаются от опытных данных. Учет поворота фенильного кольца в положении 4 хотя и улучшает согласие экспериментальных и вычисленных констант СТВ, однако различия остаются существенными. Эти различия могут быть вызваны двумя причинами: расчет дает заниженную спиновую плотность в положении 4 и завышенную в положении 2 фенильного кольца или нельзя принимать спин-поляризационные константы одинаковыми для всех положений.

В 4-арил-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалах (III) $a_{(4)}^{13\text{C}} = 12,6 \div 13,0$ э, значение $\rho_{\text{C}(4)}^{\pi}$, определенное из $a_{(4)}^{13\text{C}}$, равно $\sim 0,34$; по ароматическим системам заместителя в этих радикалах делокализовано лишь 10—15% ρ^{π} [8].

В 2,6-ди-*трет*-бутил-4-замещенных радикалах IV—VIII константы $a^{13\text{C}}$ для различных положений фенильного кольца были определены при естественном содержании изотопа ^{13}C (табл. V. 3) [21]. В радикале IV, обогащенном ^{13}C в положении 1, $a_{(1)}^{13\text{C}} = 9,6$ э [22].

Таблица V. 3. Константы СТВ (в э) и спиновые плотности в 2, 6-ди-*т*-*р*-*е*-*т*-бутил-4-замещенных радикалах IV—VIII [21]

Радикал	Заместитель R''	^{13}C в положении				$a_{(2)}^{\text{H}}$	$\rho_{\text{C}(2)}^*$	$\rho_{\text{C}(4)}^{**}$
		1	2	3	4			
IV	<i>т</i> <i>р</i> <i>е</i> -C ₄ H ₉	8,1		8,1	12,5	1,77	-0,065	0,350
V	COCH ₃	10,4	2,2	9,3	13,7	2,20	-0,081	0,368
VI	COPh	10,2	2,0	9,0	13,1	2,20	-0,081	0,358
VII	CO (<i>т</i> <i>р</i> <i>е</i> -C ₄ H ₉)	8,7		8,7	12,9	2,20	-0,081	0,323
VIII	COOC ₂ H ₅	9,1		9,1	13,1	2,06	-0,076	0,376

* Рассчитано из $a_{\text{Мета}}^{\text{H}}$ по уравнению Мак-Коннела.

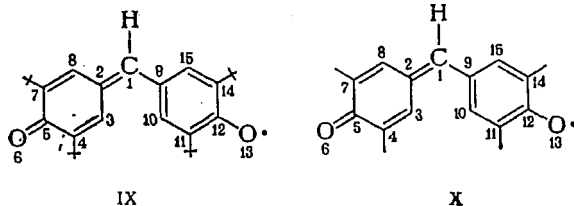
** Рассчитано из $a^{13\text{C}}$ по уравнению Карплуса-Френкеля.

Спиновые плотности $\rho_{\text{C}(4)}$ в этих радикалах, определенные из $a_{(4)}^{13\text{C}}$ по уравнению (I, 137), удовлетворительно согласуются со значениями, найденными из констант СТВ с протонами фенильного кольца в незамещенном феноксиле (табл. V. 1).

Нетрудно заметить, что спиновые плотности в *пара*-положении возрастают при увеличении электроноакцепторной способности заместителя; подробнее вопрос о влиянии заместителя обсуждается в гл. V. 2.

Если принять, что в незамещенном феноксиле (табл. V. 1) и в радикалах IV—VIII распределение неспаренного электрона приблизительно одинаково, то расчет по уравнению (I, 137) дает значения $a_{(1)}^{13\text{C}}$ и $a_{(3)}^{13\text{C}}$, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными, тогда как рассчитанное с теми же параметрами значение $a_{(2)}^{13\text{C}} = 10,39$ э [8] сильно отличается от экспериментального. Можно предположить, что эти различия вызваны изменением спинполяризационных параметров.

Радикал Коппингера IX (гальвиноксил) — один из наиболее устойчивых феноксильных радикалов; его концентрация в растворе при комнатной температуре не изменяется в течение нескольких недель. В твердом состоянии радикал сохраняется неизменным в течение нескольких лет [23—27]*



* Значок «—» в структурных формулах означает *т**р**е*-бутильный радикал, «—» — метильный радикал.

Спектр ЭПР радикала IX ($a_{(1)}^H = 5,71$; $a_{(3)}^H = 1,42$ э [26]; $a_{(1)}^H = 5,568$; $a_{(3)}^H = 1,382$ э. (ENDOR [27]) показывает, что оба феноксильных кольца эквивалентны.

В табл. V. 4 приведены спиновые плотности в радикале IX, рассчитанные по методу Мак-Лечлана при различных углах поворота θ фенильных колец относительно связей $C_{(1)}-C_{(2)}$ и $C_{(1)}-C_{(9)}$.

Таблица V. 4. Спиновые плотности в радикале IX [26]

Положение	$\theta=0^\circ$	$\theta=30^\circ$	$\theta=19^\circ$
1	-0,0694	-0,0779	-0,0748
2, 9	0,1557	0,1575	0,1568
3, 8, 10, 15	-0,0452	-0,0446	-0,0448
4, 7, 11, 14	0,1412	0,1416	0,1415

Расчеты показывают, что неспаренный электрон распределен поровну по двум кольцам, и в каждом из положений спиновая плотность приблизительно в два раза меньше, чем в соответствующем положении 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила.

Изменение угла θ в интервале $0 < \theta < 30^\circ$ слабо влияет на распределение спиновой плотности. Рассчитанные по уравнению Мак-Коннелля с $Q = -27$ э значения констант $a_{(1)}^H$ в кольцах хорошо согласуются с экспериментальными, но $a_{(1)}^H = 1,9$ э почти в три раза меньше экспериментального значения. По мнению автора работы [26], эти различия вызваны перекрыванием p -орбиталей атомов углерода в положении 2 и 9 с $1s$ -орбиталью водорода группы $C_{(4)}-H$. С учетом перекрывания выражение для $a_{(1)}^H$ записывается [26] в виде:

$$a_{(1)}^H = -Q\rho_{C_{(1)}} + 4Q'\rho_{C_{(2)}} \cdot \cos^2(90^\circ - \theta) \quad (V. 2)$$

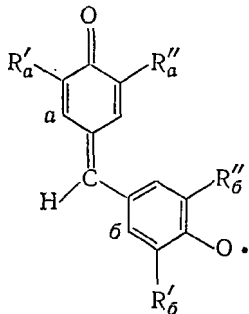
Поскольку $\rho_{C_{(1)}} < 0$ и $\rho_{C_{(2)}} > 0$, знаки констант СТВ, возникающих при поляризации $C-H$ -связи неспаренным электроном, локализованным на p -орбитали атома $C_{(1)}$, и при перекрывании, совпадают; в результате наблюдаемая константа $a_{(1)}^H$ возрастает.

Если принять, что $Q' = 49,3$ э [как в радикале $\cdot CH(CH_3)COOH$] [28], то рассчитанное по уравнению (V.2) значение $\theta \approx 19^\circ$ [26]. Рентгеноструктурное исследование подтвердило выводы, сделанные в работе [26], о неплоском строении радикала [29]. В монокристалле угол θ равен 12° , т. е. меньше, чем у радикала в растворе. Эти различия могут быть обусловлены как искажением конфигурации радикала в кристаллической матрице, так и приближениями при расчете θ из констант СТВ. Интересно отметить, что связь $C-O$ в радикале IX ($1,27$ Å) короче этой связи в фенолах ($1,36$ Å) и длиннее двойной связи $C=O$ ($1,215$ Å) в альдегидах и кетонах [30].

В радикале X константы СТВ ($a_{(1)}^H = 5,95$, $a_{(3)}^H = 1,37$, $a_{CH_3}^H = 3,95$ э [25]) в положениях 1 и 3 близки к соответствующим

константам в радикале IX. Спиновую плотность в орто-положениях фенильных колец можно рассчитать по соотношению $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = B_0 \langle \cos^2 \theta \rangle \rho_{\text{C}}^{\pi}$ ($B_0 \approx 50$ э, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$). Расчет дает, что $\rho_{\text{C}(4)}^{\pi} = 0,157$; это значение удовлетворительно согласуется с теоретическими спиновыми плотностями (табл. V. 4).

Радикалы XI (сириноксил), XII—XIV были детально исследованы методами ЭПР и ENDOR в работе [27].



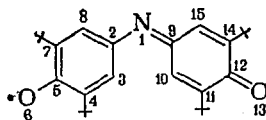
- XI $R'_a = R''_a = R'_б = R''_б - \text{OCH}_3$
 XII $R'_a = R''_a - \text{трет-С}_4\text{H}_9$, $R'_б = R''_б - \text{OCH}_3$
 XIII $R'_a = R''_a - \text{трет-С}_4\text{H}_9$, $R'_б = R''_б - \text{CH}_3$
 XIV $R'_a = R''_a - \text{трет-С}_4\text{H}_9$, $R''_б = R'_б - \text{CH}_3$

В радикале XI оба фенильных кольца эквивалентны, но константы $a_{(3)}^{\text{H}} = 1,23$ э, что меньше, чем в радикале IX. Это может быть связано с различным индукционным влиянием групп трет-С₄H₉ и OCH₃ на распределение спиновой плотности в радикале. Если в орто-положения одного фенильного кольца введены группы трет-С₄H₉, а в положения другого — группы OCH₃, фенильные кольца становятся неэквивалентными и константы $a_{(3)}^{\text{H}}$ в них отличаются [в радикале XII $a_{(3)}^{\text{H}} = 1,46$ э (кольцо а) и $a_{(3)}^{\text{H}} = 1,11$ э (кольцо б)].

В радикале XIII группы CH₃ неэквивалентны ($a_{\text{CH}_3}^{\text{H}'} = 3,74$, $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}''} = 3,92$ э). По мнению авторов работы [27], эта неэквивалентность вызвана стерическим взаимодействием между кольцевыми протонами и заместителями в обоих кольцах, искажающим геометрию радикала, в результате которого изменяется распределение спиновой плотности.

Для радикала XIV обнаружены два изомера, у которых константы СТВ отличаются; взаимные превращения изомеров происходят с энергией активации ~ 4 кДж/моль (1 ккал/моль).

В радикале XV оба фенильные кольца эквивалентны ($g = 2,0024$, $a^{\text{N}} = 2,25$ э, $a_{(3)}^{\text{H}} = 1,13$ э [31] ($a_{(3)}^{\text{H}} = 1,10$ э, ENDOR [32]).



XV

Радикал стабилен и сохраняется в кристаллическом состоянии на воздухе без изменений в течение нескольких лет. Расчеты распределения спиновой плотности показывают, что $\rho_N^\pi < 0$ и $\rho_{C(2,9)}^\pi > 0$ [33].

Из спектров ЭПР радикала XV в жидком кристалле 4,4'-диметоксиазоксибензола было обнаружено, что $a^N > 0$ [33]; это означает, что в уравнении

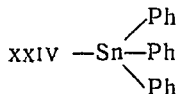
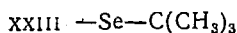
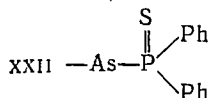
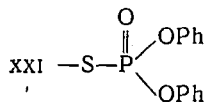
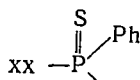
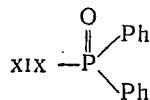
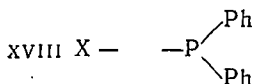
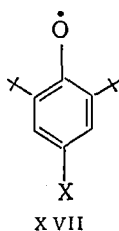
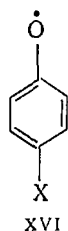
$$a^N = Q^N \rho_N^\pi + 2Q^C \rho_C^\pi$$

$$Q^C > 0 \quad \text{и} \quad |2Q^C \rho_C^\pi| > |Q^N \rho_N^\pi| \quad (\text{V. 3})$$

2. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ

При обсуждении роли заместителей следует иметь в виду электронные (взаимодействия заместителя с π - и σ -системой фенильного кольца) и стерические эффекты (изменение геометрии радикала под влиянием заместителя).

Мерой индукционного влияния являются σ -константы Гаммета. На рис. V.1 приведена зависимость $a_{орто}^H$ и $a_{мета}^H$ пара-замещенных радикалов XVI и XVII от σ -констант Гаммета.



Эта зависимость имеет вид $a/a_0 \approx \sigma r$ (a_0 — константа СТВ незамещенного радикала). Видно, что увеличение электроноакцепторной способности заместителя сопровождается увеличением

спиновой плотности в орто- и мета-положениях фенильного кольца. Изменение спиновой плотности под влиянием заместителей с различными донорно-акцепторными свойствами характерно для всех π -электронных радикалов.

Особое внимание уделено исследованию фторзамещенных феноксильных радикалов [11, 34]. Было показано, что замещение атома

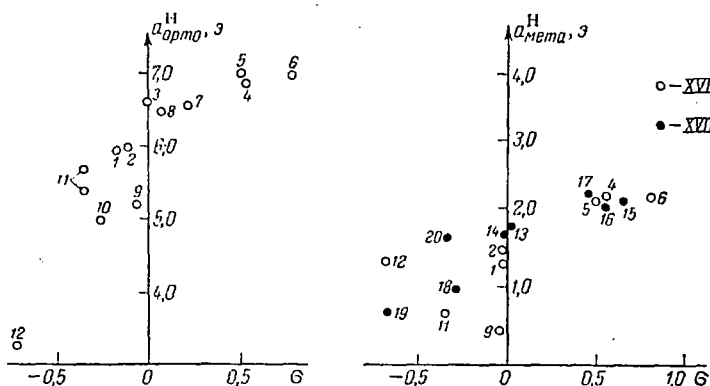
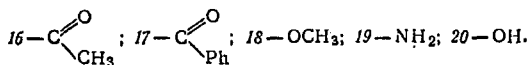


Рис. V. 1. Зависимости констант СТВ от σ -констант:

а — $a_{\text{орто}}^{\text{H}}$ в радикалах XVI, где X: 1— CH_3 ; 2— CH_2CH_3 ; 3— H ; 4— $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$; 5— COCH_3 ; 6— NO_2 ; 7— Cl ; 8— F ; 9— OPh ; 10— OCH_3 ; 11— OH ; 12— NH_2 ;

б — $a_{\text{мета}}^{\text{H}}$ в радикалах XVI (X, см. выше) и XVII, где X: 13— H ; 14— CH_3 ; 15— $\text{C}\equiv\text{N}$;



водорода фтором слабо влияет на распределение спиновой плотности. Константа a^{F} удовлетворительно описывается трехпараметрическим уравнением

$$a^{\text{F}} = Q_{\text{CC}}^{\text{F}}\rho_{\text{C}}^{\pi} + Q_{\text{FF}}^{\text{F}}\rho_{\text{F}}^{\pi} + Q_{\text{CF}}^{\text{F}}\rho_{\text{CF}}^{\pi} \quad (\text{V. 4})$$

где

$$Q_{\text{CC}}^{\text{F}} = 4 \text{ э}; \quad Q_{\text{FF}}^{\text{F}} = 264 \text{ э}; \quad Q_{\text{CF}}^{\text{F}} = -64 \text{ э}$$

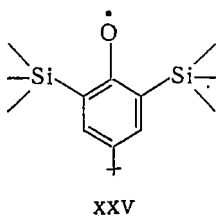
Из расчета распределения спиновой плотности во фторзамещенных радикалах по методу Мак-Лечлана следует, что знаки ρ_{C}^{π} и ρ_{F}^{π} совпадают (т. е. происходит делокализация неспаренного электрона по атомным орбитальям фтора), а знак ρ_{CF}^{π} противоположен знакам ρ_{C}^{π} и ρ_{F}^{π} . Для фторзамещенных радикалов g -фактор (2,0047 ÷ 2,0052) больше, чем для незамещенного феноксила (2,0045); это вызвано делокализацией неспаренного электрона по атомным орбитальям фтора, константа спин-орбитального взаимодействия для которого больше, чем для атомов углерода и кислорода.

В радикалах XVIII—XXIX, содержащих в пара-положении гетероатом — серу, олово, фосфор, селен и т. д., наблюдается СТВ с гетероатомами (табл. V. 5), на которых локализовано < 1% спиновой плотности [35—39]. Анализ ширины линий в радикале XXIV показал, что знак a^{Sn} совпадает с знаком ρ_{Sn}^{π} [17], но количественная оценка спиновой плотности на p -орбиталях олова затруднена, так как неизвестны параметры диполь-дипольного взаимодействия.

Таблица V. 5. Константа СТВ (в э) и спиновые плотности в феноксильных радикалах, содержащих в пара-положении гетероатом [35—39]

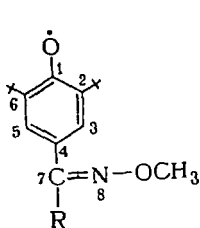
Радикал	$a_{\text{мета}}^{\text{H}}$	a	$\rho^s \cdot 10^3$ (на атомных орбиталях гетероатома)
XVIII	1,6	6,8 (^{31}P)	1,9
XIX	2,0	14,7 (^{31}P)	4,1
XX	2,0	15,4 (^{31}Ps)	4,28
XXI	1,8	20,0 (^{31}P)	5,6
XXII	2,0	14,4 (^{75}As)	4,2
XXIII	1,57	11,1 (^{77}Se)	
XXIV	1,82	58,13 (^{117}Sn) 61,0 (^{119}Sn)	

Гетероатом в орто-положении (так же, как и в пара) слабо влияет на распределение спиновой плотности в радикале, что следует из сравнения $a_{\text{мета}}^{\text{H}}$ в 2,4,6-три-трет-бутилфеноксиле (1,60 э [40]) и радикале XXV (1,65 э).

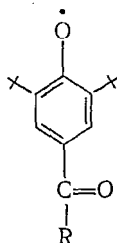


Интересно отметить, что константы СТВ с протонами трет- C_4H_9 -групп в орто-положении радикала IV (0,072 э [40]) и $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -групп (0,46 э) в радикале XXV различаются приблизительно в 6,5 раз. Эти различия показывают, что спиновая проводимость кремния значительно больше, чем углерода [41].

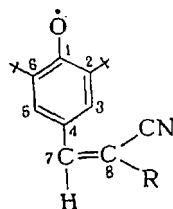
Влияние стерических эффектов на распределение спиновой плотности исследовали на примере радикалов XXVI—XXVIII [42—43]:



xxvi (R — H, CH₃,
трет-C₄H₉, Ph)



xxvii (R — H, CH₃,
трет-C₄H₉, Ph)

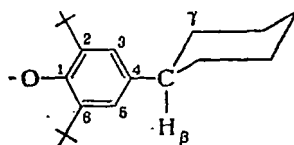


xxviii (R — C₆H₅,
CO₂C₂H₅, CN)

При увеличении размера R возрастают стерические взаимодействия, увеличивается угол поворота заместителя относительно фенильного кольца и уменьшается делокализация неспаренного электрона по заместителю; например, в радикалах XXVI a^N уменьшается в ряду $H > CH_3 > \textit{трет}\text{-}C_4H_9$. Так как на атоме заместителя локализовано лишь несколько процентов спиновой плотности, изменение степени сопряжения практически не изменяет распределение спиновой плотности в ароматическом кольце ($a^H_{\text{мета}} = 1,72$ э в радикалах XXVI не зависит от заместителя R).

В радикалах XXVII константы СТВ с протонами заместителя значительно меньше, чем в радикалах XXVI; по мнению авторов работы [43], эти различия вызваны большим углом θ . Аналогичная зависимость a^H с протоном группы C₍₇₎-H от размера заместителя R наблюдается в радикалах XXVIII. Подробнее радикалы XXVI—XXVIII обсуждаются в гл. IX

Стерические эффекты проявляются также в спектре ЭПР радикала XXIX ($a^H_{\text{мета}} = 1,69 \pm 0,05$ э). Константа СТВ с β -протоном



xxix

($a^H_{\beta} = 4,55 \pm 0,05$, циклогексан, 295 К) меньше значения, ожидаемого при свободном вращении относительно связи C₍₄₎-C₍₇₎, и уменьшается с ростом температуры [44] (в 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксильном радикале $a^H_{CH_3} = 10,7$ э [1]).

По мнению авторов работы [44], в радикале XXIX из-за стерических взаимодействий ароматического и циклогексильного колец реализуется главным образом конформация с атомом H $_{\beta}$, расположенным в плоскости ароматического кольца. Статистический вес

ее зависит от температуры. Методом ENDOR в XXIX обнаружено СТВ с аксиальными и экваториальными γ -протонами ($a_{\text{эв. } \gamma} = 0,625$ э; $a_{\text{акс. } \gamma} = 0,464$ э, 153 К), которое усредняется быстрой инверсией цикла при $T > 220$ К [44].

3. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ

Большинство феноксильных радикалов существует в виде конформационных изомеров, возникающих в результате внутримолекулярного вращения функциональных групп или заместителей в ароматическом кольце. У радикала ХХХ возможны два конформационных изомера *a* и *b*, время жизни которых τ зависит от температуры

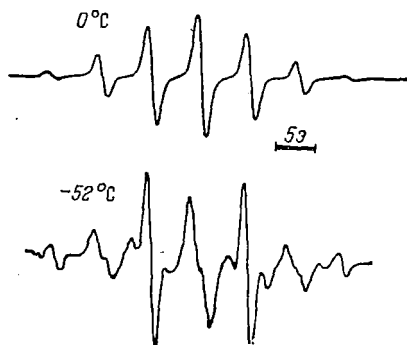
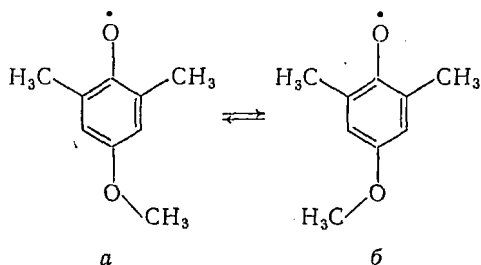


Рис. V. 2. Спектры ЭПР 2,6-диметил-4-тридейтерометокси - 3,5-дидейтерофеноксильного радикала в толуоле при разных температурах [45].

На рис. V. 2 приведен спектр ЭПР радикала ХХХ, в котором мета-положения феноксильного кольца и протоны метокси-группы замещены на дейтерий. При низкой температуре ($< -69^\circ\text{C}$) переходы между состояниями *a* и *b* медленные и выполняется условие $\tau > |a_{\text{CH}_3^{\text{H}'}}^{\text{H}} - a_{\text{CH}_3^{\text{H}''}}^{\text{H}}|^{-1}$. При этом наблюдается СТВ с протонами двух неэквивалентных метильных групп ($a_{\text{CH}_3^{\text{H}'}}^{\text{H}} = 6,15$, $a_{\text{CH}_3^{\text{H}''}}^{\text{H}} = 4,52$ э), неэквивалентность которых вызвана различным положением относительно CH_3O -группы. При 0°C $\tau \ll |a_{\text{CH}_3^{\text{H}'}}^{\text{H}} - a_{\text{CH}_3^{\text{H}''}}^{\text{H}}|^{-1}$ и $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 5,46$ э, т. е. ее значение одинаково для обеих CH_3 -групп. При -52°C конформационные переходы осуществляются с частотой, соизмеримой с разностью констант СТВ в каждой из конформаций; в спектре ЭПР радикала наблюдается уширение и альтернирование ширин, вызванное модуляцией изотропного СТВ. Из температурной зависимости ширин линий (см. гл. III, 3) определены энергия активации ($32,8 \pm 4,2$ кДж/моль; $7,8 + 1,0$ ккал/моль) и предэкспоненциальный множитель ($4 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$) внутримолекулярных вращений метокси-группы [45].

Бликие значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей характеризуют внутримолекулярные движения в полимерных феноксильных радикалах XXXI. Например, в поли-2,6-диметилфеноксиле $E_{\text{акт}} = 39,5$ кДж/моль (9,4 ккал/моль), $\nu_0 = 2,5 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, в поли-2-метил-6-трет-бутилфеноксиле $E_{\text{акт}} = 41,9$ кДж/моль (10,0 ккал/моль), $\nu_0 = 1,6 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Интересно отметить, что для таких полимеров феноксильный фрагмент является своеобразной спиновой меткой [46] (см. гл. XI).

В радикалах XXXII и XXXIII в тетрагидрофуране при -70°C наблюдается СТВ с неэквивалентными орто-протонами либо CH_3 -группами в орто-положении (табл. V.5). В радикале XXXIV неэквивалентность не наблюдается даже при -110°C ; очевидно, в этом радикале при всех температурах выполняется условие

$$\tau \ll |a_{(2, \text{CH}_3)}^{\text{H}} - a_{(6, \text{CH}_3)}^{\text{H}}|^{-1} \quad [47]$$

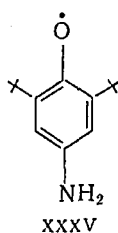
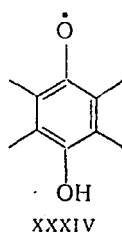
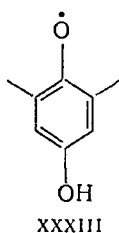
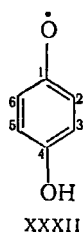
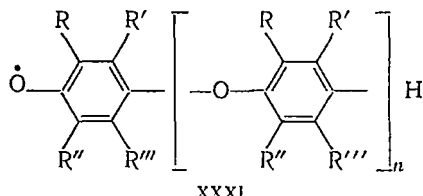


Таблица V.5. Константы СТВ (в э) в радикалах XXXIII—XXXIV (тетрагидрофуран, -70°C) [47]

Радикал	a^{H} в положениях				
	2	3	5	6	ОН
XXXII	-5,69	0,57	0,57	-5,34	-1,90
XXXIII	5,17 *	0,61	0,61	4,78 *	-1,70
XXXIV	5,08 *	-0,94 *	-0,94 *	5,08 *	-0,80

* СТВ с протонами CH_3 -групп.

Из анализа температурной зависимости ширины линий для радикала XXXII с использованием модифицированных уравнений Блоха определена энергия активации внутримолекулярных вращений гидроксильной группы, она равна $35,7 \pm 4,2$ кДж/моль ($8,5 \pm \pm 1,0$ ккал/моль) [47].

Сопоставим энергии активации внутримолекулярного вращения OCH_3 - и OH -групп в феноксильных и других радикалах и диамагнитных молекулах. В радикале $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$ энергия активации вращения CH_3O -группы равна 3,0 ккал/моль [48], в анизоле 1,5 ккал/моль [49] в *пара*-диметоксибензоле 0,88 ккал/моль [50]. Большая энергия активации внутримолекулярного вращения в феноксильных радикалах обусловлена тем, что связь $\text{C}_{(4)}\text{—OR}$ частично двойная.

Для радикала XXXV наблюдается необычная температурная зависимость констант СТВ: a^N слабо, а a_{NH}^{H} сильно уменьшаются с ростом температуры [51]. Расчеты распределения спиновой плотности дают значения $\rho_{\text{пара}} \approx 0,19$, $\rho_{\text{н}} \approx 0,11$ [52]. Из анализа ширины линий следует, что $a^N > 0$ [17].

По мнению авторов работы [52], необычная температурная зависимость вызвана крутильными колебаниями NH_2 -группы относительно связи C—N , амплитуда которых увеличивается с ростом температуры. При этом, во-первых, понижается спиновая плотность на азоте и уменьшаются константы a^N и a_{NH}^{H} , во-вторых, происходит перекрывание σ -орбиталей NH -связей с π -системой радикала. Такое перекрывание не изменяет a^N , но приводит к появлению положительной спиновой плотности на протонах NH_2 -группы; в результате абсолютное значение a_{NH}^{H} уменьшается.

Теоретическое выражение для температурной зависимости a_{NH}^{H} и a^N :

$$a_{\text{NH}}^{\text{H}} = Q_{\text{NH}} \rho_{\text{N}}^{\pi} + \left(\frac{h\nu}{K} \right) [Q^{\sigma} \rho_{\text{C}}^{\pi} - \lambda Q^{\pi} \rho_{\text{N}}^{\pi}] f(T)$$

$$a^N = Q^N \rho_{\text{N}} - \lambda \left(\frac{h\nu}{K} \right) Q^N \rho_{\text{N}} \cdot f(T) \quad (\text{V.5})$$

$$f(T) = \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{h\nu}{kT} \right)$$

где ν — частота; K — силовая константа торсионных колебаний относительно C—N -связи; Q^{π} , Q^{σ} , Q^N , λ — константы, равные — 55,5, 143, 35,5 э и 0,51 соответственно; k — константа Больцмана.

Константы СТВ, рассчитанные по (V.5), близки к экспериментальным (рис. V.3), т. е. температурная зависимость a_{NH}^{H} удовлетворительно объясняется крутильными колебаниями NH_2 -группы. Аналогичная температурная зависимость константы СТВ с прото-

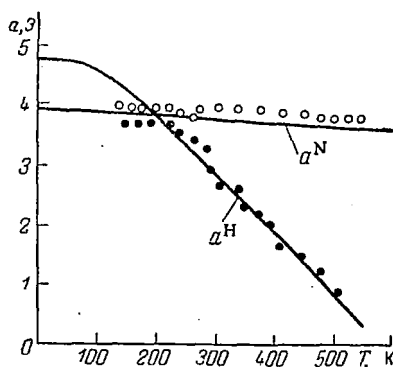


Рис. V.3. Температурная зависимость a_{NH}^{H} и a^N в радикале XXXV [52] (кривые теоретические, точки экспериментальные).

ном формильной группы наблюдается для радикала XXVII, где $R-H$ ($a_{\text{формил}}^H$ равна 0,375 и 0,475 э при $+20$ и -90°C). Это вызвано увеличением амплитуды крутильных колебаний $C(O)H$ -группы относительно $C_{(4)}-C_{(7)}$ -связи с ростом температуры [53].

ЛИТЕРАТУРА

1. Походенко В. Д. Феноксильные радикалы. Киев, «Наукова Думка», 1969.
2. Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы. М., «Наука» 1963.
3. Forrester A. R., Hay S. M., Thomson R. H. Organic Chemistry of Stable Free Radicals, New York, 1968.
4. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., «Химия», 1972.
5. Atherton N. M., Land E. J., Porter G., Trans. Faraday Soc., 59, 818 (1963).
6. Кругляк Ю. А. В кн.: Радноспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях. М., «Наука», 1967.
7. Бажин Н. М., Счастнев П. В., Чувылкин Н. Д. и др., ЖСХ, 11, 999 (1970).
8. Солодовников С. П., Прокофьев А. И., Богданов Г. Н. и др., Теор. и эксп. хим., 3, 382 (1967).
9. Stone T. J., Waters W. A., Proc. Chem. Soc., 1962, 253.
10. Stone T. J., Waters W. A., J. Chem. Soc., 1964, 213.
11. Allan B. T., Vanneste W., Nature, 204, 991 (1964).
12. Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh P. A., J. Am. Chem. Soc., 90, 4201 (1968).
13. Dinse K. P., Biehl R., Mobius K., Hausteин H., Chem. Phys. Lett., 12, 399 (1971).
14. Rieker A., Scheffler K., Tetrahedron Letters, 1965, 1337.
15. Dimroth K., Bär F., Berndt A., Angew. Chem., 77, 217 (1965); Angew. Chem., Intern. Edit., 4, 240 (1965).
16. Broze M., Lus Z., Silver B. L., J. Chem. Phys., 46, 4891 (1967).
17. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 8, 27 (1967).
18. Miroth K., Berndt A., Bär F., Volland R., Schweig A., Angew. Chem., 79, 69 (1967).
19. Hyde J., J. Phys. Chem., 71, 68 (1967).
20. Das M. R., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 42, 1350 (1965).
21. Gilbert L., Kreilick R., J. Chem. Phys., 48, 3377 (1968).
22. Rieker A., Scheffler K., Muller E., Liebigs Ann. Chem., 670, 23 (1963); Muller E., Egglusperger H., Rieker A., Scheffler K., Spanagel H., Stegman H., Teissier B., Tetrahedron, 21, 227 (1965).
23. Coppinger G. M., J. Am. Chem. Soc., 79, 501 (1957).
24. Boccousall J. K., Clough S., Scott G., Trans. Faraday Soc., 56, 459 (1960).
25. Bezev C., Lund A., Vänngard T., Hakansson R., Acta Chem. Scand., 17, 2281 (1963).
26. Luckhurst G. R., Mol. Phys., 11, 205 (1966).
27. Steelink C., Fitzpatrick J. D., Kospert L. W., Hyde J. S., J. Am. Chem. Soc., 90, 4354 (1968).
28. Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H., Mol. Phys., 4, 425 (1961).
29. Williams D., Mol. Phys., 16, 145 (1969).
30. Tables of Interatomic Distances and configuration in Molecules and Ions, ed. by L. E. Sutton, London, 1965 (Supplement).
31. Coppinger G., Tetrahedron, 18, 61 (1962).
32. Hyde J. S., J. Chem. Phys., 43, 1806 (1965).
33. Falle H. M., Luckhurst G. R., J. Magn. Resonance, 3, 161 (1970).

34. Счастнев П. В., Жидомиров Г. М., Чувылкин Н. Д., ЖСХ, 10, 998 (1969).
35. Muller E., Egensperger H., Rieker A., Scheffler K., Spanagel H. D., Stegman H. B., Teissier B., Tetrahedron, 21, 227 (1965).
36. Muller E., Bieker A., Schaffler K., Moosmayer A., Angew. Chem., 78, 98 (1966).
37. Muller E., Stegmann H., Scheffler K., Liebigs. Ann. Chem., 657, 5 (1962); 677, 59 (1964).
38. Stegman H., Scheffler K., Tetrahedron Letters, 1964, 3387.
39. Muller E., Eggensperger H., Scheffler K., Z. Naturforsch., 16B, 764 (1961).
40. Hausser K. H., Brunner H., Jochims J. C., Mol. Phys., 10, 253 (1966).
41. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Василейская Н. С., Муслин Д. В., ДАН СССР, 192, 129 (1970).
42. Espersen W., Kleilick R. W., J. Phys. Chem., 73, 3370 (1969).
43. Kreilick R. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 5284 (1968).
44. Atherton N. M., Harding R. S. F., Nature (London), 198, 987 (1963); Adams R. F., Atherton N. M., Mol. Phys., 17, 673 (1969).
45. Van den Hoek W. J., Huysmans W. G. B., Van Gemert M. J. C., J. Magn. Resonance, 3, 137 (1970).
46. Van den Hoek W. J., de Winter J. F. Th., Smidt J., J. Magn. Resonance, 6, 15 (1972).
47. Gough T. E., Canad. J. Chem., 47, 331 (1969).
48. Hudson A., Root K. D. J., Tetrahedron, 25, 5311 (1969).
49. Garg S. K., Smyth C. P., J. Chem. Phys., 46, 373 (1967).
50. Forest E., Smyth C. P., J. Am. Chem. Soc., 86, 3474 (1964).
51. Scheffler K., Stegman H., Tetrahedron Letters, 40, 3035 (1964).
52. Stone A. J., Carrington A., Trans. Faraday Soc., 61, 2593 (1965).
53. Allendoerfer R. D., Enstace D. J., J. Phys. Chem., 75, 2765 (1971).

АЗОТОКИСНЫЕ (НИТРОКСИЛЬНЫЕ) РАДИКАЛЫ

Азотокисные (или нитроксильные) радикалы (АР) — большой класс стабильных радикалов, обладающих парамагнитным фрагментом $>N-O\cdot$. Синтезировано огромное количество радикалов подобного типа [1—3]. Многие АР обладают исключительной стабильностью и представляют интерес с различных точек зрения. Эти радикалы нашли широкое применение в качестве спиновых меток и парамагнитных зондов для исследования молекулярной динамики и структуры жидкостей, полимеров и биологических систем (гл. XI). Они плодотворно и широко используются для изучения механизмов химических реакций и для ингибирования радикальных процессов (гл. XII). Кроме того, АР являются удобными системами для проверки применимости различных приближений квантовохимических расчетов молекулярных систем.

1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФРАГМЕНТА $>N-O$.

При анализе электронной структуры азотокисных радикалов в первую очередь возникает вопрос об электронном состоянии и геометрии фрагмента $>N-O\cdot$. Рассмотрим сначала результаты теоретических расчетов, а затем сопоставим их с экспериментальными данными.

Расчет геометрии и распределения спиновой плотности в радикале $H_2NO\cdot$ (I) по неограниченному методу Хартри — Фока (ab initio) [4] показал, что радикал не плоский, угол отклонения $N-O$ и $N-H$ -связей от плоскости равен $\sim 26^\circ$, длины связей $N-O$ и $N-H$ равны 1,34 и 0,99 Å соответственно, $\angle HNH = 116^\circ$. Расчетные константы СТВ ($a^N = 11,2$, $a^H = -8,8$ э) близки к экспериментальным ($|a^N| \approx |a^H| = 11,9$ э [5, 6]).

При расчете радикала $H_2NO\cdot$ по методу CNDO/2 с учетом всех валентных электронов [7] принимали, что структура плоская с $r_{N-O} = 1,23$ Å, $r_{N-H} = 1,04$ Å, $\angle HNH = 120^\circ$.

Молекулярные орбитали радикала $H_2NO\cdot$ и их энергии (в эВ), полученные по методу CNDO/2, приведены ниже [7]:

$$\begin{aligned} \varphi_1 = & 0,1865\varphi_{(1s, N_{(1)})} + 0,1865\varphi_{(1s, N_{(2)})} + 0,5937\varphi_{(2s, N)} + \\ & + 0,2107\varphi_{(2p_x, N)} + 0,7130\varphi_{(2s, O)} - 0,1590\varphi_{(2p_x, O)}; \quad E_1 = -41,24 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_2 &= 0,3180\varphi_{(1s, H_{(1)})} + 0,3180\varphi_{(1s, H_{(2)})} + 0,5577\varphi_{(2s, N)} - \\ &\quad - 0,3326\varphi_{(2p_x, N)} - 0,5781\varphi_{(2s, O)} - 0,2045\varphi_{(2p_x, O)}; E_2 = -29,8 \\ \psi_3 &= 0,3815\varphi_{(1s, H_{(1)})} - 0,3815\varphi_{(1s, H_{(2)})} + 0,6449\varphi_{(2p_y, N)} + \\ &\quad + 0,5414\varphi_{(2p_y, O)}; E_3 = -22,90 \\ \psi_4 &= 0,2194\varphi_{(1s, H_{(1)})} + 0,2194\varphi_{(1s, H_{(2)})} - 0,0861\varphi_{(2s, N)} - \\ &\quad - 0,6240\varphi_{(2p_x, N)} + 0,2867\varphi_{(2s, O)} + 0,6518\varphi_{(2p_x, O)}; E_4 = -19,20 \\ \psi_5 &= 0,7694\varphi_{(2p_z, N)} + 0,6387\varphi_{(2p_z, O)}; E_5 = -18,53 \\ \psi_6 &= 0,3335\varphi_{(1s, H_{(1)})} - 0,3335\varphi_{(1s, H_{(2)})} - 0,3012\varphi_{(2p_y, N)} - \\ &\quad - 0,8288\varphi_{(2p_y, O)}; E_6 = -14,75 \\ \psi_7 &= 0,6387\varphi_{(2p_z, N)} - 0,7694\varphi_{(2p_z, O)}; E_7 = -4,96 \\ \psi_8 &= 0,5403\varphi_{(1s, H_{(1)})} + 0,5403\varphi_{(1s, H_{(2)})} - 0,5476\varphi_{(2s, N)} + \\ &\quad + 0,1904\varphi_{(2p_x, N)} + 0,0551\varphi_{(2s, O)} - 0,2779\varphi_{(2p_x, O)}; E_8 = 3,40 \\ \psi_9 &= 0,4932\varphi_{(1s, H_{(1)})} - 0,4932\varphi_{(1s, H_{(2)})} - 0,7024\varphi_{(2p_y, N)} + \\ &\quad + 0,1471\varphi_{(2p_y, O)}; E_9 = 6,99 \\ \psi_{10} &= 0,1552\varphi_{(1s, H_{(1)})} + 0,1552\varphi_{(1s, H_{(2)})} + 0,1713\varphi_{(2s, N)} + \\ &\quad + 0,6476\varphi_{(2p_x, N)} - 0,2688\varphi_{(2s, O)} + 0,6564\varphi_{(2p_x, O)}; E_{10} = 10,34 \end{aligned}$$

Неспаренный электрон в этом радикале занимает разрыхляющую π -орбиталь (ψ_7), образованную p_z -орбиталями атомов азота и кислорода*; спиновая плотность на кислороде $\rho_0^\pi \approx 0,58$, что немного выше, чем плотность на азоте $\rho_N^\pi \approx 0,42$. На основании расчетов по CNDO/2 полоса при 240 мкм в УФ-спектрах алифатических АР отнесена к $\pi-\pi^*$ -переходу, а полоса при 450 мкм — к $n-\pi^*$ -переходу. Отклонение от плоской структуры приводит к уменьшению ρ_N^π и увеличению ρ_0^π [8, 9].

Для радикала $H_2NO\cdot$ рассчитаны главные значения компонент g -тензора (см. гл. II): $g_{zz} = 2,0023$, $g_{yy} = 2,0062$, $g_{xx} = 2,0091$; ось z совпадает с осью π -орбитали неспаренного электрона, ось x совпадает с направлением N—O-связи (см. рис. II.2). Эти значения мало отличаются от опытных для ди-трет-бутилазотокислого радикала ($g_{zz} = 2,0027$, $g_{yy} = 2,0061$, $g_{xx} = 2,0089$) [10].

Для радикала $(CH_3)_2NO\cdot$ получены результаты: $\rho_N^\pi \approx 0,43$, $\rho_0^\pi \approx 0,45$, $g_{yy} = 2,00399$, $g_{xx} = 2,00859$, $g_{zz} = 2,0023$ [7]. В этом радикале $\rho_0^\pi + \rho_N^\pi < 1$ из-за частичной делокализации неспаренного электрона по метильным группам.

* Потенциалы ионизации диалкилазотокислых радикалов (вертикальные, $7,2 \div 7,4$ эВ [7а, б], адиабатические, $6,7 \div 6,8$ эВ [7б]) меньше, чем у соответствующих аминов и гидроксиламинов.

В табл. VI.1 приведены результаты расчетов распределения спиновой плотности во фрагменте $>N-O\cdot$ в азотокислых радикалах при различных значениях угла α отклонения связей у атома азота от плоскости.

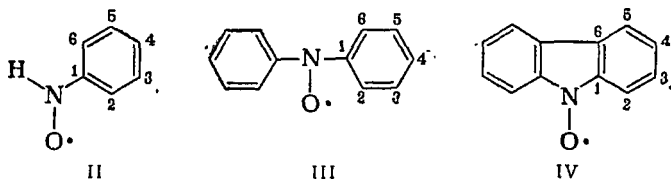
Таблица VI.1. Расчетные спиновые плотности в некоторых азотокислых радикалах

Радикал	α , град	Метод расчета	ρ_O^π	ρ_N^π	Литература
$H_2NO\cdot$	0	CNDO/2	0,58	0,42	[7]
		CNDO/SP	0,616	0,384	[9]
		INDO	0,697	0,303	[9]
		ССП	0,750	0,250	[8]
		INDO	0,703	0,229	[9]
$CH_3(H)NO\cdot$ $(CH_3)_2NO\cdot$	0	CNDO/SP	0,639	0,306	[9]
	0	ССП	0,670	0,270	[8]
	0	CNDO/SP	0,529	0,418	[9]
$\sim C \diagup NO\cdot$ $\sim C \diagdown NO\cdot$ $(CF_3)_2NO\cdot$	10	ССП	0,600	0,280	[8]
	8	CNDO/SP	0,546	0,379	[9]
$\sim C \diagup NO\cdot$ $\sim C \diagdown NO\cdot$ $(CF_3)_2NO\cdot$	0	ССП	0,725	0,273	[11]
	10	INDO	0,815	0,169	[12]

Из результатов, приведенных в табл. VI.1, видно, что в алифатических АР неспаренный электрон локализован почти полностью на фрагменте $>N-O$. Независимо от метода расчета оказывается, что $\rho_O^\pi \geq \rho_N^\pi$.

Перейдем к анализу расчетов распределения спиновой плотности в ароматических АР, в которых возможна делокализация неспаренного электрона по фенильным кольцам.

В табл. VI.2 приведены результаты некоторых расчетов радикалов II—IV.



Спиновая плотность на атомах фрагмента $>N-O$ в ароматических радикалах меньше, чем в алифатических. Как и в алифатических радикалах, в большинстве случаев $\rho_O^\pi \geq \rho_N^\pi$.

Расчетные главные значения компонент g -тензора ароматических АР близки к экспериментальным (табл. VI.3) [7].

В азотокислых радикалах основной вклад в Δg_{yy} вызван $\sigma-\pi^*$ -возбуждением электронов связывающей $N-O$ -орбитали, тогда как вклад в Δg_{xx} $n-\pi^*$ -возбуждением неподеленной пары электронов

Таблица VI. 2. Спиновые плотности в ароматических азотокисных радикалах

Ради- кал	Метод расче- та *	ρ_O	ρ_N	ρ_C^π в положениях					
				1	2	3	4	5	6
II	1	0,4797	0,3837	-0,1472	0,1725	-0,1088	0,1550	-0,1072	0,1728
	2	0,4658	0,3751	-0,0424	0,0972	-0,0348	0,0780	-0,0345	0,0955
	3	0,658	0,306	-0,050	0,053	-0,032	0,045	-0,032	0,052
	4	0,3772	0,4425	-0,0353	0,1298	-0,0592	0,1246	-0,0592	0,1298
	эксп.				0,107	(-),0,036	0,107	(-),0,036	0,107
III	1	0,4771	0,3020	-0,1157	0,1362	-0,0858	0,1232	-0,0853	0,1378
	2	0,4587	0,2958	-0,0336	0,0749	-0,0276	0,0608	-0,0256	0,0758
	эксп.				0,068	(-),0,030	0,068	(-),0,030	0,068
IV	1	0,5066	0,2579	-0,0717	0,1076	-0,0531	0,0941	-0,0520	0,0928
	2	0,4903	0,2606	-0,0147	0,0620	-0,0153	0,0488	-0,0145	0,0584
	эксп.				0,086	(-),0,021	0,086	(-),0,021	

* Метод расчета: 1—НХФ без аннигиляции [7]; 2—НХФ с аннигиляцией [7]; 3—НХФ [13]; 4—по Мак-Лечлану с параметрами $\beta_{C-N} = \beta_{C-C}$; $\beta_{N-O} = 0,7\beta_{C-C}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1,5\beta_{C-C}$; $\alpha_O = \alpha_C + 1,2\beta_{C-C}$ [14]; эксп.—по уравнению Мак-Коннела с $Q_{CH} = -27$ э.

Таблица VI. 3. Расчетные главные значения компонент g -тензора ароматических азотокисных радикалов [7]

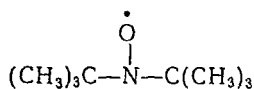
Ради- кал	Энергия орбитали неспаренного электрона, эв	Энергия возбуждения эв		g_{yy}	g_{xx}	Среднее значение g -фактора	
		$n-\pi^*$	$\sigma-\pi^*$			теор.	эксп.
II	-4,94	1,89	6,34	2,0050	2,0091	2,0055	—
III	-5,18	1,87	6,32	2,0046	2,0086	2,0051	2,0059 [15]
IV	-5,64	1,47	5,92	2,0046	2,0103	2,0057	2,0055 [15]

атома кислорода (см. гл. II). В ароматических AP спиновая плотность на атомах N—O-группы меньше, чем в алифатических, и энергии $n-\pi^*$ и $\sigma-\pi^*$ -переходов также меньше. Поэтому главные значения компонент g -тензора в радикалах обоих типов отличаются мало.

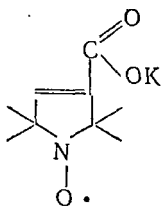
Введение таких заместителей, как F, Cl, Br, OH, NH₂, в пара- и орто-положения фенильного кольца не сильно влияет на распределение спиновой плотности. Однако объемистые орто-заместители, способные изменять конформацию радикала (угол поворота фенильных колец), приводят к заметным изменениям распределения спиновой плотности [13, 16], что аналогично закономерностям, наблюдаемым для углеводородных радикалов (см. гл. IV).

Рассмотрим экспериментальные данные по геометрии парамагнитного фрагмента $>N-O\cdot$. На основании расчетов [9] полной энергии радикалов H₂NO \cdot и (CH₃)₂NO \cdot по методам CNDO и

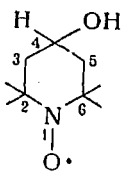
INDO геометрия фрагмента должна зависеть от природы заместителей. Анализ экспериментальных данных (табл. VI. 4) подтверждает этот вывод и показывает, что углы ϕ между плоскостью, проходящей через атомы CNC, и N—O-связью для радикалов V—XIII могут заметно отличаться.



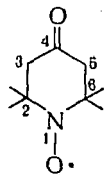
V



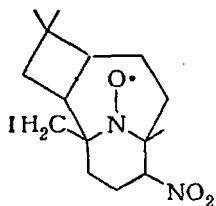
VI



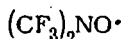
VII



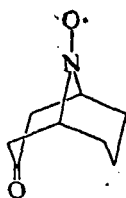
VIII



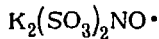
IX



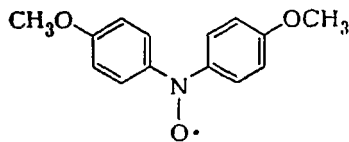
X



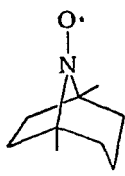
XI



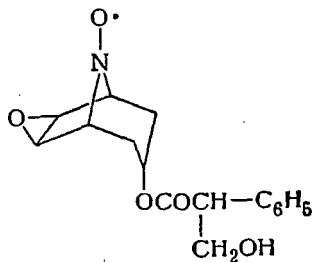
XII



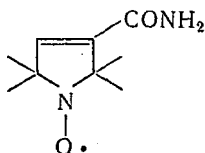
XIII



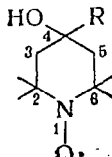
XIV



XV



XVI



XVII

Молекулярные диаграммы некоторых радикалов приведены на рис. VI.1.

В алифатических AP конфигурация фрагмента $>\text{N}-\text{O}$ сильно зависит от структуры заместителей (цикл или открытая цепь), а в циклических — от конформации цикла и характера заместителя в положении 4 гетероциклического кольца. В радикале V парамаг-

Таблица VI. 4. Геометрические параметры фрагмента >N—O
в азотокисных радикалах

Радикал	r_{N-O} , Å	r_{C-N} , Å	$\angle CNC$	φ^*	Метод исследования**	Литература
V	1,28	1,51	136 ± 3	~ 0	Э	[17]
VI	1,27	1,50	114,5	0	Р	[18, 19]
VII	1,26	1,53	134	21	Р	[20]
VIII	1,29	1,499	125,4	15,8	Р	[21]
IX	1,30	1,46	121	0	Р	[22]
X	1,30	1,50	121	24	Р	[23]
XI	1,26	1,44	120,9	22	Э	[24]
XII	1,29	1,47	114,2	30,5	Р	[25]
XIII	1,28	1,67 (S-N)	118 ($\angle SNS$)	0	Р	[26]
XIII	1,23	1,44	124	0	Р	[27]

* Угол между плоскостью CNC и N—O-связью.

** Э—Электронграфия в газовой фазе; Р—рентгенография монокристалла.

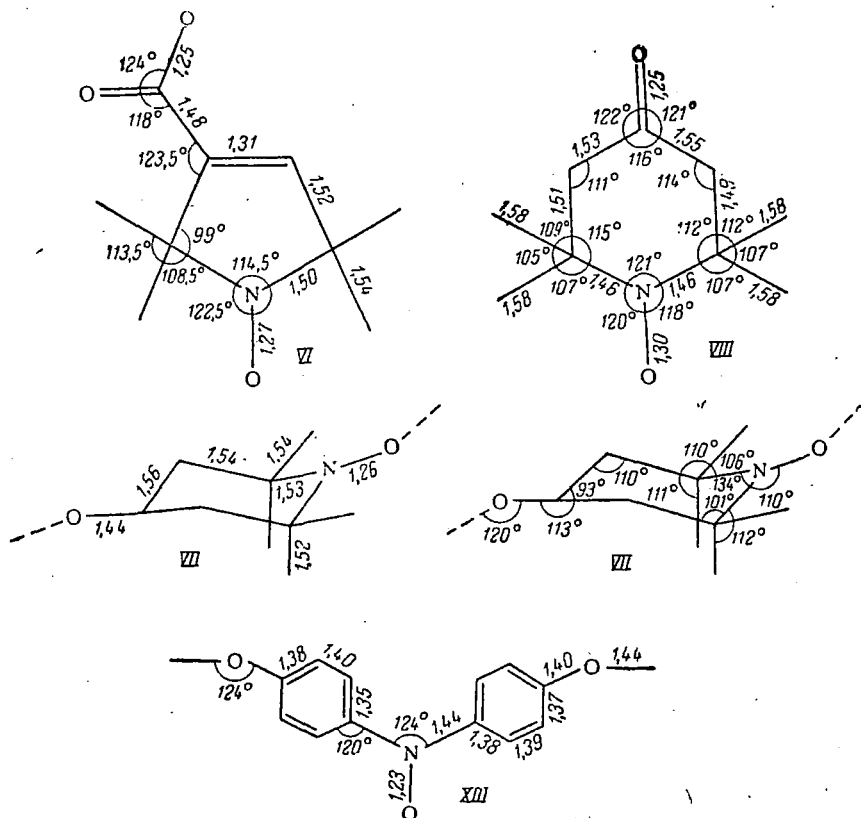


Рис. VI. 1. Длины связей и углы между связями в радикалах VI [18, 19], VII [20], VIII [22], XIII [27].

нитный фрагмент плоский, тогда как в радикале X он имеет пирамидальную структуру. Радикал VII имеет конформацию кресла, а радикал VIII — скрещенной ванны с углом между C=O- и N—O-связями $\gamma = 180^\circ$ и углом 28° между плоскостями $C_{(2)}C_{(6)}NO$ и $C_{(3)}C_{(5)}C=O$. Дипольный момент радикала VIII, измеренный в растворе (1,36 D), совпадает с вычисленным по векторной схеме для конформации скрещенной ванны при $\gamma = 152 \div 156^\circ$ [28]. Следовательно, конформации радикала в растворе и монокристалле заметно отличаются.

В радикале VI парамагнитный фрагмент плоский и лежит в плоскости пирролинового кольца; в радикалах IX и XI, имеющих напряженную фиксированную структуру, наиболее сильные отклонения фрагмента от плоской структуры.

В ароматическом радикале XIII парамагнитный фрагмент плоский и N—O-связь (1,23 Å) короче, чем в алифатических радикалах (1,26—1,30 Å). В этом радикале фенильные кольца из-за стерических взаимодействий повернуты на $\sim 33^\circ$ относительно плоскости парамагнитного фрагмента. Существенно, что как в алифатических, так и в ароматических радикалах N—O-связь короче одинарной (1,44 Å), но длиннее двойной (1,20 Å) [29] N—O-связи.

Рассмотрим экспериментальные данные о распределении спиновой плотности в AP. Константы изотропного СТВ исследованы для большого числа AP. В алифатических радикалах a^N обычно лежит в интервале 14—17, в ароматических — 7—10 э [1]. Близкое к значению в алифатических AP значение a^N в соли Фреми XII ($13,091 \pm 0,004$ э, $g = 2,00550 \pm 0,00004$) [30]. В жестких напряженных системах с фиксированной геометрией, в которых связи у азота не лежат в одной плоскости, a^N заметно больше, чем в радикалах с плоским парамагнитным фрагментом. Так, в радикале IX $a^N = 17,5$ [31], в XIV 19,5 [32], в XV 19,8 э [33], тогда как в радикале XVI $a^N = 14,9$ э [34].

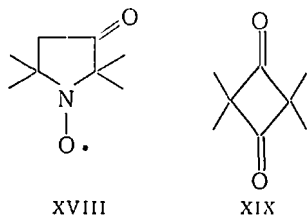
Эта закономерность является общим свойством AP и объясняется тем, что при нарушении плоскостности фрагмента в волновой функции неспаренного электрона увеличивается доля s -состояния, т. е. возрастает одноэлектронный вклад в a^N , знак которого совпадает со знаком спин-поляризационного вклада. Введение различных заместителей в положение 4 циклических диалкилазоксиных радикалов почти не влияет на a^N . Например, в радикале XVII с R—H, CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, *трет*-C₄H₉ значения a^N равны соответственно 15,5; 15,1; 15,1; 15,3; 15,2 э [35]. В спектрах ЭПР таких радикалов часто наблюдается СТВ с протонами метильных групп ($a^H \approx 0,4$ э) [34—36]. Наиболее точная информация о a^H в этих радикалах получена с помощью ЯМР (см. гл. IX).

Доля s -состояния в волновой функции неспаренного электрона на атоме азота, рассчитанная из a^N , не превышает 3%, а на атоме кислорода (из a^{17O}) не превышает 1,2%.

Таким образом, из констант изотропного СТВ следует, что молекулярная орбиталь неспаренного электрона построена почти из

чистых p_z -орбиталей азота и кислорода, т. е. AP являются π -электронными радикалами. Спиновую плотность на p_z -орбиталях азота и кислорода можно определить из констант анизотропного СТВ (см. гл. I).

Компоненты тензора СТВ радикалов V, VIII и XVIII в диамагнитно разбавленном монокристалле XIX



имеют [10] вид:

$$\text{V } A_{zz} = 32 \pm 1,5 \text{ э; } A_{yy} = 5,6 \pm 0,5 \text{ э; } A_{xx} = 7,1 \pm 0,5 \text{ э}$$

$$\text{VIII } A_{zz} = 31 \text{ э; } A_{xx} = A_{yy} = 5,2 \text{ э}$$

$$\text{XVII } A_{zz} = 31 \text{ э; } A_{yy} = A_{xx} = 4,7 \text{ э}$$

Компоненты g -тензора в этих радикалах равны соответственно $g_{zz} = 2,0027 \pm 0,0003$; $g_{yy} = 2,0061 \pm 0,0003$; $g_{xx} = 2,0089 \pm 0,0003$.

Главные значения компонент тензора СТВ и g -тензора ди-трет-бутилазотокисного радикала с большей точностью определены в работе [37]:

$$A_{zz} = 31,78 \pm 0,05 \text{ э; } g_{zz} = 2,00270$$

$$A_{yy} = 5,95 \pm 0,05 \text{ э; } g_{yy} = 2,00616$$

$$A_{xx} = 7,59 \pm 0,05 \text{ э; } g_{xx} = 2,00872$$

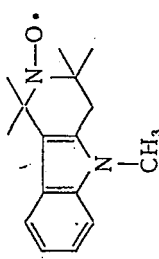
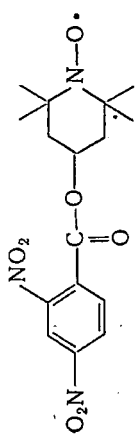
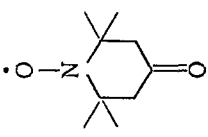
Значения g -фактора вычислены с учетом сдвига компонент спектра за счет СТВ второго порядка (см. гл. I, 4).

Детальный анализ ориентационных зависимостей спектра показал, что направления главных осей тензоров g и СТВ не совпадают и угол между ними в плоскости xy составляет $\sim 6^\circ$.

По мнению авторов работы [37], возможная причина несовпадения главных осей тензоров g и СТВ — взаимодействие радикала с матрицей, которое может вызвать изменение геометрии и электронной структуры фрагмента $>N-O$; это следует иметь в виду при использовании радикалов в качестве спиновых меток и парамагнитных зондов (см. гл. XI).

Компоненты тензора СТВ и g -тензора радикала $(Ph)_2NO\cdot$ в монокристалле бензофенона равны: $A_{zz} = 23,8 \text{ э; } A_{xx} = 1,9 \text{ э; } A_{yy} = 3,6 \text{ э; } g_{zz} = 2,0022$; $g_{xx} = 2,0092$; $g_{yy} = 2,0056$ (в растворе — переохлажденном бензофеноне — $a^N = 9,77 \text{ э; } g = 2,0055$; $a_{\text{про}}^H = a_{\text{пара}}^H = 1,86 \text{ э, } a_{\text{мета}}^H = 0,87 \text{ э}$). Направления главных осей тензоров g и СТВ в этом радикале совпадают. Кристаллографическая ячейка бензофенона состоит из четырех молекул. Радикал замещает одну из молекул и занимает такое положение, что

Таблица VI.5. Параметры спектров ЭПР диалкилазотоксических радикалов (концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [39]

Радикал	Матрица	a_N^* ($\pm 0,1$ э)	a_N^{**} ($\pm 0,1$ э)	δN ($\pm 0,1$ э)*	g_{\parallel}^* ($\pm 0,0001$)	g_{\perp}^* ($\pm 0,0001$)
$(CH_3)_3C-N(C(CH_3)_3)O\cdot$	Толуол	15,06	15,47	9,44	2,0026	2,0085
	Толуол	13,80	15,50	9,63	2,0016	2,0075
	Толуол	14,43	15,36	9,05	2,0021	2,0078
	Толуол Тетрагидрофуран Оргстекло Полистирол	13,77 14,72 14,81 14,31	14,42	9,66 9,31 9,18 9,07	2,0019 2,0021 2,0022 2,0018	2,0059 2,0077 2,0082 2,0069

* В стеклах при 77 К.
** В толуоле при 25 °С

π -орбиталь неспаренного электрона параллельна π -орбитали СО-группы бензофенона [38].

Если тензор СТВ аксиален и анизотропия g -тензора невелика по сравнению с анизотропией СТВ, то константы анизотропного СТВ довольно просто определить из спектров ЭПР замороженных растворов радикалов (в поликристаллах или стеклах) с расстоянием между крайними компонентами $\sim 2A_{zz}$ (рис. VI.2).

Анизотропную часть тензора СТВ можно найти по соотношению $A_{zz} = a^N + 2b^N$, где $b^N = T_{zz}/2 = -T_{xx} = -T_{yy}$.

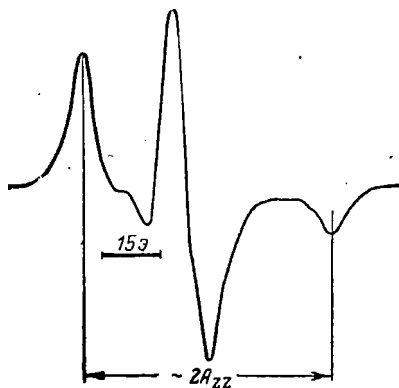


Рис. VI.2. Спектр ЭПР радикала 2,2,6,6-пиперидил-1-оксида в глицерине при 77°K.

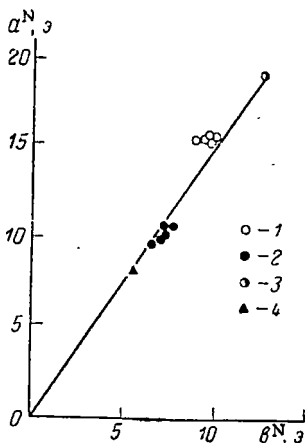


Рис. VI.3. Зависимость a^N от b^N [40] для азотокисных радикалов:

1—алифатические АР; 2—ароматические АР; 3— NH_3^+ ; 4—дифенилпикрилгидразил.

При таком анализе спектров не учитывается анизотропия g -тензора и предполагается, что изотропное СТВ в растворе и в замороженных матрицах одинаково. Однако матрица может искажать геометрию радикала, поэтому этот способ определения анизотропной части СТВ следует рассматривать лишь как оценочный, ориентировочный. Более строгий анализ заключается в построении теоретических спектров и подборе параметров (компонент тензора СТВ и g -тензора), при которых экспериментальные спектры радикалов в стеклах совпадают с теоретическими. Определенные таким образом константы СТВ и параметры g -тензора ряда радикалов приведены в табл. VI.5.

Нетрудно заметить, что константы a^N в растворе и замороженных стеклах заметно отличаются. Кроме того, значения a^N и b^N для радикалов в различных матрицах также отличаются и не равны значениям в монокристалле. Таким образом, каждая матрица «по-своему» искажает геометрию радикала, вызывая изменение распределения спиновой плотности и спин-поляризационных

параметров. Важно отметить, что g -фактор радикалов в застеклованных матрицах, в отличие от монокристаллов, аксиально симметричен.

На рис. VI.3 показана зависимость между a^N и b^N для некоторых AP [40]. Видно, что точки хорошо группируются вблизи прямой с наклоном $1,6 \pm 0,2$, проходящей через начало координат; этой зависимости подчиняются также константы СТВ соли Фреми ($(KSO_3)_2NO\cdot$: во льду $A_{zz} = 29,8 \pm 0,3$; $A_{xx} = 5,5 \pm 0,5$; $A_{yy} = 4,0 \pm 0,5$ э; $g_{zz} = 2,0025 \pm 0,0001$; $g_{xx} = 2,0081 \pm 0,0002$; $g_{yy} = 2,0057 \pm 0,0002$; в монокристалле ($(KSO_3)_2NOH$ $A_{zz} = 27,5$; $A_{xx} = 7,7$; $A_{yy} = 5,5$ э; $g_{zz} = 2,0026$, $g_{xx} = 2,0094$, $g_{yy} = 2,0055$ [30].

Для многих AP между a^N и b^N существует прямая пропорциональность:

$$\frac{a^N}{b^N} \approx 1,6 \quad (VI, 1)$$

Как уже отмечалось, искажение геометрии парамагнитного фрагмента приводит к увеличению a^N ; в результате отношение a^N/b^N возрастает. Так, для радикала XV $a^N/b^N \approx 2,0$ [33]. Отклонение значений a^N/b^N от 1,6 можно рассматривать как своеобразный критерий искажения фрагмента $>N-O$.

Используя приведенное в табл. I.1 значение $B_0 = 17,1$ э для электрона на $2p$ -орбитали азота, увеличенное в 1,3 раза (для учета эффективного положительного заряда на N), из (VI.1) можно получить полуэмпирическое соотношение между ρ_N^π и константой изотропного СТВ с азотом в AP:

$$a^N \approx 1,6 \cdot B_0 \cdot 1,3 \cdot \rho_N^\pi \approx 35,5\rho_N^\pi \quad (VI. 2)$$

Изотропное СТВ с ^{14}N в AP обусловлено спиновой поляризацией внутренней пары электронов и σ -связей атома азота. Уравнение (I.137) для AP имеет вид:

$$a^N = (S^N + Q_{NO}^N + 2Q_{NX_i}^N) \rho_N^\pi + Q_{ON}^N \rho_O^\pi + 2Q_{X_i, N}^N \rho_{X_i}^\pi \quad (VI. 3)$$

Из сопоставления (VI.2) и (VI.3) следует, что основной вклад в a^N вносит первый член уравнения (VI.3), т. е. спиновая плотность, локализованная на азоте; именно из этих соображений на рис. VI.3 приведены значения констант СТВ в дифенилпикрилгидразиле (только для α -атома азота) и ион-радикале NH_3^+ .

Расчет по уравнению (VI.2) дает, что $\rho_N^\pi \approx 0,4$ в алифатических и $\rho_N^\pi \approx 0,3$ в ароматических радикалах. Эти значения не сильно отличаются от результатов теоретических расчетов (см. табл. VI.1, VI.2).

В работах [41, 42] были предложены другие полуэмпирические уравнения. Были использованы экспериментальные значения a^N и рассчитанные ρ^π . Так, для радикала $(Ph)_2NO\cdot$ $a^N = 35,6 \rho_N^\pi - 0,93\rho_O^\pi$ [41] для $N(Ph)NO\cdot$ $a^N = 24,7\rho_N^\pi - 0,96\rho_O^\pi$ или $a^N = 30,5\rho_N^\pi - 13,6\rho_O^\pi$ [42].

Все эти уравнения позволяют оценивать спиновые плотности в азотокисных радикалах. Более точные значения ρ_N^π и ρ_0^π приведены в гл. IX.

Отметим, что знак константы a^N положителен. Это вытекает из анализа ширины линий спектров ЭПР азотокисных радикалов в вязких растворителях [в области сильных полей линии азотного триплета уширены сильнее, чем в области слабых полей (см. гл. III)] и из сдвигов линий СТС в спектре радикала в жидкокристаллическом растворителе. На рис. VI.4 приведен спектр ЭПР дифенилазотокисного радикала в 4,4'-диметоксиазоксибензоле, зарегистрированный выше (а) и ниже (б) точки перехода между жидкокристаллическим и изотропным состояниями растворителя [43].

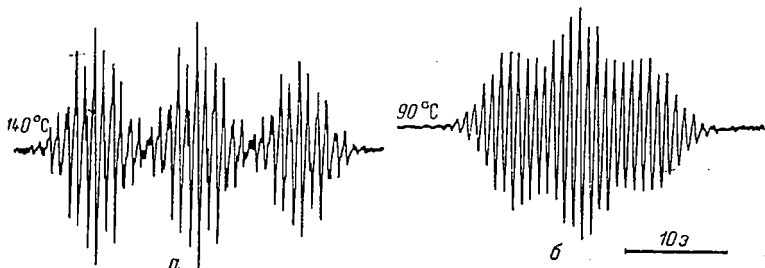


Рис. VI.4. Спектр ЭПР радикала $(\text{Ph})_2\text{NO}\cdot$ в изотропной (а) и жидкокристаллической (б) фазах 4,4'-диметоксиазоксибензола [43].

Тензор СТВ радикала аксиально симметричен, поэтому сдвиг определяется выражением

$$\delta a = \langle a^N \rangle_{\text{набл}} - a^N = T_{zz} O_{zz} \quad (\text{VI.4})$$

Молекулы $(\text{Ph})_2\text{NO}\cdot$ почти плоские, в жидком кристалле ось z будет стремиться ориентироваться перпендикулярно направлению магнитного поля, т. е. $O_{zz} < 0$. Спиновая плотность на азоте положительна, т. е. $T_{zz} > 0$ и $T_{zz} O_{zz} < 0$. Из спектра, приведенного на рис. VI.4, видно, что абсолютные значения $\langle a^N \rangle_{\text{набл}}$ и a^N близки и $\delta a < 0$.

Предположим, что знаки $\langle a^N \rangle_{\text{набл}}$ и a^N совпадают (в противном случае сдвиг должен быть примерно в два раза больше, чем a^N . Последнее мало вероятно, так как $T_{zz} \approx 14$ э, $a^N \approx 10$ э и даже для радикала полностью ориентированного таким образом, что $O_{zz} = 1$, δa лишь в 1,4 раза больше a^N). Тогда из уравнения IV.4 следует, что разность $\langle a^N \rangle_{\text{набл}} - a^N$ отрицательна лишь при условии $a^N > 0$.

При введении в молекулу ароматических АР заместителей обладающих электронодонорными свойствами (CH_3 , OCH_3 и т. д.), ρ_N^π увеличивается; в результате возрастает a^N . При введении электроакцепторных заместителей a^N и ρ_N^π уменьшаются.

На рис. VI. 5 приведена зависимость a^N от σ -констант Гаммета для радикала *трет*- $C_4H_9(n-R-Ph)NO\cdot$ [44] $a^N/a_0^N = \rho\sigma$ [a_0^N — константа a^N для *трет*- $C_4H_9(Ph)NO\cdot$]. Аналогичные зависимости имеют место и для других АР. Константы, ρ , характеризующие изменение a^N под влиянием заместителя, близки для различных классов ароматических АР (табл. V. 6). [45—48].

Рассмотрим СТВ с ^{17}O во фрагменте $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ N-O \\ \diagup \\ C \end{matrix}$. В радикале (*втор*- C_4H_9) $_2NO\cdot$ $a^{17O} = 19,71$ э [49], в (*трет*- C_4H_9) $_2NO\cdot$ $a^{17O} = 19,41 \pm 0,1$ э [50], в $K_2(SO_3)_2NO\cdot$ $a^{17O} = 20,7$ э [51].

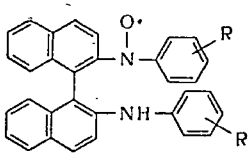
В алифатических азотокисных радикалах a^{17O} приблизительно вдвое больше, чем в ион-радикале *пара*-бензосеми- $\rho_0^{\pi} \approx 0,2$ [52]. Это согласуется

со сделанными выше оценками спиновой плотности на кислороде в АР.

Рис. VI. 5. Зависимость a^N от σ -констант Гаммета для радикалов *трет*- $C_4H_9(n-R-Ph)NO\cdot$ [44].

со сделанными выше оценками спиновой плотности на кислороде в АР.

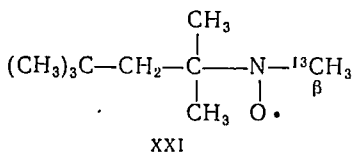
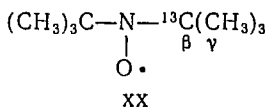
Таблица VI. 6. Изменение a^N под влиянием заместителей в ароматических азотокисных радикалах [47]

Радикал	Растворитель	ρ
$Ar-N-H$ O \cdot	Толуол	-0,0930
$Ar-N-C(CH_3)_3$ O \cdot	Этиленгликоль	-0,0659
$Ar-N-Ar$ O \cdot	Бензол и ксилол	-0,1160
	Бензол	-0,100

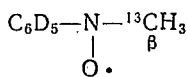
Анализ ширины линий спектра соли Фреми показал [51], что $a^{17O} < 0$. Отрицательный знак a^{17O} (поскольку $\gamma_{17O} < 0$) означает,

что спиновая плотность на 2s-орбитали кислорода, возникающая вследствие спиновой поляризации, положительна (так же, как и на 2s-орбитали азота).

В ряде азотокисных радикалов наблюдается СТВ с ^{13}C при естественном содержании изотопа. Для однозначного отнесения констант СТВ авторами работы [53] были синтезированы радикалы XX—XXII



XXI



XXII

обогащенные изотопом ^{13}C в β -положении (табл. VI.7).

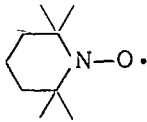
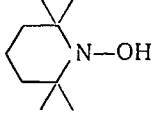
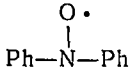
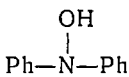
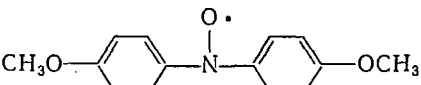
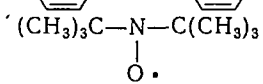
Таблица VI.7. Константы СТВ (в э) в некоторых азотокисных радикалах [53, 54]

Радикал	Растворитель	a^{N}	$a^{^{13}\text{C}}$	
XX	Бензол	$15,47 \pm 0,05$	$4,38 \pm 0,05$ (β) $4,35 \pm 0,1$ (γ)	
	Диметилсульфоксид	$15,69 \pm 0,05$	$4,56 \pm 0,05$ (β) $4,40 \pm 0,1$ (γ)	
	Метиленхлорид	$15,79 \pm 0,05$	$4,69 \pm 0,05$ (β) $4,50 \pm 0,2$ (γ)	
	Диэтиленгликоль	$16,13 \pm 0,05$	$4,80 \pm 0,05$ (β) $4,50 \pm 0,1$ (γ)	
	10% раствор LiCl в воде		$17,47 \pm 0,05$	$5,40 \pm 0,05$ (β) $4,88 \pm 0,1$ (γ)
				$6,1 \pm 0,1$ (β)
XXI	Метиленхлорид	$15,1 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$ (β)	
XXII	Метиленхлорид	$10,05 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$ (β)	
VIII	Этиленгликоль	$15,9$	$5,7$ (β)	

На s-орбитали β - и γ -атомов углерода попадает $\sim 0,5\%$ спиновой плотности. Константы $a_{\beta}^{^{13}\text{C}}$ и $a_{\gamma}^{^{13}\text{C}}$ близки по значениям, но $a_{\beta}^{^{13}\text{C}}$ сильнее зависит от природы растворителя. Из ширины линий были определены знаки $a^{^{13}\text{C}}$. В радикалах XX и XXI $a_{\beta}^{^{13}\text{C}} < 0$. По мнению авторов работы [53], СТВ с β -атомами углерода возникает главным образом в результате поляризации N—C-связи неспаренным электроном на атоме азота. Знаки $a^{^{13}\text{C}}$, определенные из ширины линий, совпадают со знаками, найденными методом ЯМР. Эти данные подтверждают: фрагмент $>\text{N}-\text{O}$ почти плоский.

Рассмотрим результаты измерения дипольных моментов азотокисных радикалов и дипольных моментов соответствующих этим радикалам гидросиламинов (табл. VI.8).

Таблица VI.8. Дипольные моменты μ азотокисных радикалов, соответствующих гидросиламинов и связи N—O (μ_{N-O})

Вещество	μ , Д	μ_{N-O} , Д	Литература
	3,14	2,7	[28]
	1,76	0,9	[28]
	3,0	2,4	[55]
	1,3	0,9	[55]
	3,85	2,5	[56]
	3,08	2,44	[57]

При образовании радикала из молекулы гидросиламина происходит изменение гибридизации связей у атома азота. Если, однако, предположить, что различия μ_{N-O} в гидросиламине и радикале вызваны лишь делокализацией неспаренного электрона, т. е. дипольные моменты σ -связи N—O в молекуле и радикале одинаковы, то можно получить: в алифатических AP $\rho_N^\pi \approx 0,3$, $\rho_O^\pi \approx 0,7$ [28]. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными методами ЭПР и ЯМР, и заставляют предполагать, что образование радикала не сопровождается значительной перестройкой σ -электронной оболочки.

Таким образом, результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований геометрии, спектров ЭПР и дипольных моментов азотокисных радикалов достаточно хорошо согласуются между собой и позволяют представить электронную структуру радикального центра в этих радикалах.

2. КОНФОРМАЦИИ АЗОТОКИСНЫХ РАДИКАЛОВ

Рассмотрим конформации циклов, алкильных и арильных заместителей в AP. Данные о конформациях можно получить методами рентгеноструктурного анализа и электронографии, дипольных моментов и т. д.

Однако наиболее интересные результаты о геометрии радикалов и о молекулярной динамике, взаимных превращениях конформаций дают методы ЭПР и ЯМР. Здесь будут приведены данные ЭПР; данные ЯМР обсуждаются в гл. IX.

В табл. VI.9 приведены константы СТВ в некоторых АР с открытой цепью.

Таблица VI.9. Константы СТВ (в э) с N и β-протонами в некоторых азотокисных радикалах с открытой цепью

Радикал	a^N	a_β^H	Литература
$(CH_3)_2NO \cdot$	16,8	14,7	[58]
$(CH_3)_3C(NO \cdot)CH_3$	16,4	12,7 (CH_3)	[59]
$(C_2H_5)_2NO \cdot$	16,7	11,2	[58]
$(CH_3CH_2CH_2)_2NO \cdot$	15,2	10,3	[60]
$(C_6H_5CH_2)_2NO \cdot$	14,9	8,7	[60]
$[(CH_3)_2CH]_2NO \cdot$	14,7	4,5	[60]
$C_2H_5(NO \cdot)CH(CH_3)_2$	16,0	4,8 (CH)	[61]
$(CH_3)_3C(NO \cdot)CH(CH_3)_2$	16,8	1,8 (CH)	[61]
$H(NO \cdot)CH(CH_3)_2$	12,7	12,1 (CH)	[61]
$Ph(NO \cdot)CH_3$	11,0	10,4	[59]
$Ph(NO \cdot)C_2H_5$	11,1	8,3	[59]
$Ph(NO \cdot)CH(CH_3)_2$	11,1	2,8	[59]
$CH_3(NO \cdot)CSCH(CH_3)_2$	8,7	9,7 (CH_3)	[62]
$C_2H_5(NO \cdot)COOC_2H_5$	8,7	6,7 (CH_2)	[62]
$(CH_3)_2CH(NO \cdot)COOC_2H_5$	9,0	2,9 (CH)	[62]

В диметилазотокисном радикале вращение метильной группы свободное и все возможные конформации статистически равновероятны, поэтому

$$a_{CH_3}^H = B \langle \cos^2 \theta \rangle \rho_N^\pi \quad (VI.5)$$

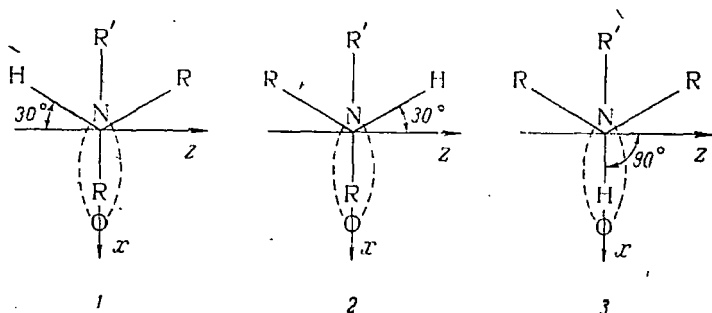
где $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$.

Отсюда $25,9 < B\rho_N^\pi < 29,9$ [61]. Принимая, что для азотокисных радикалов B такое же, как для радикалов $\cdot CH_2CH_3$ и $\cdot CH(CH_3)_2$ [63], т. е. $B \approx 50$ э, можно найти ρ_N^π . Она равна $\sim 0,5$ в алифатических и $\sim 0,4$ в алкилароматических радикалах соответственно (в согласии с результатами предыдущего параграфа).

Константа a_β^H с протонами этильной и изопропильной групп меньше, чем константа СТВ с протонами метильной группы. Это вызвано существованием ротационных изомеров, для которых

$\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/2$. Главная причина возникновения ротационных изомеров — стерические взаимодействия заместителей.

Если один из заместителей — фенильная или карбонильная группы, по которым возможна делокализация неспаренного электрона, то значения a^N и a_β^H уменьшаются по сравнению с соответствующими константами СТВ в диалкилазотокисных радикалах. Однако их отношение изменяется мало. По-видимому, в этих радикалах существуют близкие равновесные конформации алкильных групп в ротационных изомерах. По аналогии с молекулами, содержащими двойные связи [64], принимают, что в алифатических АР наиболее устойчивы такие конформации, в которых N—O-группа заслонена атомом водорода или заместителем [61]. Так, для радикалов $R'(NO\cdot)CHR_2$ наиболее устойчивыми предполагаются [61] следующие конформации



Здесь ось z направлена по оси π -орбитали неспаренного электрона.

Переходы между различными конформациями происходят с частотой, которая больше разности констант СТВ a_α^H в каждой из конформаций. Поэтому наблюдаемая константа СТВ a_β^H усреднена по всем возможным конформерам:

$$a_\beta^H = p_1 a_1^H + p_2 a_2^H + p_3 a_3^H \quad (\text{VI. 6})$$

где p_i и a_i^H — мольная доля и константа СТВ в каждой из конформаций.

Очевидно, что ротаметры 1 и 2 энергетически эквивалентны, т. е. $p_1 = p_2$. Тогда $a_1^H = a_2^H = \nu \rho_N^H \langle \cos^2 30^\circ \rangle$, $a_3^H = \nu \rho_N^H \langle \cos^2 90^\circ \rangle$.

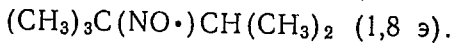
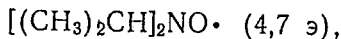
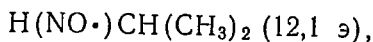
Если бы все конформации были энергетически эквивалентны, т. е. представлены с одинаковыми статистическими весами, то a_β^H с протонами изопропильной группы было бы таким же, как a_β^H с протонами CH_3 -группы ($\sim 13 \div 15$ э). Из табл. VI.9 видно, что значения константы СТВ с протонами изопропильной группы значительно меньше и лежат в интервале 2—4 э. Отсюда следует, что некоторые конформации преобладают.

Предполагая, что энергия потенциального барьера вращения относительно C—N-связи равна $\sim 8,4$ кДж/моль (2 ккал/моль)

[61], и используя значения $\langle \cos^2 30^\circ \rangle = 0,68$ и $\langle \cos^2 90^\circ \rangle = 0,12$ [65], из a_β^H (табл. VI.9) можно получить значения $\rho_1 : \rho_2 \approx \rho_3 \approx 10^{-2}$, т. е. статистический вес конформации 3 значительно больше, чем конформаций 1 и 2. При другой высоте потенциального барьера вращения значения $\langle \cos^2 30^\circ \rangle$ и $\langle \cos^2 90^\circ \rangle$ изменятся, однако по-прежнему $\rho_1 \ll 1/3$.

Итак, для азотокисных радикалов, содержащих изопропильную группу, наиболее устойчивым является ротаметр 3, в котором С—Н-связь лежит в плоскости, перпендикулярной π -орбитали неспаренного электрона ($\theta \approx 90^\circ$).

Статистические веса конформаций и высота потенциального барьера вращения зависят от второго заместителя у атома азота; этой зависимостью объясняются различия a_β^H в ряду:



Аналогичный анализ констант СТВ и возможных конформаций радикалов $\text{R}'(\text{NO}\cdot)\text{CH}_2\text{R}$, в которых один из заместителей у атома азота — этильная или бензильная группы, показал, что наиболее устойчивы [61] конформации:

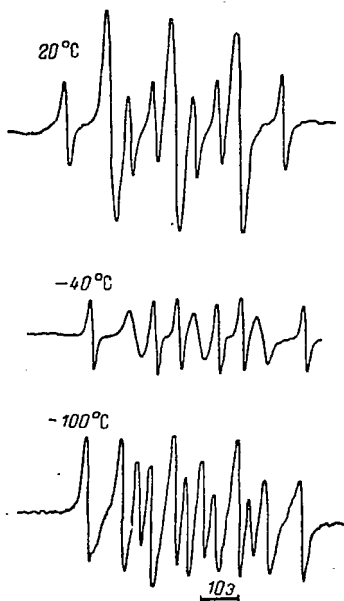
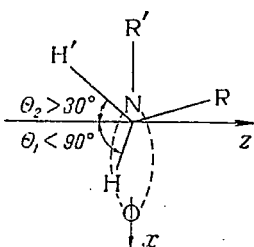
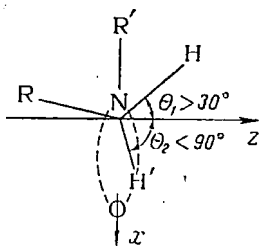
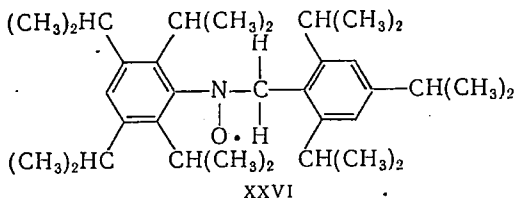
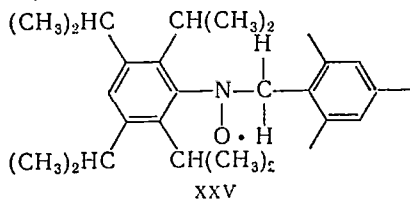
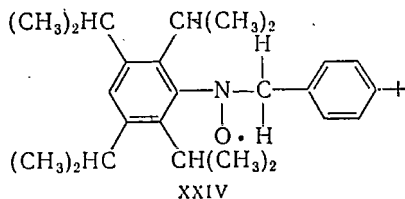
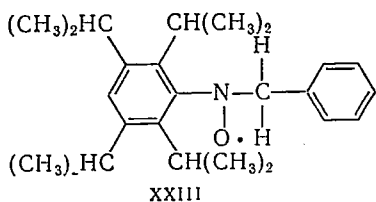


Рис. VI.6. Спектр ЭПР *трет*-октилэтилазотокисного радикала при разных температурах [61].

в которых константы СТВ с протонами Н и Н' отличаются. Однако если частота конформационных переходов больше разности a_β^H в каждой из конформаций, оба β -протона этильной или бензильной групп имеют одинаковую (усредненную) константу СТВ. В *трет*-октилэтилазотокисном радикале это условие выполняется при $+20^\circ\text{C}$ (рис. VI.6, $a_\beta^H = 10,7 \text{ э}$). При -100°C в этом ра-

дикале частота конформационных переходов намного меньше разности констант СТВ, и в спектре ЭПР наблюдаются две константы a_{β}^H с неэквивалентными β -протонами ($a_{\beta}^H = 12,75$ э, $a_{\beta}^{H'} = 9,85$ э) (рис. VI.6). При промежуточных температурах, когда частота переходов соизмерима с разностью констант СТВ, конформационные превращения приводят к модуляции изотропного СТВ и уширению компонент спектра (рис. VI.6). Из температурной зависимости ширины линий (см. гл. III) определена энергия активации внутримолекулярных вращений, равная 31,5 кДж/моль (7,5 ккал/моль). В *трет*-октилбензилазотокисном радикале энергия активации внутримолекулярных вращений равна 27,7 кДж/моль (6,6 ккал/моль) [61].

Внутримолекулярное вращение бензильной группы в радикалах XXIII — XXVI



чувствительно к заместителям в *пара*- и *орто*-положениях фенильного кольца. Энергии активации и предэкспоненциальные множители ν_0 частот вращений в этих радикалах приведены ниже [66] (растворитель — этанол):

Радикал	XXIII	XXIV	XXV	XXVI
E , кДж/моль	$16,0 \pm 0,4$	$18,5 \pm 0,8$	$19,3 \pm 0,8$	$26,9 \pm 1,7$
E , ккал/моль	$3,8 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,4$
ν_0 , s^{-1}	$1,12 \cdot 10^{12}$	$2,38 \cdot 10^{12}$	$1,12 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$

Как и следовало ожидать, наиболее сильное влияние оказывают объемистые $(CH_3)_2CH$ -группы в *орто*-положении (радикал XXVI).

Для радикала XXIII в мезитиле при $T = 226 \text{ K}$, когда существует лишь одна из конформаций, константы CTB ($a_{\beta}^{\text{H}} = 11,5 \text{ \AA}$ и $a_{\beta}^{\text{H}'} = 3,5 \text{ \AA}$) соответствуют значениям углов $\theta_1 = 68^\circ$ и $\theta_2 = 47^\circ 20'$, что находится в согласии с представленной выше схемой строения конформеров. Были измерены энергии активации внутримолекулярных вращений для радикала XXV в различных растворителях (табл. VI.10) [66]. Видно, что значения E зависят от вязкости растворителя.

Таблица VI. 10. Энергии активации E , предэкспоненциальные множители ν_0 внутримолекулярных вращений для радикала XXV в различных растворителях [66] и энергии активизации вязкости E_{η} этих растворителей

Растворитель	E		$\nu_0 \cdot 10^{-9},$ с^{-1}	E_{η}	
	кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
Сероуглерод	5,4	1,3	4,0	5,56	1,33
Тетрахлорметан	12,9	3,1	31,0	10,5	2,5
Мезитилен	20,9	5,0	28,8	8,4	2,0
<i>n</i> -Гексан	14,6	3,5	52,6	6,89	1,65
<i>n</i> -Октан	18,4	4,4	166	8,9	2,15
<i>n</i> -Декан	20,5	4,9	316	10,5	2,5
Этанол	19,2	4,6	112	13,8	3,3
<i>n</i> -Пропанол	22,1	5,3	270	18,4	4,4
<i>n</i> -Бутанол	23,0	5,5	330	19,4	4,65
<i>n</i> -Октанол	28,0	6,7	1230	23,8	5,7
Циклогексанол	33,4	8,0	6300	39,7	9,5

Данные табл. VI.10 показывают, что потенциалы внутри- и межмолекулярного взаимодействия вносят сравнимые вклады в энергетические барьеры внутримолекулярных вращений.

Рассмотрим галогенсодержащие алифатические AP. Радикал $(\text{CF}_3)_2\text{NO} \cdot$ [67—69] (табл. VI.11) находится в равновесии со своим димером, теплота димеризации равна 10,5 кДж/моль (2,5 ккал/моль).

Таблица VI. 11. Константы CTB (в \AA) в радикале $(\text{CF}_3)_2\text{NO} \cdot$ [67] при 24°C

Растворитель	a^{N}	a^{F}
Толуол	$9,5 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$
Хлороформ	$9,8 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$
Бензол	$10,0 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$
CFCI_3 [69]	$9,458 \pm 0,018$	$8,263 \pm 0,010$

Значения a^{N} в этом радикале почти в два раза меньше, чем в $(\text{CH}_3)_2\text{NO} \cdot$, т. е. спиновая плотность на атоме азота сильно

уменьшена вследствие делокализации неспаренного электрона по орбиталам группы CF_3 . Константы a^N и a^F зависят от температуры [69]: $a^N = (9,327 - 0,0036 T)$ э; $a^F = (8,776 + 0,0023 T)$ э. Авторы работы [69] предположили, что эти зависимости связаны с $p-\pi$ -взаимодействием неспаренного электрона с атомами фтора (ориентации CF_3 -группы неэквивалентны, и при понижении температуры возрастает статистический вес конформаций, благоприятных для делокализации неспаренного электрона по CF_3 -группам).

Расчет распределения спиновой плотности в возможных конформерах радикала $(CF_3)_2NO\cdot$ показал [12], что существование таких конформеров не может объяснить температурную зависимость a^N и a^F , поскольку средние значения ρ_F^i в этих конформерах одинаковы.

Был предложен другой механизм, согласно которому изменение a^N обусловлено изменением амплитуды инверсии парамагнитного фрагмента; в результате изменяется одноэлектронный вклад в a^N . Обоснованием такого механизма могут служить результаты экспериментального (см. табл. VI. 4) и теоретического исследований, показывающие, что фрагмент $>N-O$ в этом радикале не плоский. Энергия, необходимая для деформации фрагмента до угла $\varphi \approx 30^\circ$, рассчитанная методом INDO, равна всего лишь 600 кал, а энергетический барьер инверсии фрагмента равен 53 кал [70]. Изменение φ приводит к перераспределению спиновой плотности на $>N-O$ -группе: при увеличении φ уменьшается ρ_N^π , а ρ_O^π возрастает [9]. В результате уменьшается делокализация неспаренного электрона по CF_3 -группе (a^F тоже уменьшается).

В радикалах $RCF_2(NO\cdot)R'$ константа a_β^F больше, чем в $(CF_3)_{1/2}NO\cdot$ (табл. VI. 12). Такая закономерность обнаружена также в радикалах $(CH_3COOCF_2CF_2)_{1/2}NO\cdot$ ($a^N = 9,4$ э, $a_\beta^F = 13,8$ э) и $(ClCF_2CF_2)_{1/2}NO\cdot$ ($a^N = 9,3$ э, $a_\beta^F = 10,1$ э) [72, 73].

Таблица VI. 12. Константы СТВ (в э) в радикалах $R(NO\cdot)C(CH_3)_3$ [71]

R \ t, °C	CF_3CF_2			$C_6H_5CF_2$		$(CF_3)_2CF$		
	a^N	a_β^F	a_γ^F	a^N	a_β^F	a^N	a_β^F	a_γ^F
40	11,33	20,8	0,39	11,66	19,06 *	12,10	2,30	2,30
25	11,25	21,16	0,43	11,66	19,26 **	12,11	2,27	2,27
-30	11,28	22,27	0,34	11,54	20,69	12,13	1,59	2,33
-60	11,31	22,65	0,22			12,15	1,32	2,29
-90	11,32	23,15	0,20			12,14	0,76	2,31

* При 35 °C;

** При 26 °C.

Авторы работ [72, 74] предполагают, что делокализация неспаренного электрона по β -атомам фтора происходит по меха-

низму p — π -сопряжения и высокие значения a_{β}^F объясняются тем, что в радикалах реализуются главным образом конформации с $\theta \approx 90^\circ$. При $\theta \approx 0$ делокализация неспаренного электрона осуществляется по механизму сверхсопряжения (как на β -протонах). В общем случае должна наблюдаться сложная зависимость a_{β}^F от θ .

Согласно другой гипотезе, a_{β}^F зависит от θ так же, как и a_{β}^H , т. е.

$$a_{\beta}^F = B_0 + B\rho_N^{\pi} \cos^2 \theta \quad (VI. 7)$$

а большие значения a_{β}^F объясняются тем, что равновесные конформации фторированных алкильных групп отличаются от равновесных конформаций алкильных групп в диалкилазотокисных радикалах [71].

В настоящее время трудно отдать предпочтение одной из этих гипотез. Однозначно решить вопрос о механизме делокализации неспаренного электрона по β -атомам фтора в АР и о конформациях фторалкильных групп можно лишь из анализа угловой зависимости a_{β}^F в жестких системах с известной геометрией.

В хлорсодержащих АР наблюдается СТВ с β -атомами хлора (табл. VI. 13) [75—76].

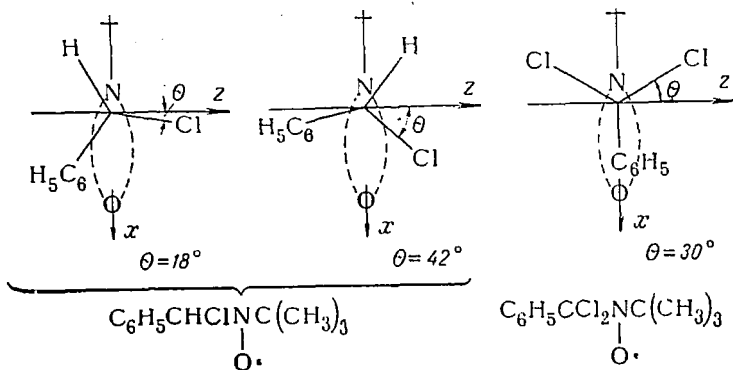
Таблица VI. 13. Константы СТВ (в э) в хлорсодержащих алифатических азотокисных радикалах при 35°C . [75]

Радикал	a^N	$a^{35\text{Cl}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}(\text{NO}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3^*$	12,12	6,05 4,88(^{37}Cl)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2(\text{NO}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	13,2	3,3
$\text{CCl}_3(\text{NO}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	12,4	2,3
$\text{CCl}_3(\text{NO}\cdot)\text{CCl}_3$	11,8	1,25

* Константа $a^H = 0,75$ э.

Во всех радикалах значения a^N близки, а a_{β}^{Cl} заметно отличаются для разных хлорсодержащих алкильных групп. Равновесные конформации радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}(\text{NO}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ можно определить из a_{β}^H по уравнению $a_{\beta}^H = B\rho_N^{\pi} \cos^2 \theta$, используя значение $B\rho_N^{\pi} \approx 25$ э, полученное для диалкилазотокисных радикалов, и считая, что a^N пропорционально ρ_N^{π} . Расчет показывает: возможны две равновесные конформации с углами θ между π -орбиталью неспаренного электрона и $\text{C}-\text{Cl}$ -связью, равными 18 и 42° . Равновесные конформации устойчивы, так как a_{β}^{Cl} слабо изменяется с изменением температуры. Если предположить, что a_{β}^{Cl} изменяется пропорционально $\cos^2 \theta$, и считать, что для радикала

$\text{CCl}_3(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 \langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$, то из сопоставления констант СТВ, приведенных в табл. VI. 13, следует: из двух возможных конформаций радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}(\text{NO}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ реализуется конформация с $\theta = 18^\circ$, а в радикале $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2(\text{NO}\cdot)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ с $\theta \approx 30^\circ$ [75]:

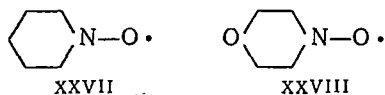


Однако, как и для фторсодержащих радикалов, эти выводы неоднозначны, потому что неизвестен аналитический вид зависимости a_{β}^{Cl} от θ .

Рассмотрим конформации циклических АР. Эти радикалы условно можно разделить на 4 группы. К первой группе относятся радикалы, в которых свободные энергии и мольные доли обеих конформаций равны

$$\frac{p_a}{p_b} = e^{\Delta G/RT} = 1; \quad \Delta G = 0$$

Если частота инверсии цикла соизмерима с разностью констант СТВ, то в спектре ЭПР радикалов наблюдается уширение и альтернирование ширины линий от β -протонов. К таким радикалам относятся [77—80], например



На рис. VI.7 приведен спектр ЭПР радикала XXVII в метилхлориде при разных температурах [78]. При -103°C частота инверсии цикла намного меньше разности констант СТВ с аксиальными и экваториальными протонами, радикал находится фактически в одной «замороженной» конформации. Наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен СТВ с ядром азота ($a^{\text{N}} = 16,85$ э), двумя аксиальными и экваториальными β -протонами ($a_{\text{экв}}^{\text{H}} = 3,78$ э, $a_{\text{акс}}^{\text{H}} = 26,3$ э), а также с γ - и δ -протонами ($a_{\gamma}^{\text{H}} = 0,65$ э, $a_{\delta}^{\text{H}} = 0,65$ э). При 110°C время жизни конформаций $\tau \ll |a_{\text{акс}}^{\text{H}} - a_{\text{экв}}^{\text{H}}|^{-1}$ и СТВ с аксиальными и экваториальными протонами усредняется.

В промежуточной области ($\tau \approx |a_{\text{акс}}^{\text{H}} - a_{\text{экв}}^{\text{H}}|^{-1}$) происходит уширение линий за счет модуляции изотропного СТВ (как в циклогексильном радикале) (см. гл. III, 3), и линии, соответствующие $M_{\beta} = \pm 1$, настолько уширены, что не видны в спектре.

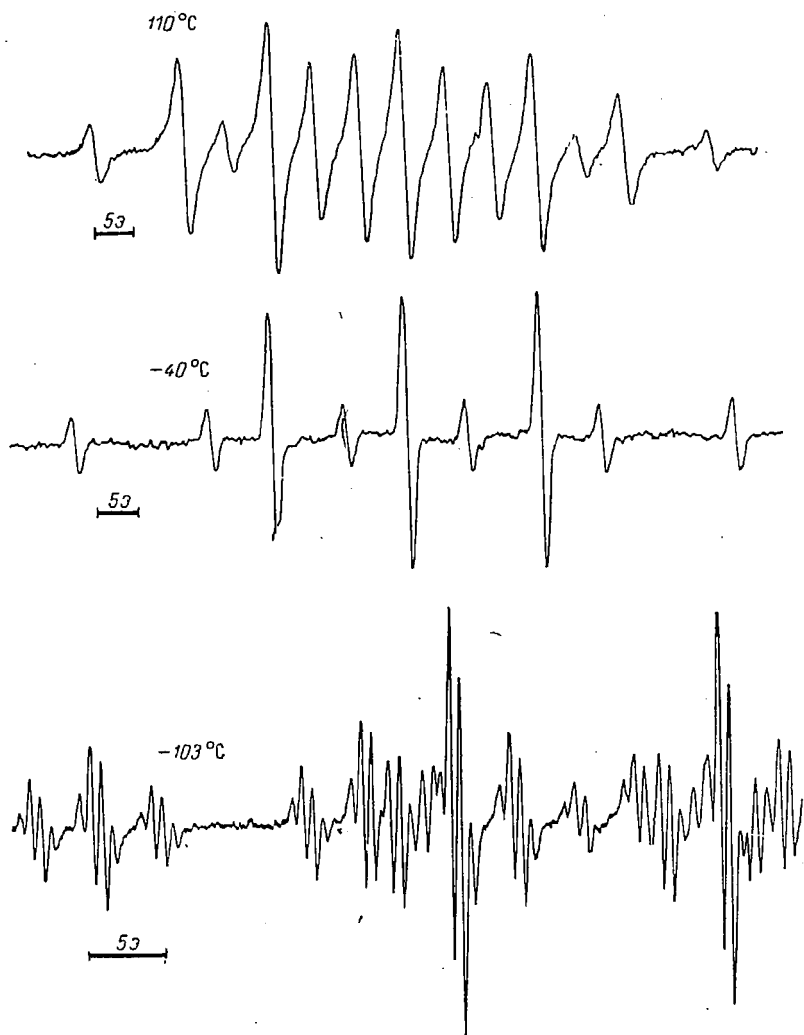


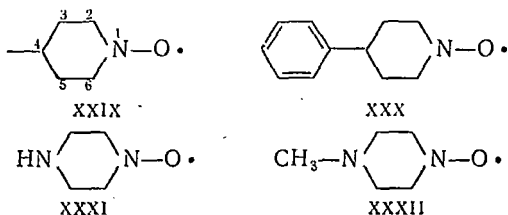
Рис. VI.7. Спектр ЭПР пиперидин-1-оксида в метиленхлориде при разных температурах (при -103°C представлена лишь половина спектра) [78].

Для радикала XXVII энергия активации инверсии цикла, найденная из температурной зависимости ширины линий, составляет $21 \div 25$ кДж/моль ($5 \div 6$ ккал/моль) [77—80] и близка к значению барьера инверсии цикла в циклогексиде $20,5 \pm 2,1$ кДж/моль

($4,9 \pm 0,5$ ккал/моль) [81] и в циклогексаноне, где происходят изменения конформации типа кресло — кресло.

Для радикала XXVIII энергии активации, по оценкам разных авторов, равны $33,8 \pm 4,2$ кДж/моль ($8,1 \pm 1$ ккал/моль) [77], $23,8 \pm 0,8$ кДж/моль ($5,7 \pm 0,2$ ккал/моль) [78]:

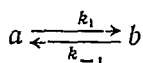
Ко второй группе относятся радикалы, в которых свободные энергии конформаций не равны, т. е. $\Delta G \neq 0$, $\rho_a \neq \rho_b$. Энергетическая неэквивалентность конформаций вызвана введением заместителя в положение 4 пиперидинового кольца (радикалы XXIX и XXX):



К этой группе относятся также радикалы XXXI и XXXII [77—80]. В спектрах радикалов подобного типа наблюдается СТВ с двумя парами протонов:

$$\begin{aligned} a_{\beta}^{H'} &= \rho_a a_{\text{акс}}^H + \rho_b a_{\text{эқв}}^H \\ a_{\beta}^{H''} &= \rho_a a_{\text{эқв}}^H + \rho_b a_{\text{акс}}^H \end{aligned} \quad (\text{VI. 8})$$

Учитывая равновесие



между конформациями a и b , уравнения (VI. 8) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} a_{\beta}^{H'} &= \frac{a_{\text{акс}}^H + K a_{\text{эқв}}^H}{1 + K} \\ a_{\beta}^{H''} &= \frac{a_{\text{эқв}}^H + K a_{\text{акс}}^H}{1 + K} \end{aligned} \quad (\text{VI. 9})$$

где

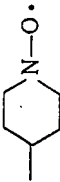
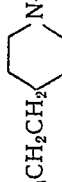
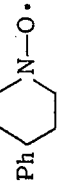
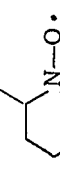
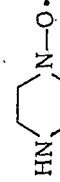

$$K = \frac{\rho_a}{\rho_b} = \frac{\tau_b}{\tau_a} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

(τ_a и τ_b — время жизни каждой конформации).

Измерив $a_{\text{акс}}^H$ и $a_{\text{эқв}}^H$ при низкой температуре (когда инверсия «заморожена»), по уравнениям (VI. 9) можно найти константы равновесия и ΔG [77].

В табл. VI. 14 приведены константы СТВ и разность свободных энергий конформеров некоторых радикалов. Наиболее устойчивой является конформация, в которой алкильная группа в положении 4 занимает экваториальное положение.

Таблица VI.14. Константы СТВ (в э) циклических азотокисных радикалах
и разность свободных энергий конформеров

Радикал	t, °C	α_N	$\alpha_{H'}$	$\alpha_{H''}$	$\alpha_{H'} + \alpha_{H''}$	ΔG		Литература
						кДж/моль	ккал/моль	
	25 80	18,1 16,85	20,1 26,3 *** (-100°)	5,2 3,85 **** (-100°)	25,3	5,66 *; 6,70 ** 6,70	1,36 *; 1,60 ** 1,60	[77] [78]
$CH_3CH_2CH_2$ 	25	18,0	20,45	4,7	25,15	6,20 *; 8,20 **	1,48 *; 1,96 **	[77]
Ph 	140	16,80	26,3 *** (-100°)	3,85 **** (-100°)		10,40	2,50	[78]
	39	16,1	13,4	6,72	20,1	3,13	0,75	[79]
HN 	25	18,2	15,5	9,5	25,0	1,50 *; 2,0 **	0,36 *; 0,48 **	[77]
CH_3-N 	25	18,1	21,1	4,3	25,4	8,25 *; 10,0 **	1,98 *; 2,40 **	[77]

*, ** Рассчитано из температурных зависимостей констант $\alpha_{H'}$ и $\alpha_{H''}$ соответственно.

*** α_H
**** $\alpha_{акс}$
***** α_H
***** $\alpha_{экв}$

В спектрах ЭПР этих радикалов наблюдается альтернирование, обусловленное модуляцией изотропного СТВ при инверсии цикла. Уравнение для ширины линии в этом случае имеет вид:

$$T_2^{-1} = p_a \cdot p_b \gamma_e^2 (a_{\text{акс}}^{\text{H}} - a_{\text{эКВ}}^{\text{H}})^2 (M_1 - M_2)^2 \tau = p_a^2 \cdot p_b^2 \gamma_e^2 (a_{\text{акс}}^{\text{H}} - a_{\text{эКВ}}^{\text{H}})^2 (M_1 - M_2)^2 \tau_a (1 + K) \quad (\text{VI. 10})$$

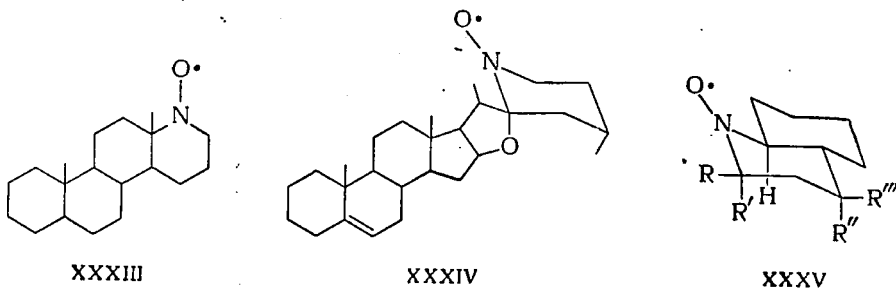
где

$$\tau = \frac{\tau_a \tau_b}{\tau_a + \tau_b}$$

(M_1 и M_2 — проекции ядерных спинов двух пар β -протонов [77]).

Энергетический барьер инверсии цикла для радикала ХХІХ, по данным различных авторов, равен 35,9 (8,6) [77]; 41,4 (9,9) [78]; 31,8 (7,6) [80] для одной и 27,2 (6,5) [77]; 22,1 (5,3) [78]; 22,1 кДж/моль (5,3 ккал/моль) [80] для другой конформации. Для радикала ХХХ высоты барьеров равны 36,8 кДж/моль (8,8 ккал/моль) и 26,3 кДж/моль (6,3 ккал/моль) [78], для 4-изо-пропилпиперидин-1-оксида 35,9 кДж/моль (8,6 ккал/моль) и 25,9 кДж/моль (6,2 ккал/моль) [80]. [В работе [80] кинетические параметры инверсии циклов пиперидин-1-оксильного, 4-метил-, 4-изо-пропил-, 4-трет-бутил-пиперидин-1-оксильного радикалов определялись при сопоставлении экспериментальных спектров с теоретическими, построенными с учетом модифицированных уравнений Блоха (см. гл. ІХ, 1). Была обнаружена температурная зависимость $a_{\text{акс}}^{\text{H}}$, которая, по мнению авторов, вызвана температурной зависимостью амплитуды инверсии фрагмента $>\text{N}-\text{O}\cdot$].

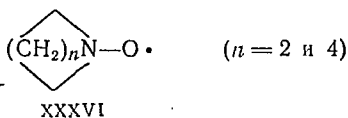
К третьей группе относятся радикалы, в которых существует лишь одна из конформаций, т. е. $p_a \gg p_b$ (например, ХХХІІІ, ХХХІV [79], ХХХV [82]):



Спектры ЭПР этих радикалов слабо зависят от температуры. В них отсутствует модуляция изотропного СТВ и не наблюдается уширения линий.

К четвертой группе относятся радикалы, в которых хотя и происходят конформационные переходы, но не наблюдается из-

менения ширины линий в спектрах ЭПР. Это пяти- и семичленные циклические радикалы общей формулы



в которых инверсия цикла не происходит, а конформационные превращения осуществляются по механизму псевдотворения [77] (как в циклопентане [64]).

Константы СТВ и энергии активации инверсии в циклических радикалах XXXVI представлены в табл. VI.15.

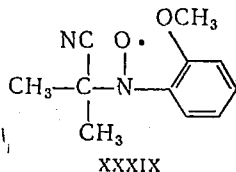
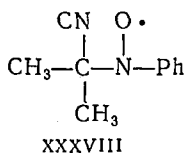
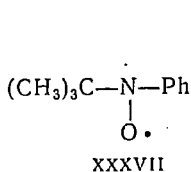
Таблица VI.15. Константы СТВ и энергии активации инверсии в радикалах XXXVI с различной длиной цикла [77]

n	a ^N	a ^{H_β}	a ^{H_γ}	a ^{H_δ}	E	
					кДж/моль	ккал/моль
2	16,6	22,3	0,47			
3	18,0	12,5	0,65 [78]	0,75; 0,65 [78]	23,4±2,1	5,6±0,5
4	16,5	12,2				
5	15,6	11,7			33,0±2,1	7,9±0,5
6	15,6	10,7			39,7±2,9	9,5±0,7

Значения a^N для радикалов с n = 2 ÷ 4 больше, чем для радикалов с n = 5 и 6. Эти различия, по-видимому, отражают изменения геометрии парамагнитного центра в радикалах с различной длиной цикла; энергия активации инверсии возрастает с увеличением n.

При исследовании циклических АР неоднократно наблюдали СТВ с γ- и δ-протонами (табл. VI.16). Знаки констант СТВ и механизм делокализации неспаренного электрона по этим протонам обсуждаются в гл. IX.

Рассмотрим конформации ароматических АР. Как следует из рентгеноструктурных данных и анализа констант СТВ с азотом и протонами фенильных колец, в большинстве ароматических АР фенильные кольца повернуты вокруг связи N—C. В табл. VI.17 приведены константы СТВ в радикалах II—IV и XXXVII—XXXIX.



При замене атома H, присоединенного к азоту, в радикале Ph(NO·)N объемистой трет-бутильной группой возрастает угол

Таблица VI. 16. Константы СТВ (в э) в ароматических азотокисных радикалах

Радикал	Растворитель	a^N	$a_{орто}^H = a_{пара}^H$	$a_{мета}^H$	Литература
II	Диэтиленгликоль	9,1	3,0	1,0	[83]
III	Диэтиленгликоль	10,0	1,9	0,9	[83]
IV	<i>para</i> -Азоксианнзол (изотропная фаза)	6,97	2,31	0,56	[15]
XXXVII	Диэтиленгликоль	13,3	1,8	0,9	[83]
XXXVIII	Бензол	11,25	2,28	0,87	[84]
XXXIX	Бензол	13,87	—	—	[84]

поворота фенильного кольца. В результате увеличивается ρ_N^H , константа СТВ с атомом азота и уменьшается спиновая плотность в кольцах. Расчеты по методу МО показывают, что в радикале XXXVII угол поворота на $\sim 35^\circ$ больше, чем в радикале Ph(NO \cdot)H [16]. Введение объемистого *орто*-заместителя в фенильное кольцо приводит к дальнейшему увеличению этого угла (сравните a^N в радикалах XXXVIII и XXXIX).

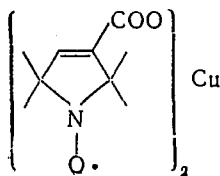
Аналогичный эффект имеет место и в диарилазотокисных радикалах, где поворот обусловлен пространственным взаимодействием *орто*-протонов фенильных колец. Радикал IV, по-видимому, плоский, тогда как в радикале (Ph) $_2$ NO \cdot фенильные кольца некопланарны; этим обстоятельством объясняются различия a^N и a^H .

Представляет интерес динамика поворотов фенильных групп. В фенилазотокисном радикале и *пара*-замещенных фенилазотокисных радикалах в толуоле при -20°C обнаружена неэквивалентность *орто*-протонов [85], что свидетельствует о заторможенном вращении относительно C—N-связи. При повышении температуры увеличивается частота поворотных переориентаций, которые сопровождаются модуляцией изотропного СТВ и альтернированием ширин линий спектра.

3. СТАБИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

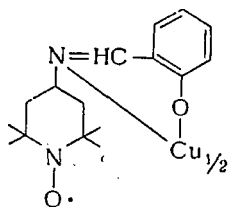
С некоторыми соединениями азотокисные радикалы образуют прочные комплексы. Наибольший интерес представляют комплексы (типа солей) с ионами металлов переменной валентности и комплексы с льюисовыми кислотами.

Медная соль

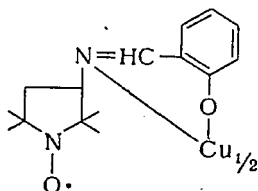


в кристаллическом состоянии не дает спектра ЭПР, типичного для азотокисных радикалов или бирадикалов. В водных и спиртовых растворах, содержащих уксусную кислоту, появляется интенсивный сигнал ЭПР монорадикалов. По-видимому, в кристаллах и в растворах парамагнитные фрагменты радикалов связываются с ионом Cu^{2+} , а в присутствии уксусной кислоты монорадикалы вытесняются из координационной сферы иона и заменяются анионами уксусной кислоты [86].

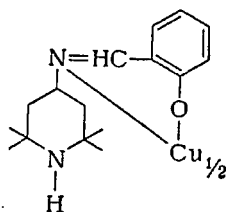
Спектры ЭПР и магнитная восприимчивость комплексов меди с парамагнитными и диамагнитными шиффовыми основаниями



XL



XLI

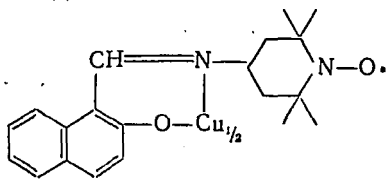


XLII

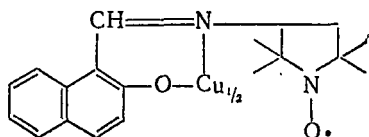
исследовались в работах [87, 88]. Магнитная восприимчивость соединения XLII, как и следовало ожидать, свидетельствует о наличии одного неспаренного электрона, тогда как магнитная восприимчивость комплекса XL равна сумме восприимчивостей трех не взаимодействующих или слабо взаимодействующих спинов (два спина парамагнитных фрагментов радикалов, один — иона Cu^{2+}). В спектре ЭПР комплекса XL в растворе проявляется слабое обменное взаимодействие между неспаренными электронами азотокисных радикалов и центрального иона меди. g -Фактор комплекса в поликристаллическом состоянии аксиально симметричен ($g_{\parallel} = 2,084$; $g_{\perp} = 2,027$) и значительно превосходит значение g -фактора азотокисных радикалов. Комплекс XLI в кристаллическом состоянии диамагнитен. Возможно, в нем имеется координационная связь между группой $>\text{N}-\text{O}\cdot$ и ионом Cu^{2+} , а сам комплекс образует димеры (или полимеры) в кристаллической решетке (мономерный комплекс содержит нечетное число электронов и должен быть парамагнитным).

В растворах комплекс XLI диссоциирует и наблюдается сигнал ЭПР радикала.

Соединения



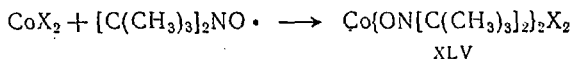
XLIII



XLIV

обладают свойствами, аналогичными свойствам соединений XL и XLI (XLIII — парамагнитно в кристаллическом состоянии, XLIV — диамагнитно). Медные комплексы азотокисных радикалов являются катализаторами некоторых химических реакций (например, реакций окисления органических соединений [89, 90]).

При взаимодействии безводных галогенидов кобальта с ди-*трет*-бутилазотокисными радикалами образуются стабильные комплексы



XLV

(X—Cl, Br, I)

частично диссоциирующие в растворах, для которых наблюдается спектр ЭПР радикала. Концентрация радикала возрастает при разбавлении раствора [91].

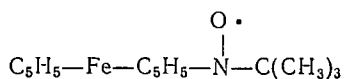
Магнитный момент иона Co^{2+} свидетельствует о наличии трех неспаренных электронов. Из данных о магнитной восприимчивости следует, что в соединении XLV имеется лишь один неспаренный электрон. Спектр ЭПР поликристаллических образцов XLV обусловлен наличием *d*-электрона иона Co; измерения *g*-фактора ($g_{\text{ср}} \approx 2,5$) показали, что комплекс имеет тетраэдрическое строение. По мнению авторов работы [91], связь группы N—O радикала с ионом металла осуществляется через атом кислорода.

При взаимодействии ди-*трет*-бутилазотокисных радикалов с соединениями палладия (PbCl_2 , Na_2PbCl_4 , PbBr_2) образуются диамагнитные двухъядерные комплексы $\{\text{XPdON}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2$ (где X—Cl, Br) которые в растворах значительно более устойчивы, чем аналогичные комплексы кобальта [91].

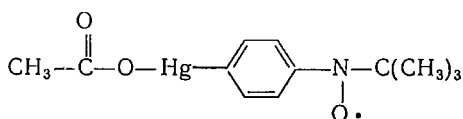
Интересно сопоставить структуру комплексов радикалов с металлами, рассмотренных выше, и радикалов, в которых атом металла находится в системе сопряжения с парамагнитным фрагментом. В последних происходит делокализация неспаренного электрона по атомным орбиталам атома металла. Так, в *трет*-бутилферроценилазотокисном радикале XLVI спиновая плотность на азоте ($a^{\text{N}} = 11,75 \text{ э}$, $a_{(2)}^{\text{H}} = a_{(5)}^{\text{H}} = 0,8 \text{ э}$) заметно меньше, чем в *трет*-бутилфенилазотокисном радикале (см. табл. VI.16). Кроме того, *g*-фактор радикала XLVI (2,0149) намного больше, чем для диалкил- и диарилазотокисных радикалов. Эти результаты показывают, что имеет место делокализация неспаренного электрона на атомные орбитали Fe. Расстояние Fe ... C (2,06 Å) меньше, чем Fe ... N (3,08 Å) и Fe ... O (3,62 Å); естественно предположить, что делокализация неспаренного электрона происходит не в результате перекрывания π -орбиталей фрагмента $>\text{N—O} \cdot$ и атома Fe, а через систему сопряжения [92].

Ароматические азотокисные радикалы XLVII, XLVIII, XLIX и др., содержащие атомы Hg и Tl, исследовались в работе [93],

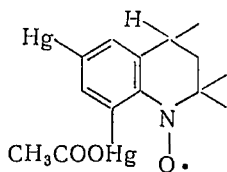
авторы наблюдали СТВ с ядрами Hg и Tl.



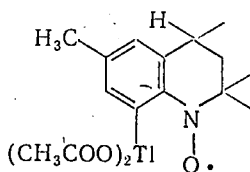
XLVI



XLVII



XLVIII



XLIX

Анализ ширины линий спектров ЭПР показал, что во всех исследованных радикалах знак $a^{199\text{Hg}}$ и $a^{203\text{Tl}}$ совпадает со знаком π -электронной спиновой плотности, т. е. на атомных орбиталях Hg и Tl имеется π -электронная спиновая плотность.

В растворах алифатические AP образуют стабильные донорно-акцепторные комплексы с сильными акцепторами электронов — льюисовыми кислотами (галогенидами элементов III группы). Комплексообразование увеличивает a^{N} и ρ_{N}^{π} (как в комплексах радикала с водородной связью, главы IX, X) и в большинстве случаев уменьшает g -фактор (табл. VI. 17) [94—99].

В комплексах наблюдается СТВ с магнитными ядрами акцепторов (Al, Ga, In, B); на s -орбиталях последних локализуется 1,5 ÷ 2% спиновой плотности.

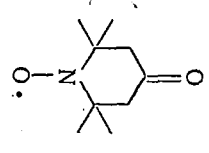

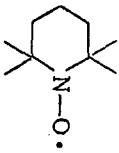
Анализ g -факторов комплексов с AlCl_3 и BVg_3 показал, что на p -орбитали галогенов сосредоточено ~1% спиновой плотности. Знаки π -электронной спиновой плотности и константы изотропного СТВ с Al, полученные из анализа ширины линий, противоположны [98].

С повышением температуры в комплексах AP с AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , BVg_3 константы СТВ с азотом и с ядрами акцепторов уменьшаются. Эти изменения, по мнению авторов работы [99], связаны с температурной зависимостью геометрии комплексов. Было предложено [98] использовать величину a^{N} комплексов как критерий электроакцепторной способности кислот, которая изменяется в последовательности: $\text{BVg}_3 \geq \text{BCl}_3 > \text{BF}_3 \approx \text{AlCl}_3$.

В комплексе с InVg_3 константа СТВ с In велика и превосходит константы СТВ с ядрами других акцепторов; в спектре ЭПР этого комплекса заметен сдвиг линий за счет СТВ второго порядка [96].

Комплексообразование с льюисовыми кислотами удается наблюдать в тщательно обезвоженных растворителях (C_6H_6 , CCl_4 и т. д.). В растворителях, содержащих небольшое количество

Таблица VI.17. Константы СТВ и g-фактор комплексов азотокисных радикалов с льюисовыми кислотами

Радикал	Растворитель	Акцептор	g-фактор	δN	δ	Литература
	Бензол	Без акцептора		15,6		[94, 95]
	Бензол	AlCl ₃		19,0±0,5	9,3±0,3 (27Al)	
	Бензол	AlBr ₃		19,5±0,5	9,0±0,3 (27Al)	
	Бензол	AlI ₃		18,8±0,5	7,2±0,3 (27Al)	
	Бензол	GaCl ₃		18,1±0,7	30,7±0,5 (69Ga)	
Бензол	GaBr ₃			18,1±0,7	38,9±0,7 (71Ga)	
Бензол		GaI ₃		17,4±0,7	27,7±0,5 (69Ga)	
Бензол		InBr ₃		19,4±0,7	34,9±0,7 (71Ga)	
Бензол		InI ₃		19,2±0,4	19,1±0,3 (89Ga)	
					24,3±0,4 (71Ga)	
					44,8±0,7 (115In)	
					29,4±0,4 (115In)	
$(CH_3)_2C=N-C(CH_3)_2$ 	Тетрагидорметан	Без акцептора	2,00606	15,33		[97]
	Толуол	AlCl ₃	2,0050	20,47	13,28 (27Al)	
	Толуол	BF ₃	2,0048	20,61	9,11 (11B); 3,04 (10B)	
	Толуол	BCl ₃	2,0055	21,24	12,19 (11B); 4,06 (10B)	
	Толуол	BBr ₃	2,0093	21,58	12,89 (11B)	
	Тетрагидорметан	Без акцептора	2,00608	15,50		[97]
	Тетрагидорметан	AlCl ₃	2,00504	19,86	8,8 (27Al)	
	Толуол	BF ₃	2,0049	20,34	7,96 (11B); 2,67 (10B)	
	Толуол	BCl ₃	2,0058	21,18	10,35 (11B); 3,45 (10B)	
	Толуол	BBr ₃		21,41	10,88 (11B)	
						[98]
						[98]

воды, в присутствии сильных люсовых кислот (BCl_3 , BF_3 , AlCl_3) происходит протонизация азотокисных радикалов [99]. При протонизации 2,2,6,6-тетраметил-1-оксила a^N возрастает от $15,9 \pm 0,1$ э (метилхлорид) до $21,8 \pm 0,2$ э, g -фактор уменьшается от 2,0059 до 2,0042 и наблюдается СТВ с протоном ($a^H = 3,3 \pm 0,1$ э). Протонизированные радикалы стабильны при комнатной температуре и их спектр ЭПР не изменяется с изменением природы кислоты. По-видимому, протонизированный радикал является крайним случаем комплекса с водородной связью (полный переход протона от лиганда к радикалу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Forrester A. R., Hay J. M., Thomson R. H. Organic Chemistry of Stable Free Radicals, New York, 1968.
2. Розанцев Э. Г. Стабильные иминокислые радикалы. М., «Химия», 1970.
3. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Усп. хим., XL, 417 (1971).
4. Salotto A. W., Burnell L. J., J. Chem. Phys., 53, 333 (1970).
5. Gutch C. J. W., Waters W. A., J. Chem. Soc., 751 (1965).
6. Adams J. Q., Nicksic S. W., Thomas J. R., J. Chem. Phys., 45, 654 (1966).
7. Kikuchi O., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 47, 1187, 1472 (1969);
7a. Hvistendahl G., Undheim K., Chem. Scr., 1, 123 (1971);
7b. Morishima I., Yoshikawa K., Yonezawa T., Chem. Phys. Letters, 16, 336 (1972).
8. Donadu J., Ellinger Y., Rassat A., Subra R., Mol. Phys., 17, 217 (1969).
9. Абронин И. А., Сысоева Н. А., Жидомиров Г. М. и др., ЖСХ, 12, 985 (1971).
10. Griffith O. H., Cornell D. W., McConnell H. M., J. Chem. Phys., 43, 2909 (1965).
11. Berthier G., Lemaire H., Rassat A., Vellard. A. Theor. Chim. Acta (Berl), 3, 213 (1965).
12. Морокума К., J. Am. Chem. Soc., 91, 5412 (1969).
13. Ladic J., Biczó G., Kende I., Sümegi L., Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 61, 381 (1969).
14. Kikuchi O., Someno K., Bull. Chem. Soc. Japan., 40, 2458 (1967).
15. Falle H.R., Luckhurst G. R., J. Magn. Resonance, 3, 161 (1970).
16. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Теор. и эксп. хим., 2, 253 (1967).
17. Anderson B., Anderson P., Acta Chem. Scand., 20, 2728 (1966).
18. Voeys J. C. A., Kruger G. J., Acta cryst., B26, 668 (1970).
19. Kruger G. J., Voeys J. C. A., Proc. Nat. Acad. Sci., 61, 426 (1968).
20. Lajzerowicz-Vonpéteau P. J., Acta cryst., B24, 196 (1968).
21. Berliner L. J., Acta crystallogr., B26, 1198 (1970).
22. Шibaева Р. П., Атовмян Л. О., Нейгауз М. Г., Новаковская Л. А., Гинзбург С. Л., ЖСХ, 13, 887 (1972).
23. Hawly D. H., Fergusu G., Robertson J. M., J. Chem. Soc., B, 1968, 1255.
24. Glidewell C., Raukin D. W. H., Robiette A. G., Sheldrick G. M., Williamson S. M., J. Chem. Soc., A, 1971, 478.
25. Capimont A., Chion B., Lajzerowicz J., Acta cryst., B27, 322 (1971).
26. Moser W., Rowil R., Glasser L. S. D., J. Chem. Soc., A, 1968, 3043.
27. Hansen A. W., Acta cryst., 6, 32 (1953).
28. Розанцев Э. Г., Гурьянова Е. Н., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 979.
29. Паулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947.

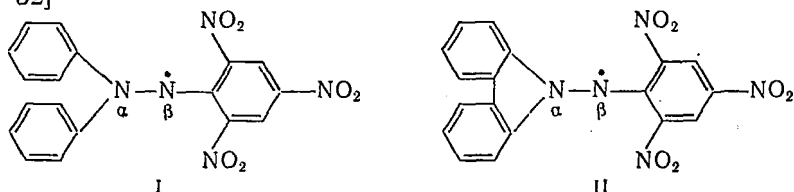
30. Faber R. J., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 47, 2462 (1967); Goldman A., Bruno G. V., Polnaszek C. V., Freed I. H., J. Chem. Phys., 56, 716 (1972); Hambrick P. J., Shields H., Gangwer T., J. Chem. Phys., 57, 5029 (1972).
31. Dupeyere R. M., Rassat A., J. Am. Chem. Soc., 88, 3180 (1966).
32. Rassat A., Rouzand J., J. Am. Chem. Soc., 93, 5041 (1971).
33. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., ДАН СССР, 187, 1319 (1969).
34. Briere R., Lemaire H., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 3273 (1965).
35. Watanabe K., Yamauchi J., Takaki H., Nishiguchi H., Deguchi Y., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 48, 264 (1970).
36. Kreilick R. W., J. Chem. Phys., 46, 4260 (1968).
37. Libertini L. J., Griffith O. H., J. Chem. Phys., 53, 1359 (1970).
38. Lin, Tien-Sung J. Chem. Phys., 57, 2260 (1972), Deguchi Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 910 (1961).
39. Губанов В. А. Канд. дисс. Ин-т Химии УНЦ АН СССР. Свердловск; Губанов В. А., Беляков Ю. М., Золотухина Л. В., Чирков А. К., Вассерман А. М. Материалы международного симпозиума по магнитному резонансу в биологических объектах. Пушкино, 1971.
40. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 7, 673 (1966).
41. Ayscough P. B., Sargent F. P., J. Chem. Soc., B, 1966, 907.
42. Kikuchi O., Someno K., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2549 (1967).
43. Лакхарст Дж., Усп. хим., XL, 572 (1971).
44. Lemaire H., Marechal Y., Ramasselue R., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 372 (1965).
45. Strom E. T., Blum A. R., Weinstein J., J. Org. Chem., 32, 3853 (1967).
46. Neugebauer F. A., Fischer P. H. H., Z. Naturforsch., 216, 1036 (1966).
47. Bridger R. B., Strom E. T., J. Org. Chem., 36, 560 (1971).
48. Janzen E. G., Accounts Chem. Res., 2, 279 (1969).
49. Baird J. C., J. Chem. Phys., 37, 1879 (1962).
50. Faber R. J., Markley F. W., Weil J. A., J. Chem. Phys., 46, 1652 (1967).
51. Lus Z., Silver B. L., Eden C., J. Chem. Phys., 44, 4421 (1966).
52. Silver B. L., Lus Z., Eden C., J. Chem. Phys., 44, 4258 (1966).
53. Briere R., Chapelet-Letourneux G., Lemaire H., Rassat A., Mol. Phys., 20, 211 (1971); Briere R., Lemaire H., Rassat A., J. Chem. Phys., 48, 1429 (1968).
54. Rassat A., Lemaire H., J. Chim. Phys., 61, 1576 (1964).
55. Бучаченко А. Л., Гурьянова Е. Н., Калашникова Л. А., Нейман М. Б., ДАН СССР, 145, 95 (1963).
56. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Розанцев Э. Г., Нейман М. Б., ЖФХ, 40, 1026 (1966).
57. Hoffman A. K., Feldom A. M., Gelblum E., Hodgson W. G., J. Am. Chem. Soc., 86, 639 (1964).
58. Hudson A., Hussian H., J. Chem. Soc., B, 1967, 1299.
59. Chapelet-Letourneux G., Lemaire H., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 3283 (1965).
60. Adams J. O., Nicksic S. W., Thomas J. R., J. Chem. Phys., 45, 654 (1966).
61. Chapelet-Letourneux G., Lemaire H., Lenk R., Marechal M. A., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 3963 (1968).
62. Вассерман А. М., Баскаков Ю. А., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 10, 728 (1969).
63. Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
64. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М., «Мир», 1969.
65. Stone E. W., Makí A. H., J. Chem. Phys., 37, 1326 (1962).
66. Jonkman L., Commandeur J., Chem. Phys. Letters, 5, 579 (1970).
67. Макаров С. П., Якубович А. Я., Дубов С. С., Медведев А. Н., Ж. Всесоюз. хим. общ., 10, 106 (1968); ДАН СССР, 160, 1319 (1968); Ма-

- каров И. В., Ларин Г. М., Макаров С. П., Вндейко А. Ф., ЖСХ, 6, 776 (1965).
68. Blackley W. D., Reinhard R. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 802 (1965).
69. Scheidler P. J., Bolton J. R., J. Am. Chem. Soc., 88, 371 (1968).
70. Underwood G. R., Vogel V. L., Mol. Phys., 19, 621 (1970).
71. Jansen E. G., Knauer B. R., Gerlock J. R., Klabunde K. J., J. Phys. Chem., 74, 2037 (1970).
72. Strom E. T., Bluhm A. L., Chem. Comm., 1966, 115.
73. Blackley W. D., J. Am. Chem. Soc., 88, 480 (1966).
74. Strom E. T., Bluhm A. L., J. Phys. Chem., 74, 2036 (1970).
75. Jansen E. G., Knauer B. R., Williams L. T., Harrison W. B., J. Phys. Chem., 74, 3025 (1970).
76. Sutcliffe H., Wardale H. W., J. Am. Chem. Soc., 89, 5487 (1967); Leaver I. H., Ramsay G. C., Suzuki E., Austr. J. Chem., 22, 1891 (1969).
77. Hudson A., Hussian H. A., J. Chem. Soc., B, 1968, 251, 953, 1346.
78. Windle J. J., Kuhule J. A., Beck B. H., J. Chem. Phys., 50, 2630 (1969).
79. Espie J. C., Lemaire H., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 399 (1969); Rassat A., Pure and Appl. Chem., 25, 628 (1971).
80. Rolfe R. E., Soles K. D., Utley J. H. P., Chem. Comm., 1970, 540.
81. Ogawa S., Fessenden R. W., J. Chem. Phys., 41, 994 (1964).
82. Агашкин О. В., Омаров Т. Т., Артюхин В. И., Соколов Д. В., Литвиненко Г. С., ДАН СССР, 193, 815 (1970).
83. Chapelet-Letourneux G., Lemaire H., Rassat A., Ravet J. P., Bull. Soc. chim. France, 1975 (1965).
84. Кенде И., Тюдеш Ф., Шюмеги Л., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 54, 315 (1967).
85. Wajer Th., Maskog A., de Boer T., van Voorst J., Tetrahedron Letters, 20, 1941 (1967).
86. Криницкая Л. А., Добряков С. Н., Изв. АН СССР, 1966, 582.
87. Меджидов А. А., Мамедова Ю. Г., Любовский Р. Б., Кириченко Л. Н., Теор. и эксп. хим., 6, 133 (1970).
88. Меджидов А. А., Кириченко Л. Н., Лихтенштейн Г. И., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 698; Коломина Л. Н. Канд. дисс., Баку, 1971.
89. Brackman W., Gaasbeek C. J., Rec. trav. chim., 85, 221 (1966).
90. Pallos C. M., Karayannis N. M., Labes M. M., Chem. Comm., 1970, 195.
91. Beck W., Schmidtner K., Keller H. J., Chem. Ber., 100, 503, 3363 (1967).
92. Forrester A. R., Herburn S. P., Dunlop R. S., Mills H., Chem. Comm., 1969, 698.
93. Шапиро А. Б., Буаченко А. Л., Меджидов А. А., Розанцев Э. Г., ЖСХ, 7, 187 (1966).
94. Разуваев Г. А., Тихонов В. Д., Абакумов Г. А., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, 1732.
95. Абакумов Г. А., Тихонов В. Д., Разуваев Г. А., ДАН СССР, 187, 571 (1969).
96. Абакумов Г. А., Тихонов В. Д., ЖСХ, 13, 150 (1972).
97. Hoffman B. M., Eames I. B., J. Am. Chem. Soc., 91, 5168 (1969).
98. Eames T. B., Hoffman B. M., J. Am. Chem. Soc., 93, 3141 (1971).
99. Hoffman B. M., Eames T. B., J. Am. Chem. Soc., 91, 2169 (1969).

ГИДРАЗИЛЬНЫЕ, ИМИНОКСИЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ РАДИКАЛЫ

1. ГИДРАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Наиболее известные гидразильные радикалы — дифенилпикрил-гидразил (ДФПГ, I) и N-пикрил-N'-(бифенил-2,2')-гидразил (II) [1 — 32]



Расчеты, выполненные по простым методам МО — Хюккеля и Мак-Лечлана, показали, что гидразилы — π -электронные радикалы; основной вклад в константу изотропного СТВ с азотом вносит локальная π -электронная спиновая плотность [28 — 30, 32]. Однако результаты этих расчетов неоднозначны и противоречивы, так как распределение спиновой плотности весьма чувствительно к выбору параметров гетероатомов.

Расчет π -электронной системы ДФПГ по методу НХФ с аннигиляцией квартета по Амосу — Снайдеру [33] проводили для двух возможных конформаций радикала — с sp - и sp^2 -гибридизацией β -атома азота [16, 31, 34].

При расчетах использовали следующие полуэмпирические параметры: потенциалы ионизации и сродство к электрону [35], резонансные интегралы связей, оцененные по формуле Малликена [36], одноцентровые кулоновские интегралы, равные разности потенциала ионизации и сродства к электрону, и двухцентровые интегралы, оцененные либо по формулам Матага и Нишимото (MN, [37]), либо по Паризеру и Парру [38].

Расчет по модели sp -гибридизации приводит к распределению спиновой плотности, при котором 4 группы протонов — орто-, пара-, мета-протоны фенильных колец и мета-протоны пикрильного кольца эквивалентны. Такое распределение спиновой плотности полностью соответствует экспериментальным константам СТВ с протонами в радикале, в то время как результаты расчетов по модели sp^2 -гибридизации плохо согласуются с экспериментом: согласно расчету должно быть почти в два раза большее число групп эквивалентных протонов.

Сопоставление результатов расчетов с экспериментом показало, что по крайней мере для плоской модели молекулы в растворе справедливо предположение об *sp*-гибридации β -атома азота [16, 34].

На рис. VII.1 приведено распределение спиновой плотности и плотности заряда в ДФПГ, рассчитанное с интегралами МН в

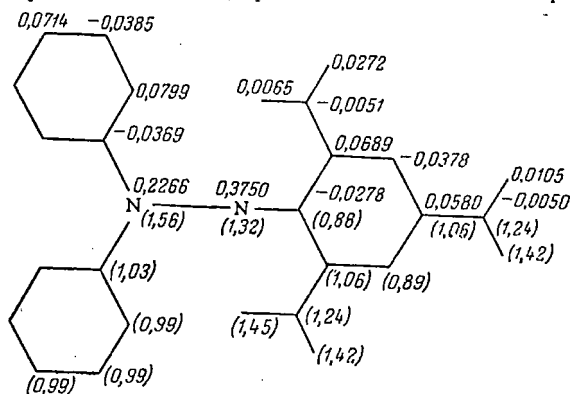


Рис. VII.1. Распределение спиновой плотности и плотности заряда (в скобках) в ДФПГ [34].

предположении *sp*-гибридации β -атома азота. Расчетные спиновые плотности в фенильных кольцах хорошо согласуются с экс-

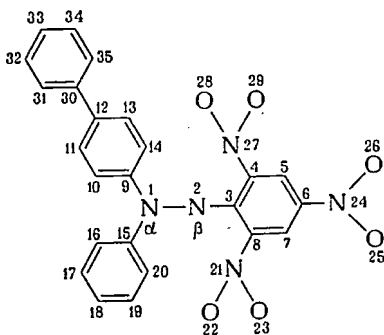
Таблица VII.1. Спиновая плотность в гидразильных радикалах [34]

Положение атома	ρ^s		
	α -бифенил- α -фенил- β -пикрилгидразил	α -(4-хлорфенил)- α -фенил- β -пикрилгидразил	α -(бифенил-2,2)- β -пикрилгидразил (II)
1	0,2022	0,2268	0,1685
2	0,3622	0,3640	0,4643
5	-0,0586	-0,0413	-0,0612
10	0,0963	0,0818	
11	0,0560	-0,0374	-0,0241
12			0,0567
13	-0,0580	-0,0423	-0,0326
14	0,0993	0,0843	0,0745
16 (20)	0,0954 (0,0985)	0,0848 (0,0883)	
17 (19)	-0,0547 (-0,0563)	-0,0430 (-0,0446)	
18	0,0889	0,0772	
21	-0,0087	-0,0052	-0,0099
24	-0,0077	-0,0040	-0,0083
27	-0,0087	-0,0052	
31	0,0232		
32	-0,0154		
33	0,0206		

периментальными, определенными из констант СТВ с протонами по соотношению Мак-Коннела с $Q = -27$ э. Значения $\rho_{N_\alpha}^\pi$ и $\rho_{N_\beta}^\pi$ близки к экспериментальным, найденным из констант анизотропного СТВ в диамагнитно разбавленном монокристалле радикала ($\rho_{N_\alpha}^\pi = 0,263$, $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,396$ [5]).

Правильность приведенного на рис. VII.1 распределения плотностей подтверждена также хорошим совпадением рассчитанных ($5,25 D$) и экспериментальных ($4,92 D$ [39]) дипольных моментов, рассчитанных и экспериментальных УФ-спектров и длин связей в ДФПГ [40]. Интересно отметить, что дипольный момент радикала почти полностью обусловлен распределением π -электронов.

Методом НХФ были рассчитаны ρ^π во многих производных ДФПГ; данные, относящиеся к некоторым из производных, приведены в табл. VII.1 [34]. Нумерация атомов соответствует следующей схеме.



Во всех радикалах $\sim 60\%$ спиновой плотности локализовано на атомах азота гидразильного фрагмента и $\rho_{N_\alpha} < \rho_{N_\beta}$; для ДФПГ и его производных отношение $\rho_{N_\alpha}/\rho_{N_\beta}$ обычно ближе к единице, чем для радикала II и его производных.

Рассмотрим экспериментальные данные о распределении спиновой плотности в гидразильных радикалах. Анализ спектров ЭПР разбавленных растворов ДФПГ показал, что атомы азота не эквивалентны, и отношение $a_{(1)}^N/a_{(2)}^N \approx 0,82$ [3]. При исследовании радикала, меченного изотопом ^{15}N в β -положении, большая константа СТВ была отнесена к β -атому азота [4, 5]. В табл. VII.2 приведены константы СТВ с ядрами ^{14}N в ДФПГ в различных растворителях; из констант a_α^N и a_β^N следует, что доля s -состояния в волновой функции неспаренного электрона на азоте не превышает 3%, т. е. гидразилы — π -электронные радикалы.

Константы СТВ получены при сопоставлении экспериментальных спектров и теоретических, построенных при определенном наборе параметров. Данные разных авторов заметно отличаются, поэтому в работе [41] проведен систематический анализ ошибок

в определении параметров спектров ЭПР гидразильных радикалов и выбраны такие условия записи и расшифровки спектров, при которых экспериментальная ошибка в определении a^N не превышает 1%. Для расшифровки спектров использовали метод наименьших квадратов с независимым варьированием всех параметров. Было показано, что константы a_α^N и a_β^N в ДФПГ в различных растворителях отличаются на $\sim 8\%$; эти изменения, по мнению авторов работы [41], обусловлены комплексообразованием радикала с молекулами растворителя.

Выполненный в работе [16] анализ ширины линий спектра ЭПР дифенилпикрилгидразида показал, что, как и следовало ожидать, $a_\alpha^N > 0$ и $a_\beta^N > 0$. Используя спиновые плотности, полученные из квантовохимических расчетов (рис. VII.1, табл. VII.1), и экспериментальные константы СТВ в ДФПГ и его производных

Таблица VII.2. Константы СТВ (в э) с ^{14}N в ДФПГ в различных растворителях

Растворитель	a_α^N	a_β^N	a_α^N/a_β^N	Литература
Бензол	$7,85 \pm 0,2$	$9,35 \pm 0,2$	0,840	[6]
Бензол	8,03	9,65	0,83	[7]
Толуол	$7,933 \pm 0,007^*$	$9,739 \pm 0,014^*$	0,815	[9]
Гептан	$7,62 \pm 0,09$	$9,51 \pm 0,09$	0,80	[41]
Тетрахлорметан	$7,92 \pm 0,09$	$9,61 \pm 0,09$	0,82	[41]
Бензол	$7,90 \pm 0,09$	$9,52 \pm 0,09$	0,83	[41]
Гексафторбензол	$8,01 \pm 0,09$	$9,50 \pm 0,09$	0,84	[41]
Диоксан	$7,89 \pm 0,09$	$9,32 \pm 0,09$	0,85	[41]
Ацетон	$7,79 \pm 0,09$	$9,15 \pm 0,09$	0,85	[41]
Тетрагидрофуран	$7,98 \pm 0,09$	$9,30 \pm 0,09$	0,85	[41]
Пиридин	$7,88 \pm 0,09$	$9,16 \pm 0,09$	0,86	[41]

* Из данных ENDOR.

(табл. VII.2), были определены параметры уравнения Карплуса — Френкеля для СТВ с атомами азота гидразильного фрагмента [34]:

$$\begin{aligned}
 a_\alpha^N &= 33,62\rho_{N_\alpha}^\pi + 1,33\rho_{N_\beta}^\pi + 2 \cdot 0,73\rho_{C(9)}^\pi \\
 a_\beta^N &= 24,21\rho_{N_\beta}^\pi + 1,50\rho_{N_\alpha}^\pi + 1,31\rho_{C(3)}^\pi
 \end{aligned}
 \tag{VII.1}$$

Основной вклад в изотропное СТВ вносит локальная спиновая плотность, поэтому $a_{\alpha,\beta}^N$ можно удовлетворительно представить однопараметрическим уравнением

$$a_{\alpha,\beta}^N = Q_{\alpha,\beta}^N \rho_{N_{\alpha,\beta}}^\pi$$

где

$$Q_\alpha^N = 35,9 \text{ э}, \quad Q_\beta^N = 24,6 \text{ э} \tag{VII.2}$$

В спектре ЭПР ДФПГ высокого разрешения наблюдается СТВ с протонами и атомами азота пикрильного кольца (табл. VII.3). Было показано [42], что экспериментальный спектр ЭПР удовлетворяет как константам СТВ, определенным в работе [13], так и в работе [42]. Однако сопоставление с данными ЯМР заставляет отдать предпочтение константам СТВ, определенным в работе [42]. Эти данные хорошо согласуются с результатами теоретического расчета (см. рис. VII.1).

Таблица VII.3. Константы СТВ (в э) с протонами в ДФПГ

Положение	a^H				Расчет * [34]
	ЯМР		ЭПР		
	[11]	[12]	[13]	[42]	
Фенил (<i>пара</i>)	-1,63	-1,8	1,885	1,69	-1,93
Фенил (<i>орто</i>)	-1,63	-1,8	1,885	1,83	-2,16
Фенил (<i>мета</i>)	0,97	0,75	0,377	0,69	1,04
Пикрил (<i>мета</i>)	0,97	0,75	0,754	0,68	1,02

* Рассчитано по уравнению Мак-Коннела ($Q = -27$ э) со спиновыми плотностями, указанными на рис. VII.1.

Рассмотрим результаты исследования анизотропного СТВ в ДФПГ. Главные значения тензоров СТВ и g -тензора определяли неоднократно; результаты некоторых работ приведены в табл. VII.4. Существенно, что главные значения g -тензора радикала зависят от способа приготовления монокристалла — условий кристаллизации, чистоты растворителя и т. д. [22]. При исследовании диамагнитно разбавленного дифенилпипидазином монокристалла ДФПГ было обнаружено, что тензоры СТВ с α - и β -атомами азота аксиально симметричны и угол между направлением их главных осей равен 13° [5]. Аналогичные результаты получены в работе [14]. Согласно работе [15], направления главных осей тензоров СТВ совпадают. В обоих случаях анализ спектров проводился без учета анизотропии g -тензора, что приводит к ошибкам в определении параметров СТС [16, 22]. Возможна двузначная интерпретация СТВ с β -атомом азота, поэтому в работах [5] и [15] было получено два набора значений a_β^N и b_β^N .

Спиновую плотность на N_β рассчитывали из констант анизотропного СТВ, определенных в работе [5] с параметром B_0 (см. гл. I, табл. I.1), увеличенным на 8% по сравнению с хартри-фокковским [43]. При расчете $\rho_{N_\alpha}^\pi$ использовали хартри-фокковский параметр B_0 , увеличенный в $1,3$ раза на том основании, что атом N_α формально заряжен положительно [44].

Были получены спиновые плотности $\rho_{N_\alpha}^\pi = 0,263$, $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,396$ или $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,665$ (в зависимости от выбранного набора параметров

Таблица VII.4. Параметры тензора СТВ (в э) дифенилликриллидразила*

n_a^N	$b_a^{N^{**}}$	n_b^N	$b_b^{N^{**}}$	Матрица	Литература
6,2	6,2	13,0 или 5,3	7,2 или 11,1	Монокристалл гидразина	[5]
6,8	6,6	11,56 или 6,84	8,02 или 10,38	»	[15]
7,85±0,2	5,8±0,5	9,35±0,2	6,6±0,5	Disco cement	[6]
7,63±0,2		9,9±0,2		Бензол	[6]
	5,9±0,5		7,8±0,5	Бензол	[17]
7,98±0,2	5,36±0,7	9,63±0,2	6,24±0,7	Замороженный этанол	[17]
8,47±0,2	5,06±0,2	11,25±0,2	6,14±0,2	Полистирол с бензолом	[8]
8,44±0,2	5,36±0,2	10,62±0,2	6,59±0,2	Замороженный раствор бензола+10% тетрагидрофурана	[16]
				Оргстекло	[16]

* Компоненты g -тензора равны $g_1 = 2,0041 \pm 0,0001$, $g_{||} = 2,0025 \pm 0,0001$ (оргстекло) [16], $g_1 = 2,0040 \pm 0,0001$, $g_{||} = 2,0030 \pm 0,0001$ (замороженный раствор бензола + 10% тетрагидрофурана) [16], $g_{\text{изо}} = 2,0036$, $g_1 = 2,0040$, $g_2 = 2,0038$, $g_3 = 2,0031$ (полнокристалл радикала) [19], $g_{\text{изо}} = 2,0036 \pm 0,0006$ (раствор в тетрахлорэтане) [21], $g_{\text{изо}} = 2,0036 \pm 0,0001$, $g_1 = 2,0037$, $g_2 = 2,0039$, $g_3 = 2,0032$ (монокристалл радикала) [22].

** $b^N = 1/6 (2T_{zz} - T_{xx} - T_{yy})$.

для N_β). Сопоставление спиновых плотностей на атомах азота и в ароматических кольцах заставляет отдать предпочтение значению $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,396$. Это значение хорошо совпадает с результатами

теоретического расчета (см. рис. VII.1) [31, 34].

В работах [6, 8, 17] константы анизотропного СТВ определяли из спектров ЭПР радикалов в порошках или стеклах. Такой метод анализа спектров особенно привлекателен, так как готовить диамагнитно разбавленные стекла существенно проще, чем монокристаллы. Анизотропные спектры ДФПГ в стеклах анализировали при следующих допущениях: а) константы изотропного СТВ в жидкости и в твердом растворе одинаковы; б) анизотропию g -тензора не надо учитывать; в) тензоры СТВ с N_α и N_β имеют аксиальную симметрию.

В работах [16, 31] было показано, что такой метод анализа спектров не строг по двум причинам. Во-первых, геометрия радикала и, следовательно, константы изотропного СТВ в жидких и

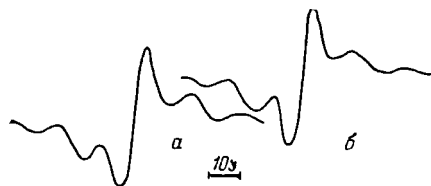


Рис. VII.2. Экспериментальный (а) и теоретический (б) анизотропные спектры ЭПР дифенилпикрилгидразила в замороженном бензоле, содержащем 10% тетрагидрофурана [16].

твердых растворах могут существенно отличаться. Во-вторых, пренебрежение анизотропией g -тензора может дать заметную ошибку в определении констант СТВ.

Разработанный в работах [16, 31] метод расшифровки экспериментальных спектров радикалов в стеклах дает главные значения тензора СТВ и g -тензора с хорошей точностью. При расшифровке спектров использовали метод наименьших квадратов с независимым варьированием всех параметров, при которых теоретический спектр наиболее близок к экспериментальному. Для иллюстрации на рис. VII.2 сопоставлены экспериментальные спектры и теоретические, построенные при значениях параметров, приведенных в табл. VII.4 [16]; их совпадение хорошо видно.

Из сопоставления результатов, приведенных в табл. VII.2 и VII.4, следует, что константы a_α^N и a_β^N в жидкости и монокристаллах заметно отличаются. По мнению авторов работ [5, 15], различия вызваны искажением геометрии радикала в кристаллической матрице. Этот вывод подтвержден в работе [25] при анализе спектра ЭПР порошка, полученного из монокристалла радикала, диамагнитно разбавленного дифенилпикрилгидразином. Этот спектр существенно отличается от спектра ЭПР ДФПГ в стеклах, но хорошо совпадает с теоретическим спектром, построенным при использовании констант СТВ, которые определены в работе [5] для монокристалла.

Результаты рентгеноструктурного исследования показывают: геометрия радикала в монокристалле искажена по сравнению с геометрией радикала в жидкости; основное отличие состоит в том, что β -атом азота имеет sp^2 -гибридизацию, а не sp -гибридизацию, как в растворе [27]. На рис. VII.3 приведена молекулярная диаграмма ДФПГ, из которой видно, что углы при атомах N_α и N_β

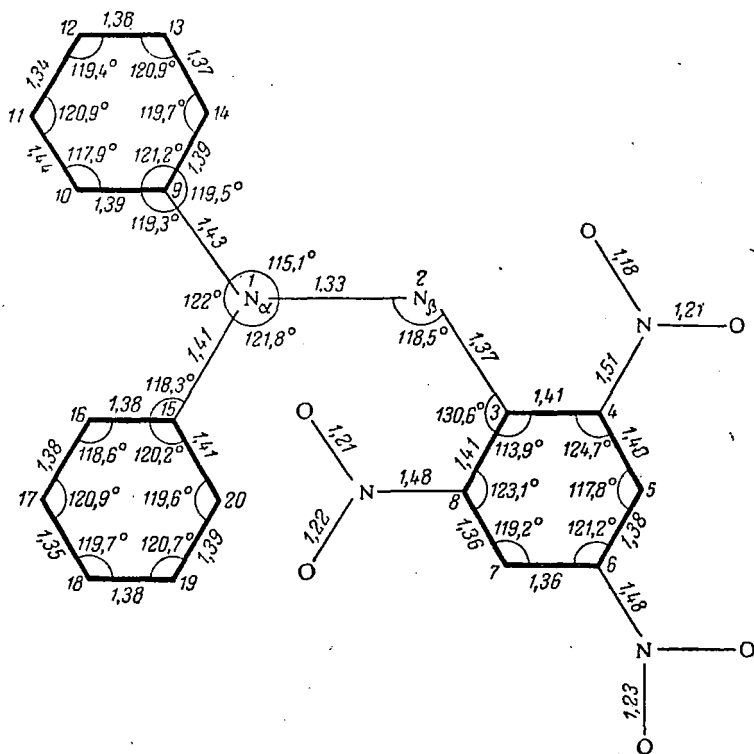


Рис. VII.3. Молекулярная диаграмма ДФПГ (рентгенограмма монокристалла, полученного из бензольного раствора [27]).

близки к 120° . Гидразильный фрагмент не плоский, угол между плоскостями $C_{(9)}N_{(1)}N_{(2)}$ и $N_{(2)}N_{(1)}C_{(15)}C_{(9)}$ равен $28,5^\circ$. Длина $N-N$ -связи в радикале ($1,334 \text{ \AA}$) меньше, чем в гидразине ($1,45 \text{ \AA}$), но больше значения, ожидаемого для двойной связи ($1,23 \text{ \AA}$). Углы поворота фенильных колец относительно плоскости $N_{(2)}N_{(1)}C_{(15)}C_{(9)}$ равны 49 и 22° ; пикрильная группа повернута на угол 33° относительно плоскости $C_{(3)}N_{(2)}N_{(1)}$, орто- NO_2 -группы — на углы 25 и 55° , *para*- NO_2 — на 13° относительно плоскости фенильного кольца.

Константы α_α^N и α_β^N существенно отличаются не только для радикалов в монокристаллах, но и в стеклах от значений этих констант для радикалов в растворах [16]; особенно заметно изменяется значение α_β^N (см. табл. VII.4). Очевидно, в стеклах геометрия

радикала тоже искажена по сравнению с геометрией его в жидкости. Поэтому, по мнению авторов работ [16, 31], нельзя принимать одни и те же значения констант изотропного СТВ для жидких и замороженных растворов, как это сделано в работах [6, 8, 17].

Экспериментальные константы анизотропного СТВ были сопоставлены с теоретическими, рассчитанными с учетом распределения спиновой плотности, приведенной на рис. VII.1. Было показано, что компоненты тензора анизотропного СТВ определяются главным образом локальной спиновой плотностью и записываются в виде:

$$\begin{aligned} T_{zz}^{N\alpha} &= 44,34\rho_{N\alpha}^{\pi} & T_{zz}^{N\beta} &= 34,11\rho_{N\beta}^{\pi} & (VII.3) \\ T_{xx}^{N\alpha} = T_{yy}^{N\alpha} &= -22,17\rho_{N\alpha}^{\pi} & T_{xx}^{N\beta} = T_{yy}^{N\beta} &= -17,055\rho_{N\beta}^{\pi} \end{aligned}$$

Выражения (VII.3) получены с использованием атомных орбиталей ССП: ось z совпадает с направлением оси π -орбитали неспаренного электрона, ось x направлена по линии, соединяющей атомы азота.

Расчет по (VII.3) дает следующие значения b^N :

$$\begin{aligned} b_{\alpha}^N &= \frac{1}{6} (2T_{zz}^{N\alpha} - T_{xx}^{N\alpha} - T_{yy}^{N\alpha}) = 22,17\rho_{N\alpha}^{\pi} = 5,08 \text{ э} \\ b_{\beta}^N &= 17,055\rho_{N\beta}^{\pi} = 6,38 \text{ э} & (VII.4) \end{aligned}$$

Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными, определенными в стеклах, и подтверждают распределение спиновой плотности, приведенное на рис. VII.1. Кроме того, сопоставление рассчитанных констант b_{α}^N с экспериментальными, определенными в работах [5, 15], вносит ясность в интерпретацию спектров ЭПР монокристаллов и дает возможность выбрать следующие значения констант СТВ (в э): $a_{\beta}^N = 13,0$, $b_{\beta}^N = 7,2$ [5] и $a_{\beta}^N = 11,56$, $b_{\beta}^N = 8,02$ [15].

Из экспериментальных констант изотропного и анизотропного СТВ, используя выражения (VII.4), можно определить спин-поляризационные параметры Q_{α}^N и Q_{β}^N для ДФПГ в стеклах [16].

Для α -атома азота отношение экспериментальных констант

$$\frac{a_{\alpha}^N}{b_{\alpha}^N} = \frac{8,47}{5,06} = 1,69 \quad (VII.5)$$

близко к таковому для азотокисных радикалов. Для β -атома азота

$$\frac{a_{\beta}^N}{b_{\beta}^N} = \frac{11,25}{6,14} = 1,84 \quad (VII.6)$$

Из выражений (VII.4) — (VII.6) легко найти, что для ДФПГ в стеклах константы СТВ равны

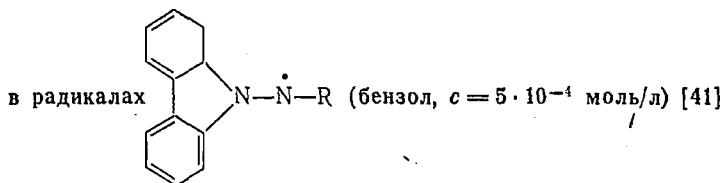
$$a_{\alpha}^N = 37,2\rho_{N\alpha}^{\pi}; \quad a_{\beta}^N = 31,4\rho_{N\beta}^{\pi} \quad (VII.7)$$

Анализ констант анизотропного СТВ показывает, что распределение π -электронной спиновой плотности в ДФПГ в твердых матрицах по сравнению с распределением в ДФПГ в растворах мало изменяется. Этот вывод следует также из того, что a_{α}^N и Q_{α}^N для радикала в жидкости и стеклах отличаются незначительно. Различия изотропных констант a_{β}^N и спин-поляризационных параметров Q_{β}^N для радикала в растворах и стеклах, по мнению авторов работ [16, 31], вызваны искажением вблизи β -атома азота геометрии радикала в твердой матрице.

Результаты квантовохимических расчетов, анализ дипольных моментов, УФ-спектров и констант изотропного и анизотропного СТВ хорошо согласуются между собой и дают непротиворечивую картину распределения спиновой плотности в ДФПГ.

Распределение спиновой плотности в радикале II, рассчитанное по методу НХФ [34], приведено в табл. VII. 1. Константы изотропного СТВ в этом радикале и некоторых его производных даны в табл. VII. 5 [41].

Таблица VII. 5. Константы изотропного СТВ (в э)



R	$a_{\alpha}^N (\pm 0,09)$	$a_{\beta}^N (\pm 0,09)$	a_{α}^N/a_{β}^N	$a_{\alpha}^N + a_{\beta}^N$
Пикрил	5,64	10,92	0,52	16,56
2,6-Динитрофенил . . .	4,49	11,59	0,39	16,08
2,4,6-Тринитро-5-хлор- фенил	6,03	9,55	0,63	15,58

На основании результатов теоретических расчетов и анализа констант изотропного СТВ ряда производных радикала II были определены константы спиновой поляризации (в э):

$$Q_{\alpha}^N = 31,7; \quad Q_{\beta}^N = 23,6 \quad (\text{VII. 8})$$

Значение Q_{β}^N близко к соответствующему параметру в ДФПГ и его производных, однако значения Q_{α}^N заметно отличаются. Эти различия, по мнению авторов работы [34], вызваны тем, что гибридизация α -атома азота в радикале II отлична от sp^2 . Константы СТВ этого радикала в стекле при 77°К равны: $a_{\alpha}^N = 7,38 \pm 0,3$ э, $a_{\beta}^N = 10,35 \pm 0,3$ э, $b_{\alpha}^N = 3,92 \pm 0,3$ э, $b_{\beta}^N = 7,76 \pm 0,3$ э [16].

Константы анизотропного СТВ $b_{\alpha}^N = 3,75$ э и $b_{\beta}^N = 7,9$ э, вычисленные по уравнению (VII.4) с теоретическими спиновыми плотностями (см. табл. VII.1), близки к экспериментальным.

Как и в ДФПГ, константы изотропного СТВ (особенно a_{β}^N) радикала II в жидкости и в застеклованных матрицах заметно отличаются; эти различия также вызваны искажением геометрии радикала. В спектре ЭПР высокого разрешения наблюдается СТВ с четырьмя эквивалентными

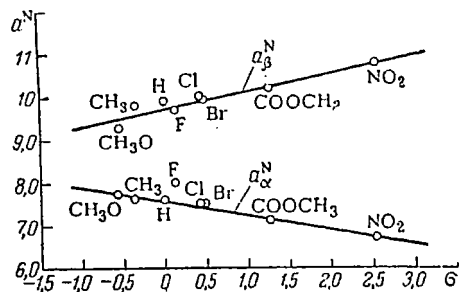
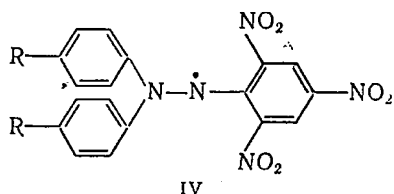


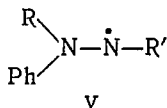
Рис. VII.4. Зависимость a_{α}^N и a_{β}^N в радикалах IV от σ -констант [47].

орто- и пара-протонами карбазильной группы ($a^H = 2,6$ э) и атомами азота пикрильного кольца ($a_i^N = 0,4$ э) [45]. Расчеты, однако, показывают, что орто- и пара-протоны неэквивалентны (см. табл. VII.1); по-видимому, более точные эксперименты по ЯМР должны выявить эту неэквивалентность.

В ряде работ исследовали влияние донорно-акцепторных свойств заместителей на распределение спиновой плотности в ДФПГ [4, 46, 47]. В радикалах, замещенных в пара-положении фенильного кольца



при увеличении акцепторных свойств заместителя наблюдается закономерное возрастание a_{β}^N и уменьшение a_{α}^N . Сумма констант $a_{\alpha}^N + a_{\beta}^N$ остается практически постоянной (рис. VII.4) [47]. Следовательно, заместитель лишь перераспределяет ρ между атомами азота гидразильного фрагмента. Аналогичные закономерности наблюдали в производных ДФПГ общей формулы

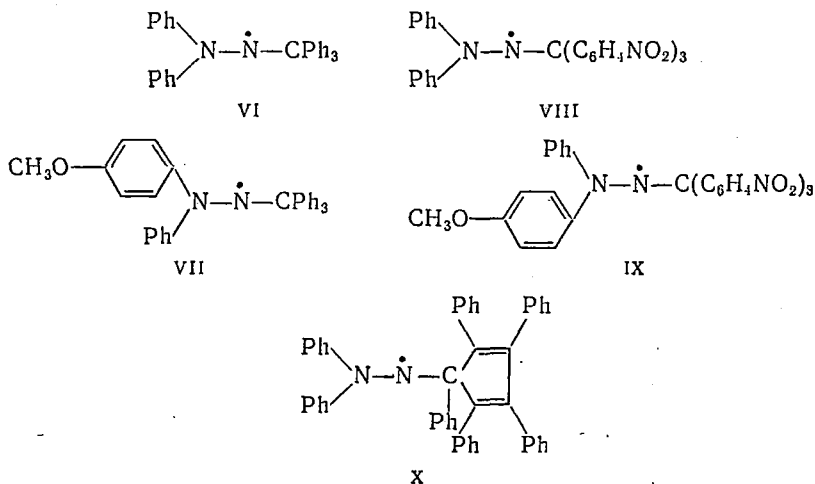


R — *n*-FPh, *n*-ClPh, *n*-BrPh, α - и β -нафтил;

R' — пикрильная группа, в которой одна из нитрогрупп в пара- или орто-положении замещена на H, Br, CHOH, SO₃K [7].

Введение электронодонорных групп в пара-положение фенильного кольца или электроноакцепторных групп в пара- или орто-

положения пикрильной группы обычно увеличивает спиновую плотность на α -атоме азота. Значения g -факторов замещенных радикалов, в том числе и галогензамещенных, мало отличаются от g -факторовДФПГ; по мнению авторов работы [7], это вызвано слабой делокализацией неспаренного электрона по атомным орбиталям заместителей. Замена вДФПГ пикрильной группы трифенилметильной или пентафенилциклопентадиенильной группой (радикалы VI—X) мало изменяет сумму констант $a^N + a_\beta^N$ (табл VII. 6).



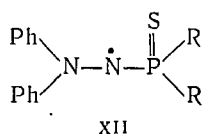
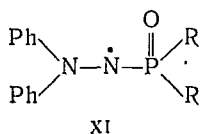
В этих радикалах, как и вДФПГ, $\sim 60\%$ спиновой плотности локализовано на атомах азота гидразильного фрагмента. Однако a_β^N (и следовательно, $\rho_{N_\beta}^\pi$) больше, а a_α^N (и $\rho_{N_\alpha}^\pi$) меньше в этих радикалах по сравнению с соответствующими константами вДФПГ [48, 49].

Таблица VII. 6. Константы СТВ (в э) в радикалах VI—X [48, 49]

Радикал	a_α^N/a_β^N	$a_\alpha^N + a_\beta^N$	$a_\alpha^N \pm 0,2$	$a_\beta^N \pm 0,2$
VI	0,412	17,70	5,68	12,02
VII	0,502	17,80	5,95	11,85
VIII	0,582	18,20	6,70	11,50
IX	0,604	18,33	6,91	11,42
X	0,5	17,4	5,8	11,6

Электронодонорные заместители в *пара*-положении α -фенильных колец и электроноакцепторные в *пара*-положении трифенилметильной группы увеличивают a_α^N и уменьшают a_β^N (как вДФПГ, см. рис. VII. 4).

Фосфоргидразильные радикалы



обнаруживают ряд интересных особенностей [50, 51].

В этих радикалах $a_{\alpha}^N \approx a_{\beta}^N$ и сумма констант ($a_{\alpha}^N + a_{\beta}^N \approx 10 \div 11$ э) существенно меньше, чем в ДФПГ и других гидразильных радикалах. По мнению авторов работ [50, 51], происходит делокализация спиновой плотности по группе >P=O или >P=S . Однако

ни в одном из исследуемых радикалов не наблюдали СТВ с ^{31}P ; по-видимому, неспаренный электрон локализован главным образом на атомных орбиталях кислорода или серы.

Бензоилгидразильные радикалы исследовали авторы работы [52]. В табл. VII.7 приведены константы СТВ в радикалах общей формулы

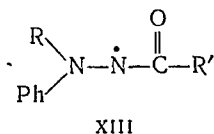


Таблица VII.7. Константы СТВ (в э) в бензоилгидразильных радикалах XIII [52]

R'	R- α -нафтил					R-Ph	
	$\frac{N}{a_{(1)}} / a_{(2)}$	$\frac{N}{a_{(1)}} + a_{(2)} (\pm 0,2)$	$\frac{N}{a_{(1)}} (\pm 0,2)$	$\frac{N}{a_{(2)}} (\pm 0,2)$	$a_{\text{H}^*} (\pm 0,3)$	$\frac{N}{a_{(1)}} / a_{(2)}$	$\frac{N}{a_{(1)}} + a_{(2)} (\pm 0,5)$
Фенил	0,91	18,2	8,67	9,53	1,65	0,94	17,5
2-Нитрофенил	0,75	17,80	7,65	10,15	2,49	0,84	17,0
3-Нитрофенил	0,80	18,0	8,01	9,99	1,98	0,86	17,4
4-Нитрофенил	0,75	17,28	7,43	9,85	2,63	0,84	17,3
3,5-Динитрофенил	0,70	17,72	7,55	10,17	3,28	0,76	16,0

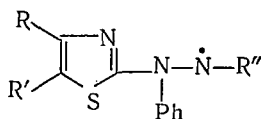
* Константа СТВ с орто- и пара-протонами фенильного кольца,

Расчет спиновых плотностей в бензоилгидразильных радикалах простыми методами МО не дал даже качественного согласия с экспериментом: ход изменения экспериментальных констант СТВ под влиянием заместителей оказался противоположным изменению расчетных спиновых плотностей на центральных атомах азота.

По-видимому, структура радикалов, содержащих бензоильный фрагмент, весьма существенно отличается от плоской, и для ее описания необходим учет π - и σ -электронов [32].

В бензоилгидразильных радикалах сумма констант $a_{(1)}^N + a_{(2)}^N$ близка к таковой в ДФПГ и его производных. Однако введение NO_2 -группы в *орто*- и *пара*-положения бензоильного фрагмента приводит не к увеличению (как в ДФПГ), а уменьшению $a_{(1)}^N/a_{(2)}^N$. По мнению авторов работы [52], эта особенность вызвана тем, что большая константа относится не к β -, а к α -атому азота.

В α -тиазол- α -фенилгидразилах (XIV) сумма констант $a_{(1)}^N + a_{(2)}^N \approx 15 \div 17$ э [53].



XIV

В этих радикалах наблюдается изменение констант СТВ под влиянием донорно-акцепторных свойств заместителя, аналогичное изменению их в производных ДФПГ.

Исследованы и другие гетероциклические аналоги ДФПГ — α -(6-метилбензтиазолил-2)- α -фенил- β -2,6-динитрофенилгидразил ($a_{(1)}^N = 5,71$ э, $a_{(2)}^N = 11,37$ э) и α -(2-метилбензтиазолил-6)- α -фенил- β -2,6-динитрофенилгидразил ($a_{(1)}^N = 6,92$ э, $a_{(2)}^N = 10,02$ э) [54].

В алкильных производных ДФПГ константы СТВ равны: в α -метил- α -фенил- β -пикрилгидразиле $a_{(1)}^N = 9,0$ э, $a_{(2)}^N = 9,4$ э; в α -этил- α -фенил- β -пикрилгидразиле $a_{(1)}^N = 9,6$ э; $a_{(2)}^N = 10,2$ э; в α -диэтил- β -пикрилгидразиле $a_{(1)}^N = 10,3$ э; $a_{(2)}^N = 11,2$ э [55].

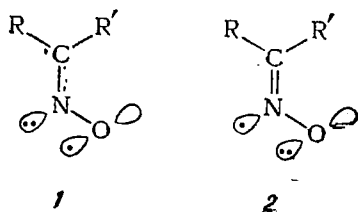
Если принять, что, как и в ДФПГ, большая константа относится к β -атому азота, расчет с использованием спин-поляризационных параметров (VII-2) дает: $\rho_{N_\alpha}^\pi = 0,25$; $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,38$; $\rho_{N_\alpha}^\pi = 0,27$; $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,415$; $\rho_{N_\alpha}^\pi = 0,29$; $\rho_{N_\beta}^\pi = 0,45$ соответственно.

2. ИМИНОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ*

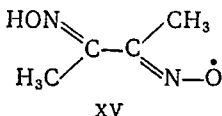
Иминоксильные радикалы — σ -электронные радикалы с парамагнитным фрагментом $\text{C}=\text{N}-\text{O}\cdot$, в которых неспаренный электрон занимает молекулярную орбиталь, составленную из p -орбитали кислорода (структура I) и не участвующей в образовании

* Следует отличать их от диалкилазотоксисных (диалкилнитроксильных) радикалов, которые часто в отечественной литературе называют иминоксильными.

σ -связей орбитали азота (с гибридизацией, близкой к sp^2), лежащей в узловой плоскости π -системы C=N-связи (структура 2):



Иминоксильный радикал



обнаружен в γ -облученных при комнатной температуре монокристаллах диметилглиоксима; константы СТВ и распределение спиновой плотности в этом радикале приведены в табл. VII.8 [56, 57]. Там же для сравнения приведены соответствующие характеристики радикала $\text{NO}_2\cdot$, так как электронная структура этих радикалов близка.

Таблица VII.8. Главные значения g -тензора и тензора СТВ, константа изотропного СТВ и спиновые плотности на азоте в радикалах $\text{NO}_2\cdot$ и XV [57]

Радикал	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$T_{xx}^{\cdot \ominus}$	$T_{yy}^{\cdot \ominus}$	$T_{zz}^{\cdot \ominus}$	$a_N^{\cdot \ominus}$	ρ_N^s	ρ_N^π	ρ_O	α°
$\text{NO}_2\cdot$	2,0057	1,9910	2,0015	-5,27	-7,95	+13,22	+54,7	0,10	0,47	0,43	134°
XV	2,0095	2,0063	2,0026	-6,67	-6,67	+13,33	31,67	0,058	0,39	0,552	140°

* α — угол CNO для радикала XV и $\angle \text{ONO}$ для $\text{NO}_2\cdot$.

Система координат выбрана таким образом, что ось z направлена по биссектрисе угла α и лежит в плоскости радикала; ось x — перпендикулярна плоскости радикала; спиновые плотности ρ_N^π и ρ_N^s определены из констант изотропного и анизотропного СТВ с использованием хартри-фоковских параметров; угол α рассчитан по формуле Коулсона, связывающей величину угла между связями с гибридизацией атома азота [58].

В обоих радикалах $\text{NO}_2\cdot$ и XV спиновая плотность распределена примерно поровну между азотом и кислородом, при этом значительная часть ее находится на $2s$ -орбиталях азота.

Распределение спиновой плотности слабо зависит от углеродного скелета радикала и определяется главным образом структурой фрагмента C=N—O (табл. VII.9). Параметры СТВ радикалов XV—XXII определены из спектров ЭПР стекол или поликри-

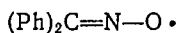
Таблица VII. 9. Спиновые плотности и параметры тензора СТВ (в э) с ^{14}N в иминоксильных радикалах

Радикал	A_{zz}	A_{yy}	A_{xx}	$a_{\text{ТВ}}^{\text{N}}$ *	a^{N} в растворе	ρ_{N}^{π}	ρ_{N}^{σ}	$\angle \text{CNO}^{**}$
XV	46,0	25,5	25,3	32,3		0,397	0,059	140,5
XVI	44,8	25,9	25,1	31,9	31,6	0,365	0,058	139,5
XVII	43,4	26,5	27,7	32,6	33,0	0,326	0,059	137,5
XVIII	44,9	26,8	26,2	32,1		0,376	0,058	139,5
XIX	37,9	21,3	21,3	26,8	27,4	0,338	0,049	141,0
XX	46,2	26,8	26,8	33,2	33,3	0,382	0,060	139,5
XXI	45,1	25,9	24,4	32,2	30,0	0,391	0,058	140,5
XXII	45,0	25,9	25,7	32,2	30,8	0,376	0,059	139,5
XXIII	39,9	22,2	20,4	27,4		0,36	0,051	142,0

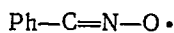
$$a_{\text{ТВ}}^{\text{N}} = \frac{A_{zz} + A_{yy} + A_{xx}}{3}$$

** Рассчитаны по формуле Коулсона [58].

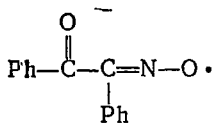
сталлических образцов [59], параметры СТВ радикала XXIII — из спектров монокристалла [60].



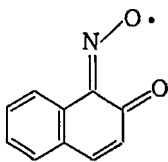
XVI



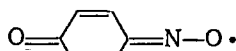
XVII



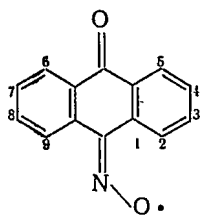
XVIII



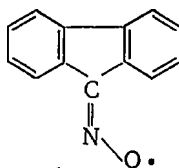
XIX



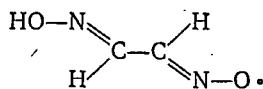
XX



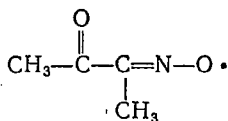
XXI



XXII



XXIII



XXIV

Константы изотропного СТВ радикала в жидкости и твердой фазе мало отличаются, т. е. геометрия парамагнитного фрагмента

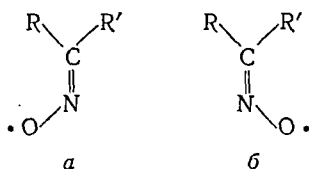
в стеклах и кристаллах существенно не искажается. Во всех радикалах $\rho_N = \rho_N^\pi + \rho_N^s \approx 0,41 \pm 0,05$, отношение спиновых плотностей $\rho_N^\pi / \rho_N^s \approx 6 \div 7$.

Интересно отметить, что $\angle CNO$ в иминоксильных радикалах больше, чем в оксимах (например, в ацетоксиме $\angle CNO = 111^\circ$ [61]). Таким образом, при образовании радикала из молекулы происходит заметное изменение геометрии фрагмента CNO.

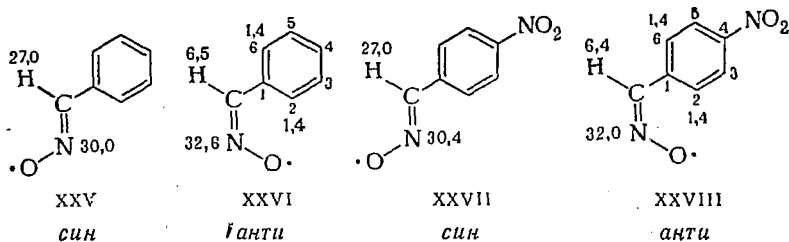
Константа изотропного СТВ с ^{17}O ($a^{17O} = 22,75$ э) в радикале XXIV близка к a^{17O} в азотокисных радикалах (см. гл. VI. 1), т. е. неспаренный электрон занимает почти чистую p -орбиталь атома кислорода (доля s -состояния не превышает 1,5%) [62].

В радикале $NO_2 \cdot$ $a^{17O} \approx 23$ э [63, 64]; близкие значения констант подчеркивают аналогию электронного строения $NO_2 \cdot$ и иминоксильных радикалов.

В растворах многие иминоксильные радикалы существуют в виде двух устойчивых изомеров *a* и *b* [65—73]:



Константы СТВ с азотом и протонами в *син*- и *анти*-изомерах заметно отличаются [59, 66—72] (константы в э):

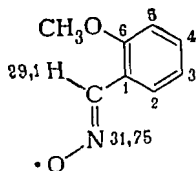


Обычно в *син*-изомерах радикалов производных альдоксимов (XXV, XXVII) a^N меньше, а a^H с протоном альдегидной группы больше, чем в *анти*-изомерах (XXVI, XXVIII).

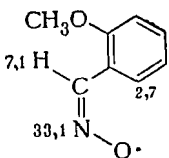
В отличие от π -электронных радикалов в ароматических иминоксильных радикалах (например, XXV—XXVIII) обнаружено СТВ лишь с *орто*-протонами ароматического кольца и константы СТВ a^N и a^H не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей в π -системе. В действительности СТВ осуществляется лишь с тем *орто*-протоном, который ближе расположен к парамагнитному фрагменту ($a_{(2)}^H \approx 2,8$; $a_{(6)}^H \approx 0$ э), но вращение аромати-

ческого кольца вокруг связи С—С усредняет СТВ с обоими орто-протонами ($a_{(2)}^H = a_{(6)}^H = 1,4$ э).

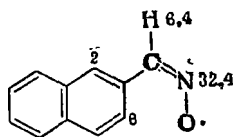
В орто-замещенных радикалах (например, XXIX)



XXIX а



XXIX б

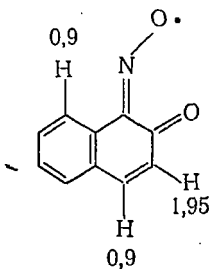


XXX

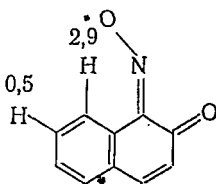
(цифры на схемах — значения констант СТВ в э) из-за стерических взаимодействий вращение фенильного кольца происходит с частотой значительно меньшей, чем $|a_{(2)}^H - a_{(6)}^H|$, поэтому реализуется главным образом изомер, в котором орто-протон ближе расположен к парамагнитному фрагменту ($a_{ortho}^H \approx 2,7$ э). В радикале XXX заторможенное вращение нафтильной группы вызывает модуляцию изотропного СТВ и альтернирование ширины линий спектра ЭПР протонов $H_{(2)}$ и $H_{(6)}$ [72].

В радикалах оксимонов бензофенона XVI и антрахинона XXI наблюдается СТВ с орто-протонами лишь одного из фенильных колец ($a_{(2)}^H = a_{(6)}^H = 1,4$ и $a_{(2)}^H = 2,9$ э соответственно), расположенных в *цис*-положении к атому кислорода [59, 70]. Предполагают, что СТВ с орто-протонами в этих соединениях возникает как в результате перекрывания орбитали неспаренного электрона с 1s-орбиталью атома водорода, так и за счет делокализации спиновой плотности по системе σ -связей [71].

Для того чтобы выяснить зависимость констант СТВ с протонами от геометрии радикала, были исследованы спектры ЭПР радикалов XIX, XXXI—XXXVI с известной конфигурацией [71]:

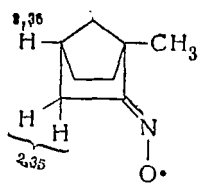


а

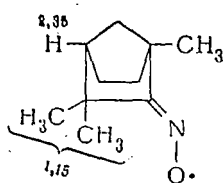


б

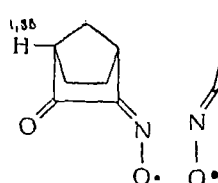
XIX



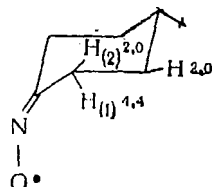
XXXI



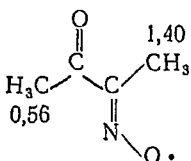
XXXII



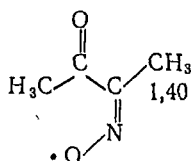
XXXIII



XXXIV

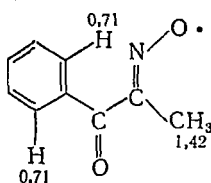


a

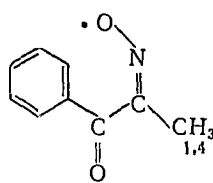


б

XXXV



a



б

XXXVI

(цифры на схемах — значения констант СТВ в э). Спектры ЭПР этих радикалов обнаруживают ряд особенностей.

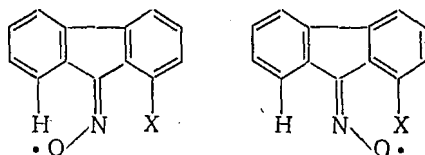
Во-первых, имеется сильная стереоспецифичность констант СТВ с протонами. В *син*-формах a^H больше, чем в *анти*-формах; в радикалах XXXI—XXXIII наблюдается СТВ лишь с протонами в *цис*-конформациях. В радикале XXXIV наблюдается СТВ с β -протонами и экваториальным γ -протоном, который отделен пятью связями от атома кислорода иминоксильной группы, но не наблюдается СТВ с аксиальным протоном. Значения констант $a_{(2)}^H$ и a_{γ}^H близки.

Во-вторых, наблюдается делокализация неспаренного электрона по системе σ -связей на далекие расстояния. В плоских радикалах XIX а и б обнаружено СТВ с протонами, отделенными шестью связями от атома кислорода; аналогичная ситуация имеет место в радикалах XXXV а и XXXVI а. Однако если карбонильная группа в XXXVI а заменена метиленовой, то изменяется геометрия радикала, и СТВ с ароматическими протонами не наблюдается; СТВ с удаленными протонами максимально, когда фрагмент $H-C-(C)_n-C=N-O$ плоский (как в радикалах XIX) и все связи расположены в одной плоскости зигзагообразно [71].

Угловая зависимость констант СТВ с протонами и распространение спиновой плотности на далекие расстояния от места локали-

заци неспаренного электрона являются общим свойством σ -электронных радикалов и обнаружены в ряде иминоксильных радикалов с фиксированной геометрией [74].

Рассмотрим механизм появления СТВ с атомами галогенов в радикалах XXXVII:



a *b*

X — H, F, Cl, Br, I

xxxvii

Ниже приведены константы СТВ, g -фактор и спиновые плотности на s -орбиталях в этих радикалах [73]:

Радикал *	<i>a</i>					<i>b</i>		
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl
a^N , э	30,85	32,6	31,5	33,6	35,0	30,85	31,1	31,5
a^H , э	2,7	2,85	2,7	2,9	—	1,0	0,8	—
a^X , э	1,0	4,4	0,85	10,4	13,5	2,7	13,5	2,7
g -фактор	2,0064	2,0061	2,0061	2,0068	2,0090	2,0064	2,0059	2,0061
$\rho_X^s \cdot 10^2$ **	0,197	0,025	0,053	0,132	0,185	0,53	0,078	0,169

* В радикалах с X—Br, I имеется только изомер *a*.

** Плотность ρ^s на H, F, Cl, Br определяли с хартри-фоксовскими параметрами A_0 , табл. I.1; для радикала с X—I этот параметр вычислен в работе [73]: $A_0=7300$ э.

Спиновая плотность на s -орбиталях атома галогена возрастает с увеличением его ковалентного радиуса и изменяется в ряду $I > Br > Cl > F$; в той же последовательности изменяются расстояния между галогеном и атомами азота и кислорода.

Существование такой корреляции позволило предположить [73], что основным механизмом передачи спиновой плотности является не делокализация по системе связей, а перекрывание орбиталей неспаренного электрона с атомными орбиталями галогенов.



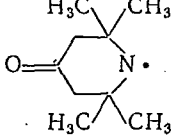


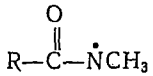
Линии спектра ЭПР иодсодержащего радикала значительно шире, чем линии для других радикалов; проведенный в работе [73] анализ показал, что ширины линии в этом случае определяются главным образом ядерной квадрупольной релаксацией.

В отличие от радикалов, рассмотренных выше, ди-*трет*-бутил-иминоксильный радикал (*трет*- C_4H_9)₂ C=N—O• стабилен на воздухе и в растворах. Спектр ЭПР его ($a^N = 32,2$ э) в бензоле при 25°C сложный: каждая линия азотного триплета расщепляется на 24 компоненты ($a^H = 0,4$ э), число которых уменьшается с ростом температуры. По мнению авторов работы [75], из-за заторможенного вращения *трет*- C_4H_9 -групп в радикале протоны этих групп неэквивалентны.

3. АМИНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

В табл. VII.10 приведены константы СТВ в алкиламинильных радикалах. Почти все эти радикалы неустойчивы и получены непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Радикалы XLV и XLVI получены облучением соответствующих аминов в матрице адамантана. В этой матрице затруднена поступательная диффузия и гибель радикалов, но возможно их быстрое вращение. В результате удается наблюдать изотропные спектры ЭПР [78].

Таблица VII. 10. Константы СТВ (в э) и g -фактор в алкиламинильных радикалах

№	Радикал	a^N	a^H_β	g -фактор	Литература
XXXVIII	$(CH_3)_2N\cdot$	14,78	27,36		[76]
XXXIX	$(CH_3CH_2)_2N\cdot$	14,27	36,90		[76]
XL *	$[(CH_3)_2CH]_2N\cdot$	14,31	14,31		[76]
XLI		12,52	30,7	2,0043	[76]
XLII		13,99	38,25	2,0045	[76]
XLIII **		15,5			[77]
XLIV	$[(CH_3)_3C]_2N\cdot$	14,2		2,0045	[78]
XLV		14,4	39,4	2,0046	[78]
XLVI		14,4	44,4	2,0046	[78]
XVII ***	$CH_3\dot{N}OCH_3$	14,30	21,85	2,0048	[79]
XLVIII		7	8		[80]

* $a^H_\gamma = 0,66$ э; ** $a^H_{CH_3} = 1,16$ э; $a^{13C} = 16,5$ э; *** $a^H_{CH_3(\gamma)} = 2,62$ э.

Константа a^N в этих радикалах (кроме XLVIII) равна $12 \div 15$ э и близка к значениям в алифатических азотокислых радикалах, т. е. доля s -состояния в волновой функции неспаренного электрона не превышает 2,5% (эти радикалы являются π -электронными ра-

дикалами). Расчеты методом INDO показывают, что в диалкиламидных радикалах на $2p_z$ -орбитали азота локализовано ~85—90% спиновой плотности [76]. Из расчета по этому методу было также найдено: минимуму энергии радикала $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$ соответствует конформация, в которой $\angle \text{CNC} \approx 117^\circ$ [78].

Значения a^{N} и g -факторов во всех диалкиламидных радикалах близки; этот факт позволил авторам работы [78] сделать вывод, что во всех радикалах $\angle \text{CNC} < 120^\circ$.

g -Фактор амидных радикалов (2,0043 ÷ 2,0048) меньше, чем g -фактор азотокисных; различия вызваны тем, что константа спин-орбитальной связи атома азота меньше, чем кислорода (см. табл. I. 1), и энергия возбужденных состояний в них больше, чем в азотокисных радикалах.

В диалкиламидных радикалах a_{β}^{H} изменяется в последовательности $a_{\text{C}_2\text{H}_5}^{\text{H}} > a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} > a_{(\text{CH}_3)_2\text{CH}}^{\text{H}}$, т. е. в иной, чем в азотокисных радикалах. По-видимому, в радикалах различных классов могут

Таблица VII. 11. Константы СТВ (в э) и g -фактор ариламидных радикалов

Радикал	a^{N}	$a_{\text{орто}}^{\text{H}}$	$a_{\text{мета}}^{\text{H}}$	$a_{\text{пара}}^{\text{H}}$	g -фактор	Литература	
XLIX	6,83	11,98 (H—N)	1,92	0,298 (<i>трет</i> -C ₄ H ₉)		[81]	
L	а.	8,9	3,70	1,49	4,34	[82]	
	б.	8,8	3,66		4,37	[82]	
	в.	8,7	3,7	1,5		[82]	
	г.	8,7	3,6	1,4	4,7 (CH ₃)	2,0032	[83]
	д.	8,49	3,47	1,18	0,59 (OCH ₃)	2,0034	[83]
LI	а.	9,6			2,0032	[84]	
	б.	7,0			2,0031	[84]	
LII	а.	7,05	2,85	0,95	3,66	[85]	
	а.	7,2	2,8		2,8	2,0029	[86]
	б.	7,2	2,8		2,8	2,0029	[86]
LIII	8,03	2,88	0,97 (2,8) * 0,65 (4,6) *	3,97	2,00342	[87]	
LIV	а.	6,86	0,93 (3,10) * 0,175 (5,8) * 0,89 (3,10) *	0,175 (<i>трет</i> -C ₄ H ₉)	2,0033	[88]	
	б.	6,97	0,14 (5,8) *	4,3		[88]	
LV	6,48	3,62 (4,6) * 46,23 (¹¹⁹ Sn) 44,19 (¹¹⁹ Sn)		3,24 (2,8) *	2,00205	[90]	
LVI	6,13	1,36 (4,6) * 3,02 (⁷³ Ge)		3,02 (2,8) *	2,002906	[91]	
LVII	7,05	1,62 (4,6) * 41,68 (²⁰⁷ Pb)		3,24 (2,8) *	2,00081	[91]	

* В скобках указаны положения протонов в ароматических кольцах.

возникать разные конформационные изомеры. Если предположить, что в радикале $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$ все конформеры статистически равновероятны, т. е. $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/2$, то расчет по уравнению $a_{\beta}^{\text{H}} = B_0(\cos^2\theta)$ приводит к значениям $\theta \approx 35^\circ$ для радикала $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot$ и $\theta \approx 60^\circ$ для радикала $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{N}\cdot$ [76]. Сопоставление a^{N} и a_{β}^{H} в радикалах $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$ и $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)\text{N}\cdot$ показывает, что происходит делокализация неспаренного электрона по атомным орбиталиям кислорода; она особенно заметна в радикале $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{R}$.

В ариламинильных радикалах XLIX—LVII константы СТВ с протонами фенильных колец больше, а с азотом меньше, чем в аналогичных азотокислых радикалах (табл. VII. 11).

Анализ констант СТВ с протонами и результаты квантовохимического расчета распределения спиновой плотности в радикалах L и LIV [82, 88] (табл. VII. 12) показывают: большая часть ($\sim 60\%$) спиновой плотности локализована на ароматических кольцах.

Таблица VII. 12. Спиновые плотности в радикалах L и LIV [82, 88]

Положение	ρ^{H} в радикале			
	L		LIV	
	эксп. *	расч. **	эксп. *	расч. **
N		0,396		0,284
1		-0,066		-0,026
2	0,156	0,1306	0,16	0,189
3	0,063	-0,045	0,038	-0,053
4	0,183	0,1375	0,18	0,152
5	0,063	-0,045	0,006	0,023
6	0,156	0,1306		

* Определено по формуле Мак-Коннела, $Q = -23,7$ э.

** Рассчитано по методу Мак-Лечлана.

Интересно отметить, что в углеродных аналогах радикалов L и LIV — дифенилметиле и флуорениле (гл. IV, 4) — по фенильным кольцам делокализовано не 60, а только 30% спиновой плотности.

Константа анизотропного СТВ $b^{\text{N}} = T_{zz}/2$ в радикале XLIII равна 14,5 э [77], в радикалах LII a и LII б = 7,2 э [89] (во всех случаях константу определяли из спектров ЭПР радикала в замороженных стеклах).

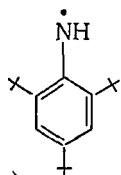
Константы изотропного и анизотропного СТВ в этих радикалах связаны соотношением:

$$\frac{a^{\text{N}}}{b^{\text{N}}} \approx 1,05 \pm 0,05 \quad (\text{VII. 9})$$

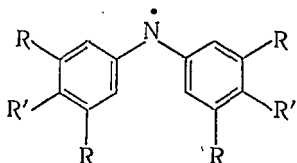
Спин-поляризационную константу Q^N можно вычислить из (VII.9), используя хартри-фоковский параметр B_0 для атома азота:

$$a^N = (1,05 \pm 0,05) \cdot 17,1\rho_N^\pi = (18 \pm 0,1)\rho_N^\pi \quad (\text{VII.10})$$

Расчет по (VII.10) дает для алифатических радикалов $\rho_N^\pi \approx 0,9$, для ароматических $\rho_N^\pi \approx 0,3 \div 0,5$.

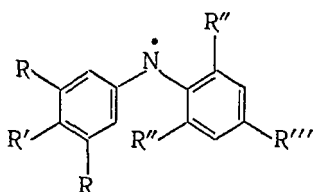


XLIX

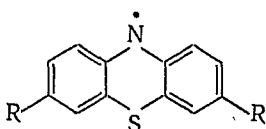


L

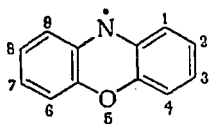
- а. $R = R' = H$
- б. $R = C(CH_3)_3, R' = H$
- в. $R = H, R' = C(CH_3)_3$
- г. $R = H, R' = CH_3$
- д. $R = H, R' = CH_3O$



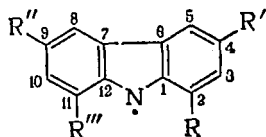
- а. $R = H, R' = OCH_3$
 $R'' = R''' = NO_2$
- б. $R = H, R' = N(Ph)_2$
 $R'' = R''' = NO_2$



- а. $R = H$
- б. $R = OCH_3$

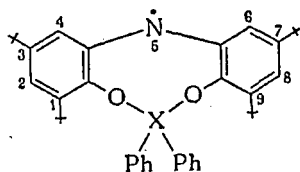


LIII



LIV

- а. $R = R' = R'' = R''' = C(CH_3)_3$
- б. $R = R''' = C(CH_3)_3$
 $R' = R'' = H$



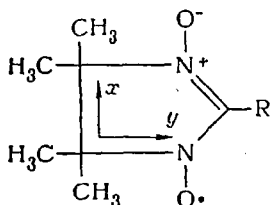
LV-LVII

- LV $X = Sn$
- LVI $X = Ge$
- LVII $X = Pb$

В радикалах LV--LVII наблюдается заметное СТВ с ядрами олова, свинца и германия, свидетельствующее о делокализации неспаренного электрона по этим ядрам. В радикале LV a^{Sn} лишь в 1,3 раза меньше, чем в феноксийном радикале XXIV (см. гл. V, 2). Эти результаты показывают, что имеет место значительная спиновая проводимость кислородного мостика.

4. НИТРОНИЛАЗОТОКИСНЫЕ И ИМИНОАЗОТОКИСНЫЕ РАДИКАЛЫ

Нитронилазотокисные радикалы — стабильные органические радикалы [92—99] общей формулы LVIII.



LVIII

В спектрах ЭПР этих радикалов в растворах проявляется сверхтонкое взаимодействие с двумя эквивалентными атомами азота, константа СТВ с которыми (табл. VII. 13) приблизительно в 2 раза меньше, чем в алифатических азотокисных радикалах (см. гл. VI, 1).

Таблица VII. 13. Константы СТВ (в э) в нитронилазотокисных радикалах в бензоле [92—94]

R	a^N	a_R^H	$a_{CH_3}^H$
H	7,26	3,44	0,21
CH ₃	7,42	3,3	
C ₂ H ₅	7,42	2,0	
CH ₂ OH	7,48	2,2	0,2
CH(CH ₃) ₂	7,5	0,9	
CH(OC ₂ H ₅) ₂	7,25	0,5	0,24
Ph	7,5	0,22	0,22
Cl	7,25		0,2

Анализ констант изотропного СТВ с ядром азота, α -протоном и протонами CH₃-групп показывает: нитронилазотокисные радикалы — π -электронные радикалы, в которых спиновые плотности на атомах углерода в положении 2, 4 и 5 гетероциклического кольца невелики и неспаренный электрон распределен приблизительно поровну по двум $>N-O$ -группам. Значения g -факторов радикалов в растворе (например, для радикала LVIII, R—CH₃, в бензоле $g = 2,0070$ [96]) немного больше, чем у азотокисных радикалов.

Сольватация растворителями, образующими с нитронилазотокисными радикалами водородные связи, приводит к увеличению a^N и уменьшению g -фактора (для LVIII, R—CH₃, в этаноле $a^N = 7,66$ э, $g = 2,0064$) [96].

Константы анизотропного СТВ и главные значения g -тензора радикалов LVIII с $R-Ph$ и $R-o-CH_3Ph$ были определены из спектров ЭПР этих радикалов в стеклах [96]. Анализ спектров проводили в предположении аксиальной симметрии тензора СТВ, считая, что a^N в стеклах и растворах равны. Для двух радикалов были получены одинаковые значения: $g_{zz} = 2,0028$, $g_{xx} = 2,0127$; $g_{yy} = 2,0068$, $T_{zz} = 10,4$ э (ось z совпадает с направлением оси π -орбитали неспаренного электрона, ориентация осей x и y в плоскости радикала приведена на схеме LVIII). Значения спиновых плотностей в радикалах приведены в табл. VII. 14.

Таблица VII. 14. Спиновые плотности в нитронилазотокисных радикалах

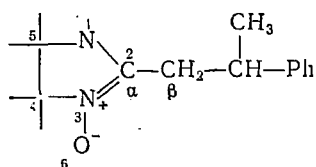
Положение атома	ρ^π
$C_{(2)}$	0,12
$C_{(4)}, C_{(5)}$	0,01
$N_{(1)}, N_{(3)}$	0,22
$O_{(6)}, O_{(7)}$	0,21

Спиновые плотности в положении 2 определены по значениям $a_{(2)}^H$ радикала LVIII с $R-H$ по уравнению Мак-Коннела, в положении 4 и 5 гетероциклического кольца — по константам СТВ с протонами метильных групп по соотношению $a^H \approx 1/2 \cdot 50 \cdot \rho_C^\pi$, на атомах азота — по константам анизотропного СТВ радикалов LVIII с $R-Ph$ и $R-o-CH_3Ph$ $b^N = T_{zz}/2$ при использовании хартри-фоковского параметра B_0 , увеличенного в 1,3 раза (учет эффективного заряда на атоме азота). Спиновые плотности на атомах кислорода определяли из условия нормировки.

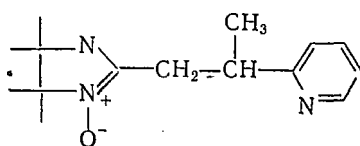
Данные в табл. VII. 14 подтверждают вывод, сделанный на основании анализа констант изотропного СТВ о том, что неспаренный электрон локализован главным образом на группах $>NO\cdot$, и показывают: у нитронилазотокисных радикалов соотношение между ρ_N^π и ρ_O^π примерно такое же, как у азотокисных радикалов, рассмотренных в гл. VI. Если при расчете ρ_N^π использовать значение B_0 , не учитывая эффективный заряд на атоме азота, можно получить $\rho_{N(1)}^\pi = \rho_{N(3)}^\pi = 0,30$; $\rho_{O(6)}^\pi = \rho_{O(7)}^\pi = 0,13$ [96].

Рассмотрим СТВ с β -протонами алкильных заместителей в нитронилазотокисных радикалах. Из данных табл. VII. 13 видно, что, как и для азотокисных радикалов (гл. VI, 2), константы a_B^H изменяются в последовательности: $a_{CH_3}^H > a_{C_2H_5}^H > a_{(CH_3)_2CH}^H$; очевидно, в радикалах обоих классов возникают аналогичные конформационные изомеры алкильных групп

Особый интерес представляют радикалы LIX и LX [97]:



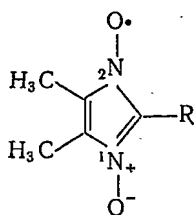
LIX



LX

Из-за стерических взаимодействий в этих радикалах возникают конформеры, частоты взаимных превращений которых соизмеримы с разностью констант СТВ; модуляция изотропного СТВ внутримолекулярным вращением вызывает альтернирование ширины линий β -протонов в спектрах ЭПР этих радикалов (см. гл. III). Энергия активации внутримолекулярных вращений заместителя относительно $C_\alpha-C_\beta$ -связи, определенная из температурной зависимости ширины линий, равна соответственно 18,0 (4,3) и 17,6 кДж/моль (4,2 ккал/моль) для радикалов LIX и LX.

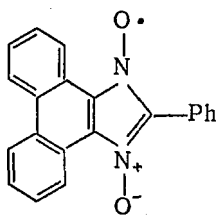
В радикалах LXI а ($a_{(1)}^N = a_{(2)}^N = 6,82$ э, $a_{CH_3}^H = 3,41$ э, $g = 2,0067$) и LXI б ($a_{(1)}^N = a_{(2)}^N = 7,24$ э, $g = 2,0068$) значения констант СТВ близки к значениям соответствующих констант в радикале LVIII, тогда как при замене метильных групп в положении 4 и 5 ароматическими заместителями a^N уменьшается почти в 2 раза (в радикале LXII $a_{(1)}^N = a_{(2)}^N = 3,98$ э, в LXIII $a_{(1)}^N = a_{(2)}^N = 3,61$ э) [100]. Эти различия вызваны делокализацией неспаренного электрона по ароматическим системам радикалов LXII и LXIII.



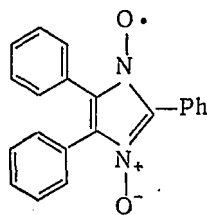
LXI

а. R — CH₃

б. R — Ph



LXII



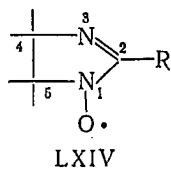
LXIII

В иминоазотокисных радикалах LXIV атомы азота неэквивалентны: $a_{(1)}^N \approx 8 \div 10$ э и $a_{(3)}^N \approx 3 \div 4$ э (табл. VII.15) [98].

Электронная структура иминоазотокисных радикалов имеет много общего со структурой азотокисных и нитронилазотокисных радикалов. Об этом свидетельствуют близкие значения констант СТВ с ядрами азота фрагмента $>N-O$ и влияние сольватирующих растворителей, которые увеличивают $a_{(1)}^N$ и уменьшают g -фактор.

Таблица VII. 15. Константы СТВ (в э)
в радикалах LXIV [98]

R	$a_{(1)}^N$	$a_{(3)}^N$	a^X
H	8,80	4,40	1,50 (H)
CH ₃	9,25	3,9	1,95 (CH ₃)
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	9,24	4,0	1,5 (CH ₂)
CH(CH ₃) ₂	9,25	4,0	1,25 (CH)
NH ₂	10,40	3,38	
OCH ₃	9,55	3,20	
I	8,90	4,18	3,9 (I)
Br	8,80	4,25	1,9 (Br)
CN	8,0	4,63	

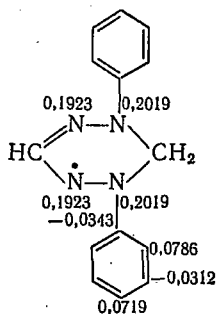
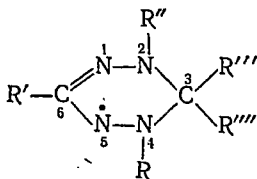


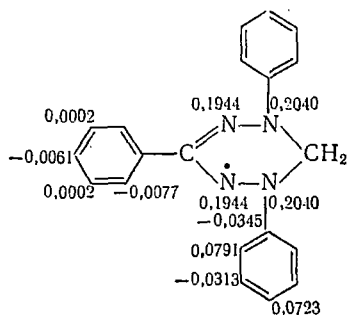
Под влиянием заместителя происходит перераспределение спиновой плотности между атомами азота N₍₁₎ и N₍₃₎: электроноакцепторные заместители уменьшают, а электронодонорные увеличивают $a_{(1)}^N$; сумма констант $a_{(1)}^N + a_{(3)}^N$ остается приблизительно постоянной.

Результаты исследования нитронилазотокисных радикалов методом ЯМР обсуждены в гл. IX.

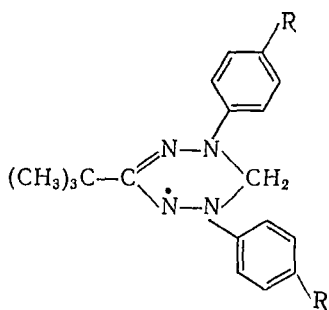
5. ВЕРДАЗИЛЬНЫЕ, ТЕТРАЗОЛИНИЛЬНЫЕ, ИМИДАЗОЛИЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ РАДИКАЛЫ

Вердазильные (тетрагидротетразинильные) радикалы LXV очень устойчивы, из них многие моно-, би- и полирадикалы выделены в виде индивидуальных соединений и подробно исследованы [101—118]:





LXVII



LXVIII

Расчет ρ^π радикалов LXVI и LXVII по методам Хюккеля и Мак-Лечлана показал, что неспаренный электрон локализован, главным образом, на атомах азота, спиновые плотности на которых приблизительно равны [112]. Принимали, что атомы азота и углерода C_6 имеют sp^2 -гибридизацию. Спиновые плотности, рассчитанные по методу Мак-Лечлана, приведены на схемах LXVI и LXVII; они совпадают по знаку и удовлетворительно согласуются по порядку величины со значениями, определенными методом ЯМР из констант СТВ с протонами фенильных колец [115] (см. гл. IX, 2).

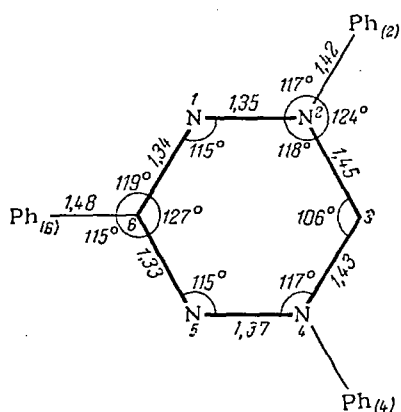


Рис. VII.5. Длины связей и углы в радикале LXVII [118].

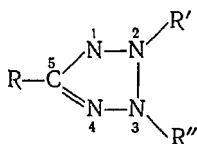
На рис. VII.5 приведены значения длин связей и углов в радикале LXVII, полученные при рентгеноструктурном анализе монокристалла [118]. Гетероциклическое кольцо имеет форму ванны; угол между плоскостями $N_{(1)}N_{(2)}N_{(4)}N_{(5)}$ и $N_{(2)}C_{(3)}N_{(4)}$ равен 43° , между плоскостями $N_{(1)}N_{(2)}N_{(4)}N_{(5)}$ и $N_{(1)}C_{(6)}N_{(5)}$ равен 9° . Связи у атомов $N_{(2)}$, $N_{(4)}$ и $C_{(6)}$ не лежат в одной плоскости; углы между плоскостью $N_{(1)}N_{(2)}N_{(4)}N_{(5)}$ и связями $N_{(2)}C_{(Ar)}$, $N_{(4)}C_{(Ar)}$, $C_{(6)}C_{(Ar)}$ равны 12, 9 и -6° соответственно, фенильные кольца $Ph_{(2)}$, $Ph_{(4)}$, $Ph_{(6)}$ повернуты относительно этих связей на углы 30, -22 и -2° . Большое значение дипольного момента ($2,94 D$, бензол [104]) показывает, что в растворах, как и в монокристалле, радикал имеет неплоскую конфигурацию.

g -Фактор вердазильных радикалов равен $2,0033 \div 2,0036$ [108].

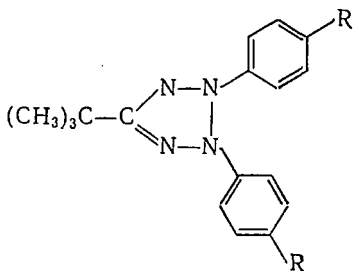
Константы СТВ с четырьмя атомами азота в вердазилах мало отличаются. Однако введение заместителей в *пара*-положение фенильных колец (радикалы LXVIII) приводит к возникновению по-

парной неэквивалентности атомов азота (табл. VII.16), константы отнесены на основании исследования радикалов, меченных изотопом ^{15}N . Зависимость $a_{(2,4)}^{\text{N}}$ от донорно-акцепторных свойств заместителей удовлетворительно описывается уравнением Гаммета; $a_{(1,5)}^{\text{N}}$ практически не зависят от природы заместителя [114]. Константы СТВ с протонами и знаки спиновой плотности в этих радикалах обсуждены в гл. IX.

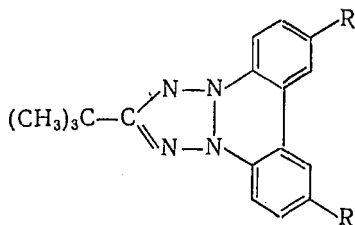
Тетразолины (LXIX) значительно менее устойчивы, чем вердазины [119—124]. Лишь немногие тетразолиновые радикалы (например, LXX с $\text{R} - \text{NO}_2$ и LXXI с $\text{R} - \text{CN}$, COOCH_3 , H) выделены в индивидуальном состоянии.



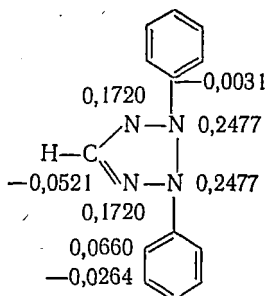
LXIX



LXX



LXXI



LXXII

На схеме LXXII приведены расчетные спиновые плотности в радикале (по методу Мак-Лечлана) с теми же параметрами, которые использовали при расчете ρ^{π} в вердазилах [121].

В тетразолинах, как и в вердазилах, неспаренный электрон локализован преимущественно на попарно эквивалентных атомах $\text{N}_{(1)}$, $\text{N}_{(4)}$ и $\text{N}_{(2)}$, $\text{N}_{(3)}$, причем спиновые плотности $\rho_{(2)}^{\text{N}}$ приблизительно в 1,4 раза больше, чем $\rho_{(1)}^{\text{N}}$. В табл. VII.17 приведены константы СТВ в некоторых тетразолиновых радикалах [124]. Во всех радикалах $a_{(2,3)}^{\text{N}} > a_{(1,4)}^{\text{N}}$. Однако в радикалах LXXI значения a^{N} меньше, а a^{H} больше, чем в радикалах LXX. Эти различия вызваны большей делокализацией неспаренного электрона по ароматической системе в радикале LXXI.

Таблица VII. 16. Константы СТВ (в э) с ^{14}N
в вердазильных радикалах

Радикал		$a_{(2,4)}^{\text{N}}$	$a_{(1,5)}^{\text{N}}$	Литература
LXV	$\text{R}=\text{R}'\cong\text{R}''-\text{Ph}$ $\text{R}'''-\text{CH}_3, \text{R}''''-\text{H}$	5,83	5,83	[104]
LXVII		5,8	5,8	[117]
LXVIII	$\text{R}-\text{NO}_2$	4,9	6,0	[114]
	CN	5,2	6,0	[114]
	COOCH_3	5,4	6,0	[114]
	H	5,9	5,9	[114]
	CH_3	6,2	5,9	[114]
	OCH_3	6,5	5,9	[114]

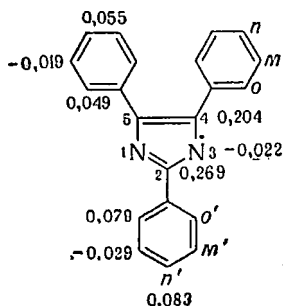
Таблица VII. 17. Константы СТВ (в э) в тетразолинильных радикалах [124]

Радикал		a^{N} в положениях		a^{H} в положениях	
		1,4	2,3	орто	мета
LXX	$\text{R}-\text{NO}_2$	5,6	6,1	1,0	0,5
	CN	5,6	6,7		
	COOCH_3	5,7	6,8	1,0	0,5
	H	5,7	7,5	0,95	0,5
	OCH_3	5,7	8,3		
LXXI	$\text{R}-\text{CN}$	3,8	5,6	1,8	
	COOCH_3	3,8	5,7	1,9	
	H	3,8	7,6	1,9	1,9 (пара)
	CH_3	3,8	7,8	1,95	1,95 (пара- CH_3)

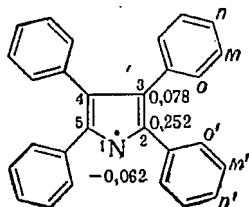
Как и в вердазилах, в тетразолинилах зависимость константы $a_{(2,3)}^{\text{N}}$ от донорно-акцепторных свойств заместителя в пара-положении фенильных колец удовлетворительно описывается уравнением Гаммета, а $a_{(1,4)}^{\text{N}}$ практически не зависят от заместителя.

Молекулярные модели 2,4,5-трифенилимидазолильного радикала LXXIII [125, 126] показывают, что фенильные кольца в положении 4 и 5 из-за стерических взаимодействий выведены из плоскости имидазольного кольца. Из расчета по методу Мак-Лечлана следует: неспаренный электрон локализован главным образом на

атомах углерода имидазольного кольца, а на атомах азота имеется небольшая отрицательная спиновая плотность [127].



LXXIII



LXXIV

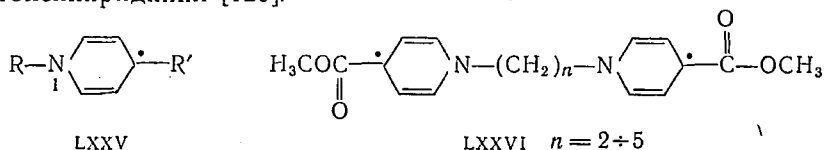
Константы СТВ в радикале LXXIII равны: $a^N = 1,44$ э, $a_{орто}^H = 1,37$ э, $a_{мета}^H = 0,53$ э, $a_{пара}^H = 1,51$ э, $a_{орто'}^H = 2,40$ э, $a_{мета'}^H = 0,89$ э, $a_{пара'}^H = 2,88$ э (ЭПР, [127]). Близкие к этим значения a^H получены методом ENDOR [128]. Из сопоставления рассчитанных спиновых плотностей и констант СТВ следует, что угол поворота фенильных колец в положении 4 и 5 относительно плоскости имидазольного кольца равен $30 \div 40^\circ$ [127, 128]. В растворе этот радикал находится в равновесии со своим димером, который при комнатной температуре лишь на 10% диссоциирован на радикалы; теплота диссоциации равна $27,2 \pm 2,1$ кДж/моль ($6,5 \pm 0,5$ ккал/моль) [128].

Фенилзамещенный пирролильный радикал LXXIV также образует димеры, однако в растворе равновесие в значительной степени смещено в сторону образования мономерного радикала. В радикале LXXIV неспаренный электрон локализован главным образом на атомах углерода гетероциклического кольца; спиновые плотности, рассчитанные по методу Мак-Лечлана, приведены на диаграмме. Константы СТВ равны: $a_{орто'}^H = 2,105$ э, $a_{мета'}^H = 0,760$ э, $a_{пара'}^H = 2,370$ э, $a_{орто}^H = a_{пара}^H = 0,210$ э, $a_{мета}^H = 0,085$ э, $a^N = 1,905$ э [128].

Из сопоставления ρ , рассчитанных по методу Мак-Лечлана и определенных из экспериментальных констант СТВ по уравнению Мак-Коннела, следует, что угол поворота 2- и 5-фенильных колец равен $\sim 20^\circ$, тогда как кольца в положениях 3 и 4 повернуты на значительно больший угол ($\theta > 45^\circ$). Заместители в *пара*-положении фенильных колец вызывают небольшое изменение распределения спиновой плотности в радикале.

Пиридинильные радикалы LXXV стали известны сравнительно недавно [129—133]. Первым представителем этого класса, выде-

ленным в виде индивидуального соединения, был 1-этил-4-карбометоксипиридинил [129].



Константы СТВ и спиновые плотности в 1-метилпиридинильных радикалах приведены в табл. VII. 18.

Таблица VII. 18. Константы СТВ (в э) и спиновые плотности в 1-метил-пиридинильных радикалах [130]

R	R'	$a_{(1)}^{\text{N}}$	$a_{\text{N}-\text{CH}_3}^{\text{H}}$	$a_{(2,6)}^{\text{H}}$	$a_{(3,5)}^{\text{H}}$	$\rho_{\text{N}(1)}^{\pi}$	$\rho_{\text{C}(2,6)}^{\pi}$	$\rho_{\text{C}(3,6)}^{\pi}$
CH ₃	COOCH ₃	6,26	5,56	3,56	0,84	0,22	0,158	0,037
CH ₃	CN	6,4	5,6	3,8	0,35	0,22	0,168	0,015
CH ₃	COCH ₃	6,5	5,16	3,2	0,69	0,2	0,142	0,026

Спиновые плотности на атомах углерода рассчитывали из значений a^{H} по уравнению Мак-Коннела с $Q = -22,5$ э, плотность на атомах азота — из констант СТВ с протонами метильной группы по соотношению $a_{\text{N}-\text{CH}_3}^{\text{H}} = 1/2 \cdot 50 \cdot \rho_{\text{N}}^{\pi}$. Видно, что неспаренный электрон распределен по π -системе гетероциклического кольца.

Исследование температурной зависимости УФ- и ЭПР-спектров радикала LXXV ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{COOCH}_3$) показало, что в растворе существует равновесие между радикалом и его диамагнитным димером, которое смещается в сторону радикала при повышении температуры. По мнению авторов работы [131], димер имеет структуру π -комплекса двух радикалов, расположенных в параллельных плоскостях.

Были исследованы также пиридинильные бирадикалы LXXVI [132, 133]. Из спектров ЭПР радикала LXXVI ($n = 2$) в замороженных стёклах при 77 К определены параметры $D = 0,0178$ см⁻¹ и $E = 0,0017$ см⁻¹ (см. гл. VIII) и сделан вывод о том, что среднее расстояние между неспаренными электронами равно 5,4 Å. Это значение соответствует модели бирадикала, в которой пиридинилы расположены в *гош* (или *транс*)-конфигурации.

Бирадикалы LXXVI ($n = 3 \div 5$) могут существовать в двух формах — «закрытой», в которой пиридинильные группы ассоциированы (образуется внутримолекулярный диамагнитный димер), и «открытой», в которой радикальные центры не взаимодействуют. При $n = 5$ преобладает «открытая» форма, тогда как при $n = 3$ бирадикал находится в основном в виде внутримолекулярного димера [133].

1. Hutchison C. A., Pastor R. C., Kowalsky A. G., J. Chem. Phys., 20, 534 (1952).
2. Sarrett R., J. Chem. Phys., 21, 761 (1953).
3. Deal R. J., Koski W. S., J. Chem. Phys., 31, 1138 (1959).
4. Chen M., Sen K., Walter R., Weil M., J. Phys. Chem., 65, 713 (1961).
5. Holmberg R., Livingston R., Smith W. T., J. Chem. Phys., 33, 541 (1960).
6. Lord N., Blinder S., J. Chem. Phys., 34, 1693 (1961).
7. Козырев Б. М., Яблоков Ю. В., Матевосян Р. О., Икрина М. Н., Ильясов А. В., Рыжманов Ю. М., Сташков И. Н., Шатруков Л. Ф., Опт. и спектр., 15, 625 (1963).
8. Гарифьянов Н. С., Ильясов А. В., Яблоков Ю. В., ДАН СССР, 149, 876 (1963).
9. Hyde J. S., Sneed R. C., Rist G. H., J. Chem. Phys., 51, 1405 (1969).
10. Deguchi Y., J. Chem. Phys., 32, 1584 (1960).
11. Brown T. H., Anderson D. H., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., 33, 720 (1960).
12. Sagdeev R. Z., Molin Yu. N., Koriakov V. I., Chirkov A. K., Matevosian R. O., Org. Magn. Resonance, 4, 365 (1972).
13. Hanriotis Z., Günthard H. H., Helv. chim. acta, 51, 561 (1968).
14. Kim J. W., Chalmers J. S., J. Chem. Phys., 44, 3591 (1966).
15. Gamo K., Masuda K., Yamaguchi J., Kakitani T., J. Phys. Soc. Japan, 20, 1730 (1965).
16. Губанов В. А., Канд. дисс., Ин-т Химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1971; Gubanov V. A., Koriakov V. I., Chirkov A. K., J. Magn. Resonance, 9, 263 (1973).
17. Sane K. V., Weil J. A., Proc. Colloq. AMPERE (Atomes Mol. Etudes Radio Elec.) 11th 1962, 431 (1963).
18. Yadzis P. P., Koski W. S., J. Chem. Phys., 38, 2313 (1963).
19. Рыжманов Ю. М., Яблоков Ю. В., Козырев Б. М., Матевосян Р. О., Сташков Л. И., ДАН СССР, 156, 106 (1964).
20. Van Roggen A., Van Roggen L., Gordy W., Phys. Rev., 105, 50 (1957).
21. Kim Y. W., France P. W., J. Chem. Phys., 38, 1454 (1963).
22. Чирков А. К., Матевосян Р. О., ЖСХ, 11, 258 (1970).
23. Матевосян Р. О. Докт. дисс. Ин-т Химии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1965.
24. De Wijn R. E., Henning I. C. M., Physica, 28, 592 (1962).
25. Lefebvre R., Maruni J., Marx R., J. Chem. Phys., 41, 585 (1964).
26. Chalmers J. S., Kim J. W., J. Chem. Phys., 44, 112 (1966).
27. Williams D. E., J. Am. Chem. Soc., 88, 5665 (1966); 89, 4280 (1967).
28. Hegahati M. M., J. Chem. Phys., 50, 3123 (1969).
29. Walter J. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 1930 (1966).
30. Veron R., Arch. Sci. (Geneva), 11, 12 (1958).
31. Чирков А. К., Докт. дисс. Ин-т Химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1973; Губанов В. А., Коряков В. И., Чирков А. К., Матевосян О. Р. Материалы Всесоюзной конференции по исследованию строения органических соединений физическими методами. Казань, 1971. См. с. 342.
32. Губанов В. А., Коряков В. И., Чирков А. К., Матевосян Р. О., Труды Ин-та Химии УНЦ АН СССР, 21, 56 (1971).
33. Атос А. Т., Snyder L. C., J. Chem. Phys., 41, 1773 (1964).
34. Губанов В. А., Коряков В. И., Чирков А. К., Матевосян Р. О., ЖСХ, 11, 1006 (1970); 12, 538 (1971).
35. Hinze J., Jaffe H. H., J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962).
36. Mulliken R. S., J. Phys. Chem., 56, 295 (1962).
37. Nishimoto K., Mataga N., Z. Phys. Chem., 12, 335 (1957); 13, 140 (1957).

38. Parr R. G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. Ch. III, IV, New York, 1963.
39. Turchevich J., Selwood P., J. Am. Chem. Soc., 63, 1077 (1941).
40. Gubanov V. A., Pereliaeva L. A., Chirkov A. K., Matevosian R. O., Theor. Chim. Acta (Berl.), 18, 177 (1970).
41. Коряков В. И., Губанов В. А., Беляков Ю. М., Чирков А. К., Панкратов В. Н., Матевосян Р. О., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, 2468.
42. Чирков А. К., Коряков В. И. и др., Материалы юбилейной конференции по магнитному резонансу, Казань, 1969.
43. Doustanis G. C., Phys. Rev., 97, 967 (1955).
44. Townes C. H., Schawlow A. L., Microwave Spectroscopy, New York, 1955, p. 239.
45. Makino H., Nishiguchi H., Deguchi Y., Takaki H., Tetrahedron Letters, 1968, 2267.
46. Walter R. I., J. Am. Chem. Soc., 88, 1923 (1966).
47. Janzen E. G., Accounts Chem. Res., 2, 279 (1969).
48. Икринна М. А., Ильясов А. В., Козырев Б. М., Матевосян Р. О., Рыжманов Ю. М., Яблоков Ю. В., ДАН СССР, 147, 618 (1962).
49. Арбузов А. Е., Валитова Ф. Г., Ильясов А. В., Козырев Б. М., Яблоков Ю. В., ДАН СССР, 147, 99 (1962).
50. Арбузов А. Е., Валитова Ф. Г., Ильясов А. В., Козырев Б. М., Яблоков Ю. В., ДАН СССР, 147, 839 (1962).
51. Валитова Ф. Г., Рыжманов Ю. М., ДАН СССР, 170, 1124 (1970).
52. Рыжманов Ю. М., Яблоков Ю. В., Козырев Б. М., Сташков Л. И., Матевосян Р. О., ДАН СССР, 162, 116 (1965).
53. Рыжманов Ю. М., Козырев Б. М., Яблоков Ю. В., Ельчинов Д. П., Матевосян Р. О., ДАН СССР, 171, 1120 (1966).
54. Абрамова Н. И., Матевосян Р. О., Абрамов Ю. А., Яковлева В. Н., Чирков А. К., Переляева Л. А., Губанов В. А., Коряков В. И., Химия гетероциклических соединений, 1484 (1971).
55. Erő-Gécs M., Hegyháti M. M., J. Chem. Phys., 55, 2561 (1971).
56. Miyagawa I., Gordy W., J. Chem. Phys., 30, 1590 (1959).
57. Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1963, 1189.
58. Коулсон С. А., Валентность. М., «Мир», 1965.
59. Fox W. M., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., A, 1966, 1503.
60. Kurita Y., Kashinagi M., Saisho H., J. Chem. Soc. Japan, 86, 578 (1965).
61. Tables of Interatomic Distances and configuration in Molecules and Ions. London, 1958.
62. Gilbert V. C., Gulick W. M. Jr., J. Phys. Chem., 73, 2448 (1969).
63. Foster P. D., Hodgeson J. A., Curl R. F., J. Chem. Phys., 45, 3760 (1966).
64. Atkins P. W., Symons M. C. R., The Structure of Inorganic Radicals. New York, 1967; Эткинс П., Саймонс М., Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., «Мир», 1970.
65. Thomas J., J. Am. Chem. Soc., 86, 1446 (1964).
66. Gilbert V. C., Norman R. O. C., Price D. C., Proc. Chem. Soc., 1964, 234.
67. Bethoux M., Lemaire H., Rassat A., Bull. Soc. Chim. France, 1964, 1985.
68. Fox W. M., Waters W. A., J. Chem. Soc., 1965, 4628.
69. Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1965, 2276.
70. Gilbert V. C., Norman R. O. C., J. Chem. Soc., B, 1966, 86, 722.
71. Norman R. O. C., Gilbert V. C., J. Phys. Chem., 71, 14 (1967).
72. Gilbert V. C., Norman R. O. C., J. Chem. Soc., B, 1968, 123.
73. Gilbert V. C., Norman R. O. C., J. Chem. Soc., B, 1967, 981.
74. Calderaru H. et al., Tetrahedron Letters, 1967, 4161; 1970, 3035, 3039; 1971, 3183.

75. Brokenshire J. L., Mendenhall G. D., Ingold K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5278 (1971).
76. Danen W. C., Kensler T. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5235 (1970); *Tetrahedron Letters*, 1971, 2247.
77. Шолле В. Д., Розанцев Э. Г., Прокофьев А. И., Солодовников С. П., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1967, 2628.
78. Pratt D. W., Dillon J. J., Lloyd R. V., Wood D. E., *J. Phys. Chem.*, **75**, 3486 (1971).
79. Danen W. C., West C. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5582 (1971).
80. Tordo P., Eissia E., Sursur J. M., *Tetrahedron Letters*, 1972, 183.
81. Atherton N., Land E., Porter G., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 818 (1963).
82. Neugebauer F. A., Bemberger S., *Angew. Chem. (Intern. Edition)*, **10**, 71 (1971).
83. Neugebauer F. A., Fischer P. H. H., *Chem. Ber.*, **98**, 844 (1965).
84. Balaban A. T., Erangopol P. T., Fraugopol M., Negotta N., *Tetrahedron*, **23**, 4661 (1967).
85. Jackson J., Patel M. K. D., *Tetrahedron Letters*, 1967, 2255.
86. Кавун С. М., Бучаченко А. Л., *ЖФХ*, **42**, 818 (1968).
87. Zancher M., Franke W. H., *Tetrahedron Letters*, 1970, 5171.
88. Neugebauer F. A., Fischer H., *Angew. Chem.*, **83**, 756 (1971).
89. Бучаченко А. Л., Докт. дисс., ИХФ АН СССР, 1968.
90. Stegman H. B., Scheffler K., *Chem. Ber.*, **103**, 1279 (1970).
91. Stegman H. B., Scheffler K., Stöcker F., *Angew. Chem.*, **82**, 481 (1970); **83**, 538 (1971).
92. Osiecki J. H., Ulman E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1078 (1968).
93. Boocock D. G. B., Darcy R., Ulman E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5945 (1968).
94. Boocock D. G. B., Ulman E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6873 (1968).
95. Darcy R., Ulman E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1024 (1969).
96. D'Anna J. A., Wharton J. H., *J. Chem. Phys.*, **53**, 4047 (1970).
97. Kreilick R. W., Becher J., Ulman E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5121 (1969).
98. Ulman E. F., Call L., Osiecki J. H., *J. Org. Chem.*, **35**, 3623 (1970).
99. Ulman E. F., Call L., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7210 (1970).
100. Volkamer K., Zimmerman H. W., *Chem. Ber.*, **103**, 296 (1970).
101. Kuhn R., Trischman H., *Angew. Chem.*, **75**, 294 (1963).
102. Kuhn R., *Angew. Chem.*, **76**, 691 (1964).
103. Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischman H., *Angew. Chem.*, **76**, 230 (1964).
104. Kuhn R., Trischman H., *Monatsh.*, **94**, 457 (1964).
105. Kuhn R., Fischer G., Schwarz, *Monatsh.*, **97**, 517 (1966).
106. Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischman H., *Monatsh.*, **97**, 525 (1966).
107. Neugebauer F. A., Trischman H., *Monatsh.*, **97**, 554 (1966).
108. Neugebauer F. A., *Monatsh.*, **98**, 231 (1967).
109. Neugebauer F. A., Trischman H., Taigel G., *Monatsh.*, **98**, 713 (1967).
110. Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischman H., *Monatsh.*, **98**, 726 (1967).
111. Neugebauer F. A., Trischman H., Jenne M., *Angew. Chem.*, **79**, 317 (1967).
112. Fischer P. H. H., *Tetrahedron*, **23**, 1939 (1967).
113. Neugebauer F. A., Trischman H., *Polymer Letters*, **6**, 255 (1968).
114. Neugebauer F. A., *Tetrahedron*, **26**, 4853 (1970).
115. Neugebauer F. A., Brunner H., Hausser K. H., *Tetrahedron*, **27**, 3623 (1971).
116. Brunner H., Hausser K. H., Neugebauer F. A., *Tetrahedron*, **27**, 3611 (1971).
117. Kopf P., Morokuma K., Kreilic R., *J. Chem. Phys.*, **54**, 105 (1971).
118. Williams D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1243 (1969).

119. Maender O. W., Russel G. A., J. Org. Chem., 31, 442 (1966).
120. Deguchi Y., Takaki Y., Tetrahedron Letters, 1967, 3179
121. Neugebauer F. A., Russel G. A., J. Org. Chem., 33, 2744 (1968).
122. Neugebauer F. A., Chem. Ber., 102, 1339 (1969).
123. Neugebauer F. A., Tetrahedron Letters, 1968, 2129.
124. Neugebauer F. A., Tetrahedron, 26, 4843 (1970).
125. Ueda H., J. Phys. Chem., 68, 1304 (1964).
126. Wilks M. A. J., Willis M. R., J. Phys. Chem., 72, 4717 (1968).
127. Cyr N., Wilks M. A. J., Willis M. R., J. Chem. Soc., B, 1971, 404.
128. Allendoerfer R. D., Pollock A. S., Mol. Phys., 22, 661 (1971).
129. Kosower E. M., Poziomek E. D., J. Am. Chem. Soc., 86, 5515 (1964).
130. Itoh M., Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 369 (1966).
131. Itoh M., Nagakura S., Tetrahedron Letters, 1966, 227.
132. Kosower E. M., Ikegami J., J. Am. Chem. Soc., 89, 461 (1967).
133. Itoh M., Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., 90, 1843 (1968).

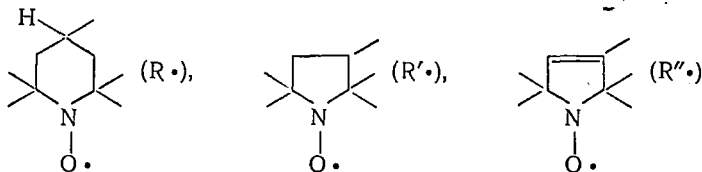
СТАБИЛЬНЫЕ БИ- И ПОЛИРАДИКАЛЫ

В би- и полирадикалах два или более неспаренных электронов объединены в одной молекулярной системе. Помимо сверхтонкого и спин-орбитального взаимодействия в таких системах появляется обменное и дипольное взаимодействия неспаренных электронов. Исследование их механизма и динамики представляет большой интерес для химии и молекулярной физики. Мы рассмотрим дипольные и обменные взаимодействия в стабильных би- и полирадикалах разного химического строения; в них энергия обменного взаимодействия J мала — меньше тепловой энергии kT или сравнима с ней.

В этой главе рассмотрен ЭПР би- и полирадикалов.

1. ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АЗОТОКИСНЫХ БИРАДИКАЛАХ

Азотокисные бирадикалы представляют собой молекулярные системы, в которых два радикальных фрагмента, например



и др., соединены между собой различными мостиками [1—10]. Каждый монаррадикальный фрагмент содержит одно ядро азота, константа изотропного СТВ с которым равна $15 \div 16$ э. Когда обменное взаимодействие неспаренных электронов мало ($J \ll a$), спектр ЭПР бирадикала является суммой спектров ЭПР обоих фрагментов. При сильном обменном взаимодействии ($J \gg a$) спектр ЭПР состоит из пяти линий с соотношением интенсивностей $1:2:3:2:1$ и расщеплением между линиями $a/2$ ($7,5 \div 8,0$ э); такой спектр соответствует сверхтонкому взаимодействию каждого из неспаренных электронов бирадикала с двумя магнитно эквивалентными ядрами азота. При $J \approx a$ спектры ЭПР значительно более сложные,

Рассмотрим сначала теорию спектров ЭПР бирадикалов в жидкости, где дипольное взаимодействие электронов, анизотропное СТВ и анизотропное зеемановское взаимодействие усредняются до нуля. В спин-гамильтониане остаются лишь изотропное сверхтонкое и зеемановское взаимодействия, одинаковые для обоих неспаренных электронов, а также обменное взаимодействие:

$$\mathcal{H} = g\beta H (S_{1z} + S_{2z}) + a (S_{1z}I_{1z} + S_{2z}I_{2z}) + JS_1S_2 \quad (\text{VIII. 1})$$

Чтобы определить уровни энергии и частоты переходов в такой системе, необходимо найти собственные значения спин-гамильтониана с базисными спиновыми функциями двух электронов $T_{+1} = |\alpha\alpha\rangle$, $T_0 = 1/\sqrt{2}|\alpha\beta + \beta\alpha\rangle$, $T_{-1} = |\beta\beta\rangle$, $S = 1/\sqrt{2}|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle$.

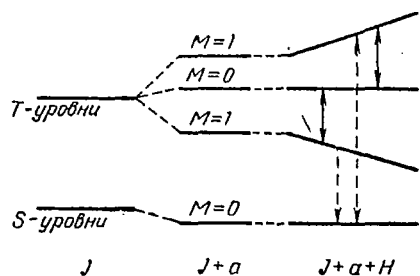


Рис. VIII.1. Схема энергетических уровней в системе двух электронов.

Решение этой задачи не представляет принципиальных трудностей, но оно громоздко и кропотливо. Здесь будут приведены лишь конечные результаты.

Энергии различных состояний $|S, M, m_1, m_2\rangle$ равны:

$$\begin{aligned} E(1, 1, m_1, m_2) &= -g\beta H + \frac{1}{4}J + \frac{1}{2}a(m_1 + m_2) \\ E(1, 0, m_1, m_2) &= \frac{1}{4}J - \frac{1}{2}\{J - [J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2]^{1/2}\} \\ E(1, -1, m_1, m_2) &= g\beta H + \frac{1}{4}J - \frac{1}{2}a(m_1 + m_2) \\ E(0, 0, m_1, m_2) &= -\frac{3}{4}J + \frac{1}{2}\{J - [J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2]^{1/2}\} \end{aligned} \quad (\text{VIII. 2})$$

где S — полный электронный спин; M — его проекция на направление поля; m_1 и m_2 — проекции ядерных спинов.

Качественная схема электронных энергетических уровней показана на рис. VIII.1. Обменное взаимодействие снимает вырождение уровней по мультиплетности; синглет-триплетное расщепление равно J . Сверхтонкое взаимодействие сдвигает синглетный и один из триплетных уровней с $M=0$, а также снимает вырождение внутри триплетных уровней. Внешнее поле «раздвигает» уровни с $M = \pm 1$.

Полные электрон-ядерные спиновые функции имеют вид:

$$\begin{aligned} T_{+1} &= |1, 1, m_1, m_2\rangle & T_{-1} &= |1, -1, m_1, m_2\rangle \\ T_0 &= |1, 0, m_1, m_2\rangle & S &= |0, 0, m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad (\text{VIII. 3})$$

Из них лишь функции с проекцией полного электронного спина $M = \pm 1$, а также $M = 0$ и $m_1 = m_2$ являются собственными функциями гамильтониана (VIII.1). Остальные функции не являются

собственными функциями гамильтониана (VIII.1) и не описывают стационарные состояния системы двух электронов со сверхтонким и обменным взаимодействием.

Чтобы найти собственные функции системы, необходимо комбинировать функции T_0 и S . Окончательно волновые спиновые функции стационарных состояний имеют вид:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= T_{+1} & \psi_3 &= T_{-1} \\ \psi_2 &= T_0 + \lambda S & \psi_4 &= S - \lambda T_0 \end{aligned} \quad (\text{VIII. 4})$$

где

$$\lambda = \frac{a(m_1 - m_2)}{2J} \quad (\text{VIII. 5})$$

В системе с четырьмя уровнями (VIII.4) могут наблюдаться ЭПР-переходы с $\Delta M = \pm 1$ двух типов: между триплетными состояниями (T -переходы) и между синглетным и триплетным состояниями (S -переходы). Первые указаны на рис. VIII.1 сплошными линиями, вторые — пунктирными.

Частоты и энергии этих переходов равны:

$$\begin{aligned} \omega_T &= \omega_0 - \frac{1}{2} a(m_1 + m_2) \pm \frac{1}{2} \{J - [J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2]^{1/2}\} \\ \omega_S &= \omega_0 - \frac{1}{2} a(m_1 + m_2) \pm \frac{1}{2} \{J + [J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2]^{1/2}\} \end{aligned} \quad (\text{VIII. 6})$$

где $\omega_0 = g\beta H$.

Интенсивности переходов определяются величиной

$$|\langle \psi_i | |S_{\pm 1}| \psi_j \rangle|^2$$

[где ψ_i и ψ_j даны в (VIII.4)]. Вычисляя эти матричные элементы, находим, что интенсивности переходов пропорциональны величинам

$$\begin{aligned} 1 + \frac{J}{[J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2]^{1/2}} & \quad (\text{для } T\text{-переходов}) \\ 1 - \frac{J}{[J^2 + a^2(m_1 - m_2)^2]^{1/2}} & \quad (\text{для } S\text{-переходов}) \end{aligned} \quad (\text{VIII. 7})$$

Очевидно, что при $a = 0$ S -переходы полностью запрещены ($\lambda = 0$), однако СТВ смешивает синглетное и триплетное состояния ($\lambda \neq 0$) и разрешает переходы между ними.

Для азотокисных бирадикалов m_1 и m_2 принимают значения ± 1 и 0 ; для этих радикалов возможны 9 T -переходов и 6 S -переходов (три S -перехода с $m_1 = m_2$ запрещены полностью). Схема линий спектра ЭПР азотокисного бирадикала показана на рис. VIII.2; на оси абсцисс отложена величина $\omega - \omega_0$ (в единицах a), на оси ординат — относительная интенсивность линий спектра.

При малых J ($J/a \approx 0$) спектр ЭПР состоит из трех линий СТС с соотношением интенсивностей $1:1:1$, при возрастании спектр непрерывно изменяется (см. рис. VIII.2).

Линии от трех T -переходов $(1, 1)$ $(0, 0)$ и $(-1, -1)$, соответствующие одинаковым проекциям обоих ядерных спинов ^{14}N (для них $m_1 - m_2 = 0$), не изменяют своего положения и находятся

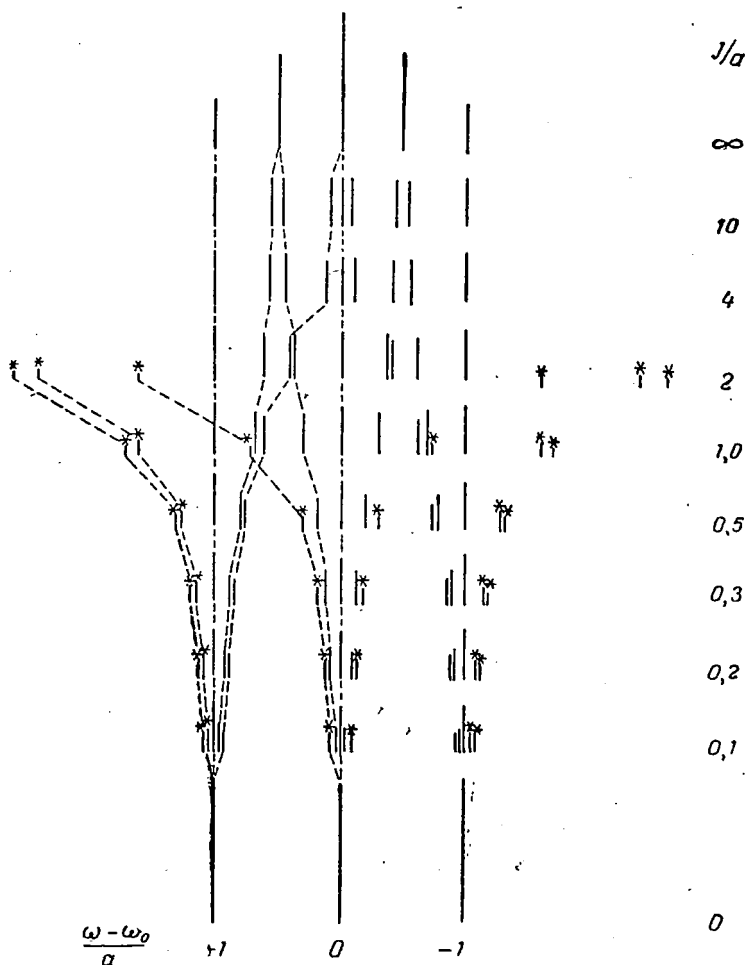


Рис. VIII.2. Схема спектров ЭПР азотокислых бирадикалов. (Линии без звездочек соответствуют разрешенным, или T -переходам, отмеченные звездочками — запрещенным, или S -переходам).

всегда при $(\omega - \omega_0)/a = \pm 1; 0$. Четыре линии $(\pm 1, 0)$ и $(0, \pm 1)$ с $m_1 - m_2 = \pm 1$, расположенные попарно и симметрично относительно центра спектра, с увеличением J смещаются попарно к положению $(\omega - \omega_0)/a = \pm 0,5$; в пределе при $J \gg a$ каждая пара сливается в одну линию удвоенной интенсивности. Последние две линии T -переходов $(\pm 1, \mp 1)$ с $m_1 - m_2 = \pm 2$ смещаются симметрично от своих первоначальных положений при $(\omega - \omega_0)/a =$

$= \pm 1$ к предельному положению $(\omega - \omega_0)/a = 0$, при $J \gg a$ сливаются в одну линию. Таким образом, спектр, состоящий из трех линий (при $J = 0$) превращается постепенно в спектр из пяти линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1 при $J \gg a$. Все шесть линий S-переходов при увеличении J быстро смещаются к краям спектра и уменьшаются по интенсивности, так что уже при $J/a \geq 2$ их практически невозможно обнаружить.

Сравнивая экспериментальные спектры с теоретическими, можно определить энергию обменного взаимодействия в бирадикалах.

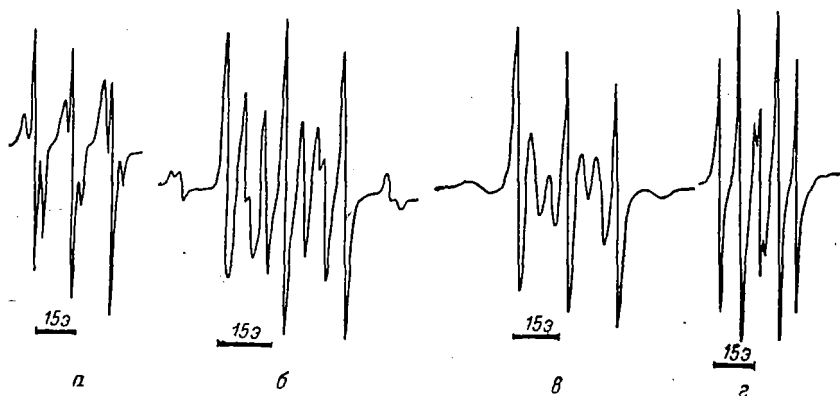
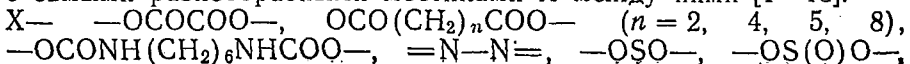


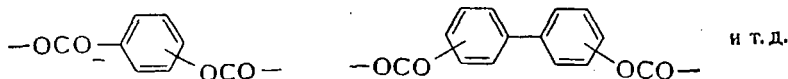
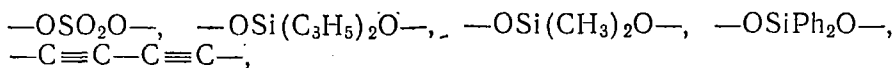
Рис. VIII. 3. Спектры ЭПР бирадикалов в бензоле при 25 °С:
 а — $\cdot\text{ROSOR}$ ($J/a \approx 0,2$); б — $\cdot\text{ROCONHCOOR}$ ($J/a \approx 1,0$); в — $\cdot\text{RCOOCOOR}$ ($J/a \approx 0,5$);
 г — $\cdot\text{ROS(O)OR}$ ($J/a \approx 10$) [11].

Для расчета J лучше всего использовать положения линий S-переходов, которые определяются уравнением (VIII.6); однако верхняя граница определяемых отсюда значений J не превосходит $J/a \approx 2$. Кроме того, для определения J можно использовать положения дублетов линий $(\pm 1, 0)$ и $(0, \pm 1)$ T-переходов [см. уравнение (VIII.6)]. Граница определяемых значений J зависит от слияния этих линий, когда расщепление между ними сравнимо с их шириной; обычно этот предел составляет $J/a \approx 4$. При $J/a \geq 10$ спектр всегда состоит из пяти линий. На рис. VIII. 3 и VIII. 4 показаны экспериментальные спектры азотокисных бирадикалов различного строения; приведены также значения J/a в них [11, 12].

Рассмотрим теперь значения обменных энергий в бирадикалах и зависимость их от строения бирадикалов, температуры и растворителя.

В настоящее время синтезировано около сотни бирадикалов с азотокисными монорадикальными фрагментами $\cdot\text{R}$, $\cdot\text{R}'$ и $\cdot\text{R}''$ и с самыми разнообразными мостиками X между ними [1—13]:





Набор бирадикалов настолько велик, что он покрывает весь диапазон обменных энергий электронов — от $J \ll a$ до $J \gg a$.

В принципе, обменное взаимодействие электронов в бирадикалах может осуществляться по разным механизмам. Простейший механизм состоит в распространении спиновой плотности по системе химических связей монарадикальных фрагментов и мостиков, соединяющих эти фрагменты [механизмы распространения

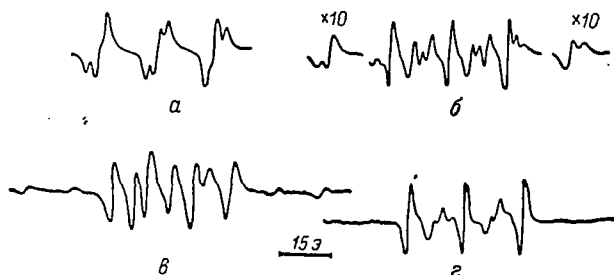
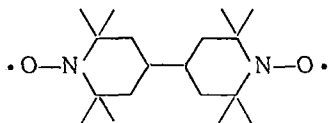


Рис. VIII. 4. Спектры ЭПР бирадикалов:

a — $\cdot\text{ROCOCOOR}\cdot$ в CS_2 , -60°C ($J/a \approx 0,3$); *б* — $\cdot\text{ROC(O)OR}\cdot$ в гептane, 0°C ($J/a = 1,6$); *в* — $\cdot\text{ROC(O)OR}\cdot$ в CS_2 , 100°C ($J/a = 2,1$); *г* — $\cdot\text{ROC(O)OR}\cdot$ в α -хлорнафталине, 160°C ($J/a = 3,8$) [12].

спиновой плотности по системе насыщенных связей будут рассмотрены позже (гл. IX)]. Другой механизм — распространение спиновой плотности по химическим связям молекул растворителя, внедренных между монарадикальными фрагментами. Наконец, третий механизм обмена состоит в прямом перекрытии орбиталей неспаренных электронов при столкновениях парамагнитных центров бирадикалов. Такие столкновения являются следствием внутримолекулярных движений.

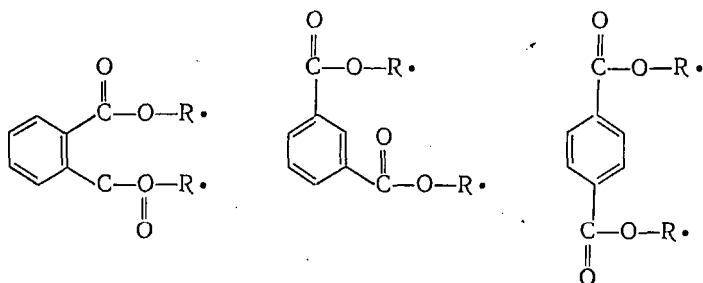
Экспериментальные исследования обмена показывают, что значение обменной энергии зависит не столько от электронной структуры мостиков, сколько от динамики, кинематики этих мостиков [1]. Так, в бирадикале



где мостик X отсутствует, $J \gg a$. В бирадикале с X — $-\text{OCO}-$ $J \approx 30$ э (при комнатной температуре в диметилформамиде).

В бирадикале с жестким мостиком $-\text{OCOCOO}-$ $J \ll a$, но при дальнейшем увеличении длины мостика J увеличивается. В бирадикале с $X-\text{—OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $J \approx 16$ э, в бирадикалах с $X-\text{—OCO}(\text{CH}_2)_n\text{COO}-$ ($n = 4 \div 8$) $J \gg a$.

В ряду бирадикалов



J резко падает от $J \gg a$ в первом до $J \ll a$ в двух других бирадикалах. Если бы обменное взаимодействие неспаренных электронов осуществлялось через систему связей мостиков, то следовало бы ожидать, что $J \ll a$ только во втором бирадикале; в двух других (*орто*- и *пара*-замещенных фталевой кислоты) J должны были быть сравнимы и значительно превосходить a .

Эти и многочисленные другие примеры убедительно показывают, что обменная энергия неспаренных электронов в бирадикалах сильно зависит от гибкости мостиков, связывающих парамагнитные центры, от степени заторможенности внутримолекулярных движений в бирадикалах [11].

Необычна температурная зависимость J в бирадикалах; для некоторых из них эта зависимость показана на рис. VIII.5. Характерно, что при сравнительно низких температурах J почти не зависит от температуры, но немного зависит от растворителя. При повышении температуры J немного уменьшается, а затем резко возрастает с температурным коэффициентом около $8,4 \div 12,6$ кДж/моль ($2 \div 3$ ккал/моль). Зависимость J от растворителя в высокотемпературной области практически не обнаруживается.

Строгое объяснение температурной зависимости J в азотокисных бирадикалах отсутствует. Однако в большинстве случаев при низких температурах стабилизируются термодинамически выгодные конформации, в которых обменные взаимодействия слабы. Обмен в таких конформациях может осуществляться через систему химических связей, причем основную роль в обмене играют, по-видимому, π -орбитали и их перекрывание; роль σ -орбиталей незначительна. Если бы обмен осуществлялся в основном через σ -связи, следовало ожидать резкого и монотонного затухания величины J с увеличением длины цепи насыщенных связей. В действительности зависимость J от длины цепи сравнительно слабая и не монотонная.

Зависимость J от природы растворителя в низкотемпературной области связана, по-видимому, с тем, что растворитель вносит определенный вклад в стабилизацию конформаций. Не исключено также и прямое участие орбиталей растворителя в переносе спиновой плотности и, следовательно, в осуществлении обменного взаимодействия неспаренных электронов.

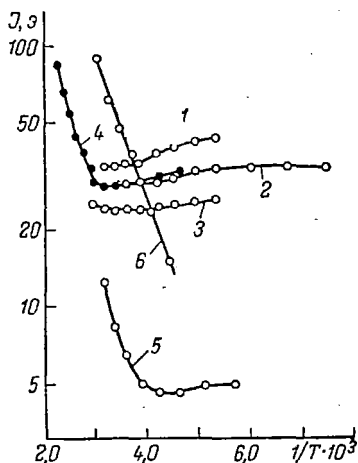


Рис. VIII.5. Температурная зависимость энергии обменного взаимодействия в бирадикалах $\cdot\text{ROC(O)OR}\cdot$ в CHCl_3 (1), в CS_2 (2), в гексане (3), в диметилформамиде (4); $\cdot\text{ROCOCOOR}\cdot$ в CS_2 (5); $\cdot\text{ROCOCH}_2\text{COOR}\cdot$ в ацетонитриле (6) [12].

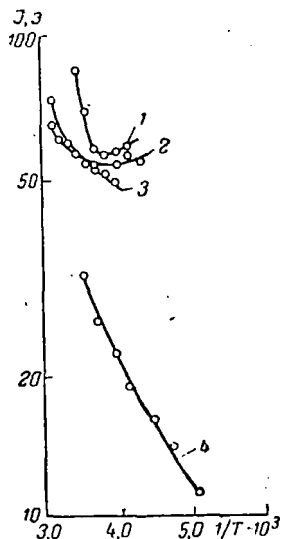
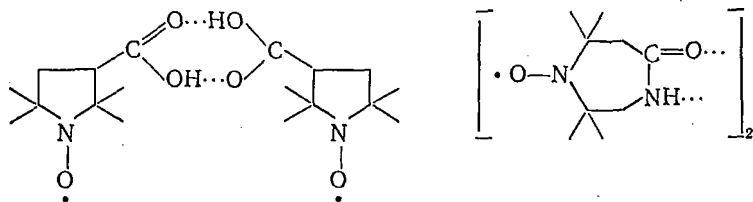


Рис. VIII.6. Температурная зависимость энергии обменного взаимодействия в димерах монорадикалов: 2,2,5,5-тетраметил-3-карбоксихирролидин-1-оксида в толуоле (1), в метилциклогексане (2), в CCl_4 (3) и 2,2,7,7-тетраметил-5-гомопиперазин-1-оксида в CS_2 (4) [14].

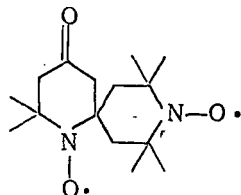
При повышении температуры внутримолекулярные движения нарушают жесткость конформаций, уменьшают перекрытие π -орбиталей мостиковых групп и неспаренных электронов и, таким образом, уменьшают J . Однако при дальнейшем повышении температуры начинают реализовываться термодинамически невыгодные конформации бирадикалов, в которых происходит перекрытие орбиталей неспаренных электронов и в которых обменное взаимодействие велико. Этот механизм обмена становится преобладающим при высоких температурах. Эффективный температурный коэффициент энергии обмена характеризует энергию активации перехода между конформациями с сильным и слабым обменом.

Таковую же зависимость J от температуры наблюдали в димерах монорадикалов, в которых монорадикальные фрагменты удерживаются водородными связями. Для примера на рис. VIII.6 показана зависимость J от температуры в димерах 2,2,5,5-тетраме-

тил-3-карбокспирролидин-N-оксида и 2,2,7,7-тетраметил-5-гомопиперазинон-N-оксида [14]:

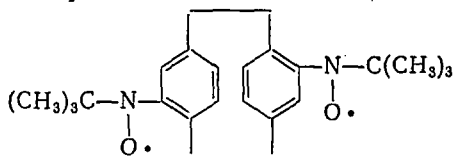


В бирадикале с достаточно жесткой системой связей



$J \ll a$ [15], хотя число связей, разделяющих парамагнитные центры, в этом радикале значительно меньше, чем в некоторых других бирадикалах с $J \gg a$. Этот пример еще раз подтверждает, что обменное взаимодействие в таких бирадикалах в основном зависит от динамики внутримолекулярных движений.

В спектре ЭПР бирадикала



имеется пять линий [16], что соответствует $J \gg a$ в статическом спин-гамильтониане (VIII.1). Обменное взаимодействие осуществляется, по-видимому, путем перекрывания π -орбиталей двух фенильных колец. Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что обменные взаимодействия в бирадикалах рассмотренного типа связаны с конформационными состояниями бирадикала и переходами между ними.

В общем случае бирадикал может иметь много конформаций, каждая из которых характеризуется определенным значением обменной энергии. Если переходы между конформациями происходят достаточно быстро, положение линий ЭПР по-прежнему определяется гамильтонианом (VIII.1) со средним значением обменной энергии:

$$\bar{J} = \frac{\sum_i J_i \tau_i}{\sum_i \tau_i} \quad (\text{VIII. 8})$$

где J_i и τ_i — обменные энергии и времена жизни бирадикала в каждой из возможных конформаций.

Если время жизни конформаций достаточно велико, то переходы между конформациями происходят медленно, и тогда спектр ЭПР представляет собой суперпозицию спектров ЭПР бирадикалов в различных конформациях с разными значениями J_i .

2. ДИНАМИКА ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АЗОТОКИСНЫХ БИРАДИКАЛАХ

В предыдущем разделе анализировалось лишь положение линий спектров ЭПР бирадикалов в рамках статического спин-гамильтониана (VIII.1). Обобщение его на случай бирадикала с неэквивалентными парамагнитными центрами дает:

$$\mathcal{H} = g_1 \beta H S_1 + g_2 \beta H S_2 + a_1 S_1 I_1 + a_2 S_2 I_2 + \bar{J} S_1 S_2 \quad (\text{VIII. 9})$$

где \bar{J} определяется уравнением (VIII. 8).

Изменение конформаций бирадикала при тепловом движении вызывает модуляцию обменной энергии. Рассмотрим эффекты, обусловленные такой модуляцией, т. е. динамическую картину обменных взаимодействий.

При анализе динамики возможны два подхода, две модели. В первой модели предполагают, что переходы бирадикала между состояниями с различными J происходят быстро и обусловленная этими переходами модуляция обменного взаимодействия приводит лишь к уширению линий. Эту модель будем далее условно называть статической, так как положения линий в спектре находят из статического спин-гамильтониана (VIII. 1) или (VIII. 9).

В главе III было показано, что модуляция изотропного СТВ при внутримолекулярных движениях радикала приводит к альтернированию ширин линий. Аналогичные эффекты можно ожидать в спектрах ЭПР бирадикалов, так как при внутримолекулярных движениях модулируется обменное взаимодействие.

Пусть в простейшем случае бирадикал может находиться в двух состояниях a и b с обменной энергией J_a и J_b . Если скорость перехода между конформациями a и b достаточно велика, состояния бирадикала описываются гамильтонианом

$$\mathcal{H}_0 = g\beta H (S_{z1} + S_{z2}) + a (I_{z1} S_{z1} + I_{z2} S_{z2}) + \bar{J} S_1 S_2 \quad (\text{VIII. 10})$$

не зависящим от времени, где, согласно (VIII.8)

$$\bar{J} = \frac{J_a \tau_a + J_b \tau_b}{\tau_a + \tau_b} \quad (\text{VIII. 11})$$

Волновые функции этих состояний и их энергии определяются уравнениями (VIII.3) и (VIII.6).

Зависящий от времени гамильтониан возмущения:

$$\mathcal{H}_1(t) = [J(t) - \bar{J}] S_1 S_2 \quad (\text{VIII. 12})$$

определяет ширину и форму линий спектра ЭПР (см. гл. III). Поскольку принято, что бирадикал может находиться лишь в двух

конформациях, $J(t)$ в уравнении (VIII.12) принимает значения J_a и J_b .

При $J \gg a$ спектр ЭПР бирадикала состоит из пяти линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1 и расстоянием между ними $a/2$. Анализ ширин линий для этого случая был проведен Лакхарстом [17].

Ширина линии спектра, как показано в гл. III, определяется собственными значениями релаксационной матрицы, элементы которой вычисляются по уравнению Редфильда. Для данного случая ($J \gg a$) элементы релаксационной матрицы будут иметь вид:

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = 2 \langle \alpha | S_1 S_2 | \alpha \rangle \langle \alpha' | S_1 S_2 | \alpha' \rangle g(\alpha - \beta) - \\ - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} \langle \gamma | S_1 S_2 | \alpha \rangle \langle \beta | S_1 S_2 | \gamma \rangle g(\gamma - \alpha) - \\ - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \langle \gamma | S_1 S_2 | \alpha' \rangle \langle \beta' | S_1 S_2 | \gamma \rangle g(\gamma - \alpha') \quad (\text{VIII. 13})$$

где $g(\omega)$ — спектральные плотности при частоте ω ; $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, $|\gamma\rangle$ и т. д. — собственные функции гамильтониана \mathcal{H}_0 .

Для крайних линий спектра с $m_1 + m_2 = \pm 2$ матричные элементы (VIII.13) равны нулю, т. е. эти линии не уширяются при модуляции обменного взаимодействия.

Для линий с $m_1 + m_2 = \pm 1$ релаксационная матрица диагональна с элементами $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = -\lambda^2 g(\bar{J})$ и, следовательно, уширение этих линий равно

$$T_2^{-1} = \lambda^2 g(\bar{J}) \quad (\text{VIII. 14})$$

где λ задано уравнением (VIII.5).

Для линии с $m_1 + m_2 = 0$ релаксационная матрица также диагональна, причем для линий $(\pm 1, \mp 1)$ уширение составляет $4\lambda^2 g(\bar{J})$, а линия $(0, 0)$ не уширяется.

Таким образом, характер изменения ширин линий ЭПР азот-окисных бирадикалов при модуляции обменного взаимодействия точно такой же, как и при модуляции сверхтонкого взаимодействия с двумя эквивалентными ядрами азота (см. гл. III, 3, табл. III, 5).

Измеряя различия в ширинах линий с $m_1 + m_2 = \pm 2$ и линий с $m_1 + m_2 = \pm 1$, можно экспериментально найти величины $\lambda^2 g(\bar{J})$. Теоретическое выражение для спектральной плотности $g(\bar{J})$ можно получить так же, как и для спектральной плотности при модуляции изотропного СТВ [уравнения (III.42) и (III.43)]:

$$g(\bar{J}) = (J_a - J_b)^2 p_a p_b \frac{\tau}{1 + \bar{J}^2 \tau^2} \quad (\text{VIII. 15})$$

где

$$p_a = \frac{\tau_a}{\tau_a + \tau_b}; \quad p_b = \frac{\tau_b}{\tau_a + \tau_b}; \quad \tau = \frac{\tau_a \tau_b}{\tau_a + \tau_b}$$

Тогда

$$g(\bar{J}) = (J_a - J_b)^2 \frac{\tau^2}{\tau_a + \tau_b} \cdot \frac{1}{1 + \bar{J}^2 \tau^2} \quad (\text{VIII. 16})$$

а величина уширения линии с $m_1 \mp m_2 \rightleftharpoons \pm 1$ равна

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{a^2 (J_a - J_b)^2 \tau_a \tau_b}{4 (J_a \tau_a + J_b \tau_b)} \cdot \frac{1}{1 + J^2 \tau^2} \quad (\text{VIII. 17})$$

Аналогичным образом можно получить выражения для уширения линий S-переходов. Расчет ширины линий для этого случая был дан Глэрумом и Маршаллом [12] и Хадсоном и Лакхарстом [18] в рамках релаксационного уравнения Редфильда. Например, для линий с $m_1 - m_2 = 1$ при $J/a = 2$ уширение составляет для линий T-переходов $T_2^{-1} = 0,0022g(0) + 0,38g(\Delta\omega)$; для линий S-переходов $T_2^{-1} = 0,62g(0) + 0,038g(\Delta\omega)$.

Очевидно, что для линий T-переходов основной вклад дают взаимодействия, описываемые несекулярными членами релаксационной матрицы на частоте $\Delta\omega = [a^2(m_1 - m_2)^2 + J^2]^2$, тогда как для линий S-переходов основными являются взаимодействия, которые описываются секулярными членами $g(0)$. По этой причине уширение линий S-переходов в 20 раз больше, чем линий T-переходов, и следовательно, линии S-переходов должны быстро исчезать при увеличении τ и становиться ненаблюдаемыми в спектрах ЭПР [12].

Такая модель уширения линий за счет модуляции обменного взаимодействия ограничена условием $J > a$, и частота модуляции много больше разности обменных энергий в двух конформациях.

Другая более общая модель была рассмотрена в работе [19], в которой не наложено никаких ограничений на частоту перехода бирадикала между состояниями с разными J . Для расчета использованы уравнения матрицы плотности, которые применялись ранее (см. гл. III.5) для описания межмолекулярного спинового обмена.

Принимали, что бирадикал имеет две конформации, в одной из которых $J = 0$, в другой $J = J_0$. Время жизни первой конформации τ_1 , второй — τ_2 .

Система уравнений для матриц плотности имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(i)}}{\partial t} &= \frac{\text{Sp}(\rho)^{p \cdot n} - \rho^{(i)}}{\tau_1} + i[\rho^{(i)}, \mathcal{H}^{(i)}] \\ \frac{\partial \rho^{p \cdot n}}{\partial t} &= \frac{\rho^{(1)} \times \rho^{(2)} - \rho_c^{p \cdot n}}{\tau_2} + i[\rho^{p \cdot n}, \mathcal{H}^{p \cdot n}] \end{aligned} \quad (\text{VIII. 18})$$

где $\rho^{(i)}$ и $\rho^{p \cdot n}$ — матрицы плотности «отдельных» радикалов (в конформации бирадикала с $J = 0$) и радикальной пары (в конформации с $J = J_0$); $\mathcal{H}^{(i)}$ и $\mathcal{H}^{p \cdot n}$ — соответственно спин-гамильтонианы:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(i)} &= (\omega_e^{(i)} - \omega) S_z^{(i)} + a^{(i)} S_z^{(i)} I_z^{(i)} + \omega_1^{(i)} S_x \\ \mathcal{H}^{p \cdot n} &= \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)} + J_0 S^{(1)} S^{(2)} \end{aligned}$$

Эти уравнения записаны во вращающейся системе координат и подобны уравнениям (III. 85) и (III. 86). Сигнал ЭПР такой динамической системы пропорционален величине

$$A \sim \text{Im} [\tau_1 (S_p \rho^{(1)} S_+^{(1)} + S_p \rho^{(2)} S_+^{(2)}) + \tau_2 S_p \rho^{(p, n)} (S_+^{(1)} + S_+^{(2)})]$$

Решение системы уравнений (VIII.18) и расчет спектров проводили на электронно-вычислительной машине.

Для бирадикальной системы с азотокисными фрагментами удобно использовать безразмерные параметры τ_2/τ_1 , $U = J_0 \tau_2/2$, $a\tau_1$ и $a(T_2)_0$. Первый параметр определяет относительную долю

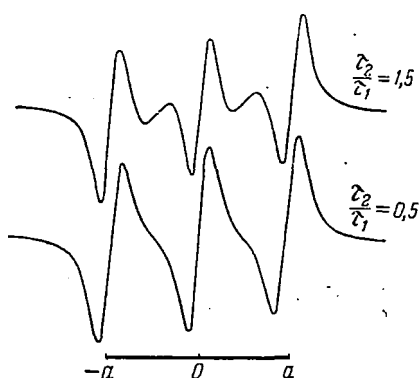


Рис. VIII.7. Теоретические спектры ЭПР по динамической модели бирадикала при различных отношениях τ_2/τ_1 [$J_0 = 33a$, $a\tau_1 = 6$, $a(T_2)_0 = 9$].

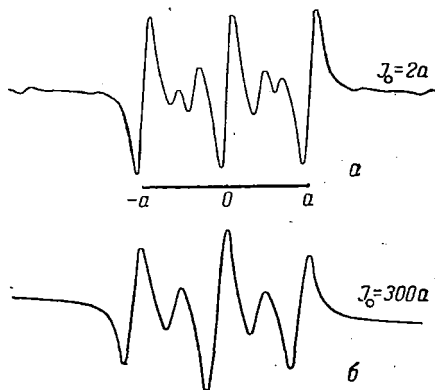


Рис. VIII.8. Теоретические спектры ЭПР по динамической модели бирадикала при различных соотношениях между J_0 и a [$\tau_2/\tau_1 = 1$, $a\tau_1 = 60$, $a(T_2)_0 = 9$] [19].

конформаций, второй и третий характеризуют энергию и скорость обменных взаимодействий, четвертый определяет исходную, не зависящую от обмена ширину линии.

На основании расчета большого числа спектров были сформулированы следующие закономерности в спектрах ЭПР бирадикалов.

1. При условиях сильного медленного ($|J_0| \geq |a|$, $a\tau_1 > 1$) обмена спектр ЭПР является суперпозицией спектров обеих конформаций. Некоторые из расчетных спектров приведены на рис. VIII.7—VIII.9 а, б.

а. Дополнительные по отношению к триплетному спектру радикала линии появляются лишь при $\tau_2/\tau_1 \geq 1$ (рис. VIII.7) и их относительная интенсивность возрастает при увеличении τ_2/τ_1 . При этом заметного изменения ширины линий не происходит.

б. Появление в спектре более пяти линий возможно лишь при $|J_0| \leq 8|a|$ (рис. VIII.8); при $|J_0| \geq 15|a|$ увеличение $|J_0|$ не изменяет вид спектра (ср. рис. VIII.8б, где $J = 300a$ и рис. VIII.9а, где $J_0 = 33a$); он состоит всего из пяти линий.

в. Положение линий в спектре зависит не только от величины J/a (как в статической модели), но и от τ_2/τ_1 и, следовательно, не описывается статическим спин-гамильтонианом (VIII.1) с $J = \bar{J}$. В частности, при $\tau_2/\tau_1 = 1$ гамильтониан (VIII.1) правильно описывает положение линий, если $J = J_0$, а не $J = \bar{J} = J_0/2$ [как следует из определения \bar{J} по формуле (VIII.8)].

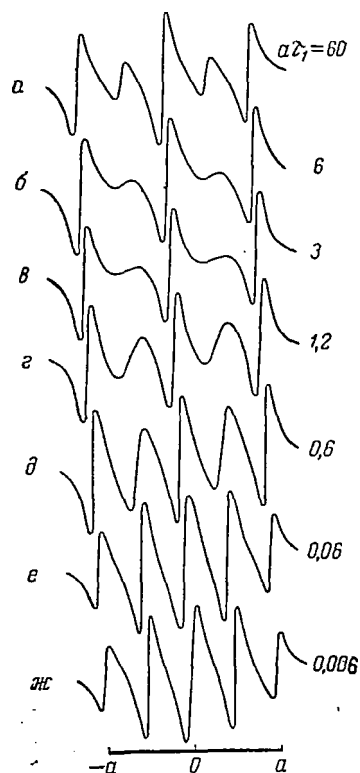


Рис. VIII.9. Теоретические спектры ЭПР по динамической модели бирадикала при различных скоростях обмена $a\tau_1$ [$\tau_2/\tau_1 = 1$, $J_0 = 33a$, $a(T_2)_0 = 9$] [19].

2. При условиях сильного быстрого ($|J_0| \geq a$, $a\tau_1 < 1$) обмена рассчитанные спектры имеют вид, представленный на рис. VIII.9 в—ж. Положение линий спектра определяется статическим спин-гамильтонианом (VIII.9) и средним обменным интегралом \bar{J} . Дополнительные компоненты спектра уширяются в соответствии с предсказаниями статической модели. Ясно, что рассмотренная ранее статическая модель является частным случаем динамической модели.

3. При условии слабого ($J_0 \ll a$) обмена независимо от скорости ($a\tau_1 > 1$ или $a\tau_1 < 1$) спектр ЭПР бирадикала состоит из трех линий (как и спектр монодикала).

Рассмотрим теперь экспериментальные спектры ЭПР бирадикалов с позиций статической и динамической моделей. На рис. VIII.10—VIII.13 показаны спектры ЭПР некоторых бирадикалов; видно, что спектры сильно зависят от температуры и растворителя. Экспериментально наблюдаемые спектры могут быть удовлетворительно объяснены в рамках обеих моделей. В динамической модели пятилинейчатые спектры соответствуют случаю

сильного медленного обмена, когда обе конформации (с обменом и без обмена) представлены в спектре, либо случаю сильного быстрого обмена (см. рис. VIII.7—VIII.9).

В статической модели пятилинейчатые спектры соответствуют случаю сильного обмена ($J \gg a$), когда модуляция обменного взаимодействия незначительно уширяет линии $(\pm 1, 0)$, $(0, \pm 1)$ и две компоненты $(\pm 1, \mp 1)$ центральной линии. В пределе, когда $\lambda^2 g(\bar{J})$ велико, уширение за счет модуляции обменного взаимодействия может стать настолько большим, что пятилинейчатый спектр превратится в спектр из трех линий, хотя условие $J \gg a$ по-прежнему сохраняется (см., например, рис. VIII.13).

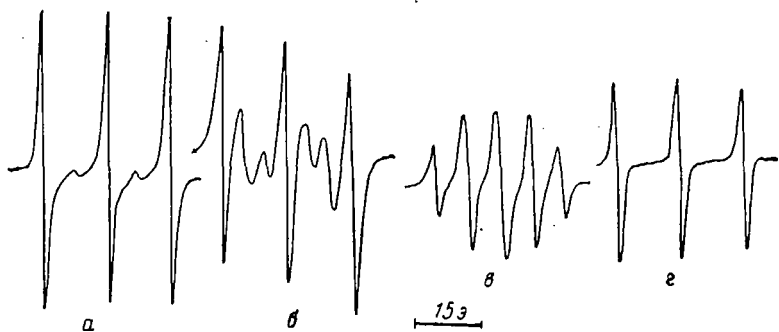


Рис. VIII. 10. Спектры ЭПР в бензоле при 20 °С бирадикалов $\cdot R'OC(O)OR'$ (а),

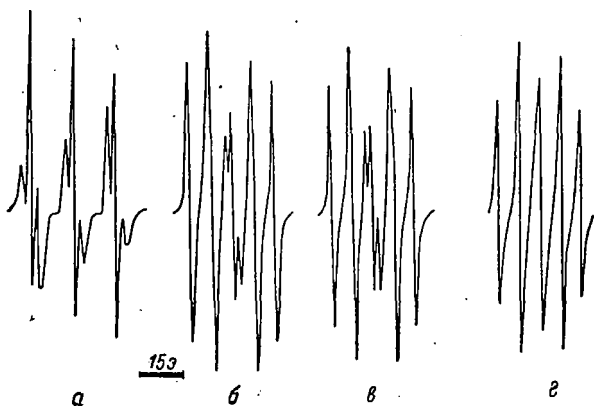
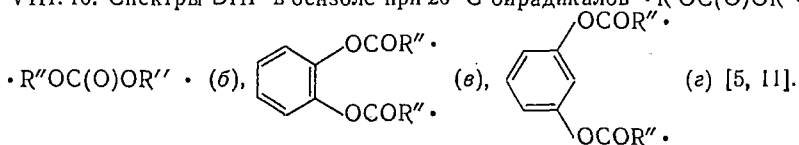


Рис. VIII. 11. Спектры ЭПР в тетрагидрофуране при 20 °С бирадикалов $\cdot ROSOR$ (а), $\cdot ROS(O)OR$ (б), $\cdot ROSO_2OR$ (в), $\cdot ROSiPh_2OR$ (г).

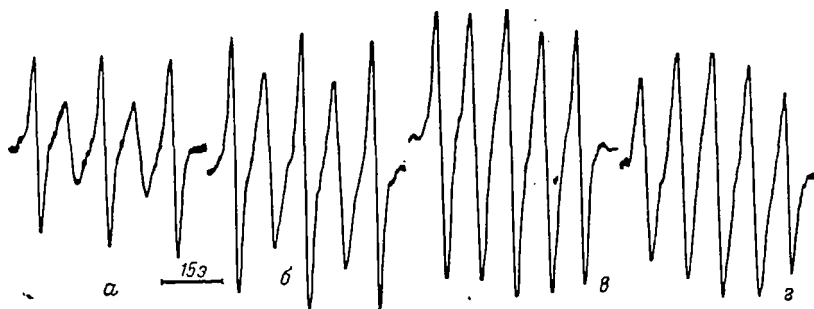


Рис. VIII. 12. Спектры ЭПР бирадикала $\cdot ROCO(CH_2)_6OCOR$ в бензоле при разных температурах: 20 (а), 50 (б), 100 (в) и 150 °С (г) [11].

Спектры из трех линий в динамической модели соответствуют либо слабому обмену ($J_0 \ll a$), либо сильному медленному обмену, когда $\tau_2/\tau_1 \leq 1$, т. е. доля конформаций с сильным обменом мала.

В статической модели эти спектры соответствуют либо слабому обмену ($J \ll a$), либо сильному обмену ($J \gg a$) с сильной модуляцией обменного взаимодействия, когда уширение дополнительных линий настолько велико, что эти линии не видны в спектре.

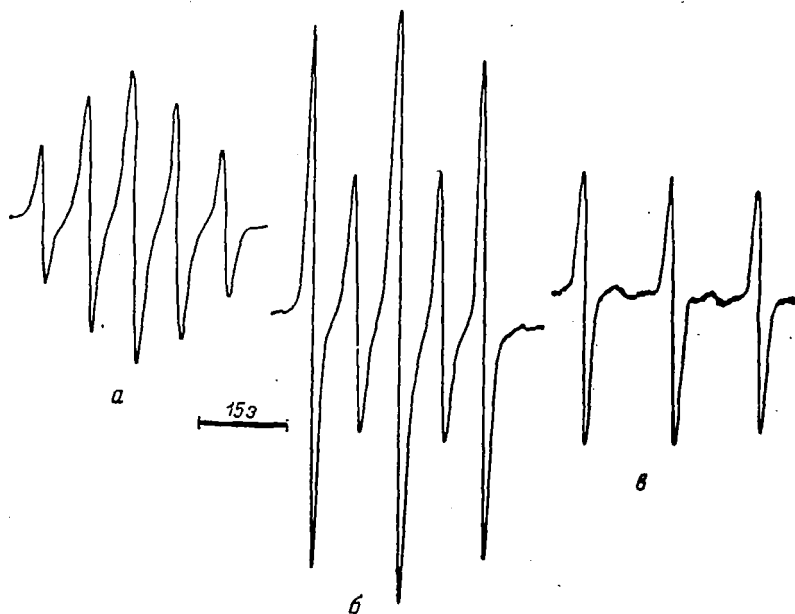


Рис. VIII. 13. Спектры ЭПР бирадикала $\cdot R-R\cdot$ в бензоле (а), диоксане (б), изоамиловом спирте (в) при 20 °С [11].

Спектры ЭПР с числом линий, большим пяти, соответствуют сильному медленному обмену ($J_0 \leq 8a$) в динамической модели и случаю с $J \approx a$ в статической модели. Таким образом, одни и те же экспериментальные спектры ЭПР можно удовлетворительно объяснить физически различающимися условиями обмена.

Зависимость спектров ЭПР от температуры и растворителя в рамках динамической модели объясняется изменением параметров τ_2/τ_1 и $a\tau_1$. Первый параметр определяется термодинамикой системы: $\tau_2/\tau_1 = \exp(\Delta G/RT)$ (ΔG — разность свободных энергий конформаций); второй — кинетическими барьерами, разделяющими конформации, $\tau_1 = \tau_0 \exp(E/RT)$. В рамках статической модели те же самые изменения спектров объясняются изменением параметров J и $g(J)$, которые зависят от величин τ_a и τ_b . Первый параметр определяется термодинамикой системы, второй — ее кинетическими свойствами.

Для того чтобы получить кинетическую и термодинамическую информацию о бирадикале, необходимо решить вопрос о том, каким условиям обмена и какой модели — динамической или статической — соответствует анализируемый спектр ЭПР. Этот вопрос не простой и его трудно решить однозначно. Прежде всего следует выяснить, принадлежат спектры ЭПР, состоящие из трех линий, бирадикалу со слабым ($J \ll a$) или сильным ($J > a$) обменом, когда дополнительные линии уширены модуляцией обменного взаимодействия. Для этого достаточно сравнить интенсивности крайних компонент спектров ЭПР моно- и бирадикалов, взятых в равной концентрации [20].

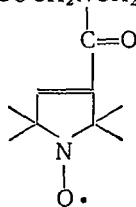
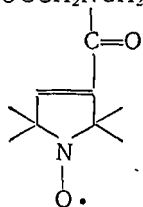
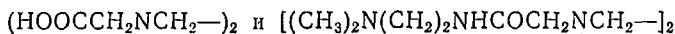
Интенсивность сигнала ЭПР раствора, содержащего N молекул со спином S , пропорциональна $NS(S+1)$. Для раствора монорадикала ($S = 1/2$) с молярной концентрацией c интенсивность пропорциональна $3/4c$. Для раствора бирадикалов с той же самой концентрацией интенсивность пропорциональна выражению

$$2c \times \frac{3 \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)} = \frac{3}{2} c \quad (\text{при } J \ll kT)$$

Амплитуда одной компоненты спектра раствора монорадикалов пропорциональна $1/4c$, спектра раствора бирадикала со слабым обменом $1/2c$, а спектра раствора бирадикала с сильным обменом (ожидаемый квинтет 1:2:3:2:1) интенсивность крайней компоненты составляет $1/9 \cdot 3/2c = 1/6c$. Таким образом, отношения амплитуд крайних линий спектров ЭПР этих трех типов радикалов, взятых в равных молярных концентрациях, составляют 1:2:0,66. Этот критерий позволяет идентифицировать бирадикал с сильным обменом ($J \gg a$), даже если его спектр ЭПР состоит из трех линий из-за сильного уширения дополнительных линий при модуляции обменного взаимодействия (в статической модели).

Чтобы решить вопрос, какой моделью (статической или динамической) описываются спектры, состоящие из пяти линий, можно сравнить интегральные интенсивности (или пропорциональные им при неизменной форме линии значения произведения квадрата ширины на амплитуду) крайних и дополнительных линий спектра и их изменение с изменением температуры. Если это отношение остается постоянным и равным $1/2$, а ширины дополнительных линий заметно изменяются с изменением температуры, то такой спектр может описываться либо статической, либо динамической моделью с сильным быстрым обменом (выше было показано, что эти ситуации по физическому смыслу тождественны). Любое отклонение отношения от значения $1/2$ свидетельствует о том, что справедлива динамическая модель со слабым обменом; в последнем случае не должно наблюдаться заметного температурного изменения ширины дополнительных линий при изменении их относительной интенсивности [19].

Спектры ЭПР бирадикалов чувствительны не только к температуре и растворителям. Одним из способов изменения спектров ЭПР является «включение» или «выключение» обменных взаимодействий путем создания локальных зарядов на монорадикальных фрагментах. Так, в бирадикалах



при изменении рН раствора можно создавать заряды на группах $-\text{COOH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, превращая их в ионы $-\text{COO}^-$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}$ [21]. Тогда происходит электростатическое отталкивание и уменьшаются амплитуды линий 2 и 4 в спектре ЭПР, состоящем из пяти линий; в рамках динамической модели (при условии сильного медленного обмена) это соответствует уменьшению τ_2/τ_1 (увеличивается разность свободных энергий ΔG двух конформаций). В рамках статической модели такое поведение соответствует увеличению $g(J)$, т. е. увеличению амплитуды и уменьшению частоты модуляции обмена. При этом может уменьшаться среднее значение обменной энергии J . Вопрос о том, как различить эти ситуации, обсуждался выше.

Чувствительность спектров ЭПР бирадикалов к температуре, растворителям и локальным зарядам является важным свойством азотоокисных бирадикалов. Оно позволяет использовать бирадикалы как молекулярный инструмент исследования структуры, конформаций и локальных движений в молекулах, макромолекулах и особенно в биомолекулах (белки, ферменты, нуклеиновые кислоты). Этот аспект практического использования бирадикалов найдёт, по-видимому, широкое применение в макромолекулярной химии и молекулярной биологии. Анализ экспериментальных спектров ЭПР бирадикалов и их сопоставление с теоретическими в рамках динамической модели позволяет определить термодинамические и кинетические параметры молекулярных движений.

Пример использования бирадикалов в молекулярной биологии дан в работе [22], в которой исследованы спектры ЭПР нерва омара, меченного бирадикальной меткой. В зависимости от температуры, вязкости и других условий наблюдали сильные изменения спектров, которые свидетельствуют об изменении локальных конформаций и локальных движений. Интересно, что возбуждающий электрический потенциал не влиял на спектр ЭПР метки; отсюда был сделан вывод, что метка находится в жидкостноподобных, гидрофобных частях нерва и потому не чувствительна к конформационным изменениям нерва, проводящего возбуждающий импульс.

3. ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АЗОТОКИСНЫХ БИРАДИКАЛАХ. ЗНАК ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В предыдущих разделах при анализе спектров ЭПР бирадикалов не учитывалось дипольное взаимодействие электронов. Это можно делать лишь при анализе спектров ЭПР бирадикалов в жидкостях, где хаотическое молекулярное движение усредняет дипольное взаимодействие до нуля. В кристаллах, замороженных растворах и жидких кристаллах дипольное взаимодействие не исчезает, и энергия его, измеренная по спектрам ЭПР, дает информацию о межэлектронном расстоянии.

Оператор энергии дипольного электрон-электронного взаимодействия имеет такой же вид, как и оператор энергии дипольного электрон-ядерного взаимодействия (гл. I, 3):

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = \mathbf{S}_1 \mathbf{D} \mathbf{S}_2 = -D_{xx} S_x^2 - D_{yy} S_y^2 - D_{zz} S_z^2 \quad (\text{VIII. 19})$$

где \mathbf{D} — тензор дипольного взаимодействия; D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} — его главные компоненты в системе координат x , y , z , в которой тензор \mathbf{D} диагонален.

Одна из осей этой системы координат обычно совпадает с направлением межэлектронного вектора (когда электроны можно рассматривать как локализованные точечные диполи); две другие оси координат ортогональны этому вектору.

Обычно спектры ЭПР интерпретируют с помощью преобразованного спин-гамильтониана:

$$\mathcal{H}_{\text{дип}} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (\text{VIII. 20})$$

где

$$D = \frac{1}{2} (D_{xx} + D_{yy}) - D_{zz} \quad (\text{VIII. 21})$$

$$E = \frac{1}{2} (D_{yy} - D_{xx})$$

Если тензор \mathbf{D} аксиально симметричен, $D_{xx} = D_{yy} = D_{\perp}$ и

$$D = -\frac{3}{2} D_{zz} = -\frac{3}{2} D_{\parallel}; \quad E = 0$$

Рассмотрим теперь полный спин-гамильтониан азотокисных бирадикалов [13]. Для удобства совместного учета обменного и дипольного взаимодействия преобразуем дипольный спин-гамильтониан:

$$\mathbf{S}_1 \mathbf{D} \mathbf{S}_2 = D_{xx} \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + (D_{zz} - D_{xx}) S_{1z} S_{2z} = -\frac{1}{2} D_{zz} \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \frac{3}{2} D_{zz} S_{1z} S_{2z}$$

Теперь полный спин-гамильтониан в приближении сильного поля можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\beta H (g_{\text{H30}} + G_{zz}^{(1)}) S_{1z} - \beta H (g_{\text{H30}} + G_{zz}^{(2)}) S_{2z} + \left(J - \frac{1}{2} D \right) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \\ & + (a_{\text{H30}} + T_{zz}) I_{1z} S_{1z} + (a_{\text{H30}} + T_{zz}) I_{2z} S_{2z} + \frac{3}{2} D_{zz} S_{1z} S_{2z} \quad (\text{VIII. 22}) \end{aligned}$$

Здесь записаны зеемановское и сверхтонкое взаимодействия вместе с их анизотропными составляющими, а также обменное и дипольное взаимодействия ($g_{\text{изо}}$ — и $a_{\text{изо}}$ — изотропные g -фактор и константа СТВ; $G_{zz} = g_{zz} - g_{\text{изо}}$).

Находя собственные значения этого спин-гамильтониана с волновыми функциями (VIII. 3), получаем энергии уровней [13]:

$$E(S, M, m_1, m_2) = -\beta H \left[g_{\text{изо}} + \frac{1}{2} (G_{zz}^{(1)} + G_{zz}^{(2)}) \right] M + \\ + \frac{1}{2} \left[J - \frac{1}{2} D_{zz} \right] \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right] + \frac{1}{2} \left[(a_{\text{изо}} + T_{zz}^{(1)}) m_1 + (a_{\text{изо}} + T_{zz}^{(2)}) m_2 \right] M + \\ + \frac{3}{8} D_{zz} [2M^2 - 1] + \frac{1}{2} \left\{ \left[J - \frac{1}{2} D_{zz} \right] - R \right\} (M^2 - 1) (2S - 1) \quad (\text{VIII. 23})$$

где

$$R = \left\{ \left[J - \frac{1}{2} D_{zz} \right]^2 + \left[(a_{\text{изо}} + T_{zz}^{(1)}) m_1 - (a_{\text{изо}} + T_{zz}^{(2)}) m_2 - \beta H (G_{zz}^{(1)} - G_{zz}^{(2)}) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

Имеется четыре перехода ЭПР с $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$ для каждой пары значений (m_1, m_2) : два между триплетными уровнями (T -переходы) с расстоянием между ними

$$\Delta E_T = \frac{3}{4} D_{zz} + \left\{ \left[J - \frac{1}{2} D_{zz} \right] - R \right\} \quad (\text{VIII. 24})$$

и интенсивностью, пропорциональной $1 + (J - \frac{1}{2} D_{zz})/R$, и два перехода между синглетным и триплетным уровнями (S -переходы) с расстоянием между ними

$$\Delta E_S = \frac{3}{4} D_{zz} + \left(J - \frac{1}{2} D_{zz} \right) - \left\{ \left[J - \frac{1}{2} D_{zz} \right] - R \right\} \quad (\text{VIII. 25})$$

и интенсивностью, пропорциональной $1 - (J - \frac{1}{2} D_{zz})/R$.

Легко увидеть, что соответствующие выражения (VIII. 6) и (VIII. 7), характеризующие изотропный спектр ЭПР в жидкости, получаются из приведенных выше формул как частный случай.

Уравнения (VIII. 24) и (VIII. 25) определяют положение линий спектра ЭПР ориентированных бирадикалов. Исследования азотокисных бирадикалов в диамагнитно разбавленных монокристаллах до сих пор отсутствуют. Однако много работ выполнено по ЭПР бирадикалов в частично ориентированном состоянии — в жидких кристаллах.

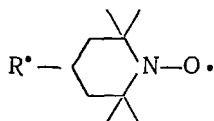
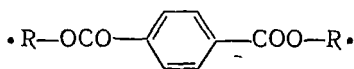
В нематической фазе жидких кристаллов молекулы бирадикалов ориентируются длинными осями параллельно молекулам жидкокристаллического вещества, т. е. вдоль магнитного поля. Если ориентация обоих монорадикальных фрагментов симметрична, т. е. $T_{zz}^{(1)} = T_{zz}^{(2)} = T_{zz}$, $G_{zz}^{(1)} = G_{zz}^{(2)} = G_{zz}$, то уравнения (VIII. 24) и (VIII. 25) упрощаются.

Для T -переходов расщепление линий с $m_1 = m_2$ составляет $\frac{3}{4} \kappa D_{zz}$ (κ — степень ориентации молекул в жидком кристалле

$\kappa = O_{xx} = O_{yy}$ (см. гл. I.5); для линий с $m_1 \neq m_2$ расщепление равно:

$$\Delta E_{m_1 \neq m_2} = \kappa \left\{ \frac{3}{4} D_{zz} + \left(I - \frac{1}{2} D_{zz} \right) - \left[\left(I - \frac{1}{2} D_{zz} \right)^2 + (a_{\text{изо}} + T_{zz})^2 (m_1 - m_2) \right]^{1/2} \right\}$$

На рис. VIII. 14 показан спектр ЭПР бирадикала — производного терефталевой кислоты [23]



в *n*-азоксианизоле. Это бирадикал со слабым обменом; в спектре его присутствуют лишь линии с $m_1 = m_2$, каждая из которых рас-

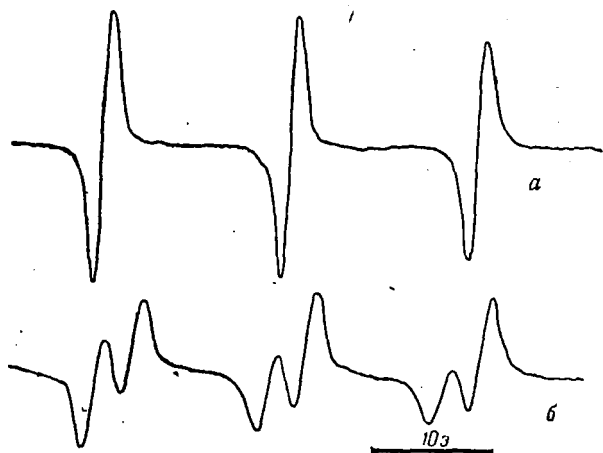


Рис. VIII. 14. Спектры ЭПР бирадикала $\cdot\text{ROOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOR}\cdot$

в *n*-азоксианизоле:

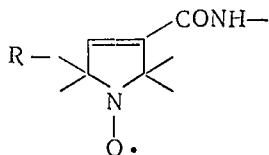
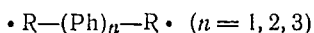
a — в изотропной фазе (140 °C); *b* — в нематической фазе (130,4 °C). (Степень ориентирования $\kappa=0,6$) [23].

щепляется для радикала в нематической фазе на две линии с расстоянием между ними $\frac{3}{4}\kappa D_{zz}$. Значение κ определяется по поведению констант СТВ и *g*-фактора, как было показано ранее (см. гл. I, 5). Для бирадикала терефталевой кислоты $D_{zz} = 7,6$ э [23]. По формуле

$$D_{zz} = \frac{3g\beta}{\langle r^3 \rangle} = \frac{55\ 600 \text{ э}}{\text{Å}^3} \quad (\text{VIII. 27})$$

определяем среднее расстояние между неспаренными электронами; оно составляет около 19 Å и совпадает с расстоянием, найденным из молекулярной модели бирадикала.

В бирадикале $\cdot\text{RCOO}(\text{CH}_2)_3\text{COOR}\cdot$ $D_{zz} \approx 14$ э, что соответствует среднему расстоянию между электронами около 16 \AA [23]. В бирадикале $\cdot\text{ROCOOR}\cdot$ $D_{zz} = 20$ э [12], т. е. $\langle r \rangle \approx 14 \text{ \AA}$. В работе [24] была исследована серия бирадикалов



В бирадикале с $n = 1$ (спектр ЭПР его в изотропном растворителе приведен на рис. VIII. 15) $J \approx 2,5$ э и спектр не зависит от температуры при $-60 \div 80^\circ\text{C}$; это означает, что жесткая система связей в этом бирадикале затрудняет конформационные движения и



Рис. VIII. 15. Спектр ЭПР бирадикала $\cdot\text{R}-\text{Ph}-\text{R}\cdot$ в бензоле; $J/a \approx 0,3$ [24].

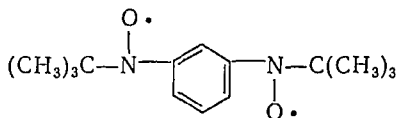
основной вклад в J вносит делокализация спиновой плотности по системе связей (π -электроны и неподеленные пары электронов). Во всех остальных бирадикалах этого типа $J \ll a$.

Интересно, что в жидких кристаллах дипольное взаимодействие электронов обнаруживается лишь в бирадикалах с $n = 2$ и в бирадикалах с радикальными фрагментами, связанными циклогексановым мостиком; значения D_{zz} равны 7,4 и 6,0 э, а расстояния между электронами равны 19 и 21 \AA соответственно. В остальных бирадикалах, в том числе и в бирадикале с $n = 1$, дипольное взаимодействие мало. Этот пример еще раз показывает, что нет прямой связи между D и J , нет корреляции между электрон-электронным расстоянием и величиной обменной энергии в бирадикалах. Обменная энергия очень чувствительна к деталям геометрии бирадикала, ориентации связей и т. д.

Для определения межэлектронных расстояний в бирадикалах лучше всего использовать расщепление линий с $m_1 = m_2$. Величина расщепления линий с $m_1 \neq m_2$ дает новую информацию о знаке J . Как видно из уравнения (VIII.26), величина расщепления зависит от относительных знаков D_{zz} и J : она больше, если D_{zz} и J имеют одинаковый знак, и меньше, если знаки их противоположны. Анализ спектров ЭПР бирадикала $\cdot\text{ROCOOR}\cdot$ в жидких кристал-

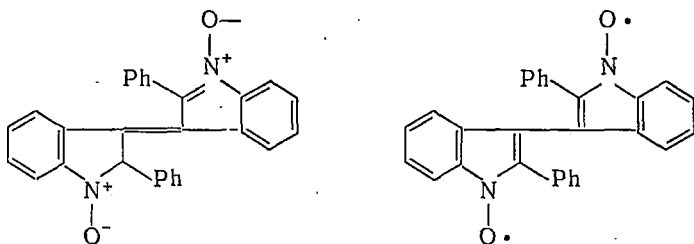
лах показал, что J и D_{zz} имеют противоположные знаки [12, 13]. Так как при ориентации межэлектронного вектора вдоль направления магнитного поля $D_{zz} < 0$, знак энергии обменного взаимодействия в азотокисных бирадикалах положителен, т. е. основным состоянием бирадикала является синглет.

Бирадикал

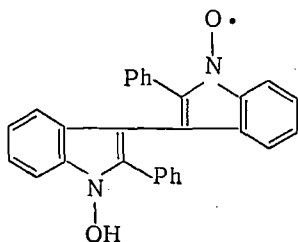


в замороженном при 77 К толуоле имеет $D = 132$ э, $E = 14,4$ э [25], что соответствует среднему расстоянию 6 \AA между электронами. Из температурной зависимости интенсивности сигнала было найдено, что $|J| = 50,4$ кДж/моль (12 ккал/моль). Знак J отрицателен, т. е. основным состоянием бирадикала является триплет. Очевидно, в этом бирадикале сильное обменное взаимодействие электронов осуществляется по системе π -связей.

Исследование би- и полирадикалов в жидких кристаллах представляет большой интерес для структурной химии. Существен не только тот факт, что спектры ЭПР в жидких кристаллах позволяют находить среднее расстояние между неспаренными электронами. Важно, что они дают независимый физический метод определения числа неспаренных электронов в молекулярной структуре, особенно в тех случаях, когда химические методы не дают однозначного ответа. Примером является исследование ЭПР бинитронов [26]. Формулы их могут быть записаны в виде диамагнитных или парамагнитных структур:



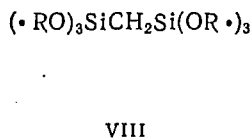
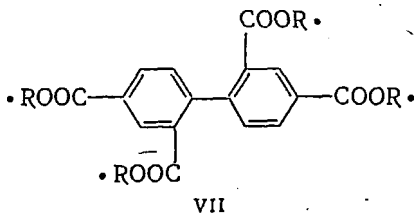
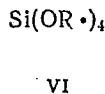
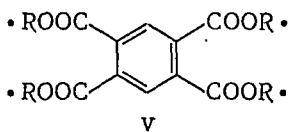
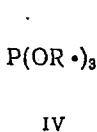
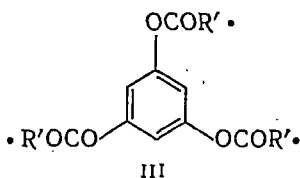
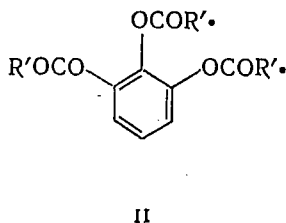
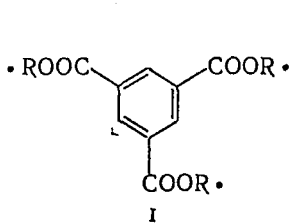
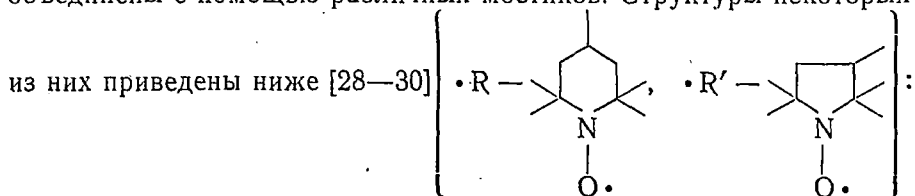
Исследование нитронов в жидких кристаллах показало, что они содержат лишь один неспаренный электрон и, следовательно, парамагнетизм бинитронов обусловлен монорадикалами типа:



Другим примером являются биантронные системы, парамагнетизм которых, как было показано в работе [27], также обусловлен монорадикалами.

4. АЗОТОКИСНЫЕ ПОЛИРАДИКАЛЫ

Молекулярные структуры азотокисных полирадикалов построены по такому же принципу, как и бирадикалов. В настоящее время синтезировано огромное число полирадикалов, в которых три, четыре, шесть, восемь и более монорадикальных фрагментов объединены с помощью различных мостиков. Структуры некоторых



Рассмотрим сначала спиновые состояния и теорию спектров ЭПР систем с тремя неспаренными электронами, а затем в рамках этой теории обсудим экспериментальные результаты. Статический

спин-гамильтониан для радикала с n неспаренными электронами имеет вид:

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_{i=1}^n S_{iz} + \sum_{i=1}^n a_i S_{iz} I_{iz} + \sum_{i>j}^n J_{ij} S_i S_j$$

Здесь гамильтониан записан в приближении сильного поля, т. е. учитывается лишь секулярная часть зеемановского и сверхтонкого взаимодействия. Несекулярная часть приводит лишь к сдвигам линий (СТВ второго порядка, см. гл. I.4), которыми можно пренебречь.

Для простоты примем, что g -факторы и константы СТВ всех трех парамагнитных центров одинаковы.

Тогда для азотокисного трирадикала имеем:

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_{i=1}^3 S_{iz} + a \sum_{i=1}^3 S_{iz} I_{iz} + J_{12} S_1 S_2 + J_{13} S_1 S_3 + J_{23} S_2 S_3 \quad (\text{VIII. 28})$$

Полный спин системы равен $3/2$, следовательно, она может находиться в квадруплетном состоянии или в одном из двух дублетных состояний. Спиновые волновые функции этих состояний находят как линейные антисимметризованные комбинации произведений спиновых функций трёх электронов.

Спиновые функции квадруплета равны:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2} \right\rangle_{\text{кв}} &= \alpha\alpha\alpha \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{кв}} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{кв}} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta) \\ \left| -\frac{3}{2} \right\rangle_{\text{кв}} &= \beta\beta\beta \end{aligned} \quad (\text{VIII. 29})$$

Спиновые функции первого дублета:

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{д}_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + 2\beta\alpha\alpha) \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{д}_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - 2\alpha\beta\beta) \end{aligned} \quad (\text{VIII. 30})$$

Спиновые функции второго дублета:

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{д}_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha) \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{д}_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta) \end{aligned} \quad (\text{VIII. 31})$$

С этими базисными волновыми функциями и гамильтонианом (VIII.28) можно найти в нулевом приближении энергетические уровни системы,

Для квадруплетных термов:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{3}{2} g\beta H + \frac{1}{2} aM + \frac{1}{4} (J_{12} + J_{13} + J_{23}) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{6} aM + \frac{1}{4} (J_{12} + J_{13} + J_{23}) \\ \varepsilon_3 &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{6} aM + \frac{1}{4} (J_{12} + J_{13} + J_{23}) \\ \varepsilon_4 &= -\frac{3}{2} g\beta H - \frac{1}{2} aM + \frac{1}{4} (J_{12} + J_{13} + J_{23}) \end{aligned} \quad (\text{VIII. 32})$$

где M — сумма проекций ядерных спинов: $M = m_1 + m_2 + m_3$.

В простейшем случае $J_{12} = J_{23} = J_{13} = J$; это условие означает, что все обменные взаимодействия одинаковы, т. е. все пары электронов эквивалентны.

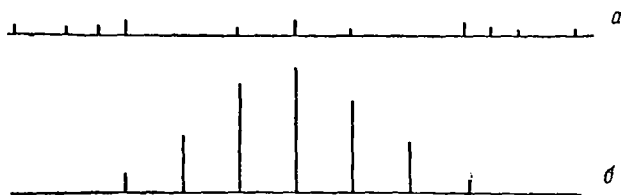


Рис. VIII. 16. Схема теоретических спектров ЭПР трирадикала с сильным обменом ($J \gg a$):
а — спектр дублетного состояния; б — спектр квадруплетного состояния [31].

Из четырех спиновых функций (VIII. 29) квадруплетного состояния лишь первая и четвертая являются собственными функциями гамильтониана (VIII. 28). Чтобы две другие функции тоже стали его собственными функциями, необходимо представить их в виде линейной комбинации:

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}}^0 &= \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}} + \lambda_1 \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{Д}_1} + \lambda_2 \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{Д}_2} \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}}^0 &= \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}} - \lambda_1 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{Д}_1} - \lambda_2 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{\text{Д}_2} \end{aligned} \quad (\text{VIII. 33})$$

где

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{a}{J} (2m_1 - m_2 - m_3) \\ \lambda_2 &= \frac{2}{3\sqrt{6}} \cdot \frac{a}{J} (m_2 - m_3) \end{aligned} \quad (\text{VIII. 34})$$

Из уравнений (VIII. 32) легко найти положение линий в спектре ЭПР квадруплетного состояния трирадикала: они расположены при $g\beta H + aM/3$. Это соответствует спектру ЭПР из семи линий с расщеплением $a/3$ и соотношением интенсивностей 1:3:6:7:6:3:1. Схема спектра дана на рис. VIII. 16 [31].

Несколько сложнее спектр ЭПР дублетных состояний. Энергии равны: для состояний D_1

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{6} a (m_1 - 2m_2 - 2m_3) - \frac{1}{2} J_{12} - \frac{1}{2} J_{13} + \frac{1}{4} J_{23} \\ \epsilon_2 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{6} a (m_1 - 2m_2 - 2m_3) - \frac{1}{2} J_{12} - \frac{1}{2} J_{13} + \frac{1}{4} J_{23} \end{aligned} \quad (\text{VIII. 35})$$

для состояний D_2

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} am_1 - \frac{3}{4} J_{23} \\ \epsilon_2 &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} am_1 - \frac{3}{4} J_{23} \end{aligned} \quad (\text{VIII. 36})$$

Однако дублетные состояния смешиваются за счет сверхтонкого взаимодействия. Поэтому, чтобы получить спектр ЭПР трирадикала в дублетных состояниях, необходимо найти уровни энергии для состояний со спином $S_z = +\frac{1}{2}$ и $S_z = -\frac{1}{2}$ по отдельности. Надо диагонализировать матрицу

$$\begin{array}{cc} & \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{D_1} & \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{D_2} \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{D_1} & \left[\begin{array}{cc} \frac{g\beta H}{2} - \frac{3}{4} \bar{J} + \frac{a}{6} (2m_2 - 2m_3 - m_1) & \frac{a(m_2 - m_3)}{\sqrt{12}} \\ \frac{a(m_2 - m_3)}{\sqrt{12}} & \frac{g\beta H}{2} - \frac{3\bar{J}}{4} + \frac{am_1}{2} \end{array} \right. & \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{D_2} & & \end{array}$$

и найти уровни энергии для спина $S_z = +\frac{1}{2}$. Затем надо диагонализировать аналогичную матрицу для спина $S_z = -\frac{1}{2}$ и найти энергетические уровни. Энергию переходов ЭПР находят как разность энергии уровней с $S_z = +\frac{1}{2}$ и $S_z = -\frac{1}{2}$.

Всего для трирадикала в дублетных состояниях имеется $3^3 = 27$ ядерно-спиновых функций, которым соответствует 27 переходов ЭПР. Положение линий ЭПР и их вырождение, т. е. относительная интенсивность, приведены в табл. VIII. 1.

Отметим, что расщепление дублет — квадруплет в системе из трех электронов при $J_{12} = J_{13} = J_{23} = \bar{J}$ составляет $\frac{3}{2} \bar{J}$; при неэквивалентности пар электронных спинов, т. е. при $J_{12} \neq J_{13} \neq J_{23}$, вырождение дублетных термов по J снимается.

Для того чтобы получить не только положение линий в спектре ЭПР трирадикала, но и реальный вид спектра, необходим анализ ширины линий. Основным механизмом уширения линий является модуляция обменного взаимодействия электронов внутримолекулярными движениями и конформационными переходами в трирадикале. Анализ этого механизма уширения для трирадикалов, как и для бирадикалов, проводили в рамках статической модели [18].

Кратко сформулируем лишь основные результаты этого анализа.

Таблица VIII. 1. Положения и относительные интенсивности (W) линий дублетных состояний азотокисного трирадикала

M	Положение линий	W
± 3	$g\beta H \pm a$	2
± 2	$g\beta H$	3
	$g\beta H \pm \frac{4}{3} a$	3
± 1	$g\beta H \pm a$	3
	$g\beta H \mp \frac{a}{3}$	3
	$g\beta H \pm \frac{5}{3} a$	3
	$g\beta H \mp a$	3
0	$g\beta H$	1
	$g\beta H \pm \frac{2}{\sqrt{3}} a$	6

Линии всех переходов в спектрах дублетных и квадруплетных состояний радикалов с $m_1 = m_2 = m_3$ не уширяются за счет модуляции обменного взаимодействия. Все остальные линии переходов в спектрах дублетных состояний уширяются одинаково и пропорционально $^{3/2}j(0)[j(0)$ — спектральные плотности при модуляции обменного взаимодействия, которые использовали для анализа уширений спектров ЭПР бирадикалов].

Уширение линий переходов $\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle_{\text{КВ}} \leftrightarrow \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}}^0$ равно:

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{1}{9} \left(\frac{a}{J} \right)^2 [(m_1 - m_2)^2 + (m_2 - m_3)^2 + (m_1 - m_3)^2] j \left(\frac{3}{2} J \right) \quad (\text{VIII. 37})$$

а для переходов $\left| + \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}}^0 \leftrightarrow \left| - \frac{1}{2} \right\rangle_{\text{КВ}}^0$ оно в два раза больше. Таким образом, линии ЭПР дублетного состояния трирадикала с $m_1 \neq m_2 \neq m_3$ уширяются в $(J/a)^2$ раз сильнее, чем линии квадруплетного состояния. Поскольку $J/a \gg 1$ (в рамках статической модели), линии дублета настолько сильно уширены, что не видны в спектрах ЭПР трирадикалов. Ширины линий квадруплета, как видно из уравнения (VIII. 37), альтернируют (так же, как и для бирадикалов).

Итак, в рамках статической модели спектр ЭПР трирадикала должен состоять из трех резких неуширенных линий при $g\beta H$ и $g\beta H \pm a$. Эти линии принадлежат дублетным и квадруплетным состояниям трирадикала и соответствуют $m_1 \equiv m_2 = m_3$. При

$g\beta H \pm a/3$ и $g\beta H \pm \frac{2}{3}a$ должны находиться линии квадруплетного состояния, уширенные из-за модуляции обменного взаимодействия. Уширение этих линий должно зависеть от температуры и растворителя, поскольку спектральные плотности $j(^3/2J)$ чувствительны к температуре и растворителям.

На рис. VIII. 17 показан спектр ЭПР трирадикала I. При 20 °С модуляция обменного взаимодействия настолько сильно уширяет линии ЭПР, что в спектре остаются лишь три линии с $m_1 = m_2 = m_3$.



Рис. VIII. 17. Спектры ЭПР трирадикала I при разных температурах в бензоле [11].

При повышении температуры спектральные плотности $j(^3/2J)$ уменьшаются, уширение частично снимается и в спектре появляются остальные линии ЭПР квадруплетного состояния. В пределе, когда уширение мало, спектр должен состоять из семи линий с соотношением интенсивностей 1:3:6:7:6:3:1, как, например, для трирадикалов II и IV (рис. VIII. 18).

Рис. VIII. 18 иллюстрирует чувствительность спектров ЭПР трирадикала к растворителям. Интересно, что в уксусной кислоте спектр трирадикала соответствует спектру ЭПР бирадикала. Это означает: в данном растворителе реализуются такие конформации трирадикала, в которых обменное взаимодействие достаточно велико лишь для одной пары спинов, например $J_{12} \gg a$, но $J_{13} \approx 0$, $J_{23} \approx 0$. Фактически это означает, что каждый из трех спинов «выключается» поочередно из обмена.

Лакхарст [32] исследовал спектр ЭПР трирадикала I в нематической фазе жидкого кристалла 4-(*n*-метоксибензилиден)-аминоизобензола. Как и следовало ожидать, линии с $m_1 = m_2 = m_3$ расщепляются в триплет 1:2:1 за счет дипольного взаимодействия трех электронов. Это еще один пример того, как из спектра ЭПР в жидком кристалле можно определить число неспаренных электронов в молекулярной системе,

Анализ спектра ЭПР системы из четырех неспаренных электронов можно провести так же, как и для системы трех электронов. В этом случае имеются квинтетное, три триплетных и два синглетных состояния. Как и для трирадикала, линии ЭПР триплетных состояний будут сильно уширены (кроме линий с $m_1 = m_2 = m_3 =$

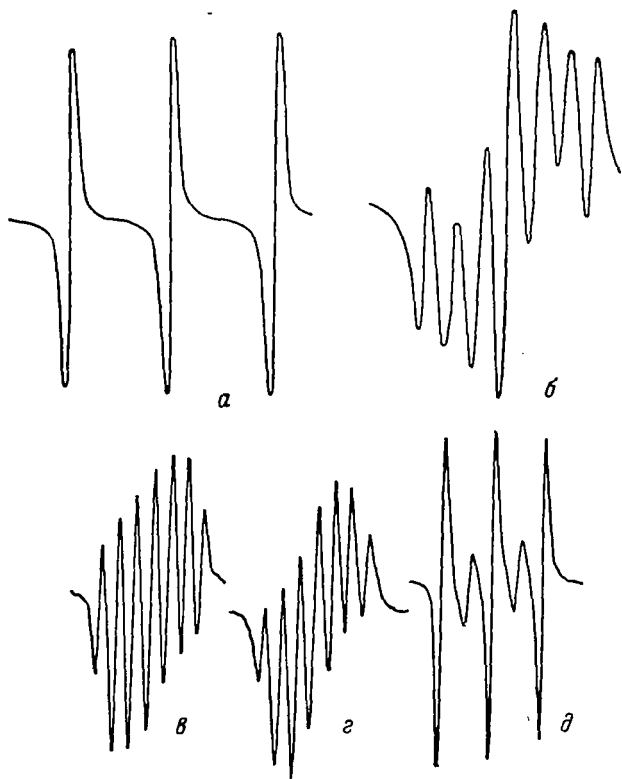


Рис. VIII. 18. Спектры ЭПР трирадикалов III (а) и II (б) в хлороформе, IV в хлороформе (в), этаноле (г) и уксусной кислоте (д) при 20 °C [11].

$= m_4$) и наблюдаемый спектр ЭПР тетрарадикала будет спектром квинтетного состояния. Большинство линий его (кроме линий с $m_1 = m_2 = m_3 = m_4$) будут уширены за счет модуляции обменного взаимодействия электронов. Когда уширение мало, спектр должен состоять из 9 линий при $g\beta H \pm aM$ ($M = m_1 + m_2 + m_3 + m_4$) с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1.

Именно такой спектр наблюдается для тетрарадикала V при высоких температурах (рис. VIII. 19). При низких температурах часть спиновых пар «выключается» из обмена и спектр становится суперпозицией спектров бирадикалов. В этом случае сильное обменное взаимодействие осуществляется лишь в двух парах спинов (находящихся, очевидно, в орто-положениях кольца); обменное

взаимодействие между этими парами спинов мало. Этот пример еще раз свидетельствует об определяющей роли конформационной динамики в обменном взаимодействии электронов.

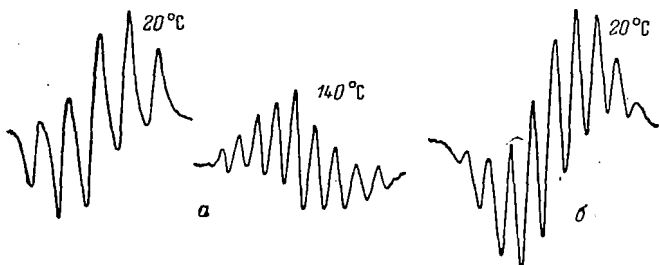


Рис. VIII.19. Спектры ЭПР тетраадикалов V (а) и VI (б) в бензоле при разных температурах [11].

Таким образом, статическая модель формально объясняет спектры ЭПР полирадикалов. Однако для понимания истинной динамики обменных взаимодействий необходим расчет спектров в рамках динамической модели (подобный тому, который был выполнен для бирадикалов).

Первые расчеты такого типа выполнены в работе [19]. Предполагалось, что основной вклад в энергию обменного взаимодействия вносят попарные столкновения монорадикальных фрагментов. В период между столкновениями $J = 0$, «в паре» $J = J_0$, время между столкновениями τ_1 , время контакта τ_2 . Как и в случае бирадикалов, следует различать медленный и быстрый обмен.

а. При условии медленного ($a\tau_1 \gg 1$) обмена спектр ЭПР полирадикала выглядит так же, как и спектр бирадикала; он является суперпозицией спектров конформаций с $J = 0$ и $J = J_0$ (рис. VIII.20 а, б).

б. При условии быстрого ($a\tau_1 \ll 1$) обмена динамическая полирадикальная система существенно отличается от бирадикальной. При быстром сильном обмене ($J_0\tau_2/a\tau_1 \gg 1$) электронный спин «чувствует» локальные поля ядер всех других монорадикальных фрагментов со случайными проекциями ядерных спинов. В пределе при достаточно большом чис-

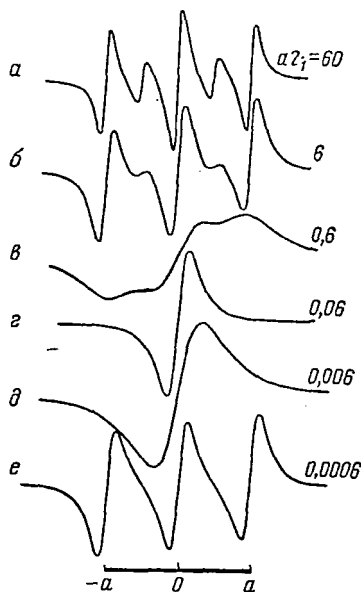


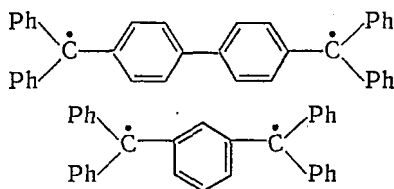
Рис. VIII.20. Теоретические спектры ЭПР полирадикала по динамической модели при различных скоростях обмена $a\tau_1$ ($\tau_2/\tau_1=1$, $J_0 = 33$ а, $(T_2)_0 = 9$) [19].

ле радикальных фрагментов в полирадикале прецессия неспаренного электрона совершается в локальном поле, усредненном по ориентациям ядерных спинов до нуля, и спектр ЭПР будет состоять из одной линии (рис. VIII 20 г, δ). Эта ситуация соответствует сильному межмолекулярному обмену в концентрированных растворах монорадикалов (см. гл. III.5). При слабом быстром обмене ($J_0\tau_2/a\tau_1 \ll 1$) в спектре наблюдаются линии СТС, соответствующие отдельным монорадикальным фрагментам (рис. VIII.20 e). Установить, соответствуют ли экспериментальные спектры ЭПР полирадикалов статической или динамической модели, труднее, чем в случае бирадикалов. По-видимому, необходим набор теоретических спектров с широким диапазоном параметров. Кроме того, надо иметь в виду, что в действительности в полирадикале имеется набор попарных взаимодействий, каждое из которых характеризуется собственными значениями τ_1 , τ_2 и J_0 .

Отметим, что в настоящее время сделаны попытки получить парамагнитные полимеры, в которых регулярно располагаются монорадикальные фрагменты, присоединенные к макромолекуле различными мостиками [33, 34]. Синтез и исследование таких полимеров представляют большой интерес, во-первых, для исследования конформаций и динамики макромолекул в жидкости и в твердой фазе (метод спиновых меток, см. гл. XII), во-вторых, для получения регулярных цепочек спинов с интересными ферро- или антиферромагнитными свойствами.

5. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ БИРАДИКАЛЫ

Углеводородные бирадикалы (углеводороды Чичибабина или Шленка)



имеют большую историю. Начиная с 1907 г., когда появилось сообщение о синтезе углеводорода Чичибабина, эти соединения вызывают постоянный и неослабевающий интерес [35—37]. Рассмотрим результаты теоретического анализа и экспериментальных исследований лишь последних лет.

В бензольных растворах углеводорода Чичибабина (10^{-2} моль/л) наблюдается парамагнитное поглощение с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Ширина линии поглощения около 15 э, интенсивность сигнала соответствует содержанию 4—5% молекул углеводородов в радикальной форме. Предполагали, что сигнал ЭПР соответствует термически возбужденной бирадикальной форме углеводорода; тогда энергия триплетного уровня

должна быть на 3 ккал/моль больше энергии основного синглетного уровня, т. е. $J \gg a$ [38].

В связи с этим в более поздних работах были сделаны попытки оценить J . С этой целью центральные атомы углерода монорадикальных фрагментов в углеводороде Чичибабина были замещены магнитным изотопом ^{13}C . Оказалось, что спектры ЭПР таких систем соответствуют условию $J \ll a$ [39, 40].

Эти два противоречивых экспериментальных результата стимулировали теоретический интерес к задаче об обменных взаимодействиях в углеводороде Чичибабина и родственных ему бирадикалах с двумя трифенилметильными монорадикальными фрагментами, соединенными различными мостиками. Расчеты J в таких системах были выполнены Мак-Коннелом [41].

Для расчета обменного взаимодействия π -электронов через мостики Мак-Коннел использовал теорию возмущений. Для углеводородов Чичибабина расчет дает, что $J \approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, т. е. $J \gg a$. Это значение в действительности является заниженным, так как применение теории возмущений в этом частном случае некорректно; более строгие и точные расчеты должны дать еще большие значения J . Из расчета следует, что полиметиленовый мостик $-(\text{CH}_2)_n-$ должен содержать пять групп CH_2 , чтобы J в таком бирадикале было равно 10^8 с^{-1} , т. е. чтобы спектр ЭПР соответствовал изолированным спицам; при $n < 5$ $J \gg a$. Таким образом, возникла противоречивая ситуация, которую Мак-Коннел назвал бирадикальным парадоксом [42].

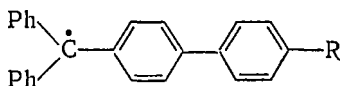
Систематические исследования углеводородных бирадикалов методом ЭПР были выполнены в работе [43]. Для всех углеводородов, в которых трифенилметильные монорадикальные фрагменты соединялись мостиками $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-$, $-(\text{Ph})_n-$ и т. д., спектры ЭПР соответствовали спектру ЭПР пара-замещенного трифенилметильного радикала, т. е. всегда $J \ll a$.

При анализе экспериментальных данных о величинах J и сравнении их с a нельзя исключать возможность ошибок, связанных с обратимой димеризацией, ассоциацией, полимеризацией и другими химическими превращениями бирадикалов. Спектры ЭПР таких ассоциатов можно ошибочно интерпретировать как спектры ЭПР истинных бирадикалов. На возможность такой ошибки указывал Мак-Коннел при формулировке бирадикального парадокса [42].

Уоринг и Слоун [44] измерили температурную зависимость интенсивности сигнала ЭПР, зависимость от начальной концентрации дихлорида (исходного вещества, из которого синтезируется углеводород Чичибабина) и влияние «закаливания» образца, т. е. резкого понижения температуры, на спектры ЭПР. Они пришли к заключению, что уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при понижении температуры происходит не из-за уменьшения концентрации триплетных молекул, а из-за ассоциации парамагнитных частиц с образованием циклических димеров с энтальпией диссоциации 3 ккал/моль. При таком значении энтальпии отношение равновес-

ных концентраций парамагнитных и диамагнитных частиц при комнатной температуре должно составлять $2,4 \cdot 10^{-2}$. Но отношение концентрации радикалов к концентрации исходного вещества также составляет $\sim 1 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, парамагнитные частицы должны находиться в равновесии со всем исходным веществом. Поскольку средний молекулярный вес вещества в растворе составляет 460 ± 40 [45] и близок к молекулярному весу углеводорода Чичибабина (484), то диамагнитные и находящиеся с ними в равновесии парамагнитные частицы должны быть мономерными (в противоречии с предположением Уоринга и Слоуна о димеризации радикалов).

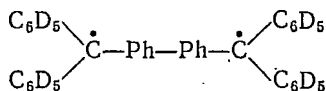
Окончательный ответ на вопрос о величине J дали исследования методом электрон-ядерного двойного резонанса растворов углеводорода Чичибабина [46]. Спектры ENDOR (гл. IX) показали, что парамагнитные частицы, ЭПР которых наблюдается в растворах углеводорода Чичибабина, являются замещенными трифенилметильными радикалами



Этот вывод подтверждается также исследованием электронных спектров поглощения [47].

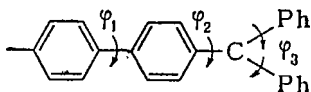
Таким образом, решение бирадикального парадокса оказалось простым: теоретические расчеты и оценки J относились к бирадикалам, тогда как экспериментальные исследования ЭПР в растворах проводили с монорадикалами. Причиной такого расхождения, как и предполагал в самом начале Мак-Коннел [42], являются химические превращения бирадикалов.

В спектрах ЭПР углеводорода Чичибабина в твердой фазе наряду с сигналами от монорадикалов удается наблюдать также сигналы от бирадикалов. Константы дипольного взаимодействия имеют следующие значения [48]: $D = 144$ э, $E = 5$ э. В бирадикале



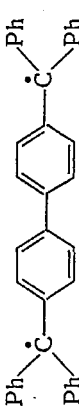
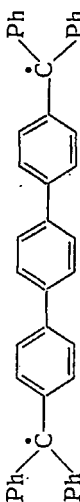
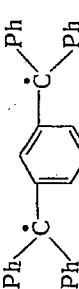
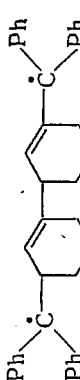
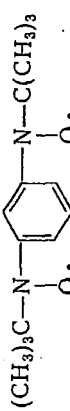
$D = 141$ э, $E = 12,7$ э.

По методу Хюккеля были рассчитаны спиновые плотности в этом бирадикале и найдены теоретические значения D и E [48]. Для плоской структуры бирадикала $D = 112$ э, $E = 12,5$ э. Учет изменения углов поворота фенильных колец значительно улучшает согласие результатов расчета с опытом. Наилучшее совпадение получается при $\varphi_1 = 25$, $\varphi_2 = 20$ и $\varphi_3 = 50^\circ$



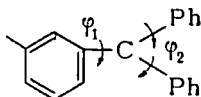
В этом случае $D = 143$ э, $E = 10$ э.

Таблица VIII.2. Характеристики бирадикалов с системой сопряженных связей

Бирадикал	D, э	E, э	I, ккал/моль	Основное состояние	Литература
	144	5	+5,5	Синглетное	[49]
	38	≤2	+0,9±0,3	Синглетное	[50]
	68	6	—	—	[48]
	52	≤3	-0,30±0,15	Триплетное	[50]
	132	14,4	-12	Триплетное	[25]

Из температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР при $g = 4$, соответствующего переходам ЭПР обоих неспаренных электронов, найдена величина синглет-триплетного расщепления, равная $5,5 \pm 1$ ккал/моль [49]; основным состоянием бирадикала является синглет.

В углеводороде Шленка $D = 68$ э, $E = 6$ э. Для плоской структуры расчет по Хюккелю дает, что $D = 147$ э, $E = 38$ э. Достаточно хорошее согласие с экспериментальными значениями получается лишь при углах $\varphi_1 = 90$ и $\varphi_2 = 0^\circ$:



$D = 84$ э, $E = 3,9$ э [48].

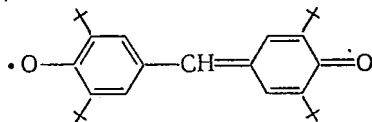
В отличие от углеводорода Чичибабина основным состоянием этого бирадикала является триплетное.

Основные характеристики углеводородных бирадикалов с системой сопряжения приведены в табл. VIII. 2. (Характеристики азотокисного бирадикала приведены для сравнения.)

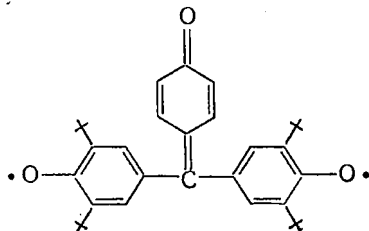
Можно отметить ряд интересных закономерностей. Во-первых, с увеличением системы сопряженных связей уменьшается D (особенно в *пара*-замещенных бирадикалах). Во-вторых, в той же последовательности уменьшается энергия синглет-триплетного расщепления. Наконец, основным состоянием *пара*-замещенных бирадикалов является синглет (хиноидная система связей); в *мета*-замещенных бирадикалах, где такая система связей не может реализоваться, основным состоянием является триплетное.

6. ФЕНОКСИЛЬНЫЕ БИРАДИКАЛЫ

Почти все бирадикалы феноксильного ряда синтезированы на основе радикала Коппингера (см. гл. V, 1).



Первый бирадикал этого ряда синтезировали Янг и Кастро [51].



Это парамагнитное вещество, в твердом состоянии представляет собой призмы с металлическим блеском, устойчиво к кислороду.

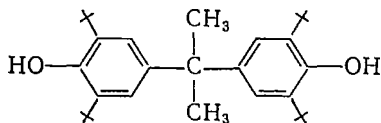
Электронные состояния этого бирадикала были рассчитаны по методу Хюккеля в предположении, что фенильные кольца выведены из плоскости и повернуты на угол 30° (как в трифенилметиле). Если принять, что все кулоновские интегралы равны, то последние два электрона должны занимать несвязывающую вырожденную орбиталь; если кулоновские интегралы атома кислорода принять равными $\alpha_s + 1,5\beta$, то электроны должны занимать связывающую орбиталь с энергией $0,542\beta$. Эта орбиталь также вырождена, поэтому в любом случае основное состояние бирадикала должно быть триплетным. Теоретически предсказан и найден экспериментально электронный переход со связывающей орбитали с энергией $0,827\beta$ на орбиталь неспаренных электронов с энергией $0,542\beta$.

Измерения магнитной восприимчивости радикалов дали значение, близкое к значению, характерному для триплетного состояния [52].

Спектр ЭПР бирадикала в растворе состоит из семи линий (за счет СТВ с шестью эквивалентными *мета*-протонами всех трех колец бирадикала). Расщепление в спектре ($0,86\text{ э}$) точно равно константе СТВ неспаренного электрона, распределенного по трем кольцам (в соответствующем монорадикале, где электроном распределен по двум кольцам, $a = 1,3\text{ э}$, отсюда в бирадикале $a = 2 \cdot 1,3/3 = 0,86\text{ э}$). Таким образом, в бирадикале Янга и Кастро $J \gg a$.

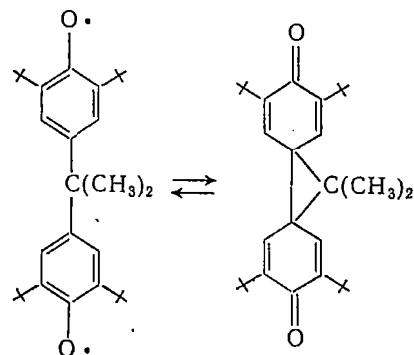
В спектрах ЭПР замороженных растворов этого бирадикала при $g = 2$ появляется дипольное расщепление; значение его соответствует среднему расстоянию между электронами в бирадикале $\sim 9\text{ \AA}$ [53].

Чандрос сообщил о бирадикале, в котором феноксильные группы разделены четвертичным атомом углерода [54]. Этот бирадикал получается окислением соединения:



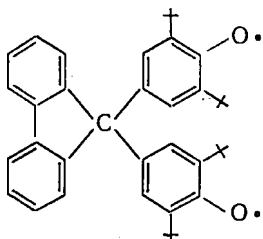
При неполном окислении в спектре ЭПР появляется сигнал от монорадикала с неспаренным электроном, локализованным на одном кольце; при более глубоком окислении сигнал ЭПР вообще

исчезает, т. е. основное состояние бирадикала диамагнитно. Предполагается, что существует равновесие



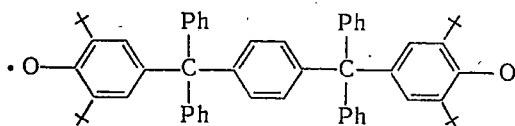
сильно смещенное в сторону диамагнитной молекулы, т. е. $J \gg kT$. Это предположение подтверждается данными ИК-спектров [54].

В аналогичном бирадикале более жесткой структуры



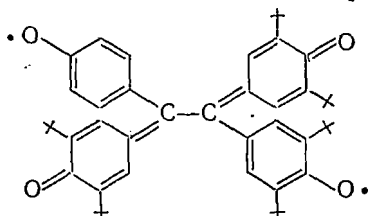
внутренняя рекомбинация не происходит, т. е. J сравнимо с kT даже при 77°K [55]. Диполь-дипольное расщепление, измеренное в замороженных стеклах, равно 126 э, что соответствует среднему расстоянию между электронами около 6 Å; в спектре ЭПР наблюдаются также переходы с $\Delta M = 2$ при $g = 4$ [55].

В бирадикале такого же типа



неспаренные электроны ведут себя независимо, т. е. $J \ll a$ (a — константа СТВ с *meta*-протонами, равная ~ 2 э) [56].

К бирадикалу Янга и Кастро близок по структуре бирадикал, известный под названием «бисгальваноксил» [57]:

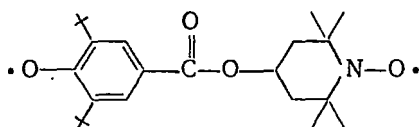


Это темное кристаллическое вещество с металлическим блеском.

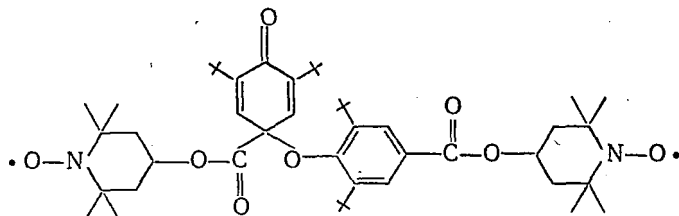
Спектр ЭПР бисгальваноксила в изотропных растворителях представляет собой синглет, сильно уширенный дипольным взаимодействием электронов. При ориентации бирадикала в нематической фазе жидкого кристалла синглет в спектре превращается в дублет с расщеплением 140 э [58]. Этот результат ясно показывает, что в одной молекуле действительно имеется два неспаренных электрона. Как было показано выше (см. гл. VIII.3), величина дипольного расщепления составляет $3/4\kappa D_{zz}$. Принимая, что $\kappa \approx 0,5 \div 0,6$, имеем $D_{zz} = 370 \div 310$ э, что соответствует среднему расстоянию между неспаренными электронами $5,3 \div 5,6$ Å.

В спектрах ЭПР замороженных растворов наблюдаются также переходы с $g = 4$. Основным состоянием радикала является, по-видимому, триплетное. Более подробно феноксильные бирадикалы рассмотрены в главе IX.

Наконец, отметим, что описан [59] смешанный бирадикал



в котором $J \ll a$, так что спектр ЭПР его является суперпозицией спектров азотокисного и феноксильного радикалов. Этот бирадикал димеризуется с образованием структуры

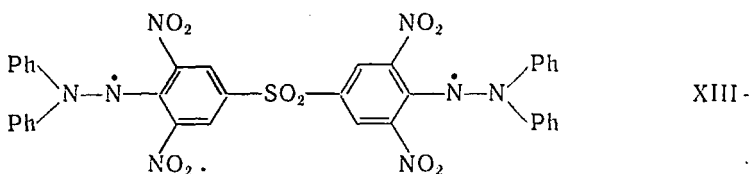
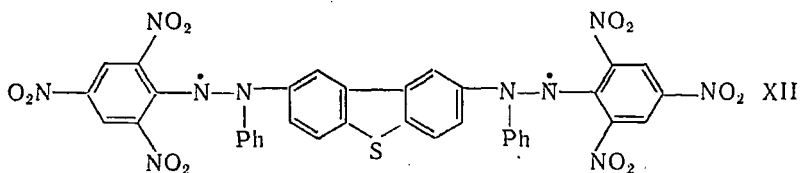
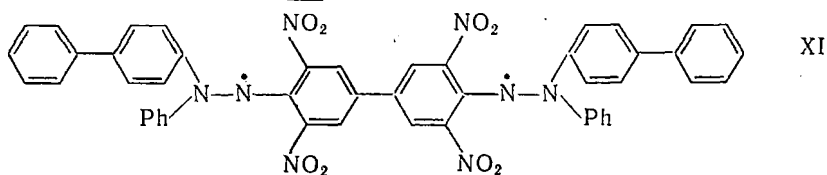
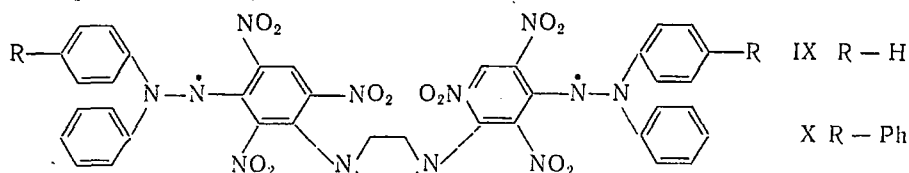


в которой осуществляются обменные взаимодействия электронов двух азотокисных монорадикальных фрагментов с $J \gg a$.

7. ГИДРАЗИЛЬНЫЕ БИРАДИКАЛЫ

Два гидразильных монорадикала можно объединить в одну молекулярную систему с помощью химических связей или мостиков.

В таких бирадикалах обнаруживается обменное взаимодействие неспаренных электронов [60—62].



В бирадикалах IX и X $J \gg a^N$, т. е. в спектре ЭПР наблюдается 9 линий. Анализ спектров ЭПР бирадикалов IX—XI показал, что хорошее совпадение теоретических спектров с экспериментальными получается при $J > 150$ э (в IX), $J = 75$ э (в X) и $J = 3$ э (в XI) [61].

Бирадикал XIII получен в кристаллическом состоянии [62], $t_{пл} = 207 \div 209^\circ\text{C}$; спектр ЭПР бирадикала такой же, как и спектр ДФПГ, т. е. $J \ll a^N$. Электропроводность бирадикала в кристаллическом состоянии подчиняется уравнению $\lambda = \lambda_0 \exp(-E/kT)$, где $\lambda_0 = 1,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E = 0,8 \text{ эВ}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А. Л., Голубев В. А., Меджидов А. А., Нейман М. Б., Розанцев Э. Г. Теор. и эксп. химия, 1, 252 (1965).
2. Розанцев Э. Г., Голубев В. А., Нейман М. Б., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 349, 351.
3. Dupeyre R., Lemair H., Rassat A., J. Am. Chem. Soc., 87, 3771 (1965).
4. Briere R., Dupeyre R., Lemaire H., Morat C., Rassat A., Rey P., Bull. Soc. chim. France, 3290 (1965).
5. Криницкая Л. А., Бучаченко А. Л., Розанцев Э. Г., ЖОрХ, 2, 1301 (1966).

6. Розанцев Э. Г., Павелко Г. Ф., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 2306.
7. Lemaire H., Rassat A., Rey P., Bull. Soc. chim. France, 886 (1968).
8. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Усп. хим., XL, 417 (1971).
9. Розанцев Э. Г., Стабильные нминоксильные радикалы. М., «Химия», 1970.
10. Ferruti P., Gill D., Klein M. P., Wang H. H., Entine G., Calvin M., J. Am. Chem. Soc., 92, 3704 (1970).
11. Бучаченко А. Л., Докт. дисс., Ин-т хим. физ. АН СССР, 1968.
12. Glarum S., Marshall J., J. Chem. Phys., 47, 1374 (1967).
13. Lemaire H., J. Chim. Phys., 64, 559 (1967).
14. Marshall J., J. Chem. Phys., 54, 2762 (1971).
15. Murayama K., Morimura S., Amakasu O., Toda T., Yamao E., Nippon Kogaku Zasshi, 90, 296 (1969).
16. Forrester A., Ramasseul R., Chem. Commun., 1970, 394.
17. Luckhurst G., Mol. Phys., 10, 543 (1966).
18. Hudson A., Luckhurst G., Chem. Rev., 69, 191 (1969).
19. Пармон В. Н., Жидомиров Г. М., Mol. Phys., 26, 325 (1973).
20. Lemaire H., Rassat A., Rey P., Luckhurst G., Mol. Phys., 14, 441 (1968).
21. Ferruti P., Gill D., Klein M. P., Calvin M., J. Am. Chem. Soc., 91, 7765 (1969).
22. Calvin M., Wang H. H., Entine G., Gill D., Ferruti P., Harpold M. A., Klein M. P., Proc. Nat. Acad. Sci., 63, 1 (1969).
23. Falle R., Luckhurst G., Lemaire H., Marchal Y., Rassat A., Rey P., Mol. Phys., 11, 49 (1966).
24. Corvaja C., Giacometti G., Kopple K. D., Ziauddin, J. Am. Chem. Soc., 92, 3919 (1970).
25. Calder A., Forrester A., James P., Luckhurst G., J. Am. Chem. Soc., 91, 3724 (1969).
26. Forrester A. R., Thomson R. H., Luckhurst G. R., J. Chem. Soc., B, 1968, 1311.
27. Agranat I., Rabinovitz M., Falle H. R., Luckhurst G. R., Ockwell J. N., J. Chem. Soc., B, 1970, 294.
28. Бучаченко А. Л., Голубев В. А., Нейман М. Б., Розанцев Э. Г., ДАН СССР, 163, 1416 (1965).
29. Розанцев Э. Г., Голубев В. А., Нейман М. Б., Коханов Ю. В., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 572.
30. Розанцев Э. Г., Голубев В. А., Сускина В. И., Нейман М. Б., ЖОрХ, 2, 1075, 1916, 2235 (1966).
31. Luckhurst G., Mol. Phys., 13, 409 (1967).
32. Лакхарст Дж., Розанцев Э. Г., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, 1708.
33. Griffith O., Keana J., Rottschaefter S., Warlick T., J. Am. Chem. Soc., 89, 5072 (1967).
34. Розанцев Э. Г., Павелко Г. Ф., Высокомол. соед., 9Б, 866 (1967).
35. Дяткина М. Е., Сыркин Я. К., Усп. хим., 16, 29 (1947).
36. Дяткина М. Е., Морозова И. Д., Усп. хим., 37, 865 (1968).
37. Жидомиров Г. М., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 8, 1110 (1967).
38. Hutchison C., Kowalsky A., Pastor R., Wheland G., J. Chem. Phys., 20, 1485 (1952).
39. Reitz D., Weissman S., J. Chem. Phys., 27, 968 (1957).
40. Reitz D., Weissman S., J. Chem. Phys., 33, 700 (1960).
41. McConnell H., J. Chem. Phys., 33, 115 (1960).
42. McConnell H., J. Chem. Phys., 33, 1868 (1960).
43. Jarrett H., Sloan G., Waughan W., J. Chem. Phys., 25, 697 (1956).
44. Waring R., Sloan G., J. Chem. Phys., 40, 772 (1964).
45. Hartmann H., Brauer H.-D., Stieger H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 56, 103 (1967).
46. Brauer H.-D., Stieger H., Hyde J., Kispert L., Luckhurst G., Mol. Phys., 17, 457 (1969).
47. Van der Hart W., Oosterhoff L., Mol. Phys., 18, 281 (1970).

48. Luckhurst G., Pedulli G., Tiecco M., J. Chem. Soc., B, 1971, 329.
49. Brauer H.-D., Stiger H., Hartmann H., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 63, 50 (1969).
50. Schmidt R., Brauer H.-D., Angew. Chem., 83, 498 (1971).
51. Yang N., Castro A., J. Am. Chem. Soc., 82, 6208 (1960).
52. Kearns D., Ehrenson S., J. Am. Chem. Soc., 84, 739 (1962).
53. Kreilick R., J. Chem. Phys., 43, 308 (1965).
54. Chandross E., J. Am. Chem. Soc., 85, 2530 (1963).
55. Chandross E., Kreilick R., J. Am. Chem. Soc., 86, 117 (1964).
56. Müller E., Z. Naturforsch., 13b, 825 (1958).
57. Chandross E., J. Am. Chem. Soc., 86, 1263 (1964).
58. Лакхарст Дж., Усп. хим., 40, 572 (1971).
59. Kreilick R. W., Chem. Phys. Letters, 2, 227 (1968).
60. Рыжманов Ю. М., Яблоков Ю. В., Козырев Б. М., Матевосян Р. О., Сташков Л. И., ДАН СССР, 164, 1073 (1965).
61. Gubanov V. A., Koriakov V. I., Chirkov A. K., Spectroscopy Letters, 4, 167 (1971).
62. Wamburski E., Okon K., Roczn. Chem., 40, 947 (1966).

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ

Ядерный магнитный резонанс в парамагнитных молекулярных системах — это метод исследования электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий и механизмов, приводящих к временной зависимости этих взаимодействий.

Вследствие электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий в спектрах ЯМР радикалов и их комплексов появляются парамагнитные сдвиги. Зависимость энергии взаимодействия от времени проявляется в парамагнитной ядерной релаксации и динамической поляризации ядер.

1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЯМР В ПАРАМАГНИТНЫХ СИСТЕМАХ

Парамагнитные сдвиги линий в спектрах ЯМР радикалов

Пусть неспаренный электрон находится на атоме с ядерным спином I ; спин-гамильтониан для этого ядра включает члены, описывающие зеемановское взаимодействие и СТВ:

$$\mathcal{H} = \gamma_n H_0 I - a \gamma_e S I \quad (\text{IX. 1})$$

В сильном поле энергетические уровни ядра при учете только изотропного СТВ определяются выражением

$$E_{\text{изо}} = \gamma_n H_0 m_n - a \gamma_e m_e m_n \quad (\text{IX. 2})$$

где m_e и m_n — проекции ядерного и электронного спина на направление поля.

Напряженность локального поля, создаваемого неспаренным электроном в точке нахождения ядра, равна $\pm 1/2 a (\gamma_e/\gamma_n)$ и для свободных радикалов составляет обычно $10^3 \div 10^4$ э. Энергия этого СТВ сравнима с зеемановской энергией ядра во внешнем — магнитном поле и сильно смещает частоту ядерно-резонансного поглощения, так что оно становится ненаблюдаемым в условиях обычного ядерного монорезонанса.

Однако если время корреляции, т. е. время существования такого локального поля, обусловленного СТВ, становится значительно меньше периода ларморовской прецессии ядра в этом поле, то среднее значение напряженности локального поля сильно уменьшается [1]. В этом случае второй член в уравнении (IX. 2) имеет

вид: $a\gamma_e \langle m_e \rangle m_n$. Величина $\langle m_e \rangle$ определяется заселенностью электронно-спиновых состояний с $m_e = \pm 1/2$.

При высоких температурах, когда энергия зеемановского взаимодействия много меньше kT , имеем:

$$\langle m_e \rangle = \frac{\sum_{m_e} N_{m_e} m_e}{\sum_{m_e} N_{m_e}} \approx - \frac{\gamma_e H_0}{4kT} \quad (\text{IX. 3})$$

где N_{m_e} — заселенности состояний с $m_e = \pm 1/2$.

Для энергии переходов в ЯМР ($\Delta m_e = 0$, $\Delta m_n = \pm 1$) получаем, что

$$\Delta E = \gamma_n H_0 - a\gamma_e \frac{\gamma_e H_0}{4kT} \quad (\text{IX. 4})$$

т. е. напряженность резонансного магнитного поля

$$H = H_0 - a \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot \frac{\gamma_e H_0}{4kT} \quad (\text{IX. 5})$$

где H_0 — напряженность резонансного поля в отсутствие СТВ.

Разность $\Delta H = H - H_0$ есть величина парамагнитного сдвига:

$$\Delta H = -a \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot \frac{\gamma_e H_0}{4kT} \quad (\text{IX. 6})$$

Таким образом, флуктуирующее магнитное поле, создаваемое неспаренным электроном в точке нахождения ядра, вызывает смещение резонансной частоты этого ядра; величина и знак смещения определяются величиной и абсолютным знаком константы a . Очевидно, что парамагнитный сдвиг ЯМР в радикалах аналогичен найтовскому сдвигу ЯМР в металлах, обусловленному контактным СТВ ядер с электронами проводимости.

Условие наблюдаемости парамагнитного сдвига: время τ существования локального поля СТВ должно быть меньше периода ядерной прецессии в этом поле, т. е. $\tau \ll a^{-1}$ (где a выражено в единицах частоты). Поскольку время электронной спин-решеточной релаксации T_{1e} в радикалах обычно велико, то этот механизм не может обеспечить выполнение условия $T_{1e} \ll a^{-1}$, и на первое место выступает механизм обменных электрон-электронных взаимодействий, проявляющийся в концентрированных твердых или жидких растворах радикалов. Он соответствует взаимным переориентациям соседних электронных спинов с частотой обмена $\omega_{\text{обм}}$; в кристаллах радикалов $\omega_{\text{обм}} \approx 10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$, т. е. за период ядерной прецессии электрон изменяет свою ориентацию $10^3 \div 10^4$ раз. Этого достаточно, чтобы усреднить локальные поля, создаваемые СТВ, за исключением малой остаточной его части, возникающей из разной заселенности зеемановских электронных уровней; именно эта часть СТВ создает парамагнитный сдвиг.

Если время электронной спин-решеточной релаксации $T_{1e} \ll \ll a^{-1}$ или обменное взаимодействие очень эффективно $\tau_{обм} \ll a^{-1}$, то нельзя наблюдать СТВ в спектрах ЭПР. Однако именно эти соотношения между временем электронной спин-решеточной релаксации и константой СТВ являются необходимыми условиями наблюдения ЯМР в радикалах. Отсюда сразу становится ясен выбор экспериментальных условий для наблюдения СТВ в радикалах с помощью методов ЭПР и ЯМР и взаимное дополнение информации, получаемой этими двумя методами магнитной радиоспектроскопии.

Уравнение (IX.6) справедливо для радикалов с электронным спином $S = 1/2$. Для парамагнитных частиц с электронным спином S это уравнение имеет вид:

$$\Delta H = -a \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot \frac{\gamma_e S(S+1) H_0}{3kT} \quad (\text{IX. 7})$$

Для радикалов в твердой фазе кроме изотропного СТВ необходимо учитывать и анизотропное. В радикалах в поликристаллическом состоянии анизотропное СТВ будет уширять линии ЯМР, а для монокристаллов радикалов в выражение для парамагнитных сдвигов (IX.7) вместо a нужно ввести $a + b(1 - 3 \cos^2 \theta)$, где b — константа анизотропного СТВ.

Уравнение (IX.7) определяет парамагнитный сдвиг, обусловленный изотропным СТВ. Однако в спектрах ЯМР растворов парамагнитных частиц имеется также сдвиг линий ЯМР за счет объемной парамагнитной восприимчивости раствора. Если в растворе в единице объема имеется N парамагнитных частиц со спином S , то намагниченность единицы объема раствора равна:

$$M_z = N \gamma_e S B(x) \quad (\text{IX. 8})$$

где $B(x)$ — функция Бриллюэна; $x = \gamma_e S H / kT$.

При высоких температурах $x \ll 1$, тогда, разлагая функцию Бриллюэна в ряд, имеем:

$$M_z = \frac{NS(S+1)\gamma_e^2 H_0}{3kT} \quad (\text{IX. 9})$$

Так как $M_z = \chi H$ (χ — магнитная восприимчивость):

$$\chi = \frac{S(S+1)\gamma_e^2}{3kT} N \quad (\text{IX. 10})$$

Величину магнитной восприимчивости радикалов обычно измеряют по сдвигам линий ЯМР инертного растворителя в парамагнитном растворе относительно внешнего эталона (лучше всего того же растворителя). Под инертным растворителем понимается такой растворитель, с ядрами которого в присутствии радикалов не появляется изотропное СТВ, обусловленное комплексообразованием или другими причинами.

Если радикал растворен в инертном растворителе, то, измеряя парамагнитные сдвиги его линий и сдвиг линии растворителя, обусловленный парамагнитной восприимчивостью, можно вычислить константы СТВ в радикале из соотношения:

$$\Delta H = -a \frac{\chi H_0}{\gamma_n N} \quad (\text{IX. 11})$$

Это уравнение получено комбинацией уравнений (IX. 7) и (IX. 10).

Рассмотрим теперь особенности спектров ЯМР полирадикалов. Пусть, например, бирадикал, спектр ЯМР которого нас интересует, может находиться в синглетном (диамагнитном) состоянии и в триплетном (парамагнитном) состоянии. Если обмен между этими состояниями происходит с большой частотой, т. е. равновесие



устанавливается быстро (значительно быстрее, чем значение обратной величины константы изотропного СТВ), то уравнения (IX. 6) и (IX. 10) для парамагнитного сдвига и магнитной восприимчивости будут иметь вид:

$$\Delta H = -aS(S+1) \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot \frac{\gamma_e H_0}{3kT} p_T \quad (\text{IX. 13})$$

$$\chi = \frac{S(S+1) \gamma_e^2}{3kT} N_T \quad (\text{IX. 14})$$

где p_T — мольная доля триплетных молекул; N_T — число триплетных молекул; $S = 1$.

Если равновесие (IX. 12) устанавливается очень медленно, т. е. синглет-триплетные переходы сильно затруднены, то в спектре ЯМР будут наблюдаться отдельно сигналы от синглетных и триплетных молекул.

Наиболее типичен первый случай.

Из условия равновесия нетрудно получить, что

$$p_T = \frac{K}{1+K}; \quad p_S = \frac{1}{1+K}; \quad N_T = p_T N \quad (\text{IX. 15})$$

где N — полное число молекул.

Константу равновесия можно представить в виде

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{IX. 16})$$

Здесь ΔG — разность свободных энергий T - и S -состояний:

$$\Delta G = J - T \Delta S \quad (\text{IX. 17})$$

где J — обменная энергия, которая здесь соответствует разности энтальпий триплетного и синглетного состояний; ΔS — разность энтропий этих двух состояний.

Подставляя (IX. 15) — (IX. 17) в уравнения (IX. 7) и (IX. 10), получаем:

$$\Delta H = -aS(S+1) \frac{\gamma_e \cdot \gamma_e H_0}{\gamma_n \cdot 3kT} \cdot \frac{\exp(-J/RT) \exp(\Delta S/R)}{1 + \exp(-J/RT) \exp(\Delta S/R)} \quad (\text{IX. 18})$$

$$\chi = S(S+1) \frac{\gamma_e^2 N}{3kT} \cdot \frac{\exp(-J/RT) \exp(\Delta S/R)}{1 + \exp(-J/RT) \exp(\Delta S/R)} \quad (\text{IX. 19})$$

Из зависимости χ от температуры можно получить величины J и ΔS , а из отношения $\Delta H/\chi$ можно сразу найти величину a . Для бирадикалов с $J \ll RT$ уравнения (IX. 18) и (IX. 19) упрощаются, так как $\exp(-J/RT) \approx 1$ и $K = q_T/q_S$ (q_S и q_T — статистические веса синглетного и триплетного состояний).

В этом случае $\Delta S = R \ln K = R \ln 3 = 2,2$ э. е. Подставляя это соотношение в (IX. 18) и (IX. 19), получаем:

$$\Delta H = -aS(S+1) \frac{\gamma_e \cdot \gamma_e H_0}{\gamma_n \cdot 12kT}$$

$$\chi = S(S+1) \frac{\gamma_e^2}{12kT} N$$

Для бирадикалов с $J \gg RT$ уравнения (IX. 18) и (IX. 19) преобразуются (при условии, что $\Delta S = R \ln 3$) следующим образом:

$$\Delta H = -aS(S+1) \frac{\gamma_e \cdot \gamma_e H}{\gamma_n \cdot 3kT} \cdot \frac{3 \exp(-J/RT)}{1 + 3 \exp(-J/RT)} \quad (\text{IX. 20})$$

$$\chi = S(S+1) \frac{\gamma_e^2 N}{3kT} \cdot \frac{3 \exp(-J/RT)}{1 + 3 \exp(-J/RT)} \quad (\text{IX. 21})$$

Ядерная релаксация в радикалах

Положение линий в спектрах ЯМР радикалов описывается статическим гамильтонианом (IX. 1), не зависящим от времени. Истинный спин-гамильтониан, как уже отмечалось в гл. III, зависит от времени, поскольку электрон-ядерное взаимодействие изменяется во времени и по величине, и по знаку. Эти изменения могут быть вызваны рядом причин. Вращение радикала модулирует электрон-ядерное дипольное взаимодействие внутри радикала, электронная спин-решеточная релаксация со временем T_{1e} изменяет знак изотропного и анизотропного СТВ с частотой T_{1e}^{-1} . Обменное взаимодействие электронов приводит к переориентации электронных спинов с частотой $\omega_{\text{обм}}$ и, следовательно, к модуляции изотропного и анизотропного СТВ с такой же частотой. Трансляционные движения радикалов модулируют межмолекулярное электрон-ядерное взаимодействие.

Временная зависимость электрон-ядерных взаимодействий индуцирует электрон-ядерную релаксацию в радикалах. Как и для электронных спинов (см. гл. III), будем характеризовать скорость ядерной релаксации временами T_1 и T_2 и будем учитывать лишь

модуляцию внутримолекулярного электрон-ядерного взаимодействия.

Рассмотрим простейшую двухспиновую систему электрон — ядро со спином $1/2$. Имеется четыре состояния такой пары: $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ (первый индекс здесь определяет спиновую функцию ядра, второй — функцию электрона).

На рис. IX.1 схематически даны состояния двухспиновой системы и указаны вероятности переходов между ними [2].

Система кинетических уравнений для заселенностей этих состояний имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha\alpha}}{dt} &= -(\omega_1 + \omega'_1 + \omega_2) N_{\alpha\alpha} + \omega'_1 N_{\alpha\beta} + \omega_1 N_{\beta\alpha} + \omega_2 N_{\beta\beta} + \text{const} \\ \frac{dN_{\alpha\beta}}{dt} &= \omega'_1 N_{\alpha\alpha} - (\omega_0 + \omega_1 + \omega'_1) N_{\alpha\beta} + \omega_0 N_{\beta\alpha} + \omega_1 N_{\beta\beta} + \text{const} \quad (\text{IX. 22}) \\ \frac{dN_{\beta\alpha}}{dt} &= \omega_1 N_{\alpha\alpha} + \omega_0 N_{\alpha\beta} - (\omega_0 + \omega_1 + \omega'_1) N_{\beta\alpha} + \omega'_1 N_{\beta\beta} + \text{const} \\ \frac{dN_{\beta\beta}}{dt} &= \omega_2 N_{\alpha\alpha} + \omega_1 N_{\alpha\beta} + \omega'_1 N_{\beta\alpha} - (\omega_1 + \omega'_1 + \omega_2) N_{\beta\beta} + \text{const} \end{aligned}$$

Константы в этих уравнениях определяются граничными условиями, задаваемыми для заселенностей, их значения несущественны при определении времен релаксации.

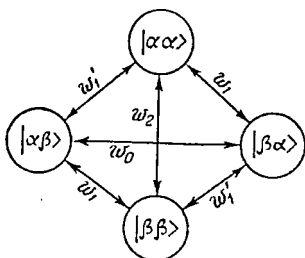
Экспериментально наблюдаемыми являются средние величины макроскопических магнитных моментов ядер $\langle I_z \rangle$ и электронов $\langle S_z \rangle$, которые отличаются ларморовскими частотами и пропорциональны разностям заселенностей:

$$\begin{aligned} \langle I_z \rangle &= K [(N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta}) - (N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta})] \\ \langle S_z \rangle &= K [(N_{\alpha\alpha} + N_{\beta\alpha}) - (N_{\alpha\beta} + N_{\beta\beta})] \end{aligned} \quad (\text{IX. 23})$$

Подставляя (IX. 23) в систему (IX. 22), получим новую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -(\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) \langle I_z \rangle - \\ &\quad - (\omega_2 - \omega_0) \langle S_z \rangle + \text{const} \\ \frac{d\langle S_z \rangle}{dt} &= -(\omega_2 - \omega_0) \langle I_z \rangle - \\ &\quad - (\omega_0 + 2\omega'_1 + \omega_2) \langle S_z \rangle + \text{const} \end{aligned} \quad (\text{IX. 24})$$

Рис. IX.1. Схема состояний и переходов в двухспиновой системе электрон — протон.



Если S_0 и I_0 являются равновесными значениями магнитных моментов $\langle S_z \rangle$ и $\langle I_z \rangle$, легко найти значения констант в уравнениях (IX. 22), поскольку при равновесии $d\langle S_z \rangle/dt = d\langle I_z \rangle/dt = 0$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -(\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2) (\langle I_z \rangle - I_0) - (\omega_2 - \omega_0) (\langle S_z \rangle - S_0) \\ \frac{d\langle S_z \rangle}{dt} &= -(\omega_2 - \omega_0) (\langle I_z \rangle - I_0) - (\omega_0 + 2\omega'_1 + \omega_2) (\langle S_z \rangle - S_0) \end{aligned} \quad (\text{IX. 25})$$

Система уравнений (IX.25) определяет кинетику изменения намагниченности ядерной и электронной спиновых систем.

Когда ядро находится в парамагнитной частице, наиболее сильное возмущение на ядро оказывает электронный спин. Можно считать, что релаксация ядер обусловлена целиком электрон-ядерным взаимодействием. Однако для электронного спина воздействие ядерных спинов разных радикалов гораздо менее существенно, и можно полагать, что релаксация электронных спинов осуществляется не за счет модуляции электрон-ядерных взаимодействий, а за счет других, более сильных взаимодействий (например, анизотропного зеемановского, обменного и межмолекулярного дипольного). Если релаксация электронов происходит гораздо быстрее, чем релаксация ядер (в условиях наблюдения ЯМР в радикалах это типичная ситуация), то система электронных спинов будет находиться в равновесии (т. е. $\langle S_z \rangle = S_0$), тогда как система ядерных спинов будет далека от равновесия. Для этих условий из первого уравнения системы (IX.25) сразу получаем выражение для времени ядерной релаксации:

$$\frac{1}{T_1} = \omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2 \quad (IX.26)$$

Общая схема расчета вероятностей переходов и времен релаксации была изложена в главе III. Вероятность перехода между двумя состояниями определяется спектральной плотностью функции корреляции для зависящего от времени возмущения.

Рассмотрим в качестве возмущения, зависящего от времени, электрон-ядерное дипольное взаимодействие и вычислим его вклад в T_1 .

Оператор дипольного взаимодействия [см. (I.43)] удобнее представить в виде (IX.27):

$$\mathcal{H}_{\text{дип}}(t) = \sum_q F_q(t) A_q \quad (IX.27)$$

где $F_q(t)$ зависит от пространственных переменных и является случайной функцией времени; A_q содержит только спиновые операторы, не зависящие от времени [см. (III.13)].

Имея в виду разложение дипольного оператора (1.23), из уравнения (IX.27) получаем:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{дип}}(t) = & F_0(t) \left[S_z I_z - \frac{1}{4} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] + F_1(t) [S_+ I_z + S_z I_+] + \\ & + F_1^*(t) [S_- I_z + S_z I_-] + F_2(t) S_+ I_+ + F_2^*(t) S_- I_- \quad (IX.28) \end{aligned}$$

Здесь

$$F_0(t) = \alpha [1 - 3 \cos^2 \theta(t)]; \quad \alpha = \frac{\gamma_e \gamma_n}{r^3}$$

$$F_1(t) = -\frac{3}{2} \alpha \sin \theta(t) \cos \theta(t) e^{i\varphi(t)}; \quad F_2(t) = -\frac{3}{4} \alpha \sin^2 \theta(t) e^{2i\varphi(t)}$$

$$F_1^*(t) = -\frac{3}{2} \alpha \sin \theta(t) \cos \theta(t) e^{-i\varphi(t)}; \quad F_2^*(t) = -\frac{3}{4} \alpha \sin^2 \theta(t) e^{-2i\varphi(t)}$$

Функция корреляции возмущения, индуцирующего переходы между состояниями m и n , имеет вид:

$$G(\tau) = \langle \langle m | \mathcal{H}_{\text{дип}}(t) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{\text{дип}}(t + \tau) | m \rangle \rangle$$

спектральная плотность определяется уравнением (III. 9).

Рассчитаем для примера вероятность ω_0 перехода $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$. Очевидно, что этот переход индуцируется оператором дипольного взаимодействия B , который вызывает одновременную переориентацию спинов электрона и ядра.

Полная функция корреляции для оператора B имеет вид:

$$G(\tau) = \langle \langle \alpha\beta | B(t) | \beta\alpha \rangle \langle \beta\alpha | B(t + \tau) | \alpha\beta \rangle \rangle = \\ = | \langle \alpha\beta | -\frac{1}{4}(S_+I_- + S_-I_+) | \beta\alpha \rangle |^2 \langle F_0(t) F_0(t + \tau) \rangle = \frac{1}{16} \langle F_0(t) F_0(t + \tau) \rangle$$

Функцию корреляции $g(\tau) = \langle F_0(t) F_0(t + \tau) \rangle$ можно записать [см. (III. 15)]:

$$g(\tau) = g(0) e^{-\tau/\tau_k} = \langle | F_0(0) |^2 \rangle e^{-\tau/\tau_k}$$

где τ_k — время корреляции дипольного взаимодействия, т. е. время вращательной диффузии.

С учетом (IX. 28) имеем:

$$\langle | F_0(0) |^2 \rangle = \alpha^2 \langle (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 \rangle = \frac{4}{5} \alpha^2$$

Окончательно получаем:

$$\omega_0 = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = \left(\frac{1}{16} \right) \left(\frac{4}{5} \alpha^2 \right) \frac{2\tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2} = \frac{1}{10} \alpha^2 \frac{\tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2}$$

Здесь частота перехода ω равна разности энергий состояний $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$ и, следовательно, $\omega = \omega_n - \omega_e$. Аналогичным образом можно вычислить вероятности ω_1 и ω_2 , но надо иметь в виду, что

$$\langle | F_1(0) |^2 \rangle = \frac{9}{4} \alpha^2 \langle (\sin \theta \cos \theta e^{i\varphi})^2 \rangle = \frac{9}{4} \cdot \frac{2}{15} \alpha^2 = \frac{3}{10} \alpha^2$$

$$\langle | F_2(0) |^2 \rangle = \frac{9}{16} \alpha^2 \langle (\sin^2 \theta e^{2i\varphi})^2 \rangle = \frac{9}{16} \cdot \frac{8}{15} \alpha^2 = \frac{3}{10} \alpha^2$$

Тогда

$$\omega_1 = \left(\frac{1}{2} \right)^2 \left(\frac{3}{10} \alpha^2 \right) \frac{2\tau_k}{1 + \omega_n^2 \tau_k^2} = \frac{3}{20} \alpha^2 \frac{\tau_k}{1 + \omega_n^2 \tau_k^2} \\ \omega_2 = \left(\frac{3}{10} \alpha^2 \right) \frac{2\tau_k}{1 + (\omega_n + \omega_e)^2 \tau_k^2} = \frac{6}{10} \alpha^2 \frac{\tau_k}{1 + (\omega_n + \omega_e)^2 \tau_k^2}$$

Окончательно получаем выражение для вклада в T_1 от дипольного взаимодействия:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{дип}} = \frac{1}{10} \alpha^2 \left(\frac{\tau_k}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_k^2} + \frac{3\tau_k}{1 + \omega_n^2 \tau_k^2} + \frac{6\tau_k}{1 + (\omega_n + \omega_e)^2 \tau_k^2} \right) \quad (\text{IX. 29})$$

Аналогичным образом можно вычислить вклад контактного взаимодействия в T_1 . Оператор контактного взаимодействия можно представить в виде:

$$\mathcal{H}_{\text{конт}} = aI_z S_z + \frac{1}{2} a (S_+ I_- + S_- I_+) \quad (\text{IX. 30})$$

Он подобен сумме операторов дипольного взаимодействия A и B . Ясно, что контактное взаимодействие вносит вклад лишь в ω_0 ; нетрудно вычислить, что

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{конт}} = \omega_0 = \frac{1}{2} a^2 \frac{\tau_e}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_e^2} \quad (\text{IX. 31})$$

где τ_e — время корреляции контактного взаимодействия.

Можно представить различные механизмы модуляции контактного взаимодействия. Например, константа a может быть случайной функцией времени в результате того, что ядра за счет химической реакции переноса электрона или атома оказываются то в диамагнитной молекуле, то в радикале. Тогда временем корреляции τ_e является характеристическое время реакции, и релаксацию, обусловленную этим механизмом, называюг релаксацией первого рода [3, 4].

При релаксации второго рода величина a не изменяется; случайной функцией времени является электронный спин $S(t)$. Временем корреляции τ_e является тогда либо время электронной релаксации T_{1e} , либо характеристическое время обменного взаимодействия электронов $\tau_{\text{обм}} = \omega_{\text{обм}}^{-1}$. Последний случай обычно реализуется в концентрированных растворах радикалов, а также в кристаллах радикалов.

Время ядерной релаксации определяется аддитивной суммой вкладов времен релаксации дипольного и контактного СТВ:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10r^6} \left(\frac{\tau_k}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_k^2} + \frac{3\tau_k}{1 + \omega_n^2 \tau_k^2} + \frac{6\tau_k}{1 + (\omega_n + \omega_e)^2 \tau_k^2} \right) + \frac{1}{2} a^2 \frac{\tau_e}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_e^2} \quad (\text{IX. 32})$$

Очевидно, что вклад в T_1 вносят лишь несекулярные члены дипольного и контактного взаимодействий.

Используя релаксационные матрицы, можно также получить выражение для T_2^{-1} [2,5]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{20r^6} \left(4\tau_k + \frac{\tau_k}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_k^2} + \frac{3\tau_k}{1 + \omega_n^2 \tau_k^2} + \frac{6\tau_k}{1 + \omega_e^2 \tau_k^2} + \frac{6\tau_k}{1 + (\omega_n + \omega_e)^2 \tau_k^2} \right) + \frac{1}{4} a^2 \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + (\omega_n - \omega_e)^2 \tau_e^2} \right) \quad (\text{IX. 33})$$

Ясно, что дополнительные вклады в T_2^{-1} на частоте $\omega = 0$ являются от секулярных членов операторов дипольного и контактного взаимодействий. При коротких временах корреляции $\omega_n \tau_K \ll \ll 1$, учитывая, что $\omega_n \ll \omega_e$, вместо (IX. 32) и (IX. 33) имеем:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10r^6} \left(3\tau_K + \frac{7\tau_K}{1 + \omega_e^2 \tau_K^2} \right) + \frac{1}{2} a^2 \frac{\tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_K^2} \quad (\text{IX. 34})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{20r^6} \left(7\tau_K + \frac{13\tau_K}{1 + \omega_e^2 \tau_K^2} \right) + \frac{1}{4} a^2 \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_K^2} \right) \quad (\text{IX. 35})$$

При очень коротких временах корреляции τ_K и длинных τ_e (таких, что $\omega_n^2 \tau_K^2 \ll 1$, $\omega_e^2 \tau_K^2 \ll 1$, $\omega_e^2 \tau_e^2 \gg 1$) имеем:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{r^6} \tau_K \quad (\text{IX. 36})$$

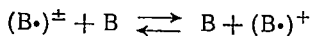
$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{r^6} \tau_K + \frac{1}{4} a^2 \tau_e \quad (\text{IX. 37})$$

Очевидно, что при больших τ_e контактное взаимодействие вносит лишь секулярный вклад, уширяя линии ЯМР; при этом $T_1/T_2 > 1$. Из выражения (IX. 37) следует: если ширина линии ЯМР определяется главным образом модуляцией контактного взаимодействия, она должна быть пропорциональной a^2 , если же наряду с контактным взаимодействием существенную роль играет дипольное взаимодействие, эта пропорциональность должна нарушаться. Различные экспериментальные ситуации будут рассмотрены позже.

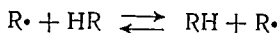
Парамагнитные сдвиги и ядерная релаксация в комплексах радикалов

В отличие от рассмотренного в предыдущем разделе случая, когда наблюдают ЯМР парамагнитных частиц, очень часто возникают ситуации, когда наблюдают ЯМР диамагнитных частиц в присутствии парамагнитных ионов или радикалов.

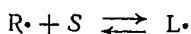
Наиболее интересен случай, когда диамагнитные молекулы участвуют в обратимых реакциях переноса электрона



или атома водорода



а также в обратимых реакциях комплексообразования



когда молекулы растворителя S оказываются в координационной сфере радикала или парамагнитного иона. Тогда резонирующее ядро оказывается периодически то в парамагнитной частице, то в диамагнитной; на него действуют парамагнитные импульсы, обусловленные локальным полем неспаренного электрона.

Действие парамагнитных импульсов на форму и положение линий ЯМР диамагнитной молекулы определяется величиной, длительностью и частотой импульсов. Величина импульса определяется значением константы изотропного СТВ ζ ядром, когда оно находится в парамагнитной частице. Длительность и частота импульсов зависят от времени жизни ядра в парамагнитной частице и скорости перехода его между парамагнитной и диамагнитной частицами. Две последние характеристики парамагнитного импульса зависят от кинетики химических реакций и реакций комплексообразования. Воздействие парамагнитных импульсов на положение и ширину линии ЯМР можно количественно вычислить либо с помощью уравнений Блоха, либо с помощью кинетических уравнений для матрицы плотности. Ниже будут кратко изложены оба подхода.

Уравнение движения вектора намагниченности \mathbf{M} в магнитном поле \mathbf{H} имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}) \quad (\text{IX. 38})$$

или, если разложить \mathbf{M} по компонентам

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x; \quad \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (\text{IX. 39})$$

Эти уравнения описывают прецессию \mathbf{M} вокруг оси z , вдоль которой направлено поле \mathbf{H} , с частотой $\omega_0 = \gamma H$.

Введем теперь релаксацию компонент намагниченности — поперечных с временем T_2 и продольной с временем T_1 . Тогда получим уравнения Блоха

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (\text{IX. 40})$$

Если на образец накладывается переменное поле \mathbf{H}_1 , то уравнение движения вектора \mathbf{M} в поле $\mathbf{H} + \mathbf{H}_1$ имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_1)] \quad (\text{IX. 41})$$

где компоненты \mathbf{H}_1 равны $H_{1x} = H_1 \cos \omega t$, $H_{1y} = -H_1 \sin \omega t$.

Уравнения (IX. 40) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y + \omega_1 M_z \sin \omega t - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x + \omega_1 M_z \cos \omega t - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} - \omega_1 (M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t) \end{aligned} \quad (\text{IX. 42})$$

(здесь $\omega_1 = \gamma H_1$).

Запишем уравнения (IX.42) в системе координат, вращающейся с частотой ω вокруг оси z . Для этого введем новую компоненту намагниченности U , которая направлена вдоль вектора H_1 , и ортогональную ей компоненту V . Связь между поперечными компонентами намагниченности в неподвижной системе координат и новыми компонентами U и V задается уравнениями:

$$\begin{aligned} M_x &= U \cos \omega t - V \sin \omega t \\ M_y &= -U \sin \omega t - V \cos \omega t \end{aligned} \quad (\text{IX. 43})$$

Тогда в новой системе координат уравнения Блоха будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} + \frac{U}{T_2} + (\omega_0 - \omega)V &= 0 \\ \frac{dV}{dt} + \frac{V}{T_2} - (\omega_0 - \omega)U + \omega_1 M_z &= 0 \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} - \omega_1 V &= 0 \end{aligned} \quad (\text{IX. 44})$$

При достаточно малой напряженности поля H_1 можно считать, что $M_z = M_0$, т. е. ядерная система далека от насыщения.

Введем комплексную намагниченность

$$G = U + iV \quad (\text{IX. 45})$$

Тогда первые два уравнения системы (IX.44) можно записать в общем виде:

$$\frac{dG}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega) \right] G = -i\omega_1 M_0 \quad (\text{IX. 46})$$

или

$$\frac{dG}{dt} + \alpha G = -i\omega_1 M_0 \quad (\text{IX. 47})$$

где

$$\alpha = \frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega) \quad (\text{IX. 48})$$

Решение уравнения (IX.47) дает величину G , мнимая часть которой определяет форму линии ЯМР-поглощения.

Если в системе имеется несколько видов частиц, в которых может находиться исследуемое ядро, то необходимо записать уравнения (IX.47) для каждого вида этих частиц. В частности, если ядро находится в диамагнитной частице D и в парамагнитных частицах P с различной (+ или -) ориентацией спина электрона относительно внешнего магнитного поля, необходимо написать уравнения (IX.47) для G_D , G_+ и G_- [6,7]:

$$\begin{aligned} \frac{dG_D}{dt} + \alpha_D G_D &= -i\omega_1 M_{0D} \\ \frac{dG_+}{dt} + \alpha_+ G_+ &= -i\omega_1 M_{0+} \\ \frac{dG_-}{dt} + \alpha_- G_- &= -i\omega_1 M_{0-} \end{aligned} \quad (\text{IX. 49})$$

Если ядро не переходит из одной частицы в другую, эти уравнения независимы. В противном случае необходимо добавить к уравнениям (IX.49) члены, определяющие скорость переноса ядерной намагниченности от одной частицы к другой. При этом получается система связанных кинетических уравнений Блоха с учетом обмена.

Рассмотрим кинетическую схему (рис. IX.2), которая описывает интересующий нас случай обратимых переходов между диамагнитной частицей D и парамагнитными частицами P_+ и P_- (+ и - соответствуют разной ориентации электронных спинов).

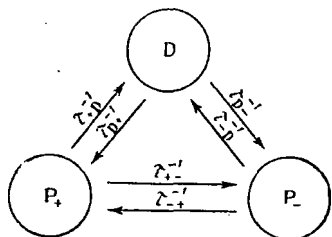


Рис. IX.2. Кинетическая схема переходов ядра между различными состояниями.

Нетрудно написать систему модифицированных уравнений Блоха:

$$\begin{aligned} \frac{dG_D}{dt} + \alpha_D G_D &= -i\omega_1 M_{0D} + \tau_{+D}^{-1} G_+ + \tau_{-D}^{-1} G_- - (\tau_{D+}^{-1} + \tau_{D-}^{-1}) G_D \\ \frac{dG_+}{dt} + \alpha_+ G_+ &= -i\omega_1 M_{0+} + \tau_{D+}^{-1} G_D + \tau_{+-}^{-1} G_- - (\tau_{+D}^{-1} + \tau_{+-}^{-1}) G_+ \quad (\text{IX.50}) \\ \frac{dG_-}{dt} + \alpha_- G_- &= -i\omega_1 M_{0-} + \tau_{D-}^{-1} G_D + \tau_{+-}^{-1} G_+ - (\tau_{-D}^{-1} + \tau_{+-}^{-1}) G_- \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} \alpha_D &= \frac{1}{T_{2(D)}} - i(\omega - \omega_0) \\ \alpha_+ &= \frac{1}{T_{2(P)}} - i\left(\omega - \omega_0 + \frac{a}{2}\right) \\ \alpha_- &= \frac{1}{T_{2(P)}} - i\left(\omega - \omega_0 - \frac{a}{2}\right) \end{aligned}$$

Обозначим время жизни парамагнитной частицы τ_P ; очевидно, что $\tau_{+D}^{-1} = \tau_{-D}^{-1} = \tau_P^{-1}$.

Из условия, что скорости процессов $D \rightleftharpoons P_-$ и $D \rightleftharpoons P_+$ в стационарном состоянии равны, получаем:

$$\tau_{D-}^{-1} = \left(\frac{P_-}{D}\right) \tau_P^{-1}; \quad \tau_{D+}^{-1} = \left(\frac{P_+}{D}\right) \tau_P^{-1}$$

Определив время электронной релаксации $T_{1e} = (\tau_{+-}^{-1} + \tau_{+-}^{-1})/2$ и учитывая условие равенства скоростей превращения $P_+ \rightleftharpoons P_-$, нетрудно получить:

$$\tau_{+-}^{-1} = \left(\frac{2P_-}{P}\right) T_{1e}^{-1}; \quad \tau_{-+}^{-1} = \left(\frac{2P_+}{P}\right) T_{1e}^{-1}$$

где $P = P_+ + P_-$ и, кроме того, $P_-/P_+ \approx 1 + (h\nu_e H)/kT$.

В условиях медленного прохождения резонанса производные $d\tau/dt$ равны нулю, и тогда система (IX. 50) имеет вид:

$$\begin{aligned} & \left(\alpha_+ \tau_P + \frac{P}{D}\right) G_D - G_+ - G_- = i\omega_1 M_{0D} \tau_P; \\ & -\left(\frac{P_+}{D}\right) G_D + \left[\alpha_+ \tau_P + \left(\frac{2P_-}{P}\right) T_{1e}^{-1} \tau_P + 1\right] G_+ - \left(\frac{2P_+}{P}\right) T_{1e}^{-1} \tau_P G_- = \\ & \qquad \qquad \qquad = i\omega_1 M_{0+} \tau_P; \quad (\text{IX. 51}) \\ & -\left(\frac{P_-}{D}\right) G_D - \left(\frac{2P_-}{P}\right) T_{1e}^{-1} \tau_P G_+ + \left[\alpha_- \tau_P + \left(\frac{2P_+}{P}\right) T_{1e}^{-1} \tau_P + 1\right] G_- = \\ & \qquad \qquad \qquad = i\omega_1 M_{0-} \tau_P \end{aligned}$$

Сигнал поглощения ЯМР пропорционален мнимой части общей поперечной намагниченности $G = G_D + G_+ + G_-$. Однако чтобы найти положение и ширину сигнала, нет необходимости вычислять G_D , G_+ и G_- . Достаточно найти детерминант Δ системы (IX. 51):

$$\begin{aligned} \Delta = & \frac{1}{T_{2(D)}} + \frac{\rho_P \tau_P a^2/4}{1 + \rho_D \tau_P^2 a^2/4 + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} + \\ & + i \left[\omega - \omega_0 - a\rho_P \frac{\gamma_e H}{4kT} \left(1 + \frac{\rho_D \tau_P^2 a^2/4}{1 + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} \right)^{-1} \right] \quad (\text{IX. 52}) \end{aligned}$$

где ρ_P и ρ_D — мольные доли парамагнитных и диамагнитных частиц.

Из уравнения (IX. 52) следует, что форма линии ЯМР лоренцева; ширина линии

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2(D)}} + \frac{\rho_P \tau_P a^2/4}{1 + \rho_D \tau_P^2 a^2/4 + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} \quad (\text{IX. 53})$$

а положение линии определяется уравнением:

$$\omega = \omega_0 - a\rho_P \frac{\gamma_e H}{4kT} \left(1 + \frac{\rho_D \tau_P^2 a^2/4}{1 + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} \right)^{-1} \quad (\text{IX. 54})$$

Выражения для положения и ширины линии можно получить также методом матрицы плотности [7—13]. Для примера рассмотрим перенос электрона между диамагнитной молекулой с одним протоном и ее ион-радикалом.

Состояния такой системы запишем в следующем виде:

Радикал P	Молекула D
1⟩ = $\alpha_1 \alpha_2$	1⟩ α_1
2⟩ = $\beta_1 \alpha_2$	2⟩ β_1
3⟩ = $\alpha_1 \beta_2$	
4⟩ = $\beta_1 \beta_2$	

(В состояниях радикала первая спиновая функция относится к электрону, вторая — к ядру.) Необходимо найти положение и фор-

му сигнала поглощения ЯМР молекулы D, т. е. вычислить матричный элемент $\rho_{12(D)}$.

Как и ранее, при анализе обменного взаимодействия электронов (см. гл. III, 5) уравнение для матрицы плотности имеет вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{обм}} + i[\rho, \mathcal{H}]$$

Запишем соответствующие гамильтонианы во вращающейся системе координат:

$$\mathcal{H}_D = I_{z(D)}(\omega_n - \omega) + \gamma_n I_{x(D)} H_1$$

$$\mathcal{H}_P = S_{z(P)}(\omega_e - \omega) + I_{z(P)}(\omega_n - \omega) + \gamma_e S_{x(P)} H_1 + \gamma_n I_{x(P)} H_1 + a I_{z(P)} S_{z(P)}$$

Теперь по той же схеме, как и при рассмотрении обменного взаимодействия электронов (см. гл. III, 5), запишем систему уравнений для интересующих нас элементов матрицы плотности, соответствующих ядерным переходам:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{12(D)}}{dt} &= \frac{\frac{1}{2}(\rho_{13(D)} + \rho_{24(D)}) - \rho_{12(D)}}{\tau_D} - \frac{\rho_{12(D)}}{T_{2(D)}} - i\rho_{12(D)}(\omega_n - \omega) + iY_{12(D)}; \\ \frac{d\rho_{13(P)}}{dt} &= \frac{\rho_{12(D)} - \rho_{13(P)}}{\tau_P} - \frac{\rho_{13(P)}}{T_{2(P)}} - \frac{\rho_{13(P)}}{T_{1e}} - i\rho_{13(P)}\left(\omega_n - \omega + \frac{a}{2}\right) + \\ &\quad + \frac{\rho_{24(P)}}{T_{1e}} + iY_{13(P)} \quad (\text{IX. 55}) \\ \frac{d\rho_{24(P)}}{dt} &= \frac{\rho_{12(D)} - \rho_{24(P)}}{\tau_P} - \frac{\rho_{24(P)}}{T_{2(P)}} - \frac{\rho_{24(P)}}{T_{1e}} - \\ &\quad - i\rho_{24(P)}\left(\omega_n - \omega - \frac{a}{2}\right) + \frac{\rho_{13(P)}}{T_{1e}} + iY_{24(P)} \end{aligned}$$

Электронная релаксация в этих уравнениях учитывается обменом матричных элементов $\rho_{13(P)}$ и $\rho_{24(P)}$; как и ранее, $Y_{ij} = \gamma_n H_1 (\rho_{ii} - \rho_{jj})^2$, τ_P и τ_D — времена жизни парамагнитной и диамагнитной частиц.

Уравнения (IX.55) даже проще, чем в случае обменного взаимодействия электронов. Простота объясняется тем, что при контакте частиц P и D нужно учитывать лишь обмен состояниями (и соответствующими элементами матрицы плотности), тогда как при обменном взаимодействии электронов необходимо было рассматривать эволюцию спиновой системы (и матрицы плотности) в контактной паре под влиянием взаимодействий в паре.

В условиях медленного прохождения резонанса производные $d\rho/dt$ равны нулю и форма сигнала ЯМР определяется $\rho_{12(D)}$, которая находится решением однородной системы (IX.55). По-прежнему достаточно найти только определитель этой системы

$$\Delta = \frac{1}{T_{2(D)}} + \frac{\rho_P \tau_P a^2 / 4}{1 + \rho_D \tau_P^2 a^2 / 4 + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} - i(\omega_n - \omega) \quad (\text{IX. 56})$$

Очевидно, что выражение для ширины линии имеет такой же вид, как и (IX.53), полученное из уравнений Блоха.

Из уравнения (IX.56) следует, что парамагнитный сдвиг сигнала ЯМР отсутствует. Это произошло потому, что в первом уравнении системы (IX.55) $\rho_{12(D)}$ было заменено на $\rho_{13(P)}$ и $\rho_{24(P)}$, взятые с равными вероятностями $1/2$. В действительности нужно учесть статистические больцмановские заселенности состояний $|1\rangle$, $|3\rangle$ и $|2\rangle$, $|4\rangle$ и записать вместо $1/2$ ($\rho_{13(P)} + \rho_{24(P)}$) сумму:

$$\frac{1}{2} [(1 - \epsilon) \rho_{13(P)} + (1 + \epsilon) \rho_{24(D)}]$$

где

$$\epsilon = \frac{\gamma_e H}{2kT}$$

Тогда получится уравнение, тождественное (IX.54).

Итак, парамагнитное уширение линии ЯМР, обусловленное модуляцией изотропного СТВ, составляет:

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{\rho_P \tau_P a^2/4}{1 + \rho_D \tau_P^2 (a^2/4) + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} \quad (\text{IX.57})$$

а парамагнитный сдвиг линии равен:

$$\Delta H = -\rho_P a \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{\gamma_e H}{4kT} \left(1 + \frac{\rho_D \tau_P^2 a^2/4}{1 + 2\tau_P T_{1e}^{-1}} \right)^{-1} \quad (\text{IX.58})$$

[получено из (IX.54) при $\omega = \gamma_n H$ (H , ΔH и a в эрстедах)].

В экспериментальной практике можно создать условия, когда уравнения (IX.57) и (IX.58) упрощаются. Наиболее популярны два крайних случая: условия сильного и слабого импульса.

Для выполнения условий сильного импульса необходимо, чтобы $\tau_P^2 a^2 \gg 1$, т. е. время жизни парамагнитной частицы должно быть значительно больше, чем время расфазирования поперечных компонент намагниченности. Поскольку обычно $\rho_P \ll \rho_D$ и $\tau_P \ll \ll T_{1e}$, уравнения (IX.57) и (IX.58) принимают вид:

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{\rho_P}{\rho_D} \tau_P^{-1} = \frac{[P]}{[D]} \tau_P^{-1} \quad (\text{IX.59})$$

$$\Delta H \approx 0 \quad (\text{IX.60})$$

где $[P]$ и $[D]$ — концентрации парамагнитных и диамагнитных частиц.

Отсутствие парамагнитного сдвига означает, что в ЯМР-спектре имеется сигнал поглощения только от диамагнитных молекул, т. е. только от G_D ; G_+ и G_- не вносят вкладов, так как за время жизни парамагнитных частиц резонанс ядер в них смещается в поля $H_0 \pm a/2$ и становится ненаблюдаемым. Этот результат является следствием условия сильного импульса $\tau_P \gg a^{-1}$. Последнее соотношение является также необходимым условием наблюдения сверхтонкой структуры спектра ЭПР парамагнитной частицы.

Условием слабого импульса является $\tau_p^2 a^2 \ll 1$, т. е. $\tau_p \ll a^{-1}$. Тогда

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{1}{4} \rho_p a^2 \tau_p \quad (\text{IX. 61})$$

$$\Delta H = - a \rho_p \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{\gamma_e H}{4kT} = - a a \rho_p \quad (\text{IX. 62})$$

Очевидно, что условия сильного импульса соответствуют медленной реакции, тогда как условия слабого импульса — быстрой реакции [14, 15].

Если время жизни парамагнитной частицы сравнимо с временем корреляции дипольного взаимодействия, дипольный вклад в ширину может сравниться с контактным вкладом и даже превзойти его. Тогда необходимо учесть оба вклада в T_1 и T_2 .

Уравнения для T_1 и T_2 будут иметь такой же вид, как (IX. 34) и (IX. 35). Различие состоит лишь в том, что в уравнения (IX. 63) и (IX. 64) входит мольная доля парамагнитных частиц ρ_p :

$$\frac{1}{T_1} = \rho_p \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10r^6} \left(3\tau_k + \frac{7\tau_k}{1 + \omega_e^2 \tau_k^2} \right) + \frac{1}{2} \rho_p a^2 \frac{\tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} \quad (\text{IX. 63})$$

$$\frac{1}{T_2} = \rho_p \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{20r^6} \left(7\tau_k + \frac{13\tau_k}{1 + \omega_e^2 \tau_k^2} \right) + \frac{1}{4} \rho_p a^2 \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_e^2 \tau_e^2} \right) \quad (\text{IX. 64})$$

При $\omega_e^2 \tau_k^2 \ll 1$, $\omega_e^2 \tau_e^2 \gg 1$ уравнения (IX. 63) и (IX. 64) имеют вид:

$$\frac{1}{T_1} = \rho_p \cdot 2\pi D \quad (\text{IX. 65})$$

$$\frac{1}{T_2} = \rho_p 2\pi (D + C) \quad (\text{IX. 66})$$

где

$$D = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{r^6} \tau_k, \quad C = \frac{1}{4} a^2 \tau_e$$

Динамическая поляризация ядер

Кинетические уравнения (IX.25) для ядерной и электронной намагниченности можно переписать в виде:

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = - \rho (\langle I_z \rangle - I_0) - \sigma (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (\text{IX. 67})$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = - \rho' (\langle S_z \rangle - S_0) - \sigma (\langle I_z \rangle - I_0) \quad (\text{IX. 68})$$

где

$$\rho = \omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2$$

$$\rho' = \omega_0 + 2\omega_1' + \omega_2$$

$$\sigma = \omega_2 - \omega_0$$

В стационарных условиях

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = \frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = 0$$

и

$$\langle I_z \rangle = I_0 - \frac{\sigma}{\rho} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (\text{IX. 69})$$

Это уравнение дает связь между ядерной и электронной намагниченностями. Нетрудно заметить, что когда электронная намагниченность равна равновесной, т. е. $\langle S_z \rangle = S_0$, ядерная намагниченность $\langle I_z \rangle$ также равна равновесной величине. Однако если в электронной спиновой системе равновесие нарушено (например, интенсивным радиочастотным облучением на частоте ЭПР) и $\langle S_z \rangle \neq S_0$, ядерная намагниченность также не будет равновесной, т. е. $\langle I_z \rangle \neq I_0$. Таким образом, в ядерной спиновой системе создается дополнительная, сверхравновесная поляризация ядер.

Определим эту сверхравновесную поляризацию следующим образом:

$$P = \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0} \quad (\text{IX. 70})$$

Из уравнения (IX. 69) видно, что

$$P = - \frac{\sigma}{\rho} \cdot \frac{\langle S_z \rangle - S_0}{I_0} \quad (\text{IX. 71})$$

Величина $\rho = 1/T_1 = \omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2$ [см. (IX. 26)] есть скорость релаксации ядер, обусловленной взаимодействием с электронными спинами. В действительности релаксация ядер может происходить и по другим механизмам, не связанным с электронной спиновой системой. В последнем случае

$$\frac{1}{T_1} = \omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2 + \omega = \rho + \omega \quad (\text{IX. 72})$$

где ω — вероятность релаксации ядер без участия электронных спинов.

Уравнение (IX. 69) будет иметь вид:

$$\langle I_z \rangle = I_0 - \frac{\sigma}{\rho + \omega} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (\text{IX. 73})$$

а

$$P = - \frac{\sigma}{\rho + \omega} \frac{\langle S_z \rangle - S_0}{I_0} \quad (\text{IX. 74})$$

Чтобы перейти к экспериментальным параметрам, удобно преобразовать уравнение (IX. 74), умножив числитель и знаменатель на величину ρS_0 :

$$P = - \frac{\rho}{\rho + \omega} \cdot \frac{\sigma}{\rho} \frac{\langle S_z \rangle - S_0}{S_0} \cdot \frac{S_0}{I_0} = \xi S f \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \quad (\text{IX. 75})$$

Здесь $S = (S_0 - \langle S_z \rangle) / S_0$ — степень насыщения электронной спиновой системы, т. е. степень отклонения ее от равновесия. Вели-

чина S зависит от интенсивности радиочастотного облучения электронной спиновой системы на частоте ЭПР и изменяется в пределах от нуля, когда $\langle S_z \rangle = S_0$ (при бесконечно слабом насыщении), до 1, когда $\langle S_z \rangle = 0$ (при полном насыщении ЭПР).

Величина $f = \rho / (\rho + \omega)$ называется фактором утечки; она определяет долю ядерной релаксации, происходящей без участия электронных спинов. Легко получить, что

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{\omega}{\rho} = 1 + \frac{T_1}{T_{1,0}} \quad (\text{IX. 76})$$

где $\omega = 1/T_{1,0}$ — скорость релаксации в отсутствие парамагнитных частиц; $\rho = 1/T_1$ — скорость ядерной релаксации в присутствии парамагнитных частиц.

Измеряя T_1 и $T_{1,0}$, можно найти экспериментально фактор утечки f .

Если наблюдается поляризация ядер диамагнитных молекул в присутствии парамагнитных частиц, то ρ пропорционально концентрации парамагнитных частиц, т. е. $\rho = kc$ (k — коэффициент пропорциональности), но ω не зависит от c . В этом случае из уравнения (IX. 75) получаем, что

$$P^{-1} = \left(\xi S \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^{-1} \left(1 + \frac{\omega}{kc} \right) \quad (\text{IX. 77})$$

Исследуя экспериментально зависимость P^{-1} от c^{-1} и экстраполируя ее к $c \rightarrow \infty$, получаем величину $\xi S \gamma_e / \gamma_n$. Зная S , можно вычислить ξ .

Величина ξ представляет наибольший интерес:

$$\xi = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{\omega_2 - \omega_0}{\omega_0 + 2\omega_1 + \omega_2} \quad (\text{IX. 78})$$

Она зависит от типа взаимодействия электрон — ядро. При контактном взаимодействии $\omega_1 = \omega_2 = 0$, и тогда $\xi = -1$.

Когда T_1 настолько мало, что $f = 1$ и $S = 1$

$$P = - \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right) \quad (\text{IX. 79})$$

Это означает, что при насыщении ЭПР в ядерной спиновой системе создается положительная поляризация (надо учесть, что $\gamma_e < 0$), величина которой в γ_e / γ_n раз (т. е. в 660 раз) превышает равновесную поляризацию. Физической причиной такой сильной поляризации являются одновременные переориентации спинов электрона и ядра, индуцируемые поперечными компонентами изотропного СВЧ $a(S_+ I_- + S_- I_+)$. При этом эффективное гироманнитное отношение ядра становится равным гироманнитному отношению электрона $|\gamma_e|$, и величина ядерной поляризации стремится к равновесной электронной поляризации, которая превосходит равновесную ядерную поляризацию в 660 раз (для протонов) [3, 4, 16—18].

При дипольном взаимодействии электрон — ядро максимальная поляризация ядер определяется вероятностями ω_0 , ω_1 и ω_2 . В условиях быстрого движения ($\omega\tau_k \ll 1$) из уравнения (IX. 29) следует, что

$$\omega_0 : 2\omega_1 : \omega_2 = 1 : 3 : 6 \quad (\text{IX. 80})$$

Подставляя это отношение в уравнение (IX. 78), получаем $\xi = +1/2$, и максимальная поляризация при самых благоприятных условиях ($f = 1$, $S = 1$)

$$P_{\text{макс}} = + \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \quad (\text{IX. 81})$$

Таким образом, при дипольном взаимодействии электрон — ядро создается отрицательная поляризация ядер, величина которой для протонов превосходит равновесную в $1/2$ (γ_e/γ_n) = 330 раз. Физической причиной поляризации являются одновременные переориентации спинов электронов и ядер, индуцируемые дипольными взаимодействиями, описываемыми операторами B , E и F .

В общем случае, когда вклад в электрон-ядерную релаксацию дает и дипольное, и контактное взаимодействие, величина ξ определяется уравнением:

$$\xi = \frac{\sigma_{\text{дип}} + \sigma_{\text{конт}}}{\rho_{\text{дип}} + \rho_{\text{конт}}} \quad (\text{IX. 82})$$

Если подставить в уравнение (IX. 82) значения вероятностей переходов ω_0 , ω_1 и ω_2 для обоих типов взаимодействий, то получим:

$$\xi = \frac{\frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10r^6} [6J_{\text{дип}}(\omega_n + \omega_e) - J_{\text{дип}}(\omega_n - \omega_e)] - \frac{1}{2} a^2 J_{\text{конт}}(\omega_n - \omega_e)}{\frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10r^6} [J_{\text{дип}}(\omega_n - \omega_e) + 3J_{\text{дип}}(\omega_n) + 6J_{\text{дип}}(\omega_n + \omega_e)] + \frac{1}{2} a^2 J_{\text{конт}}(\omega_n - \omega_e)} \quad (\text{IX. 83})$$

где $J(\omega)$ — спектральные плотности.

Величина ξ является сложной функцией многих параметров. Прежде всего она зависит от типа взаимодействия электрон — ядро и энергии этого взаимодействия. Через спектральные плотности $J(\omega)$ величина ξ зависит от напряженности поля (величины ω_n и ω_e) и от температуры и вязкости (времена корреляции τ_k и τ_e). Обычно строят сетку калибровочных графиков зависимости ξ от $\omega_e\tau$ для дипольного и контактного взаимодействия при различных параметрах этих взаимодействий, а затем анализируют экспериментальные данные, используя эти графики. Более подробно эти вопросы рассмотрены в обзоре Хауссера и Стедика [18].

Уравнение (IX. 83) для ξ выведено в предположении, что внутримолекулярное дипольное взаимодействие в радикале или в парамагнитном комплексе модулируется вращением, а контактное взаимодействие модулируется образованием и распадом парамагнитного комплекса так, что энергия его принимает в некоторые моменты времени значение a , а в другие равна нулю.

Дипольное взаимодействие электрон — ядро может модулироваться и трансляционным движением (особенно в парамагнитных растворах). В этом случае уравнения для ρ и σ несколько видоизменяются:

$$\rho_{\text{дип}}^{\text{ТР}} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10} N [J_{\text{дип}}^{\text{ТР}}(\omega_n - \omega_e) + 3J_{\text{дип}}^{\text{ТР}}(\omega_n) + 6J_{\text{дип}}^{\text{ТР}}(\omega_n + \omega_e)] \quad (\text{IX. 84})$$

$$\sigma_{\text{дип}}^{\text{ТР}} = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{10} N [6J_{\text{дип}}^{\text{ТР}}(\omega_n + \omega_e) - J_{\text{дип}}^{\text{ТР}}(\omega_n - \omega_e)] \quad (\text{IX. 85})$$

$$J_{\text{дип}}^{\text{ТР}}(\omega) = \left(\frac{\tau_{\text{ТР}}}{d^3} \right) I(x)$$

$$I(x) = \int_0^{\infty} [J_{3/2}(u)]^2 \frac{u du}{u^2 + x^2/4}$$

$$x = (2\omega\tau_{\text{ТР}})^{1/2}, \quad u = \rho d$$

где N — число парамагнитных частиц; $\tau_{\text{ТР}} = d^2/(D_1 + D_2)$ — время корреляции трансляционного движения (D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии диамагнитной и парамагнитной частиц); $J_{3/2}(u)$ — функция Бесселя; d — кратчайшее расстояние между спином I и центром парамагнитной частицы; ρ — переменная интегрирования [18].

Эти уравнения для $\rho_{\text{дип}}^{\text{ТР}}$ и $\sigma_{\text{дип}}^{\text{ТР}}$ получены Торри [19], Пфейфером [20] и Хуббардом [21]. Подобные уравнения были получены также для контактного вклада $\rho_{\text{конт}}^{\text{ТР}}$ и $\sigma_{\text{конт}}^{\text{ТР}}$ [18]. Хуббардом была предложена другая модель модуляции контактного взаимодействия [22]. Предполагалось, что константа изотропного СТВ является функцией расстояния r_{IS} между спинами I и S :

$$a(r_{IS}) = a \left(\frac{d}{r_{IS}} \right) \exp[-\lambda(r_{IS} - d)] \quad (\text{IX. 86})$$

где d — расстояние максимального сближения; a и λ — характеристические константы.

Физический смысл приближения (IX. 86) состоит в следующем: при сближении частиц происходит постепенно возрастающее перекрывание электронных оболочек парамагнитной и диамагнитной частиц и увеличивается константа изотропного СТВ.

Для этих моделей Хуббард [22] рассчитал ξ как функцию $(\omega_e\tau)^{1/2}$ и относительной доли контактного и дипольного взаимодействий. Сравнивая результаты расчетов с экспериментальными данными, можно оценить времена корреляции и относительную роль дипольного и контактного взаимодействий в поляризации.

2. ЯМР В СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ

Спектры ЯМР радикалов отличаются от спектров ЯМР диамагнитных молекул большой шириной линий и большой протяженностью спектра (до 50 и более м. д.), поэтому повышаются требования к выбору условий эксперимента (концентрации радикалов, температуры, растворителей, режима работы спектрометра и др.).

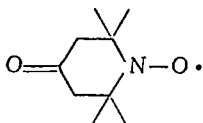
Как было показано в предыдущем разделе, чтобы выполнить условие наблюдения ЯМР $\tau_{обм} \ll a^{-1}$, необходимы достаточно высокие концентрации радикалов. С увеличением концентрации радикалов сокращается время корреляции обменного взаимодействия $\tau_{обм}$ и, следовательно, уменьшается вклад от контактного взаимодействия в ширину линии ЯМР. Однако сужение линии ЯМР происходит лишь до некоторой предельной концентрации радикалов, после превышения которой обычно увеличивается вязкость раствора, увеличивается время корреляции дипольного взаимодействия и растет вклад от дипольного взаимодействия в ширину линии ЯМР. В связи с этим зависимость ширины линии от концентрации радикалов имеет минимум; существенное влияние на ширину линий оказывает температура и вязкость растворителя.

Для того чтобы выполнить условие наблюдения ЯМР, не обязательно иметь большую концентрацию радикалов, ЯМР которых исследуется. Можно в качестве растворителя использовать парамагнитное вещество, например другой стабильный радикал. Крейлик [23] предложил использовать в качестве растворителя парамагнитную жидкость — ди-трет-бутил-азотокисный радикал. В этом случае нижний предел концентрации исследуемого радикала определяется лишь чувствительностью спектрометра.

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты по парамагнитным сдвигам и ядерной релаксации в стабильных радикалах и полирадикалах.

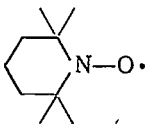
— Азотокисные радикалы с шестичленными циклами

Спектр ЯМР радикала



состоит из двух линий: одна из них соответствует протонам CH_2 -групп и почти не смещена относительно линии тех же протонов в диамагнитной молекуле (амине или гидроксиламине); другая линия соответствует протонам CH_3 -групп и сдвинута в область сильных полей (константа СТВ $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, рассчитанная по сдвигу протонов CH_3 -групп по уравнению (IX. 6), равна $-0,1$ э).

Спектр ЯМР радикала



показан на рис. IX. 3. Три пика соответствуют трем группам эквивалентных протонов со следующими константами СТВ [24—26]: $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}} = -0,21$ э; $a_{\delta\text{-CH}_2}^{\text{H}} = -0,40$ э; $a_{\beta\text{-CH}_2}^{\text{H}} = 0,15$ э. В этих двух

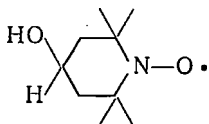
радикалах магнитная неэквивалентность экваториальных и аксиальных протонов γ -CH₂- и γ -CH₃-групп усредняется быстрыми конформационными переходами с частотой $\nu \gg |a_{\text{акс}}^{\text{H}} - a_{\text{экр}}^{\text{H}}|$. Наблюдаемые парамагнитные сдвиги и вычисляемые из них константы СТВ соответствуют средним значениям:

$$\bar{a} = p_a a_{\text{акс}} + p_b a_{\text{экр}} \quad (\text{IX. 87})$$

где p_a и p_b — доля конформаций с аксиальными экваториальными положениями протонов.

Существенно, что значения \bar{a} не зависят от температуры; это следует и из соображений симметрии: p_a и p_b не зависят от температуры и равны $1/2$.

Спектр ЯМР танола



приведен на рис. IX. 4. Из сопоставления интенсивностей линий в этом сложном спектре следует, что линии 2 и 4 относятся к двум неэквивалентным парам протонов γ -CH₃-групп, линии 3 и 5 — к двум неэквивалентным парам протонов γ -CH₂-групп и линия 1 принадлежит протону в δ -положении. Вычисленные из сдвигов константы СТВ равны (при 60 °С): $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'} = 0,02$ э; $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''} = -0,40$ э; $a_{\gamma\text{-CH}_2}^{\text{H}'} = -0,30$ э; $a_{\gamma\text{-CH}_2}^{\text{H}''} = -0,46$ э; $a_{\delta\text{-CH}}^{\text{H}} = 0,07$ э.

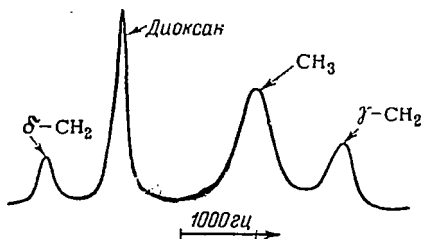


Рис. IX. 3. Спектр ЯМР радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в диоксане.

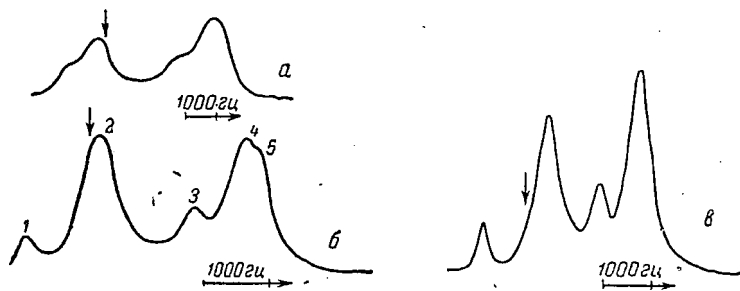


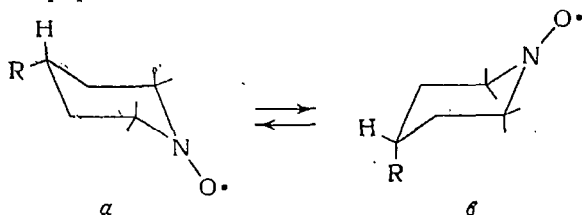
Рис. IX. 4. Спектры ЯМР радикала танола:

a — 20 °С (CDCl₃); b — 60 °С (CDCl₃); c — 100 °С (расплав радикала).

(Стрелками указаны положения линий эталона гексаметилдсилоксана.)

Такая неэквивалентность сохраняется во всех радикалах с заместителями в δ -положении. Приведенное выше отнесение линий спектра подтверждается анализом ЯМР дейтерозамещенных радикалов при последовательном замещении водорода на дейтерий

[26] в радикале. Введение δ -заместителя нарушает эквивалентность двух конформаций a и b



так что теперь

$$\frac{p_a}{p_b} = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{IX. 88})$$

где ΔG — разность свободных энергий конформаций.

Действительно, взаимное положение линий в спектре ЯМР (рис. IX.4) зависит от температуры. При повышении температуры линии 2 и 4 сближаются, т. е. соответствующие константы СТВ $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'}$ и $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''}$ изменяются, однако их среднее значение не зависит от температуры и равно среднему значению константы СТВ $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}} = -0,21$ э в предыдущем радикале.

Линии 3 и 5 с ростом температуры тоже сближаются и среднее значение констант СТВ с протонами $\gamma\text{-CH}_2$ -группы также равно среднему значению $a_{\gamma\text{-CH}_2}^{\text{H}}$ в предыдущем радикале. Линия 1 сдвигается в область слабых полей, что соответствует увеличению константы СТВ $a_{\delta\text{-CH}}^{\text{H}}$ при повышении температуры.

Эти факты показывают, что частота инверсии радикала с δ -заместителем остается большой, т. е. $\nu \gg |a_{\text{акс}}^{\text{H}} - a_{\text{экс}}^{\text{H}}|$, и с изменением температуры изменяется лишь доля p_a и p_b в соответствии с условием (IX.88).

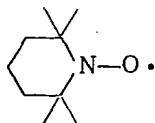
Тогда положения линий в спектре ЯМР определяются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta H'_i &= \Delta H_a p_a(T) + \Delta H_b p_b(T) \\ \Delta H''_i &= \Delta H_a p_b(T) + \Delta H_b p_a(T) \end{aligned} \quad (\text{IX. 89})$$

где $\Delta H'_i$ и $\Delta H''_i$ — наблюдаемые парамагнитные сдвиги; ΔH_a и ΔH_b — парамагнитные сдвиги линий от протонов неэквивалентных групп в спектрах конформаций a и b .

Можно считать, что танол находится в конформации «кресло». Основанием для этого являются следующие соображения. Во-первых, энергия «ванны» больше, чем энергия «кресла», т. е. «ванна» могла бы существовать лишь за счет сильной внутримолекулярной водородной связи. В этом случае константы СТВ с протоном $\delta\text{-CH}$ -групп должны отличаться от констант СТВ с протоном $\delta\text{-CH}$ -группы в других радикалах с δ -заместителями, где группа ОН отсутствует, т. е. исключена возможность образования водородной связи. В действительности же СТВ во всех радикалах с δ -заместителями одинаково и не зависит от их природы. Во-вторых, средние значе-

ния констант СТВ в радикале с δ -ОН-группой равны константам СТВ в радикале



Нет оснований сомневаться в том, что этот радикал имеет форму «кресла». В-третьих, в конформации «ванна» сильнее должно проявляться влияние природы δ -заместителя. Однако экспериментальные результаты показывают: положения и ширины линий в спектрах ЯМР радикалов и полирадикалов не зависят от природы δ -заместителя. Таким образом, большинство изученных азотокисных радикалов с шестичленными циклами имеют, вероятно, форму «кресла».

Для выяснения того, какие из наблюдаемых в спектре ЯМР неэквивалентных линий относятся к аксиальным, а какие к экваториальным протонам CH_2 - и CH_3 -групп, проведем анализ ширины этих линий. При всех температурах ширины линий 2 и 4 от протонов CH_3 -групп практически одинаковы, хотя ширина линии 2 определяется только вкладом от дипольного взаимодействия (для нее $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}} \approx 0$ э), а для линии 4 велик вклад контактного взаимодействия ($a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''} = -0,4$ э). Отсюда следует, что дипольный вклад в ширину линии 4 меньше, чем в ширину линии 2. Это различие может быть обусловлено только тем, что протоны CH_3 -группы неодинаково удалены от неспаренного электрона в радикале. Так как расстояния от атома азота до протонов аксиальных и экваториальных групп CH_3 практически одинаковы, то различие в дипольных вкладах может быть обусловлено только разным расстоянием от неспаренного электрона на атоме кислорода. Из геометрической структуры радикала (см. гл. VI, 1) следует, что экваториальные группы CH_3 ближе расположены к атому кислорода. Поэтому можно считать, что линия 2 принадлежит протонам, которые занимают преимущественно экваториальное положение, а линия 4 относится к протонам, которые преобладающую часть времени проводят в аксиальном положении.

Из анализа ширины линию 3 следует отнести к аксиальным и линию 5 — к экваториальным протонам [27]. Тогда из уравнений (IX.89), описывающих парамагнитные сдвиги линий как функцию температуры, следует:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= \Delta H_{\text{акс}} p_a(T) + \Delta H_{\text{экс}} p_b(T) \\
 \Delta H_2 &= \Delta H_{\text{CH}_3, \text{экс}} p_a(T) + \Delta H_{\text{CH}_3, \text{акс}} p_b(T) \\
 \Delta H_3 &= \Delta H_{\text{CH}_2, \text{экс}} p_b(T) + \Delta H_{\text{CH}_2, \text{акс}} p_a(T) \\
 \Delta H_4 &= \Delta H_{\text{CH}_3, \text{экс}} p_b(T) + \Delta H_{\text{CH}_3, \text{акс}} p_a(T) \\
 \Delta H_5 &= \Delta H_{\text{CH}_2, \text{экс}} p_a(T) + \Delta H_{\text{CH}_2, \text{акс}} p_b(T)
 \end{aligned} \tag{IX.90}$$

где ΔH_i — наблюдаемый парамагнитный сдвиг i -той линии X.

Так как при изменении температуры изменяются лишь ρ_a и ρ_b , температурные зависимости ΔH_i можно использовать для оценок ρ_a , ρ_b , ΔG и определения истинных констант СТВ $a_{\text{акс}}^{\text{H}}$ и $a_{\text{экв}}^{\text{H}}$.

Вместо системы (IX.90) можно написать систему уравнений для

$$\begin{aligned} a_{\delta\text{-CH}}^{\text{H}} &= a_{\text{акс}}^{\text{H}} \rho_a(T) + a_{\text{экв}}^{\text{H}} \rho_b(T) \\ a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'} &= a_{\text{акс}}^{\text{H}} \rho_b(T) + a_{\text{экв}}^{\text{H}} \rho_a(T) \\ a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''} &= a_{\text{акс}}^{\text{H}} \rho_a(T) + a_{\text{экв}}^{\text{H}} \rho_b(T) \\ a_{\gamma\text{-CH}_2}^{\text{H}'} &= a_{\text{акс}}^{\text{H}} \rho_a(T) + a_{\text{экв}}^{\text{H}} \rho_b(T) \\ a_{\gamma\text{-CH}_2}^{\text{H}''} &= a_{\text{акс}}^{\text{H}} \rho_b(T) + a_{\text{экв}}^{\text{H}} \rho_a(T) \end{aligned} \quad (\text{IX. 91})$$

Используя условия (IX. 88), $\rho_a(T) + \rho_b(T) = 1$ и $a = 1/2 (a_{\text{акс}}^{\text{H}} + a_{\text{экв}}^{\text{H}})$, получаем вместо (IX. 90) систему:

$$\begin{aligned} a_i^{\text{H}'}(T) &= \rho_a(T) \{2\bar{a}_i^{\text{H}} - a_{i, \text{акс}}^{\text{H}} (1 - e^{-\Delta G/RT})\} \\ a_i^{\text{H}''}(T) &= 2\bar{a}_i^{\text{H}} [1 - \rho_a(T)] + \rho_a(T) a_{i, \text{акс}}^{\text{H}} (1 - e^{-\Delta G/RT}) \end{aligned} \quad (\text{IX. 92})$$

Из экспериментальных температурных зависимостей констант СТВ, полученных в работах [25, 27] в области $-10 - +100^\circ\text{C}$, можно оценить границы ΔG : $1,3$ кДж/моль ($0,3$ ккал/моль) $< \Delta G < 5$ кДж/моль ($1,2$ ккал/моль). По ним можно оценить истинные значения $a_{\text{акс}}^{\text{H}}$ и $a_{\text{экв}}^{\text{H}}$ (в э):

$$\begin{aligned} -1,02 < a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{акс}}^{\text{H}} < -0,48; & \quad -0,28 < a_{\gamma\text{-CH}_2, \text{акс}}^{\text{H}} < -0,08; \\ 0,06 < a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{экв}}^{\text{H}} < 0,6; & \quad -0,68 < a_{\gamma\text{-CH}_2, \text{экв}}^{\text{H}} < -0,48; \\ -0,15 < a_{\delta\text{-CH}_3, \text{акс}}^{\text{H}} < 0,05 & \\ 0,25 < a_{\delta\text{-CH}_3, \text{экв}}^{\text{H}} < 0,45 & \end{aligned}$$

Приведенный выше анализ температурной зависимости констант СТВ и оценок их истинных значений был выполнен Сысоевой [27]. Эти результаты были подтверждены и существенно уточнены в работе Расса с сотр. [28]. Спектры ЯМР танола были получены на спектрометре с рабочей частотой 310 Мгц в интервале температур от -50 до 100°C .

Разность парамагнитных сдвигов аксиальных и экваториальных протонов $\gamma\text{-CH}_3$ -групп составляет:

$$\Delta H_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'} - \Delta H_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''} = -\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot \frac{\gamma_e H_0}{4kT} [a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'}(T) - a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''}(T)] \quad (\text{IX. 93})$$

Из уравнений (IX.91) следует, что

$$a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'}(T) - a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''}(T) = (\rho_a - \rho_b) |a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{акс}}^{\text{H}} - a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{экв}}^{\text{H}}| \quad (\text{IX. 94})$$

и отношение

$$\frac{a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'}(T) - a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''}(T)}{p_a - p_b} = |a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{ акс}}^{\text{H}} - a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{ экв}}^{\text{H}}| = \text{const} \quad (\text{IX.95})$$

не должно зависеть от температуры.

Авторы работы [28] задавали различные значения ΔG (от 0,1 до 1 ккал/моль с шагом 0,1 ккал/моль) и вычисляли $p_a - p_b$ при двух крайних температурах (-50 и $+100^\circ\text{C}$). Используя экспериментальные значения разности $a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}'}(T) - a_{\gamma\text{-CH}_3}^{\text{H}''}(T)$ и рассчитанные величины $p_a - p_b$, вычисляли их отношения. Оказалось, что условие (IX.95) выполняется при $\Delta G = 2,1$ кДж/моль (считалось, что ΔG относится целиком к разности энтальпий, т. е. разностью энтропий конформаций a и b пренебрегали).

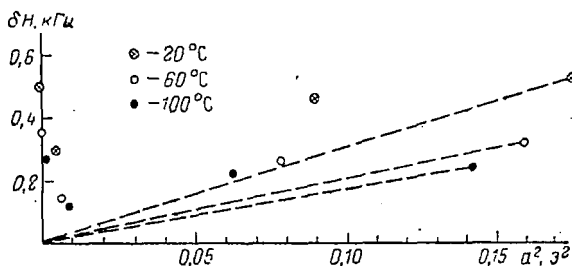


Рис. IX. 5. Зависимость ширины линий в спектре ЯМР радикала танола от квадрата константы изотропного СТВ. (Пунктирные линии соответствуют максимальному вкладу от контактного взаимодействия в ширину линии.) [27]

Эта величина находится точно в середине указанного выше диапазона ΔG . Используя это значение ΔG , можно рассчитать точные значения констант СТВ (в э):

$$\begin{array}{lll} a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{ акс}}^{\text{H}} = -0,73; & a_{\gamma\text{-CH}_2, \text{ акс}}^{\text{H}} = -0,18; & a_{\delta\text{-CH}, \text{ акс}}^{\text{H}} = 0,0; \\ a_{\gamma\text{-CH}_3, \text{ экв}}^{\text{H}} = +0,27; & a_{\gamma\text{-CH}_2, \text{ экв}}^{\text{H}} = -0,60; & a_{\delta\text{-CH}, \text{ экв}}^{\text{H}} = +0,36 \end{array}$$

Эти значения также находятся в середине указанных выше диапазонов.

Отнесение линий в спектре ЯМР к аксиальным и экваториальным протонам было сделано на основании качественного анализа ширины линий. Проведем теперь количественный анализ ширины линий спектра радикала с $\delta\text{-OH}$ -заместителем. Зависимость ширины от a^2 показана на рис. IX.5; она не подчиняется уравнению (IX.31); следовательно, большую роль играет дипольный вклад в ширину линии.

Обозначим дипольные вклады в ширину линий спектра экваториальных и аксиальных протонов CH_3 -групп от электрона на кислороде через $D_{\text{O}}^{\text{эkv}}$ и $D_{\text{O}}^{\text{акс}}$, а от электрона на азоте — через D_{N} .

Тогда ширины линий 2 и 4 равны (в Гц):

$$\delta H_2 = M + D_N^{\text{эКВ}} + D_O^{\text{эКВ}} = 270$$

$$\delta H_4 = M + D_N^{\text{аКс}} + D_O^{\text{аКс}} + C = 250$$

где M — вклад от дипольного межмолекулярного взаимодействия; C — вклад от контактного взаимодействия.

Так как парамагнитный сдвиг линии 2 мал, контактным вкладом в ширину этой линии можно пренебречь; $D_N^{\text{аКс}} \approx D_N^{\text{эКВ}}$, как отмечалось ранее.

Как видно из рис. IX.5, ширина линии 1 (δH_1), которая относится к аксиальному δ -протону ($a_{\delta\text{-СН}}^{\text{H}} = 0,07$ э), почти полностью определяется дипольным взаимодействием:

$$\delta H_1 = M + D_N^{\delta} = 120 \text{ Гц}$$

(здесь учтен только дипольный вклад от спиновой плотности на азоте D_N^{δ} ; аналогичным вкладом от спиновой плотности на кислороде можно пренебречь).

Из геометрии радикала танола (см. гл. VI, 1) [29] известно, что среднее расстояние от атома азота до δ -протона меньше среднего расстояния от атома азота до экваториальных протонов СН_3 -групп. Следовательно, $D_N^{\text{эКВ}} < D_N^{\delta}$; примем, что $(D_N^{\text{эКВ}})_{\text{макс}} = D_N^{\delta}$. Из уширения линий диамагнитной примеси (или эталона) найдено, что $M = 50$ Гц. Следовательно, $(D_N^{\text{эКВ}})_{\text{макс}} = 70$ Гц, $(D_O^{\text{эКВ}})_{\text{мин}} = 150$ Гц. Так как средние расстояния от атомов азота и кислорода до экваториальных протонов СН_3 -группы одинаковы, различие в дипольных вкладах $D_N^{\text{эКВ}}$ и $D_O^{\text{эКВ}}$ связано с разными спиновыми плотностями π -электрона на атомах азота и кислорода:

$$\frac{(\rho_N^{\pi})_{\text{макс}}^2}{(\rho_O^{\pi})_{\text{мин}}^2} = \frac{(D_N^{\text{эКВ}})_{\text{макс}}}{(D_O^{\text{эКВ}})_{\text{мин}}} = 0,47$$

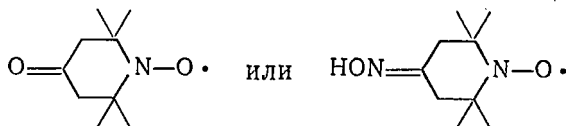
Учитывая условие нормировки $\rho_N^{\pi} + \rho_O^{\pi} = 1$, получаем $(\rho_N^{\pi})_{\text{макс}} = 0,40$; $(\rho_O^{\pi})_{\text{мин}} = 0,60$; таким образом, $\rho_N^{\pi} \leq 0,4$; $\rho_O^{\pi} \geq 0,6$.

Ширины линий экваториальных протонов определяются полностью дипольным вкладом. Поскольку они не зависят от рабочей частоты спектрометра (на 60 и 100 МГц), время корреляции дипольного взаимодействия τ_k удовлетворяет условию $\omega_e^2 \tau_k^2 \ll 1$, т. е., пользуясь уравнением (IX.36), можно вычислить τ_k и энергию активации вращения радикала. При 100 °С $\tau_k = 10^{-12}$ с, а энергия активации в расплаве радикала составляет 10,5 кДж/моль (2,5 ккал/моль).

Полученное из анализа ширин линий ЯМР распределение π -электронной спиновой плотности во фрагменте $>N-O$ алифатических азотокисных радикалов подтверждается исследованием

ЯМР монокристалла танола при 4,2 К [30]. Получающиеся при этом константы анизотропного СТВ с протонами хорошо объясняются в предположении, что $\rho_N^\pi = 0,3$; $\rho_O^\pi = 0,7$ (в согласии со значениями $\rho_N^\pi \leq 0,4$; $\rho_O^\pi \geq 0,6$).

Спектры ЯМР большинства азотокисных радикалов с шестичленным циклом δ -заместителями (в том числе би- и полирадикалов) практически не отличаются от спектра ЯМР танола. Поэтому все изложенные выше результаты и представления о структуре и динамике конформационных переходов, о константах СТВ и их стереоспецифичности, о дипольных вкладах в ширину и спиновых плотностях относятся ко всем азотокисным радикалам с δ -заместителями. Исключение составляют лишь радикалы типа



которые имеют «твист» конфигурацию [31]



В пользу такой конфигурации свидетельствует резкое отличие констант СТВ с протонами кольца в этом радикале от соответствующих констант СТВ во всех других радикалах с шестичленными циклами.

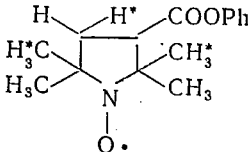
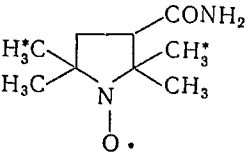
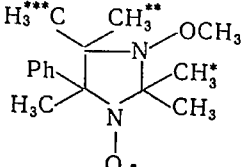
Спектры ЯМР азотокисных би- и полирадикалов были исследованы в работах [27, 32—35]. В настоящее время получены спектры ЯМР уже 10—15 би- и полирадикалов. Исследование температурных зависимостей магнитных восприимчивостей и парамагнитных сдвигов и анализ их по уравнениям (IX.18) и (IX.19) показали, что во всех азотокисных полирадикалах $J \ll RT$. Это согласуется с результатами, изложенными в гл. VIII.

Азотокисные радикалы и бирадикалы с пяти- и четырехчленными циклами

Многое в поведении парамагнитных сдвигов и ширин линий спектров ЯМР азотокисных радикалов с пятичленными циклами сходно с поведением сдвигов и ширин линий в спектрах радикалов с шестичленными циклами, однако есть ряд существенных различий. Все исследованные радикалы с пятичленными циклами можно разделить на две группы, которые представлены соответственно в табл. IX.1 и IX.2.

К первой группе относятся радикалы, в спектрах ЯМР которых проявляется неэквивалентность протонов γ - CH_3 -групп. Зависимость сдвигов и ширин линий в спектрах ЯМР этих соединений

Таблица IX.1. Константы СТВ в азотокисных радикалах с пятичленным циклом, имеющих неэквивалентные конформации

Радикал	$a_H, \text{ г}$	Литература
	<p> $-0,34 (\text{CH}_3)$ $-0,04 (\text{CH}_3^*)$ $-0,15 (\text{H})$ $-0,20 (\text{H}^*)$ $-0,06 (o\text{-H})$ $\sim 0 (m, p\text{-H})$ </p>	[27]
	<p> $-0,37 (\text{CH}_3)$ $-0,03 (\text{CH}_3^*)$ </p>	[27]
	<p> $-0,45 (\text{CH}_3)$ $-0,22 (\text{CH}_3^*)$ $+0,15 (\text{CH}_3^{**})$ $\sim 0 (\text{CH}_3^{***})$ $+0,018 (\text{OCH}_3)$ </p>	[36]

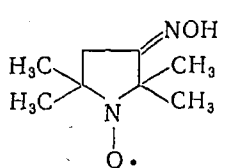
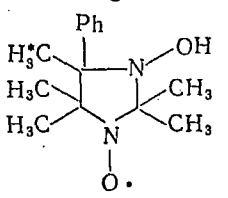
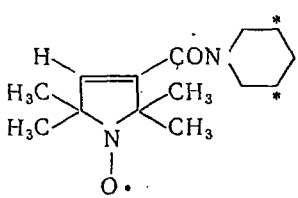
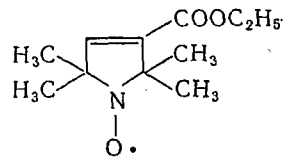
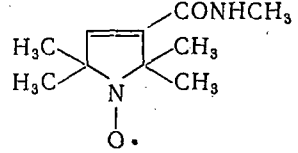
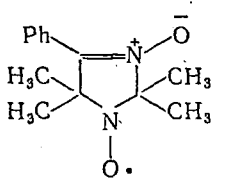
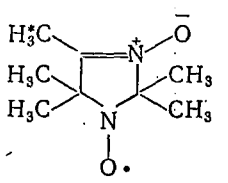
такая же, как и в спектрах радикалов с шестичленными циклами с неэквивалентными протонами. По-видимому, и в этих радикалах инверсия кольца быстрая, а проявление в спектре указанной неэквивалентности связано с тем, что вероятности конформаций различны, т. е. $\rho_a \neq \rho_b$.

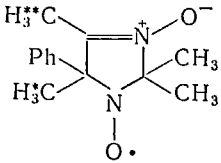
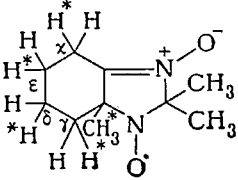
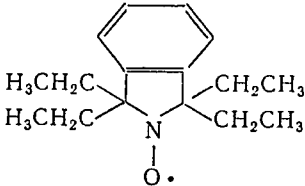
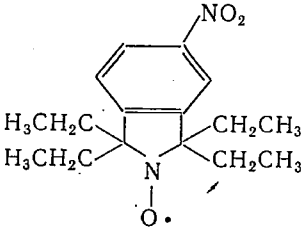
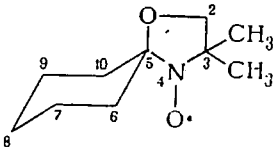
В спектрах радикалов второй группы неэквивалентность аксиальных и экваториальных положений не обнаруживается, т. е. $\rho_a = \rho_b$. Действительно, наблюдаемые константы СТВ с протонами $\gamma\text{-CH}_3$ -групп либо совпадают, либо близки к полусумме констант СТВ с экваториальными и аксиальными протонами в радикалах первой группы. В тех случаях, когда последнее условие не выполняется (например, для радикалов IV, V, X, XI), эквивалентность протонов $\gamma\text{-CH}_3$ -групп обусловлена, по-видимому, тем, что радикалы имеют структуру, близкую к плоской (см. гл. VI. 1).

Знаки констант СТВ с протонами $\gamma\text{-CH}_3$ -групп совпадают со знаками СТВ в радикалах с шестичленными циклами.

Однако у радикалов второй группы с двойной связью в пятичленном цикле имеется существенная особенность в поведении констант СТВ. Она обусловлена тем, что на двойной связи появляется значительная положительная π -электронная спиновая плотность. Имеются доказательства этого факта. Так, в радикале III (табл. IX.2) константа СТВ с протоном, присоединенным к двойной связи, отрицательна (спиновая поляризация), а в радикале VII

Таблица IX. 2. Константы СТВ в азотокисных радикалах с пятичленным циклом, имеющих эквивалентные конформации

№	Радикал	a^H , э	Литература
I		-0,22 (CH ₃)	[27]
II		-0,22 (CH ₃) +0,12 (CH ₃ [*]) ~0 (Ph)	[36]
III		-0,23 (CH ₃) -0,20 (H) +0,03 (H ₂) +0,01 (H ₂ [*])	[27]
IV		-0,32 (CH ₃) ~0 (C ₂ H ₅)	[27]
V		-0,37 (CH ₃) -0,04 (NH) +0,08 (NCH ₃)	[27]
VI		-0,21 (CH ₃) -0,016 (o-H) +0,009 (m-H) -0,019 (n-H)	[36]
VII		-0,22 (CH ₃) +0,12 (CH ₃ [*])	[37]

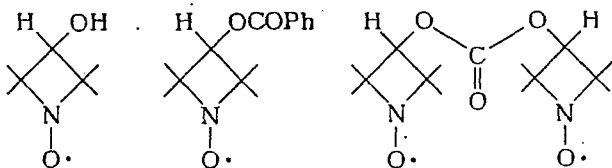
№	Радикал	a^H, ε	Литература
VIII		$-0,22$ (CH_3) $\sim -0,28$ (CH_3^*) $+0,17$ (CH_3^*) $+0,05; +0,023$ (Ph)	[36]
IX		$-0,22$ (CH_3) $-0,31$ ($\text{CH}_3, \text{H}_\gamma, \text{H}_\gamma^*$) $+0,08$ (H_δ) $+0,02$ (H_δ^*) $-0,020$ (H_ε) $-0,048$ (H_ε^*) $+0,26$ (H_χ) $+0,33$ (H_χ^*)	[36]
X		$-0,36$ (CH_2) $+0,28$ (CH_3) $+0,04$ ($o\text{-H}$) $+0,015$ ($m\text{-H}$)	[38]
XI		$-0,36$ (CH_2) $+0,28$ (CH_3) $+0,05$ ($o\text{-H}$) $+0,015$ ($m\text{-H}$)	[38]
XII		$-0,12$ [CH_3 (3)] $-0,06$ [CH_2 (2)] $-0,58$ [$\text{H}_{\text{ЭКВ}}$ (6, 10)] $-0,68$ [$\text{H}_{\text{АКС}}$ (6, 10)] $+1,01$ [$\text{H}_{\text{ЭКВ}}$ (7, 9)] $+0,21$ [$\text{H}_{\text{АКС}}$ (7, 9)]	[39]

константа СТВ с протонами группы CH_3 , присоединенной к двойной связи, положительна (сверхсопряжение). Альтернирование знаков констант СТВ с протонами фенильного кольца, присоединенного к двойной связи, также подтверждает наличие неспаренного π -электрона на двойной связи (радикал VI). По этой же причине спиновая плотность в радикалах второй группы распространяется по системе σ - и π -связей на более дальние расстояния, чем в радикалах первой группы. Так, значительная спиновая плотность имеется на протонах пиперидинового кольца (радикал III), шестичленного кольца (радикал IX), на группе NHCH_3 (радикал V), на протонах ароматического кольца (радикалы X, XI).

Механизм попадания неспаренного электрона в π -систему двойной связи неясен; наиболее вероятным является прямое перекрытие π -орбитали с орбиталью неспаренного электрона на атоме азота.

Анализ ширины линий в спектрах азотокисных радикалов с пятичленными циклами показывает, что, как и для радикалов с шестичленными циклами, основной вклад в ширину линии вносит дипольное взаимодействие.

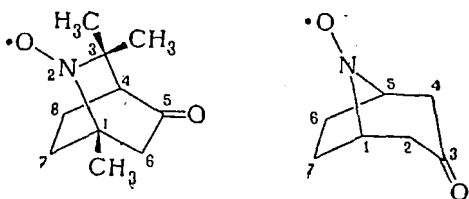
В азотокисных радикалах с четырехчленными циклами



протоны метильных групп эквивалентны (инверсия кольца быстрая) [40]; константа СТВ с протонами CH_3 -групп равна $-0,24$ э (как и для радикалов с пятичленным циклом), с протонами CH -групп $-0,04$ э. В бирадикале обменное взаимодействие достаточно велико ($J/a \approx 1,8$); это единственный азотокисный бирадикал, в котором наблюдали сигнал ЭПР при g -факторе, равном 4,0.

Алифатические азотокисные радикалы с фиксированной геометрией

В таких радикалах отсутствует инверсия циклов. К ним следует отнести радикалы

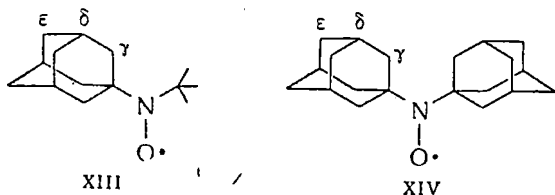


исследованные А. Расса с сотр. [41, 42]. В спектре ЯМР первого радикала имеется шесть линий с константами СТВ, лежащими в интервале $0,57 < a^H < 0,13$ э; отнесение этих линий неизвестно. Достаточно надежно установлены лишь значение и знак константы СТВ с двумя экваториальными протонами в положениях 6 и 7; она равна $+3,8$ э; $a^N = 16,8$ э.

Во втором радикале $a_{(2,4)}^{H_{\text{экв}}} = +2,3$ э; $a_{(2,4)}^{H_{\text{акс}}} = -1,3$ э; $a_{\text{CH}_3}^H = -0,44$ э.

Экспериментальные константы СТВ согласуются с теоретическими, рассчитанными по методу INDO в предположении, что шестичленное кольцо имеет форму кресла, а группа NO слегка вывернута из плоскости и занимает аксиальное положение ($a^N = 19,5$ э и немного превышает значения a^H в ненапряженных азотокисных радикалах [42]).

К радикалам с фиксированной геометрией алифатической системы относятся производные адамантана [43]:



Константы СТВ в этих радикалах приведены ниже:

Радикал	XIII	XIV
a^H в положении		
γ	-0,420	-0,405
δ	+0,544	+0,540
ε	-0,04; -0,02	-0,035; -0,015
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0,04	

Они вычислены из парамагнитных сдвигов линий ЯМР и подтверждены данными спектров ЭПР этих радикалов.

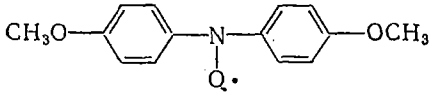
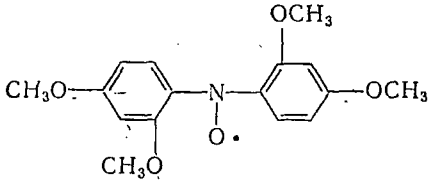
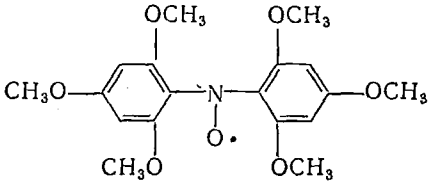
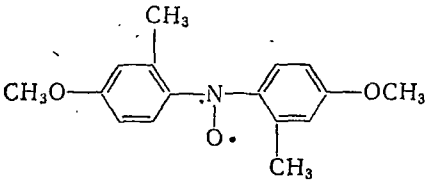
Ароматические азотокисные радикалы

В табл. IX.3 приведены константы СТВ с протонами групп CH_3 и OCH_3 , присоединенными к ароматическим кольцам азотокисных радикалов [44].

Знаки и значения констант согласуются с представлением о том, что спиновая плотность попадает из π -системы колец в σ -систему заместителей по механизму сверхсопряжения. Этот вывод относится и к метильной, и к метоксильной группе.

В радикалах табл. IX.3 наблюдается уменьшение констант СТВ с увеличением числа заместителей в кольце. Это свидетельствует о том, что ароматические кольца некопланарны (в этом

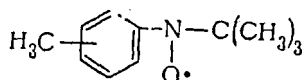
Таблица IX.3. Константы СТВ (g) с протонами групп CH₃ и OCH₃ в азотокисных радикалах

Радикал	$a_{пара}^H$	$a_{орто}^H$
	+0,223	
	+0,180	+0,100
	+0,120	+0,084
	+0,075	+0,160

случае уменьшается перекрывание π -орбитали неспаренного электрона с π -системой колец и понижается спиновая плотность в кольцах). С увеличением числа заместителей некопланарность увеличивается и, следовательно, уменьшаются константы СТВ.

Ширины линий в спектрах ЯМР ароматических радикалов пропорциональны квадратам констант СТВ [см. уравнение (IX.31)], т. е. основной вклад в ширину линий вносит контактное СТВ, модулируемое с частотой электронного обмена.

Константы СТВ в ароматических азотокисных радикалах типа



определенные из спектров ЯМР растворов этих радикалов, приведены в табл. IX.4 [45, 46].

Наиболее интересным является поведение констант СТВ с ароматическими протонами. Значения их изменяются в ряду:

$$|a_{орто}^H| \approx |a_{мета}^H| > |a_{пара}^H|$$

Таблица IX. 4. Константы СТВ (в МГц) с протонами в фенол-трет-бутилазотокисных радикалах

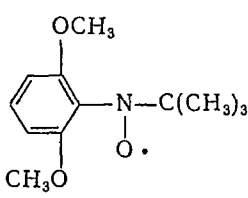
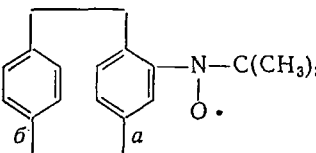
Заместители	a^H			$a^H_{C_{H_3}}$			$a^H_{C(CH_3)_3}$
	орто	мета	пара	орто	мета	пара	
2-метил	-2,307	2,005	-1,112	0,680			-0,568
2,3-диметил	-2,131	2,030		0,549	-0,230		-0,675
2,4-диметил	-2,302	1,974		0,686		1,179	-0,647
2,5-диметил	-2,215	1,635	-1,064	0,666	-0,288		-0,669
2,6-диметил		1,968	-0,431	0,498			-0,986
2,4,6-триметил		2,058		0,417		0,417	-0,904
2-винил	-1,868	1,963					-0,582
2-хлор	-2,2	1,37	-0,79				
		2,3					
2-бром	-2,1	1,23	-0,73				
		2,3					
2-фтор	-2,9	1,62	-1,57				
		2,52					
2-метокси	-2,8	1,71	-1,16				
		2,44					

который не совпадает с рядом, типичным для π -электронных радикалов:

$$|a_{мета}^H| \ll |a_{орто}^H| \leq |a_{пара}^H|$$

Такое необычное поведение констант СТВ вызвано тем, что в сильно экранированных радикалах фенольные кольца очень вывернуты из плоскости радикала и делокализация π -электрона по π -системе кольца резко уменьшается, а по σ -системе увеличивается. σ -Электронный вклад в спиновую плотность монотонно затухает в ряду заместителей: орто > мета > пара. В неэкранированных

Таблица IX. 5. Константы СТВ в экранированных ароматических азотокисных радикалах

Радикал	$a^H, \text{э}$	Литература
	$+0,71$ (<i>м-Н</i>) $+0,04$ (<i>ОСН</i> ₃) $-0,17$ (<i>п-Н</i>) $-0,31$ (<i>СН</i> ₃)	[47]
	$+0,309$ (<i>м-Н</i>) $-1,025$ (<i>о-Н</i>) $-0,303$ (<i>п=Н</i>) $-0,559$ (<i>СН</i> ₃) (кольцо <i>а</i>)	[48]

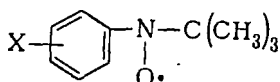
ароматических радикалах преобладает обычно π -электронный вклад в ρ , а делокализация спиновой плотности по σ -системе практически не обнаруживается. В радикалах табл. IX.4 оба вклада сравнимы по величине, и поэтому создают необычную последовательность значений констант СТВ.

Аналогичная закономерность наблюдается и для других радикалов (табл. IX.5). Ширина линий ЯМР не пропорциональна квадрату констант СТВ, т. е. существенный вклад в уширение вносит дипольное взаимодействие.

Таблица IX.6. Константы СТВ с ядрами заместителей в фенол-трет-бутилазотокисных радикалах [49]

Заместитель	Ядро	$a, \text{ э}$
<i>m</i> -F	F	-0,94
<i>o</i> -F	F	+1,37
<i>m</i> -CF ₃	F	-0,62
<i>m</i> -OCH ₃	H	-0,017

В табл. IX.6 приведены константы СТВ с ядрами заместителей X в радикалах

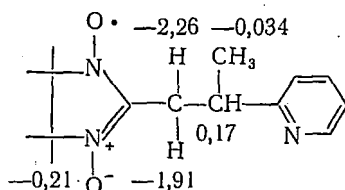
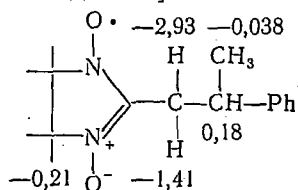


Данные таблицы показывают, что знак констант СТВ с атомами фтора, присоединенными к ароматическому кольцу, совпадает со знаком π -электронной спиновой плотности на соседнем атоме углерода кольца. Этот факт является еще одним доказательством делокализации неспаренного π -электрона по атомным p -орбиталям фтора.

Нитронилазотокисные радикалы и бирадикалы

Спектры ЭПР нитронилазотокисных радикалов были рассмотрены ранее (см. гл. VII.4). В спектрах ЯМР обнаруживается СТВ с удаленными протонами [50, 51].

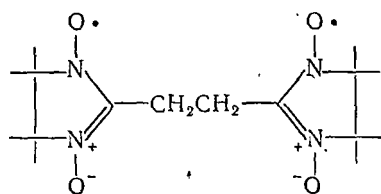
Ниже приведены формулы радикалов [цифры в формулах — значения констант СТВ (в э) с протонами, полученные из парамагнитных сдвигов]:



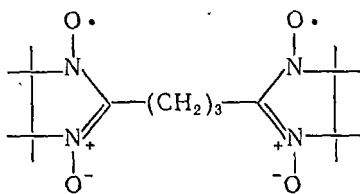
С протонами γ -CH₃-групп в пятичленных циклах константы СТВ отрицательны (как и в алифатических азотокисных радика-

лах). На протоны алифатических цепочек, присоединенных к пятичленному кольцу (или связывающих два кольца в бирадикалах XV и XVI), спиновая плотность распространяется, по-видимому, по механизму сверхсопряжения, при этом стартовая π -электронная спиновая плотность на атоме кольца в месте присоединения цепочки отрицательна.

У несопряженных бирадикалов XV и XVI



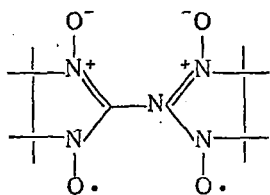
XV



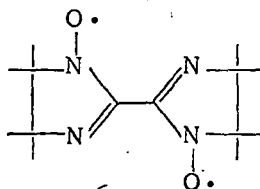
XVI

температурная зависимость парамагнитных сдвигов и магнитных восприимчивостей подчиняется уравнениям (IX. 18) и (IX. 19). В бирадикале XV $J = 1,72$ кДж/моль (409 кал/моль), $\Delta S = 2,84$ э.е. (из сдвигов протонов CH_3) и $J = 1,4$ кДж/моль (340 кал/моль), $\Delta S = 2,62$ э.е. (из сдвигов протонов CH_2). Основным состоянием является синглетное J достаточно велико и сравнимо с RT . Величина ΔS несколько превышает значение $R \ln 3$ (см. гл. IX. 1). Последнее, возможно, связано с тем, что синглетное и триплетное состояния различаются не только спиновой мультиплетностью, но и геометрией (расположение колец, их взаимная ориентация и т. д.).

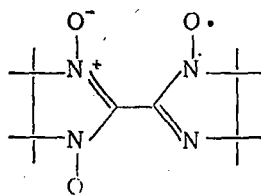
В бирадикале XVI $J \ll RT$; вероятно, дополнительная группа CH_2 в связывающей цепочке резко снижает энергию обменного взаимодействия, хотя средние расстояния между электронами (r) в обоих бирадикалах почти одинаковы. Особенный интерес представляют сопряженные бирадикалы [52]:



XVII



XVIII



XIX

Характеристики нитронилазотокисных бирадикалов приведены ниже:

Бирадикал	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
D , э	223	212	215	267	422
E , э	—	—	5	21	12
$\langle r \rangle$, Å	5,1	5,2	5,2	4,8	4,1
J , кДж/моль (кал/моль)	1,72 (409); 1,43 (340)	$\ll RT$	3,15 (750)	1,18 (280)	-3,57 (-850)
ΔS , э. е.	2,84; 2,62	—	2,2	2,3	1,7

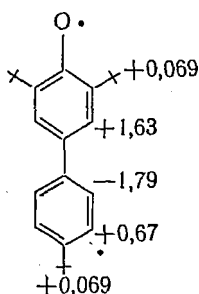
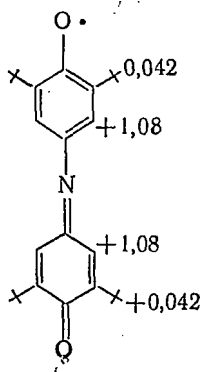
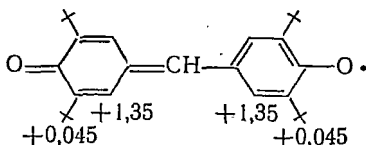
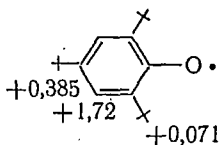
Основным состоянием всех радикалов, кроме XIX, является синглетное.

Для бирадикалов XVII—XIX экспериментальные величины D и E лучше согласуются с расчетными, если принять, что в триплетном состоянии пятичленные кольца бирадикалов ориентированы взаимно перпендикулярно. Отметим, что значения D и E практически одинаковы для сопряженных и несопряженных бирадикалов.

Величина ΔS для всех бирадикалов близка к $R \ln 3$; исключение составляет бирадикал XIX. Предполагают, что этот бирадикал может находиться в нескольких конформациях, причем для некоторых из них основным состоянием является синглетное, для других — триплетное.

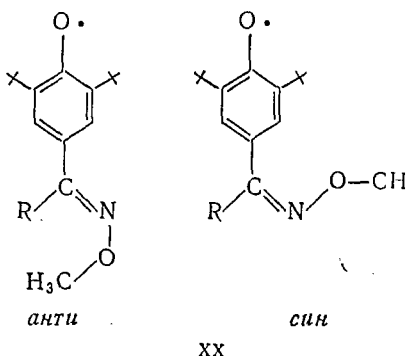
Феноксильные радикалы и бирадикалы

Константы СТВ (в э), полученные из спектров ЯМР феноксильных радикалов [53, 54], указаны на формулах:



Значения и знаки констант СТВ свидетельствуют о делокализации неспаренного электрона по π -системе. Ширины линии пропорциональны квадратам констант СТВ, т. е. основной вклад в ширину линии вносит контактное взаимодействие.

Методом ЯМР была исследована большая серия феноксильных радикалов



в *син*- и *анти*-конфигурации [55, 56]. Основные результаты приведены в табл. IX. 7 и IX. 8.

Таблица IX.7. Константы СТВ (в э) в радикалах XX с *анти*-конфигурацией

	a^N	$a_{C(CH_3)_3}^H$	$a_{мета}^H$	$a_{OCH_3}^H$	a_{β}^H	a_{γ}^H	a_{δ}^H
H	3,9	+0,063	+1,78	+0,94	+2,32		
цикло- C_3H_5	3,8	+0,068	+1,85	+0,82	-2,02		
цикло- C_4H_7	3,9	+0,068	+1,82	+0,70	-1,99	+0,104	-0,026
цикло- C_5H_9	3,8	+0,068	+1,82	+0,72	-0,34	+0,115	-0,019
цикло- C_6H_{11}	3,8	+0,068	+1,82	+0,68	-0,29	+0,139	-0,048
CH_3	3,7	+0,072	+1,82	+0,83	-1,70		
C_2H_5	3,7	+0,065	+1,84	+0,81	-0,95		
<i>n</i> - C_3H_7	3,7	+0,065	+1,81	+0,81	-0,94	+0,128	
<i>изо</i> - C_3H_7	3,7	+0,069	+1,80	+0,66	-0,30		

Прежде всего следует отметить разницу в константах СТВ a^N и a^H (OCH_3) в *син*- и *анти*-изомерах радикалов: в *анти*-изомерах делокализация неспаренного электрона по π -системе заместителя гораздо сильнее, чем в *син*-изомерах. Вероятно, это связано с пространственной ориентацией заместителя относительно π -системы ароматического кольца. Действительно, константы СТВ с *мета*-протонами и протонами *трет*-бутильных групп в изомерах одинаковы.

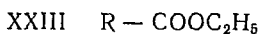
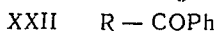
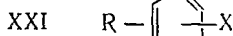
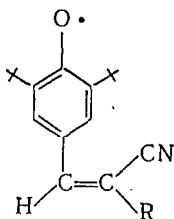
Таблица IX. 8. Константы СТВ* (в э) в радикалах с син-конфигурацией

R	$a_{\text{OCH}_3}^{\text{H}}$	a_{β}^{H}	a_{γ}^{H}
CH(CH ₃) ₂	+0,29		
C(CH ₃) ₃	+0,16		+0,134
цикло-C ₃ H ₅	+0,39	-0,73	
цикло-C ₄ H ₇	+0,37	-1,19	
цикло-C ₅ H ₉	+0,30	-0,77	+0,162
цикло-C ₇ H ₁₃	+0,30		+0,131

* Константы a^{N} , $a_{\text{C}(\text{CH}_3)}^{\text{H}}$, $a_{\text{мета}}^{\text{H}}$ определены лишь для радикала с R—C(CH₃)₃; они равны соответственно 0,82, 0,037 и 1,86 э.

Наибольший интерес представляет СТВ с протонами групп R. Очевидно, что на атоме углерода, к которому присоединены группы R, имеется отрицательная π-электронная спиновая плотность. Об этом свидетельствует положительный знак константы СТВ с R—H (спиновая поляризация) и отрицательный знак константы СТВ с β-протонами алкильных или циклоалкильных групп (сверхсопряжение). В алифатических цепях наблюдается альтернирование знаков констант СТВ.

В феноксильных радикалах [57, 58]



распределение π-электронной спиновой плотности типично для ароматических систем. Константы СТВ $a_{\text{мета}}^{\text{H}} = 1,6 \div 2,1$ э, $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = 3,1 \div 3,8$ э, т. е. на α-атоме C заместителя спиновая плотность отрицательна. В радикалах XXI с заместителями X — F, Cl, CH₃, NO₂, OCH₃ и т. д. константы СТВ с орто- и пара-протонами замещенного кольца отрицательны, с мета-протонами — положительны. Значения их изменяются в последовательности, типичной для незкранированных π-систем:

$$|a_{\text{орто}}^{\text{H}}| \leq |a_{\text{пара}}^{\text{H}}| \gg |a_{\text{мета}}^{\text{H}}|$$

Во фторзамещенных радикалах типа XXI знаки констант СТВ с фтором противоположны знакам констант СТВ с протонами; это

означает, что знаки a^F совпадают со знаком ρ^π на атомах углерода, к которым присоединены атомы фтора. Эта закономерность указывает еще раз на делокализацию неспаренного электрона по атомным p -орбиталям фтора.

Интересно поведение ширины линий в спектрах ЯМР фторзамещенных радикалов (рис. IX.6). Ширины линий ЯМР протонов и ядер фтора пропорциональны квадратам констант СТВ; однако в данном случае это не означает, что основной вклад в уширение вносит изотропное СТВ, так как тогда наклоны прямых на

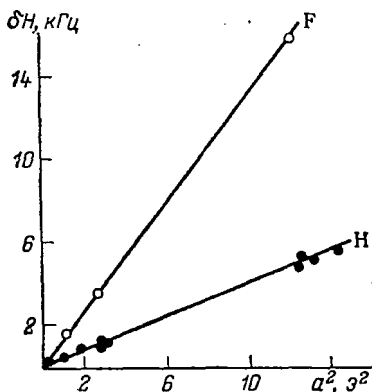


Рис. IX.6. Зависимость ширины линий ЯМР протонов и фтора от квадрата константы изотропного СТВ с протоном и фтором.

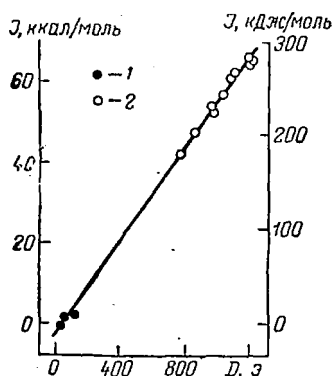
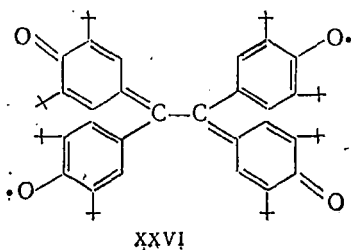
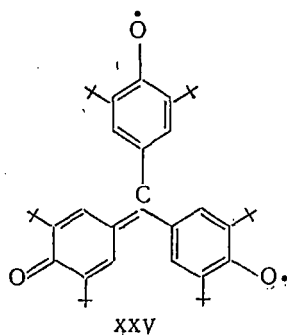
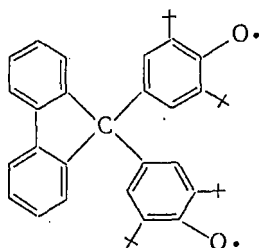


Рис. IX.7. Корреляция между D и J в бирадикалах (1) и триплетных π -электронных системах (2) [59].

рис. IX.6 должны были быть одинаковы [в соответствии с уравнениями (IX.35) и (IX.37)]. Чтобы объяснить зависимости, показанные на рис. IX.6, необходимо принять, что, во-первых, времена корреляции для дипольного и контактного взаимодействий одинаковы (и равны, по-видимому, времени корреляции обменного взаимодействия электронов) и, во-вторых, дипольный вклад в уширение пропорционален контактному.

ЯМР в феноксильных бирадикалах XXV—XXVII был исследован в работе [59]





XXVII

Температурная зависимость магнитных восприимчивостей и парамагнитных сдвигов подчиняется уравнениям (IX.18) и (IX.19). Значения ΔG , J , ΔS и константы дипольного взаимодействия электронов приведены ниже:

Радикал	XXV	XXVI	XXVII
ΔG , кДж/моль (ккал/моль)	-5 (-1,2) (по CH_3) -7,98 (-1,9) (по CH)	+1,72 (+0,41) (по CH_3) +1,39 (+0,33) (по CH)	+0,55 (+0,13) (по CH)
ΔS , э. е.	2,2	3,3	2,2
J , ккал/моль	-2,31 (-0,55); -5,52 (-1,32)	+5,67 (+1,35)	+3,28 (+0,78)
D , э	30	110	60
Основное состояние	триплет	синглет	синглет

Для бирадикалов XXV и XXVII ΔS было принято равным $R \ln 3$ в соответствии с кратностью вырождения триплетного состояния. Для всех трех феноксильных бирадикалов J велико и сравнимо с RT . Линейная корреляция между D и J , найденная для бирадикалов ароматических углеводородов [60], хорошо выполняется также и для бирадикалов XXV—XXVII (рис. IX.7). По-видимому, в обоих случаях обменное взаимодействие электронов осуществляется в π -системе, т. е. механизм обменного взаимодействия одинаков. Если механизм обменного взаимодействия изменяется, такой корреляции наблюдаться не будет; примером могут служить обсуждавшиеся выше нитронилазотокисные бирадикалы.

Вердазильные радикалы и бирадикалы

Спектры ЯМР вердазильных радикалов и бирадикалов XXVIII—XXXI были исследованы [61—63] в парамагнитном растворителе — дитрет-бутилазотокисном радикале. Сильное обменное взаимодействие электронов в таких растворах приводит к тому, что время корреляции обмена становится малым и контактный вклад в ширину линий ЯМР сильно уменьшается. Поскольку для большинства ароматических радикалов ширина линий ЯМР определяется контактным взаимодействием, спектры ароматических радикалов в парамагнитных растворах имеют сравнительно узкие линии, и поэтому удается наблюдать даже линии от протонов с большими константами СТВ.

Константы СТВ (в э) с протонами в радикале XXVIII даны ниже:

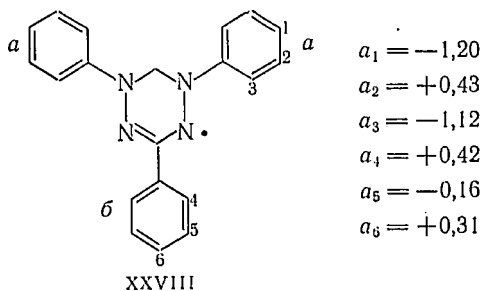
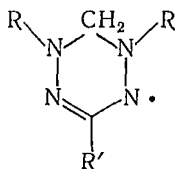


Таблица IX.9. Константы СТВ (в э) с протонами заместителей в вердазильных радикалах

R	a^H	R'	a^H
	+0,009(CH ₃)		0
	+0,009(CH ₃)		
	+0,035(CH ₃)		-0,007(CH ₃)
	0		0
			0,110(CH ₃)
			-0,027(CH ₃)
			-0,026 (<i>n</i> -CH ₃) +0,013 (<i>m</i> -CH ₃)
			+0,011(CH ₃)
	-0,006(CH ₃)		
	+0,127(CH ₃)		

Нетрудно заметить, что в кольца *a* с атомов азота попадает положительная π -электронная спиновая плотность, тогда как на атоме углерода, к которому присоединено кольцо *b*, спиновая плотность π -электрона отрицательна. При этом сохраняется порядок констант СТВ, типичный для π -систем.

Спектры ЯМР производных радикала XXVIII



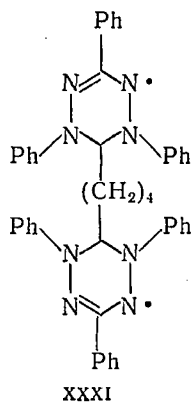
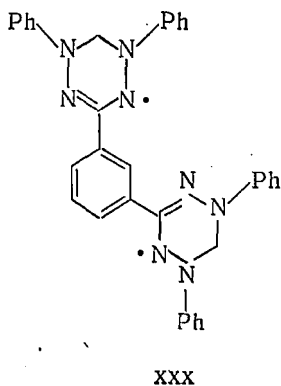
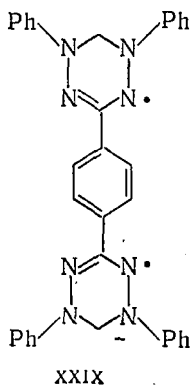
были исследованы в непарамагнитных растворителях, поэтому получены лишь линии протонов заместителей с малыми константами СТВ (табл. IX. 9).

Во всех радикалах этого типа константа СТВ с протонами группы CH_2 основного кольца положительна и изменяется в пределах 0,031—0,028 э. Отнесение a^{H} заместителей в группах R и R' подтверждено спектрами ЯМР дейтерированных радикалов.

Значения и знаки a^{H} заместителей R и R' полностью подтверждают закономерности распределения неспаренного электрона в π -системе, полученные для радикала XXVIII. Знаки $a^{\text{H}}_{\text{CH}_3}$ в этиле и OCH_3 показывают, что спиновая плотность передается на эти заместители по механизму сверхсопряжения.

Интересно, что на протонах *трет*-бутильной группы в радикалах XXVIII *в* и XXVIII *д* спиновая плотность положительна, хотя ρ^{π} в точках присоединения этих групп имеет различный знак (положительный в радикале XXVIII *в* и отрицательный в радикале XXVIII *д*).

Закономерности изменения величин и знаков констант СТВ в бирадикалах XXIX—XXXI аналогичны закономерностям, наблюдающимся для монорадикалов.



Температурная зависимость парамагнитных сдвигов и магнитных восприимчивостей у этих бирадикалов подчиняется уравнениям (IX.18) и (IX.19) с $J \ll RT$.

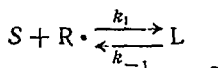
Парамагнитные сдвиги протонов CH_2 -групп в спектре ЯМР бирадикала XXXI не обнаружены. Константы дипольного взаимодействия электронов в бирадикалах XXIX—XXXI равны соответственно 45, 58 и 25 э; они получены из спектров ЭПР в замороженных растворах бирадикалов.

3. ЯМР В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Органические радикалы в растворах часто образуют короткоживущие комплексы с молекулами растворителя или растворенного вещества. Комплексообразование изменяет молекулярные орбитали радикала и лиганда. Вопрос о том, что происходит с радикалом при комплексообразовании, будет рассмотрен в следующей главе; в этом разделе проанализируем, что происходит с молекулой, когда она становится лигандом в комплексе с радикалом.

В радикальных комплексах образуются общие молекулярные орбитали и неспаренный электрон радикала частично делокализуется на молекулы лигандов. Появление спиновой плотности на атомах лигандов приводит к СТВ, которое вызывает парамагнитные сдвиги линий ЯМР, изменяет времена релаксации T_1 и T_2 ядер лигандов и обуславливает динамическую поляризацию ядер.

Из условия равновесия комплексообразования



легко получить мольную долю комплексов p_L (L — молекулы комплекса)

$$p_L = \frac{K}{1 + K[S]} [R_{\Sigma} \cdot] \quad (\text{IX.96})$$

где K — константа равновесия комплексообразования; $R_{\Sigma} \cdot$ — суммарная концентрация радикала; $[S]$ — концентрация свободных молекул растворителя (или растворенного вещества).

С учетом (IX.96) уравнения (IX.62), (IX.65) и (IX.66) принимают вид:

$$\Delta H = -\alpha a \frac{K}{1 + K(S)} [R_{\Sigma} \cdot] \quad (\text{IX.97})$$

$$T_1^{-1} = 2\pi D \frac{K}{1 + K(S)} [R_{\Sigma} \cdot] \quad (\text{IX.98})$$

$$T_2^{-1} = 2\pi (D + C) \frac{K}{1 + K(S)} [R_{\Sigma} \cdot] \quad (\text{IX.99})$$

Преобразуя уравнения (IX. 97) и (IX. 99), получаем:

$$\frac{[R_{\Sigma}^{\bullet}]}{\Delta H} = -\frac{1}{\alpha a K} - \frac{1}{\alpha a} [S] \quad (\text{IX. 100})$$

$$\frac{[R_{\Sigma}^{\bullet}]}{T_2^{-1}} = \frac{1}{2\pi(D+C)K} + \frac{[S]}{2\pi(D+C)} \quad (\text{IX. 101})$$

Исследуя зависимость парамагнитного сдвига ΔH при различных концентрациях радикалов $[R_{\Sigma}^{\bullet}]$ и разных концентрациях сольватирующих молекул $[S]$ и представляя эти данные в координатах уравнения (IX. 100), можно получить константы СТВ с ядрами лигандов и константы равновесия. Из анализа ширины линий в координатах уравнения (IX. 101) легко получить константы равновесия и суммарную величину дипольного и контактного вкладов в уширение линий; если известно отношение T_1/T_2 , оба вклада можно вычислить по отдельности.

Таким образом, измеряя парамагнитные сдвиги и времена ядерной релаксации в радикальных комплексах, можно получать информацию об их структуре, о константах равновесия, временах жизни и константах скоростей образования комплексов.

Комплексы радикалов с участием водородной связи

Наиболее детальные и обширные исследования этих комплексов были выполнены Сысоевой [27, 64—67].

В качестве примера рассмотрим подробно комплексы алифатических азотокисных радикалов с метанолом.

Линия ЯМР гидроксильных протонов метанола в присутствии радикалов сдвигается в область сильных полей, линия метильных протонов — в область слабых. Зависимость $[R_{\Sigma}^{\bullet}]/\Delta H$ от концентрации метанола в CCl_4 показана на рис. IX. 8. Для метильных протонов эта зависимость линейна при всех концентрациях метанола — от 24,7 моль/л (чистый метанол) до $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. По уравнению (IX. 100) из этой зависимости находим, что $K = 3,5$ л/моль и $a_{CH_3}^H = 0,05$ э. Для гидроксильных протонов эта зависимость линейна лишь в области $[CH_3OH]$ от 24,7 до 0,5 моль/л; из нее получаем то же значение $K = 3,5$ л/моль и $a_{OH}^H = -0,49$ э. При $[CH_3OH] < 0,5$ моль/л наклон прямой изменяется; это изменение можно объяснить лишь изменением a в комплексе, поскольку константа равновесия не изменяется (это следует из концентрационного поведения сдвигов метильных протонов). Зная константу равновесия и парамагнитные сдвиги при разных $[CH_3OH]$, можно по уравнению (IX. 100) вычислить a_{OH}^H . Эти значения приведены на рис. IX. 9

Изменение a_{OH}^H начинается в той области $[CH_3OH]$, где появляется диссоциация димер \rightleftharpoons мономер. Известно, что при разбав-

лении спирта сначала происходит диссоциация его на димеры и лишь при дальнейшем разбавлении устанавливается равновесие димер \rightleftharpoons мономер. Константы равновесия этих процессов отличаются в 3—4 раза [68].

Таким образом, при $[\text{CH}_3\text{OH}] > 0,5$ моль/л образуется комплекс радикала с димером, при $[\text{CH}_3\text{OH}] < 0,5$ моль/л образуется комплекс с мономером. Наблюдаемые константы СТВ в этих комплексах отличаются; это означает, что неспаренный электрон в комплексе с димером делокализован по второй координационной сфере.

Азотокисные радикалы образуют комплексы с гидроксилсодержащими молекулами с участием неподеленной пары элек-

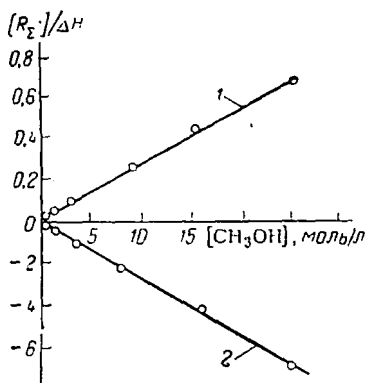


Рис. IX.8. Зависимость отношения $[R\cdot]/\Delta H$ от концентрации метанола в CCl_4 :

1—для гидроксильных протонов; 2—для метильных протонов.

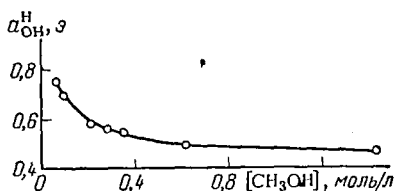


Рис. IX.9. Зависимость константы изотропного СТВ a_{OH}^{H} метанола в комплексе его с азотокисным радикалом от концентрации метанола в CCl_4 .

тронов атома кислорода радикала (см. гл. X). Возможная схема молекулярной модели комплекса радикала с метанолом представлена на рис. IX. 10.

Гидроксильный атом водорода присоединяется к неподеленной паре электронов. В комплексе с мономером наблюдается перекрытие π -орбитали неспаренного электрона с p_z^2 -орбиталью атома кислорода лиганда. Это приводит к появлению на p_z^2 -орбитали положительной π -электронной плотности, которая по механизму сверхсопряжения попадает на протоны группы CH_3 и по механизму спиновой поляризации на гидроксильный протон. В соответствии с этой моделью $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ положительна, а a_{OH}^{H} отрицательна.

В комплексе с димером вторая молекула спирта образует водородную связь с первой, т. е. гидроксильный протон второй молекулы присоединяется к неподеленной паре электронов первой молекулы, на которой уже имеется положительная p^π . Следовательно, на гидроксильном протоне второй молекулы спирта константа СТВ должна быть положительной.

Действительно, если принять, что при максимальном разбавлении спирта, т. е. при $[\text{CH}_3\text{OH}] = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в растворе имеются только комплексы с мономером, то в них $(a_{\text{OH}}^{\text{H}})_1 = -0,75$ э (рис. IX.9). В комплексах с димером наблюдаемая константа СТВ является суммой констант СТВ с гидроксильными протонами первой и второй координационных сфер, т. е. $a_{\text{OH}}^{\text{H}} = [(a_{\text{OH}}^{\text{H}})_1 + (a_{\text{OH}}^{\text{H}})_2] = -0,49$ э. Отсюда $(a_{\text{OH}}^{\text{H}})_2 = 0,26$ э (в согласии с предполагаемой моделью).

Дополнительные доказательства модели со второй координационной сферой были получены из релаксационных измерений [27]. Для неразбавленного CD_3OH было измерено [69] отношение $(T_1/T_2)_{\text{OH}} = 1,23$. Используя это значение и экспериментально найденную ширину линии T_2^{-1} , можно с помощью уравнений (IX.98) и (IX.99) при $K(S) \gg 1$ вычислить дипольный и контактный вклады в ширину линии гидроксильного протона: $D_{\text{OH}} = 750$ Гц, $C_{\text{OH}} = 250$ Гц. Для метильных протонов из концентрационной зависимости уширения при больших значениях $[S]$ по уравнению (IX.101) было найдено $(D+C)_{\text{CH}_3} = 14$ Гц. Зная отношение $(a_{\text{OH}}^{\text{H}})_1/a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, легко вычислить, что контактный вклад $C_{\text{CH}_3} = C_{\text{OH}} [(a_{\text{CH}_3}^{\text{H}})/(a_{\text{OH}}^{\text{H}})_1]^2 \approx 1$ Гц.

Следовательно, контактный вклад в уширение линии ЯМР протонов CH_3 очень мал и $D_{\text{CH}_3} \approx 13$ Гц.

Из отношения $D_{\text{OH}}/D_{\text{CH}_3} = 58$ находим отношение $r_1/r_2 \approx 2$ (r_1 и r_2 — расстояния гидроксильного и метильного протонов в комплексе от неспаренного электрона). При разбавлении спирта четыреххлористым углеродом из зависимости уширений линий ЯМР от концентрации спирта по уравнению (IX.101) были найдены значения $(D+C)_{\text{OH}} = 1750$ Гц и $(D+C)_{\text{CH}_3} = 28$ Гц. Используя найденное выше $D_{\text{OH}}/D_{\text{CH}_3}$ и учитывая, что $C_{\text{CH}_3} \approx 0$, получаем: $D_{\text{OH}} = 1500$ Гц, $C_{\text{OH}} = 250$ Гц. Далее, $2\pi C_{\text{OH}} = 1/4 (a_{\text{OH}}^{\text{H}})_1^2 \tau$, отсюда вычисляем время жизни комплекса $\tau = 4,0 \cdot 10^{-11}$ с.

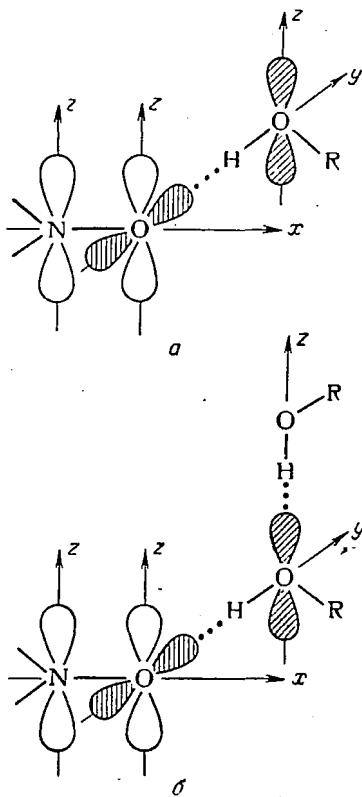


Рис. IX.10. Молекулярная модель комплекса азотокисного радикала с метанолом с одной координационной сферой (а) и двумя координационными сферами (б). (Заштрихованы орбитали неподеленной пары электронов.)

Константа скорости распада комплекса $k_{-1} = \tau = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, константа скорости образования комплекса $k_1 = k_{-1} K = 8,7 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$.

Дипольный вклад в ширину линии ЯМР гидроксильного протона

$$D_{\text{OH}} = \gamma_e^2 \gamma_n^2 \left(\frac{\rho_O^2}{r_O^6} + \frac{\rho_N^2}{r_N^6} \right) \tau_k = 1500 \text{ Гц}$$

где $\rho_O \approx 0,6$; $\rho_N \approx 0,4$; r_O и r_N — расстояния гидроксильного протона от атомов кислорода и азота радикала.

Приняв $\tau_k \approx 10^{-11} \text{ с}$ и установив из молекулярной модели комплекса связь между r_N и r_O (длина связи N—O равна $1,26 \text{ \AA}$), нетрудно вычислить длину водородной связи $r_{O \dots H} \approx 1,7 \text{ \AA}$; это значение типично для водородных связей.

В табл. IX. 10 приведены константы СТВ и константы равновесия комплексообразования 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила с различными гидроксилсодержащими молекулами.

Таблица IX. 10. Константы СТВ (в э) и константы равновесия в комплексах радикала с гидроксилсодержащими лигандами при 25°C [65]

Лиганд	a_{OH}^{H}	$a_{\beta\text{-CH}}^{\text{H}}$	$a_{\gamma\text{-CH}}^{\text{H}}$	K , л/моль
H_2O	-0,65			$4 \cdot 10^{-2}$ (тетрагидрофуран)
HDO	-0,67			
CH_3OH	-0,49	+0,05		3,5 (CCl_4)
CH_3OD		+0,04		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-0,45	+0,045	+0,015	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		+0,040	+0,020	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-0,36	+0,035	+0,015	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-0,40	+0,040		2,0 (CCl_4)
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	-0,35		+0,005	0,6 (CCl_4)
PhCH_2OH	-0,35	+0,05		0,34 (CCl_4)
$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	-0,20	0,08		
CH_3COOH	-0,40		+0,005	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}$	-0,03			

В рамках предложенных молекулярных моделей комплексов СТВ с протоном, участвующим в водородной связи с радикалом, появляется главным образом за счет спиновой поляризации σ -связей фрагмента $\text{O}_{(1)} \dots \text{H} - \text{O}_{(2)}$:

$$a_{\text{OH}}^{\text{H}} = Q_O \dots \text{HPO}_{(1)} + Q_{\text{O-HPO}_{(2)}}$$

где $Q_{O \dots N}$ и Q_{O-H} — спин-поляризационные константы; $\rho_{O(1)}$ и $\rho_{O(2)}$ — π -электронные спиновые плотности на атоме кислорода $O_{(1)}$ в радикале и на атоме $O_{(2)}$ в молекуле лиганда.

Константы $Q_{O \dots N}$ и Q_{O-H} были оценены [70] с использованием простого метода МО ЛКАО для σ -систем.

Взаимодействие π -электронов атомов $O_{(1)}$ и $O_{(2)}$ с электронами σ -системы рассматривали по теории возмущений, учитывали лишь одноцентровый обменный интеграл, значение которого было выбрано таким образом, чтобы воспроизвести величину СТВ с протоном в радикале $\bullet O-H$.

Рассчитанные значения $Q_{O \dots N}$ и Q_{O-H} (для $r_{O_1 \dots O_2} = 2,7 \text{ \AA}$) равны $-3,2$ и $-22,1$ э соответственно. С этими значениями констант удовлетворительно согласуются знак и порядок наблюдаемой величины a_{OH}^H .

В согласии с предложенными молекулярными моделями знак констант СТВ с протонами алифатических цепочек в спиртах положителен, а значения их уменьшаются вдоль цепочек. Такое поведение характерно для алифатических радикалов, в которых положительная π -электронная спиновая плотность распространяется вдоль цепочки по механизму сверхсопряжения.

Комплексы молекул гидроперекисей с азотокисными радикалами имеют ту же структуру, что и комплексы со спиртами (рис. IX.11). В ряду исследованных гидроперекисей (табл. IX.14) обнаруживается связь между константами равновесия и константами СТВ с гидроксильным протоном: чем прочнее комплекс, тем короче водородная связь и тем больше константа СТВ с мостиковым протоном. В этом же ряду симбатно изменяется сумма дипольного и контактного вкладов в ширину линии гидроксильного протона.

Линии ЯМР других протонов в молекулах гидроперекисей не обнаруживают парамагнитных сдвигов и уширений. Это означает, что влияние неспаренного электрона радикала не распространяется дальше гидроперекисной группы. Причина этого состоит, по-видимому, в том, что неподеленные пары электронов двух атомов кислорода в гидроперекисной группе ориентированы взаимно перпендикулярно (рис. IX.11).

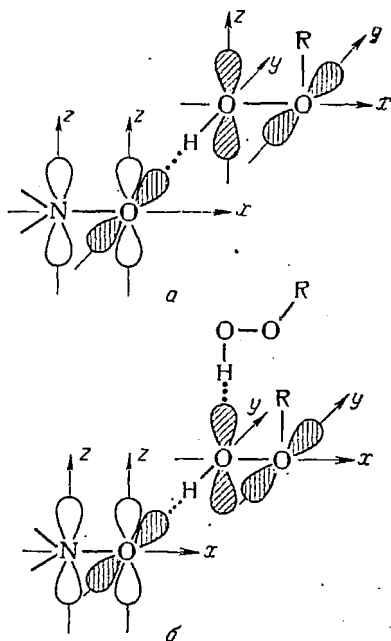
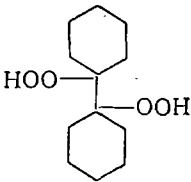


Рис. IX.11. Молекулярные модели комплексов с одной координатной сферой (а) и с двумя сферами (б). (Заштрихованы орбитали неподеленной пары электронов.)

Таблица IX. 11. Константы СТВ и константы равновесия в комплексах гидроперекисей [71]

Лиганд	K, л/моль	$\alpha_{\text{OH}}^{\text{H}}$, %		(D+C), Гц
		первая сфера	вторая сфера	
(CH ₃) ₃ COOH	5,7	-0,96	+0,28	8400
CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ OOH	2,8	-0,89	+0,19	7140
Ph-C(CH ₃)OOH H	2,0	-0,80		
	0,9	-0,58		5400

Распространение спиновой плотности на вторую координационную сферу происходит, по видимому, по такому же механизму, как и в комплексах с метанолом (рис. IX. 10 б); присоединение второй молекулы лиганда происходит по первому атому кислорода в гидроперекисной группе.

В табл. IX. 12 приведены константы СТВ с протонами аминов в радикальных комплексах.

Поведение констант СТВ в аминах такое же, как и в гидроксилсодержащих лигандах. Оно подтверждает справедливость молекулярных моделей комплексов с водородной связью. Особенно нагляден в этом отношении комплекс азотокисного радикала (рис. IX. 12) с пирролом: все

константы СТВ с протонами пиррольного кольца отрицательны, т. е. в π -системе кольца имеется положительная π -электронная спиновая плотность.

Линии ЯМР протонов галогензамещенных молекул также испытывают парамагнитные сдвиги. Неспаренный электрон может попадать, вероятно, на эти молекулы, когда образуются комплексы с водородной связью или контактные комплексы с участием p -орбиталей атомов галогенов. Исследование концентрационной зависимости парамагнитных сдвигов показало [27], что комплексы с

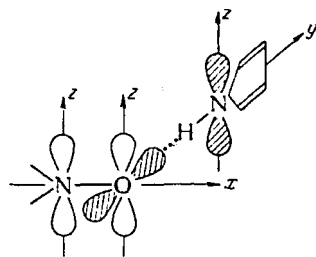
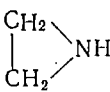
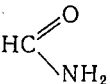

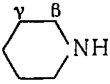
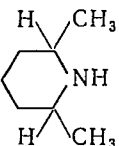
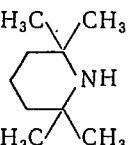


Рис. IX. 12. Молекулярная модель комплекса азотокисного радикала с молекулой пиррола.

Таблица IX. 12. Константы СТВ (в э) с протонами аминов
в радикальных комплексах [66]

Лиганд	a_{NH}^{H}	a_{β}^{H}	a_{γ}^{H}
$(\overset{\gamma}{\text{CH}_3}\overset{\beta}{\text{CH}_2})_2\text{NH}$	-0,05	0,03	0,016
	-0,25	0,05	
	-0,20		
	-0,22	-0,04	-0,01
		0,025	0,008
$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	-0,03		0,002
		0,012	0,003
			0,003 (CH_3)

водородной связью устойчивее и вносят основной вклад в парамагнитные сдвиги лигандов.

Ниже приведены константы СТВ в радикальных комплексах с галогензамещенными молекулами [66]:

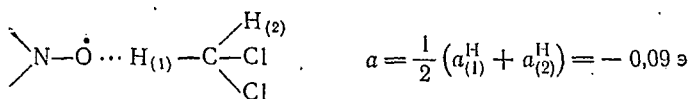
Лиганд	CHCl	CH_2Cl_2	CH_2Br_2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}^*$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^{**}$
a_{α}^{H} э	-0,40	-0,09	-0,08	-0,05	0,03

* Значение $a_{\beta}^{\text{H}}=0,04$; $a_{\gamma}^{\text{H}}=0,015$.

** $a_{\beta}^{\text{H}}=0,04$.

По-видимому, в таких комплексах неспаренный электрон с радикала переносится на квази- π -орбитали, образованные sp^3 -орбиталями α -атома углерода. Если это так, то константа СТВ с протоном, участвующим в водородной связи, должна быть отрицательной, а с другими протонами — положительной. Определяемая из

сдвигов ЯМР константа СТВ в CH_2Cl_2 является усредненной по положениям протонов 1 и 2:



Если принять, что $a_{(1)}^{\text{H}} = -0,40 \text{ э}$ (как в хлороформе), то $a_{(2)}^{\text{H}} = 0,22 \text{ э}$ (в соответствии с моделью).

Усредненность константы СТВ в комплексе CH_2Cl_2 с радикалом не учитывали авторы работ [72, 73]. Исследуя парамагнитные сдвиги протонов и ядер ^{13}C в CHCl_3 , CH_2Cl_2 и фенилацетилене, авторы работы [73] нашли приблизительную линейную корреляцию между парамагнитными сдвигами ^{13}C (отнесенными к парамагнитным сдвигам протона) и константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{C-N}}$ в соответствующих молекулах. Однако если учесть усреднение константы СТВ в CH_2Cl_2 , то такая корреляция нарушится.

Анализ ширины линий ЯМР радикальных комплексов показывает, что основной вклад в уширение создает дипольное электрон-ядерное взаимодействие. Вклад контактного взаимодействия составляет лишь 20% даже для гидроксильных протонов со сравнительно большой константой СТВ; для других протонов контактный вклад еще меньше. Этот результат существен для динамической поляризации ядер в парамагнитных растворах радикалов. Его полезно иметь в виду при поисках и при подборе молекулярных систем, в которых необходимо получить динамическую поляризацию ядер заданного значения и знака.

В рамках рассматриваемых молекулярных моделей комплексов на атомах ^{17}O , ^{14}N и ^{13}C лигандов должна появляться положительная ρ^{H} , которая вызывает парамагнитные сдвиги и уширение линий этих ядер. Действительно, в спектрах ЯМР ^{14}N и ^{17}O диэтиламина и воды в присутствии азотокислых радикалов обнаруживаются и парамагнитные сдвиги, и уширение [65—67]. Константа $a^{14\text{N}} = 0,3 \text{ э}$, $a^{17\text{O}}$ (в H_2O) = $-1,0 \text{ э}$ (так как $\gamma_{17\text{O}} < 0$, отрицательный знак константы СТВ соответствует положительной $\rho_{17\text{O}}$). Положительные знаки имеют также константы СТВ с ^{13}C в метаноле (0,17 э) и хлороформе (1,9 э).

Определим теперь дипольное уширение линии ЯМР ^{17}O . Можно показать, что вклад в ширину линии от дипольного взаимодействия неспаренного электрона радикала с ядром ^{17}O пренебрежимо мал и ширина линии определяется лишь контактным взаимодействием и дипольным взаимодействием ядра ^{17}O с локализованной на нем π -электронной спиновой плотностью. Контактный вклад в ширину $2\pi C_{17\text{O}} = \frac{1}{4} (a^{17\text{O}})^2 \tau$ ($a^{17\text{O}} = -1 \text{ э}$, $\tau = 4 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ — время жизни комплекса, определенное из уширения линий ЯМР протонов). Тогда $C_{17\text{O}} = 500 \text{ Гц}$ и дипольный вклад определяется

как разность полной ширины линии и ширины, обусловленной контактным взаимодействием: $D_{\text{H}\cdot\text{O}} = 500$ Гц. Но $2\pi D_{\text{H}\cdot\text{O}} = \rho_{\text{H}\cdot\text{O}}^2 B_0^2 \tau_{\text{K}}$ ($\rho_{\text{H}\cdot\text{O}}$ — локальная спиновая плотность неспаренного π -электрона на атоме кислорода в лиганде; B_0 — величина анизотропного СТВ $2p$ -электрона с атомом O, $B_0 = 51,3$ э). Если принять τ_{K} равным 10^{-11} с, то получаем $\rho_{\text{H}\cdot\text{O}}^2 \approx 1,8 \cdot 10^{-2}$.

Сравнение констант СТВ с ядрами лигандов и констант СТВ радикалов подобной или близкой структуры позволяет приблизительно оценить спиновую плотность π -электрона на лигандах; она составляет $0,2 \div 1\%$ от общей спиновой плотности.

Результаты исследования ЯМР радикальных комплексов объяснены в рамках молекулярной модели с участием неподеленной пары атома кислорода радикала (σ -модель). Другая модель комплексов была выдвинута в работах [73, 74]; она предполагает образование водородной связи с участием π -орбитали неспаренного электрона радикала (π -модель, рис. IX. 13). При этом неспаренный электрон вызывает спиновую поляризацию связи Н—С (если лиганд CHCl_3) или Н—О (если лигандом являются молекулы воды или спирта). Основанием для такой модели служит, во-первых, корреляция сдвигов линий ядер ^{13}C с $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ и, во-вторых, результаты расчета комплекса по методу INDO. Однако линейная корреляция сдвигов ^{13}C с $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ имеет недостатки, отмеченные выше, а параметризация, принятая в методе INDO, плохо передает электронные взаимодействия на больших расстояниях и потому ее, по-видимому, нельзя использовать для расчета радикальных комплексов [75].

Из простых соображений следует; что перекрывание π -орбитали неспаренного электрона с $1s$ -орбиталью атома водорода в π -модели должно индуцировать положительную спиновую плотность на атоме водорода, участвующем в водородной связи, что противоречит данным эксперимента. Кроме того, в π -модели комплекса следует ожидать сдвига π — π^* -полосы поглощения в электронных спектрах при сольватации радикала. В действительности, сильный голубой сдвиг испытывает лишь n — π^* -полоса; положение π — π^* -полосы при сольватации радикалов не изменяется (см. гл. X).

Наконец, в рамках π -модели распространение спиновой плотности по лиганду должно быстро затухать. Это предсказание также не согласуется с экспериментальными данными; опыт показывает, что лиганд в комплексе с радикалом оказывается довольно «автономной» молекулярной системой: распространение спиновой плотности в этой системе с центрального атома определяется электронной структурой и свойствами самой системы. Роль водородной

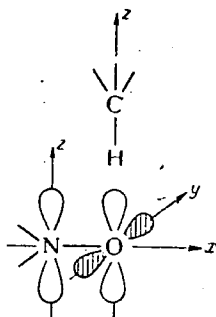


Рис. IX. 13. π -Модель комплекса азотокислородного радикала с органическими лигандами.

связи состоит лишь в том, что она объединяет электронные системы радикала и лиганда; такое объединение необходимо для перекрывания π -орбиталей радикала и лиганда и переноса π -электронной спиновой плотности на лиганд.

Следует отметить, что σ -модель комплекса с водородной связью по неподделенной паре электронов атома кислорода радикала является лишь приближенной. Возможно, что водородная связь образует не прямой угол со связью N—O, а несколько изогнута из-за пространственного экранирования атома кислорода метильными группами радикала. Действительно, в комплексе метанола с более экранированным феноксильным радикалом Коппингера константа СТВ с гидроксильным протоном гораздо меньше ($-0,03$ э), чем в комплексе с азотокисными радикалами; дипольный вклад в уширение также существенно меньше [27].

Не исключено, что неподделенная пара электронов атома кислорода радикала не является p_y^2 -парой, а имеет sp^2 -гибридизацию, так что водородная связь образует угол 120° со связью N—O радикала. Эти детали могут быть выяснены при дальнейшем исследовании ЯМР и ядерной релаксации в радикальных комплексах.

π -Комплексы радикалов

Донорно-акцепторные взаимодействия в π -комплексах радикалов также приводят к частичной делокализации неспаренного электрона по молекулярным орбиталям лигандов и появлению парамагнитных сдвигов линий ЯМР их ядер [65—67].

В табл. IX.13 приведены константы СТВ с протонами некоторых молекул с кратными связями в комплексах с азотокисными радикалами [66].

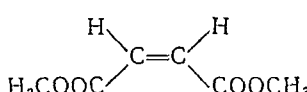
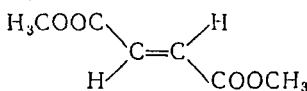
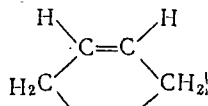
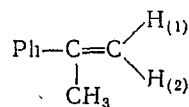
Константы СТВ с протонами у двойной связи отрицательны, т. е. ρ^π на π -системе лиганда положительна.

На π -системе ароматических колец также преобладает положительная спиновая плотность неспаренного электрона.

Таким образом, в π -комплексе с радикалом происходит перекрывание π -орбиталей радикала и лиганда; спиновая плотность в π -системе лиганда вызывает спиновую поляризацию связей C—H и распространяется по механизму сверхсопряжения (как в циклогексене на CH_2). В лигандах с *цис*- и *транс*-конфигурацией константы СТВ различны; это означает, что взаимная пространственная ориентация радикала и лиганда в комплексе существенна для делокализации электрона. С фенилацетиленом радикалы образуют не только π -комплексы, но, по-видимому, и комплексы с водородной связью при участии ацетиленового протона.

Концентрационная зависимость сдвигов и ширины линий в спектрах ЯМР π -комплексов подчиняется уравнениям (IX.97) и (IX.99). Для комплекса с диметилмалеинатом константа равновесия при 20°C равна $0,1$ л/моль, расстояние от протонов при двойной связи до неспаренного электрона в комплексе составляет $2,2 \text{ \AA}$.

Таблица IX. 13. Константы СТВ с протонами лигандов
в π -комплексах [66]

Лиганд	$a_H, \text{э}$
	-0,08 (α -H) -0,02 (CH_3)
	-0,03 (α -H)
	-0,015 (α -H) +0,005 (CH_2)
Ph-CH=CH ₂	-0,005 (Ph)
	-0,01 (H ₂)
Ph-C≡CH	-0,2 (α -H)
C ₆ H ₆	$a < 0, a < 0,05$

В работе [76] комплексобразование дифенила, нафталина, нитробензола и нитрометана с ДФПГ было обнаружено по аномальному отношению T_1/T_2 (которое составляло 1,4 ÷ 2,6) и по парамагнитным сдвигам линий ЯМР протонов в область сильных полей. В согласии с данными табл. IX. 13 это показывает, что на π -системе лигандов имеется положительная спиновая плотность неспаренного π -электрона.

Контактные комплексы радикалов

Под контактными комплексами обычно понимают пару частиц, за время столкновения, или контакта, которых происходит перекрывание электронных оболочек и их взаимное возмущение. В паре молекула — радикал при ван-дер-ваальсовом взаимодействии их электронных оболочек спиновая плотность может переходить на орбитали молекулы, индуцируя СТВ на ядрах этой молекулы, которое может проявиться в парамагнитных сдвигах линий ЯМР, в аномалии $T_1/T_2 > 1$ и в динамической поляризации ядер.

Само определение контактных комплексов довольно условно, поскольку невозможно строго разделить вклады универсального ван-дер-ваальсового взаимодействия и локализованного, специфического взаимодействия неподеленных пар электронов, электронов π -орбиталей и т. д.

Первой работой по исследованию сольватации радикалов методом ЯМР является работа Гутовского и Таи [77]. Эти авторы определили время релаксации протонов в различных растворителях: хлороформе, диоксане, бензоле, воде, дихлорэтано, ацетонитриле, тетраметилсилане, циклогексане в присутствии ДФПГ и ди-*трет*-бутилазотокси. В соответствии с уравнениями (IX.65) и (IX.66) T_1^{-1} и T_2^{-1} линейно зависят от концентрации радикалов, а отношение T_1/T_2 было всегда постоянным и равным $1,1 \div 1,2$, т. е. почти не отличалось от единицы. Однако на ядрах фтора в 1,3,5-трифторбензоле и перфторбензоле T_1/T_2 заметно отличалось от единицы и составляло $1,40 \div 1,70$. Это показывает, что на атомах фтора этих молекул в присутствии радикалов появляется спиновая плотность, возникает СТВ и контактный вклад в релаксацию [в соответствии с уравнениями (IX.63) и (IX.64)]. Близость T_1/T_2 на протонах в 1,3,5-трифторбензоле к единице показывает, что СТВ появляется только на атомах фтора и перенос спиновой плотности происходит, по-видимому, в контактных комплексах с радикалом.

Дополнительные доказательства комплексобразования фторбензола с три-*трет*-бутилфеноксидом были получены Ричардсом с сотр. [78], которые обнаружили положительную динамическую поляризацию ядер фтора (см. след. разд.) и парамагнитные сдвиги ядер фтора; константа СТВ в комплексе равна 3,9 э.

Сысоевой [66] были обнаружены парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР хлорсодержащих молекул, не имеющих α -атомов водорода, в присутствии азотокисных радикалов. Константы СТВ в хлорсодержащих молекулах приведены ниже:

Молекула . . .	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	CCl_4
$a, \text{ э}$	-0,05 (β -H), 0,04 (γ -H)	-0,08 (β -H)	-0,04 (β -H)	1,3 (^{13}C)

Анализ концентрационной зависимости парамагнитных сдвигов показал, что радикалы образуют с этими молекулами слабые комплексы. Константы равновесия комплексобразования их на порядок меньше констант равновесия образования комплексов хлорсодержащих молекул, содержащих α -атомы водорода; например, с CHCl_3 $K = 6 \cdot 10^{-1}$ л/моль, с $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ $K = 5 \cdot 10^{-2}$ л/моль.

Трудно сделать однозначный вывод о механизме попадания спиновой плотности на эти молекулы; по-видимому, определенную роль играют и неподеленные пары атомов хлора, и образование комплексов с водородной связью по β -атому водорода.

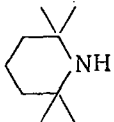
При исследовании ЯМР комплексов *трет*-бутиламина и 2,2,6,6-тетрамилпиперидина в циклогексане в присутствии азотокисных радикалов было обнаружено, что линии ЯМР ^{13}C циклогексана сдвигаются в область слабых полей, а линии протонов — в область сильных полей вследствие объемной магнитной восприимчивости. Очевидно, молекулы циклогексана образуют с радикалом слабые контактные комплексы, в которых при ван-дер-ваальсовом взаимодействии происходит делокализация неспаренного электрона по орбиталам лиганда.

Для определения констант СТВ и времен релаксации в контактных комплексах можно использовать уравнения (IX. 62) — (IX. 64), в которых под мольной долей комплексов p_L следует иметь в виду стационарную концентрацию контактных пар. Если константу скорости бимолекулярных встреч частиц в жидкости обозначить k и считать, что константа скорости распада контактных пар равна частоте трансляции в жидкости $\nu_{\text{ТР}}$, то при условии стационарности концентраций контактных пар получаем:

$$p_L = \frac{k}{\nu_{\text{ТР}}} [R \cdot]$$

Константы k и $\nu_{\text{ТР}}$ можно определить из уравнений Смолуховского—Эйнштейна для диффузии в жидкости.

Тот факт, что мольные доли p_L контактных комплексов и обычных комплексов по-разному зависят от концентрации сольватирующих молекул, можно использовать для того, чтобы разделить вклады этих комплексов в суммарный парамагнитный сдвиг и ширину линии ЯМР. Такое разделение было сделано в работе [67]. Ниже приведены константы СТВ с ^{13}C в комплексах с водородной связью и в контактных комплексах:

Комплекс	с Н-связью	контактный
Лиганд	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$
$a^{13\text{C}}, \text{э}$	-0,017 (β); 0,02 ($\gamma\text{-CH}_3$)	0,03 (β); 0,06 ($\gamma\text{-CH}_3$)
Лиганд		C_6H_{12}
$a^{13\text{C}}, \text{э}$	-0,035 (β); 0,045 ($\gamma\text{-CH}_3$) 0,025 ($\gamma\text{-CH}_2$) 0,030 ($\delta\text{-CH}_2$)	0,05

Интересно, что константы СТВ в контактных комплексах уменьшаются с ростом экранирования атома углерода.

В заключение отметим физико-химический аспект проблемы комплексообразования радикалов. Во-первых, парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР в присутствии радикалов и константы СТВ в их комплексах являются количественной мерой электронной проводимости различных групп, атомов и молекулярных мостиков в молекулах. Эту идею наглядно иллюстрируют результаты работы [79], в которой исследована сравнительная проводимость атомов углерода и кремния в изоструктурных молекулах. Высокая чувствительность метода к малым спиновым плотностям позволяет давать точную и тонкую дифференциацию молекулярных групп по их проводящим свойствам, дает возможность найти корреляцию

проводимости с передачей электронного влияния групп и заместителей в молекулах и с проявлением этого влияния в реакционной способности.

Во-вторых, исследование комплексов радикалов существенно для понимания природы донорно-акцепторных взаимодействий, электронной структуры комплексов и т. д.; важна новая информация — знаки и значения констант СТВ и ρ на орбиталях лигандов.

В-третьих, комплексы радикалов представляют интерес в теоретическом, квантовохимическом аспекте в качестве молекулярных моделей для расчетов и контроля этих расчетов, для оценки качества приближений и ограничений квантовохимических методов.

В-четвертых, многие комплексы радикалов (типа π -комплексов и контактных комплексов) по своей конфигурации близки к конфигурациям переходных состояний, или активированных комплексов реакций. Именно поэтому эти комплексы представляют интерес в плане электронных взаимодействий в переходном состоянии для теории строения и реакционной способности.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РАДИКАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

Как было показано ранее (см. гл. IX. 1), знак динамической поляризации ядер определяется типом электрон-ядерного взаимодействия: если преобладает вклад дипольного взаимодействия в релаксацию, наблюдается отрицательная поляризация. Когда преобладает контактное взаимодействие, поляризация — положительна. Очевидно, что динамическая поляризация ядер (ДПЯ) представляет исключительный интерес как метод исследования взаимодействия радикалов с молекулами растворителя. При любом взаимодействии радикала с молекулами растворителя, если перекрываются их электронные оболочки, появляется спиновая плотность и изотропное СТВ с ядрами молекул — лигандов и увеличивается доля положительной поляризации.

В настоящее время выполнено большое число работ по исследованию ДПЯ в растворах в присутствии стабильных радикалов. Обычно исследуют знак и величину поляризации, зависимость ее от напряженности магнитного поля, температуры, вязкости раствора, концентрации радикалов. Экспериментальные данные сопоставляют с результатами теоретических расчетов, которые следуют из анализа постулируемых моделей взаимодействия и моделей движения в паре радикал — молекула (см. гл. IX, 1). В результате такого сопоставления получают данные о временах корреляции и константах СТВ в комплексах. Надежность этих результатов не всегда достаточна, поскольку нет однозначности в выборе исходной модели движения и взаимодействия в паре радикал — молекула. Однако качественные выводы о типе сольватации радикалов молекулами растворителя вполне надежны и однозначны. В дальней-

шем именно с позиций сольватации радикалов будет кратко рассмотрена динамическая поляризация протонов, ядер ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P в различных химических системах.

Первые работы по ДПЯ в растворах радикалов появились в 1961—1962 г. Была исследована поляризация протонов бензола, толуола, воды и других молекул в присутствии радикалов три-*трет*-бутилфеноксид (ТТБФ), гальваноксид (ГО), 1,3-бисдифенилен-2-фенилаллила (БДФА), динитрозилсульфоната калия (соли Фреми), ДФПГ, дианизилазотокси, динитродифенилазотокси и т. д. [80—86].

При насыщении ЭПР в этих случаях всегда наблюдалась сильная отрицательная поляризация протонов (эмиссия в спектрах ЯМР). Значение ДПЯ было либо равно $+1/2$, либо очень близко к ней. Таким образом, основной вклад в поляризацию вносит дипольное взаимодействие, которое модулируется трансляционным движением молекул в жидкости; энергии активации движения составляют $8 \div 12$ кДж/моль ($2 \div 3$ ккал/моль), предэкспоненты времен корреляции равны $\sim 10^{-12} \div 10^{-13}$ с [82].

Контактный вклад в поляризацию протонов был обнаружен в работе [87] при исследовании растворов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТМПО) в уксусной кислоте. Поляризация протонов уксусной кислоты в присутствии ТМПО возрастает с понижением температуры, тогда как в присутствии БДФА она уменьшается. Это означает, что БДФА создает отрицательную поляризацию (по дипольному механизму); в присутствии же ТМПО существенную роль играет контактный вклад в релаксацию. Контактный вклад оказывается большим для гидроксильных протонов по сравнению с метильными. Эти выводы находятся в согласии с данными о комплексообразовании радикалов за счет водородных связей (см. IX, 3).

Поляризация ядер ^{13}C была исследована в работах [88, 89] (обзор приведен в [89]). В большинстве случаев поляризация ядер ^{13}C в соединениях с sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизованными атомами углерода отрицательна, т. е. преобладает дипольный вклад в электрон-ядерную релаксацию. Лишь в галогензамещенных углеводородах поляризация либо слабо отрицательная, либо положительная, т. е. существенную роль играет контактное взаимодействие в комплексах радикал—молекула. Этот результат также согласуется с данными о парамагнитных сдвигах в таких комплексах (см. IX, 3).

Большое число работ посвящено ДПЯ ^{19}F [78, 90—97]. Уже в первых работах было отмечено сильное различие в характере ДПЯ ^{19}F и H [78]. Динамическая поляризация ядер была либо слабо отрицательной, либо положительной даже для таких сравнительно слабо сольватирующих молекул, как C_6F_6 , CF_3CF_3 , CF_3CCl_3 , *n*-дифторбензол и др. Это свидетельствует о существенном вкладе в поляризацию контактного взаимодействия. Действительно, было обнаружено, что контактный вклад зависит от пространственной

структуры молекул, стерического экранирования в комплексе радикал—молекула [95]. Кроме того, величина ξ в слабых полях увеличивается с ростом температуры, т. е. вклад контактного взаимодействия уменьшается по сравнению с вкладом дипольного [91]. Таким образом, времена корреляции контактного взаимодействия зависят от температуры сильнее, чем времена корреляции дипольного взаимодействия; оценки температурной зависимости контактного вклада дают, что $E_{\text{конт}} \approx 13,9$ кДж/моль (3,3 ккал/моль), $E_{\text{дип}} \approx 10,5$ кДж/моль (2,5 ккал/моль) [77].

Наиболее подробно природа контактных комплексов обсуждается в работе [97]. Развита модель, в которой рассматривается перекрывание электронных оболочек молекулы и радикала и перенос спиновой плотности на молекулярные орбитали молекулы при ван-дер-ваальсовом взаимодействии. Модель позволяет получать из данных о ДПЯ значения констант СТВ с ядрами лигандов и отношения времен корреляции дипольного и контактного взаимодействий; как и следовало ожидать, у контактных комплексов времена корреляции для обоих типов взаимодействий оказываются сравнимыми.

Аналогичные закономерности наблюдаются в ДПЯ ^{31}P [98—104]. Здесь также большую роль играет контактное взаимодействие в комплексах: поляризация ядер ^{31}P либо слабо отрицательная, либо положительная. Вклад контактного взаимодействия чувствителен к стерическому экранированию молекул, к химической природе соединений с атомом фосфора. Так, положительная поляризация ^{31}P значительно сильнее в фосфитах (с трехвалентным фосфором), где есть свободная неподеленная пара электронов, и гораздо слабее в фосфатах $(\text{RO})_3\text{PO}$, где пара электронов фосфора занята кислородом. Положительная поляризация велика в фосфатах $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в присутствии азотокисных радикалов [104] и радикала $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{C}\cdot$ [105], которые могут образовывать комплексы с водородной связью с участием протона фосфата. Динамическая поляризация ядер ^{31}P была найдена в фосфорнитрильных циклах; она оказалась чувствительной к структуре циклов, размерам их и т. п. [102].

Динамическая поляризация ядер ^7Li в спиртовых растворах литиевых солей чувствительна к химической природе радикала. Положительная поляризация наблюдается лишь в присутствии азотокисных радикалов и объясняется комплексообразованием радикалов со спиртовыми ассоциатами, в которых молекулы спирта сольватируют ионы лития [105]. В присутствии других радикалов (БДФА, ТТБФ и др.), которые не способны образовывать достаточно устойчивые комплексы, знак ДПЯ ^7Li отрицателен.

Экспериментальные данные ДПЯ ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P однозначно свидетельствуют об образовании контактных комплексов радикал—молекула, в которых происходит достаточно сильное взаимодействие электронных оболочек. Наилучшее согласие эксперимента с теорией ДПЯ получается в рамках трансляционной модели для

дипольного взаимодействия. Что касается контактного взаимодействия, то пока нельзя однозначно решить вопрос о выборе модели: мгновенно ли изменяется a или постепенно, по закону (IX. 86). Трудность выбора модели связана с тем, что остаются неясными детали молекулярных движений и взаимодействий в контактной паре радикал—молекула.

Для взаимодействия электронных оболочек радикала и молекулы в контактной паре существенны, по-видимому, оба возможных механизма: спиновая поляризация ван-дер-ваальсовой связи и делокализация спиновой плотности через донорно-акцепторные взаимодействия в паре. По крайней мере в настоящее время их следует рассматривать на равных основаниях. Детальных расчетов этих взаимодействий нет, хотя первые попытки осуществления таких расчетов были сделаны [106]. Одним из результатов этих попыток является вывод о том, что СТВ с тяжелыми ядрами (^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и т. д.) молекул в контактных парах должно значительно превосходить СТВ с протонами. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами о динамической поляризации этих ядер и о парамагнитных сдвигах в контактных комплексах (см. IX, 3).

5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ σ -СИСТЕМАХ

Закономерности распространения спиновой плотности в π -системах хорошо изучены экспериментально (главным образом благодаря методам ЭПР и ЯМР) и достаточно полно исследованы теоретически (методами квантовой химии).

О насыщенных молекулярных системах, или σ -электронных системах, лишь в последнее время появились экспериментальные результаты, на основании которых можно сформулировать некоторые закономерности распространения спиновой плотности. Теоретический анализ данных практически отсутствует, хотя квантово-химические расчеты некоторых систем выполнены.

Сформулируем некоторые закономерности распространения спиновой плотности в σ -системах. Ограничимся анализом систем, в которых неспаренный электрон находится в точке «старта» на атомной $2p$ - или молекулярной π -орбитали. Спиновую плотность на этой орбитали будем называть стартовой спиновой плотностью. С точки старта спиновая плотность распространяется в насыщенную молекулярную систему, в которой химические связи образуются sp^3 -гибридизованными орбиталями. К системам такого типа относятся алифатические радикалы, ароматические радикалы с алифатическими заместителями, парамагнитные комплексы ионов или стабильных радикалов с алифатическими лигандами и т. д.

На рис. IX.14 приведены относительные спиновые плотности ρ на протонах линейных алифатических цепей (кривая 1). Кривая 2 показывает характер распространения спиновой плотности в

циклических системах с инверсией, кривая 3 — в жестких циклических системах.

При анализе экспериментальных данных о константах СТВ и спиновых плотностях в σ -системах обнаруживается ряд эмпирических закономерностей.

1. Для алифатических цепей характерно сравнительно быстрое и монотонное затухание спиновой плотности вдоль цепи. При этом

знак спиновой плотности в целом обычно совпадает со знаком стартовой спиновой плотности: если стартовая ρ^{α} положительна, в цепи знак спиновой плотности также положителен.

2. Для алифатических систем, в которых отсутствует свободное вращение вокруг σ -связей, характерно альтернирование знаков спиновой плотности с постепенным затуханием абсолютного значения ее по мере удаления от старта (см. кривая 3 рис. IX.14). Альтернирование знаков спиновой плотности иногда проявляются в алифатических цепочках, особенно на концах, где спиновая плотность мала.

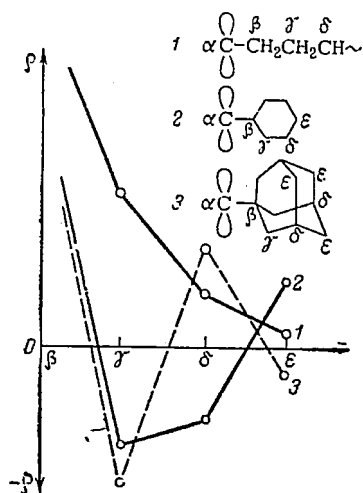


Рис. IX.14. Относительные спиновые плотности на протонах в насыщенных молекулярных системах.

Чередование знаков спиновых плотностей происходит вдоль системы насыщенных связей; затухание абсолютных значений спиновой плотности по системе связей осуществляется медленно и не всегда монотонно.

Ярким примером радикалов с альтернированием знаков констант СТВ и спиновых плотностей на атомах углерода и водорода являются азотокисные радикалы (табл. IX.14).

Таблица IX.14. Константы СТВ (в э) с ядрами H и ^{13}C в азотокисных радикалах

Радикал	Группа	$a^{13}\text{C}$	$a\text{H}$	Литература
	$\beta\text{-C}$	-3,6	-	[24—26] [107]
	$\gamma\text{-CH}_3$	+4,9	-0,21	
	$\gamma\text{-CH}_2$	+0,82	-0,40	
	$\delta\text{-CH}_2$	-0,32	0,15	
	$\beta\text{-C}$	-4,4	-	[53, 107]
	$\gamma\text{-CH}_3$	4,2	-0,1	

3. Характер распространения спиновой плотности в σ -систему зависит от стартовой спиновой плотности. Это особенно отчетливо видно на примере *трет*-бутильных групп (табл. IX. 15).

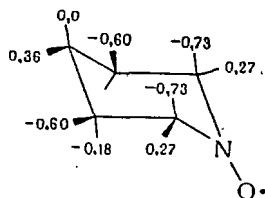
Таблица IX. 15. Константы СТВ с *трет*-бутильными протонами и стартовые спиновые плотности π -электрона в некоторых молекулярных системах

Радикал	Система	ρ_{α}^{π}	$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}, \gamma}, \text{э}$
Ди- <i>трет</i> -бутилазотокисный [53]		+0,40	-0,107
<i>трет</i> -Бутиладамантаназотокисный [43]		+0,40	-0,040
Три- <i>трет</i> -бутилфеноксил [53]		+0,43	+0,385
Радикал Коппингера [55]	»	+0,28 +0,14	+0,073 +0,045
Вердазилы, табл. IX. 9 [61-63]	»	+0,05 -0,06	+0,110 +0,035
(Комплексы никеля) [108]		+0,01	+0,022
» » [108]		+0,01	+0,030

4. В σ -системах, особенно в системах с фиксированной геометрией, наблюдается сильная угловая зависимость величин и знаков спиновых плотностей.

Высокая стереоспецифичность констант СТВ обнаруживается даже на далеких расстояниях от точки локализации стартовой спиновой плотности и является одной из самых замечательных особенностей σ -систем. Эта особенность проявляется не только в парамагнитных системах, но и в диамагнитных молекулах, где высокую стереоспецифичность обнаруживают константы спин-спиновой ядерного взаимодействия [109].

Стереоспецифичность констант СТВ ярко проявляется у азотокисного радикала танола (см. гл. IX. 2).



Эта последняя особенность должна служить отправной точкой при любых попытках теоретического описания спиновой плотности в σ -системах.

Особенности алифатических систем — малые барьеры внутреннего вращения, большое число конформаций, находящихся в равновесии, малые абсолютные значения спиновых плотностей в σ -системе — чрезвычайно затрудняют их экспериментальное и теоретическое исследование. Именно по этой причине такие исследования разрозненны и несистематичны.

Последовательный теоретический анализ рассмотренных выше закономерностей был проведен в работе Аброна [110]. Для описания распространения спиновой плотности в σ -системах использовались достаточно простые полуэмпирические методы, которые давали возможность учитывать корреляционные эффекты электронных взаимодействий и проводить разделение спин-делокализационного и спин-поляризационного вкладов, что важно для наглядной физической интерпретации расчетных результатов.

Расчеты распределения спиновой плотности в простейших алифатических радикальных системах показали, что удается качественно, а в ряде случаев и полуколичественно воспроизвести основные эмпирические закономерности изменения спиновой плотности в алифатических системах (затухание спиновой плотности, альтернация ее знака, зависимость спиновой плотности от стартовой плотности, стереоспецифичность, температурная зависимость).

Существенно, что распространение спиновой плотности зависит от геометрического строения радикалов. Изменение конформации может привести к изменению механизма распространения спиновой плотности, к изменению соотношения спин-делокализационного и спин-поляризационного вкладов. Именно это обстоятельство является причиной сложного поведения спиновой плотности в σ -системах. По этой же причине часто не удается найти универсальные полуэмпирические константы и параметры, описывающие распространение спиновой плотности в σ -системах.

6. ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНЫЙ ДВОЙНОЙ РЕЗОНАНС В РАДИКАЛАХ И БИРАДИКАЛАХ

Спектры ЯМР разбавленных жидких или твердых растворов радикалов в обычных условиях наблюдать не удается (см. гл. IX. 1). Однако их можно детектировать, используя одновременно две резонансные частоты — ЭПР и ЯМР. На этом принципе основан метод электрон-ядерного двойного резонанса.

Рассмотрим кратко схему ENDOR и его применение к исследованию радикалов. Пусть в радикале имеется лишь одно ядро (протон), константа СТВ с которым равна a ; энергии уровней такой системы описываются уравнениями (I.31). Схема переходов ENDOR показана на рис. IX.15. В четырехуровневой системе имеется два перехода ЭПР $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$ и $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$ с частотами $\gamma_e H \pm 1/2a$ и два перехода ЯМР $\alpha\beta \leftrightarrow \alpha\alpha$ и $\beta\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ с частотами $\gamma_n H \pm 1/2a$.

Относительные заселенности уровней указаны ниже
 ($p = \gamma_e H / 2kT$, $q = \gamma_n H / 2kT$, $r = a / 4kT$):

Уровень Заселенность	$\alpha\beta$	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$\beta\alpha$	Δ^*
равновесная при насыще- нии пере- хода ЭПР $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$	$1-p-q+r$ $1-q$	$1-p+q-r$ $1-p+q-r$	$1+p-q-r$ $1-q$	$1+p+q+r$ $1+p+q+r$	$2p-2r$ 0
при насыще- нии пере- хода ЯМР $\beta\beta \leftrightarrow \beta\alpha$	$1-q$	$1-p+q-r$	$1 + \frac{p+r}{2}$	$1 + \frac{p+r}{2}$	$\frac{p}{2} + \frac{r}{2} + q$
при инверсии уровней $\beta\beta$ и $\beta\alpha$	$1-q$	$1-p+q-r$	$1+p+q+r$	$1-q$	$p+2q+r$

* Разность заселенностей между уровнями ЭПР $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$.

При насыщении перехода ЭПР $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$ сигнал ЭПР отсутствует. Пусть теперь на частоте ЯМР перехода $\beta\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ приложен сильный радиочастотный импульс, в результате которого может иметь место инверсия заселенностей этих ядерно-спиновых уровней или их выравнивание (насыщение ЯМР). Инверсия или насыщение ЯМР-перехода $\beta\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ снимает насыщение перехода ЭПР $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ и индуцирует сигнал ЭПР. Величина сигнала ЭПР пропорциональна разности заселенностей уровней $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$. Аналогичная картина снятия насыщения ЭПР происходит при насыщении ЯМР-перехода $\alpha\beta \leftrightarrow \alpha\alpha$.

Можно представить два варианта наблюдения сигнала ENDOR.

1. Устанавливают постоянное значение напряженности магнитного поля и насыщают какой-либо переход ЭПР (например, $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$). Затем, изменяя частоту радиочастотного поля, проходят резонансные условия на частотах ЯМР-переходов $\alpha\beta \leftrightarrow \alpha\alpha$ и $\beta\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ с энергией $\gamma_n H \pm a/2$. В моменты прохождения резонанса будут сниматься насыщение ЭПР-перехода и индуцироваться сигналы ЭПР. Расстояние между двумя сигналами ЭПР измеряется разностью частот ЯМР и равно a . Например, в поле 3150 э (спектрометр трехсантиметрового диапазона) $\gamma_n H = 13,5$ МГц. Если константа СТВ с протоном равна 5 э, то переходы ENDOR будут наблюдаться на частотах $\gamma_n H \pm \pm 1/2 a$, т. е. при 6,5 и 20,5 МГц.

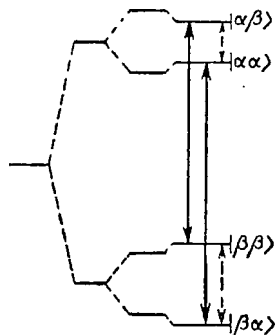


Рис. IX. 15. Схема переходов ENDOR (сплошной линией указаны переходы ЭПР, пунктирной — ЯМР).

2. Насыщают один из переходов ЯМР на радиочастоте и изменяют напряженность магнитного поля, все время удовлетворяя условия резонанса ЯМР. В моменты прохождения резонансных условий ЭПР будет сниматься насыщение для перехода ЯМР и будут детектироваться два сигнала с расстоянием между ними a .

Таким образом, в первом варианте детектируется сигнал ЭПР при изменении частоты ЯМР; во втором варианте детектируется сигнал ЯМР при изменении резонансного магнитного поля.

Для наблюдения спектров ENDOR необходимо, чтобы время τ , за которое достигается насыщение или инверсия заселенностей ядерно-спиновых уровней, было короче времени электронной релаксации, т. е. $\tau \ll T_{1e}$. Но $\tau = 1/\gamma_n H_1$ (H_1 — амплитуда радиочастотного поля; $T_{1e} \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ с), следовательно, чтобы удовлетворить условию $\tau \ll T_{1e}$, амплитуда радиочастотного поля должна быть достаточно большой (порядка 10—100 э).

В настоящее время ENDOR широко используется для исследования радикалов [111—116], триплетных состояний [117—119], F -центров кристаллов и других парамагнитных частиц. Широкое использование ENDOR обусловлено следующими причинами.

Во-первых, спектры ENDOR значительно проще, чем спектры ЭПР. Так, спектр ЭПР трифенилметила состоит из 196 линий, спектр ENDOR — всего лишь из шести линий (шесть групп эквивалентных протонов). В спектре ENDOR трифенилфеноксид имеет всего 7 линий (вместо 4050 в спектре ЭПР) [120].

Во-вторых, с помощью ENDOR измеряют малые константы СТБ, которые не могут быть определены из спектров ЭПР [121].

В-третьих, важным преимуществом ENDOR является возможность определять знаки констант СТБ в ориентированных радикалах. Для этой цели используют одновременно две радиочастоты на обоих переходах ЯМР [112, 122].

Линии спектров ENDOR, так же как линии ЭПР, уширяются анизотропным СТБ, если оно не полностью усредняется молекулярным движением. Так, в работе [123] по этой причине не удалось наблюдать спектры ENDOR на ядрах ^{19}F в трифенилметильных радикалах. Однако в диамагнитно-разбавленных монокристаллах из спектров ENDOR можно определять анизотропные СТБ.

Рассмотрим ENDOR в бирадикалах. Спин-гамильтониан

$$\mathcal{H} = \nu_e(S_{z1} + S_{z2}) + \sum_{i=1}^n [a_i(I_{z1}^i S_{z1} + I_{z2}^i S_{z2})] - \nu_n(I_{z1}^i + I_{z2}^i) + JS_1 S_2 \quad (\text{IX. 102})$$

отличается от спин-гамильтониана (VIII.1) только дополнительным членом, учитывающим зеемановскую энергию ядер. Суммирование в (IX.102) проводится по всем ядрам i с константами изотропного СТБ a_i ; $h\nu_e = \gamma_e H$, $h\nu_n = \gamma_n H$.

Пусть $J \ll a$, тогда бирадикал можно рассматривать как простую сумму двух монадикалов. Спиновые функции имеют простой вид $|\pm 1/2\rangle (m_1, \dots, m_i, \dots, m_n)$ и собственные значения

гамильтониана (IX. 102) определяют энергии уровней:

$$E_{1/2, m_i} = \frac{\nu_e}{2} + \sum_{i=1}^n m_i \left(\frac{a_i}{2} - \nu_n \right)$$

$$E_{-1/2, m_i} = -\frac{\nu_e}{2} - \sum_{i=1}^n m_i \left(\frac{a_i}{2} - \nu_n \right)$$

Для каждого из i ядер имеются два перехода ENDOR

$$\left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \left| m_1, \dots, m_i, \dots, m_k \right\rangle \leftrightarrow \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \left| m_1, \dots, m_i + 1, \dots, m_k \right\rangle$$

с частотами $\nu_i = \nu_n \pm a_i/2$.

Для частного случая — системы с одним протоном — схема уровней и переходов ENDOR была рассмотрена выше.

При $J \gg a$ имеются четыре спиновые функции $|T_{+1}\rangle$, $|T_0\rangle$, $|T_{-1}\rangle$ и $|S\rangle$, которые являются собственными функциями гамильтониана (IX. 102) с собственными значениями:

$$E_{T_{+1}} = \nu_e + \sum_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{2} - \nu_n \right) (m_{1i} + m_{2i}) + \frac{J}{4}$$

$$E_{T_0} = - \sum_{i=1}^n \nu_n (m_{1i} + m_{2i}) + \frac{J}{4}$$

$$E_{T_{-1}} = - \nu_e - \sum_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{2} + \nu_n \right) (m_{1i} + m_{2i}) + \frac{J}{4}$$

$$E_S = - \sum_{i=1}^n \nu_n (m_{1i} + m_{2i}) - \frac{3}{4} J$$

Для каждого из i ядер должны наблюдаться четыре частоты в спектре ENDOR (по одной в каждом из электронно-спиновых состояний). Однако ядерные переходы между уровнями синглетного состояния не приводят к появлению сигналов ENDOR, так как электронные переходы между синглетными и триплетными уровнями запрещены. Остаются три частоты ENDOR для каждого из i ядер, равные ν_n и $\nu_n \pm a_i/2$. Появление центральной линии с частотой ν_n является единственным отличием спектров ENDOR бирадикалов с сильным обменом от аналогичных спектров бирадикалов со слабым обменом.

В промежуточном случае $J \approx a$ состояния T_0 и S смешиваются, так что собственными функциями спин-гамильтониана (IX. 102) являются следующие функции: $|T_{-1}\rangle = \cos \varphi |T_0\rangle + \sin \varphi |S\rangle$, $|T_{+1}\rangle = -\sin \varphi |T_0\rangle + \cos \varphi |S\rangle$. Параметр φ определяется из условия

$\operatorname{tg} 2\varphi_i = (a_i/J)(m_{1i} - m_{2i})$. В этом случае помимо переходов ENDOR между уровнями T -состояний с частотами $\nu_n \pm a_i/2$ появляется ряд новых частот, так как электронные переходы между синглетным и триплетными состояниями разрешаются. Частоты этих переходов равны [124]:

$$\nu_n + J \sin^2 \varphi_i - \frac{a_i}{2} \cdot \sin 2\varphi_i$$

$$\nu_n + J \cos^2 \varphi_i + \frac{a_i}{2} \cdot \sin 2\varphi_i$$

$$\nu_n - J \cos^2 \varphi_i - \frac{a_i}{2} \cdot \sin 2\varphi_i$$

$$\nu_n - J \sin^2 \varphi_i + \frac{a_i}{2} \cdot \sin 2\varphi_i$$

Когда J сравнимо с a , центральная часть спектра ENDOR усложняется. Например, если имеется два протона (по одному в каждом из монорадикальных фрагментов), в центре спектра ENDOR появляются две линии с расщеплением $a^2/2J$. Если имеется много протонов, число пар таких линий возрастает, а расщепление между ними зависит от J в бирадикале.

В работе [124] были исследованы спектры ENDOR бирадикалов Чичибабина; определены константы СТВ с протонами в различных положениях колец и сравнены с константами СТВ монорадикалов близкого строения. Сравнение показало, что парамагнитные частицы в растворах бирадикала Чичибабина, которые дают спектры ЭПР и ENDOR, являются замещенными в пара-положении бифенилдифенилметильными радикалами (см. гл. VIII. 5).

ENDOR на ядре азота в азотокисных радикалах [125] имеет ряд интересных особенностей. Магнитные моменты ядер ^{14}N и ^{15}N отличаются в 14 раз, однако интенсивности сигналов ENDOR этих ядер сравнимы. Причина этого факта состоит в том, что истинная напряженность радиочастотного поля в точке нахождения ядра значительно превосходит напряженность внешнего радиочастотного поля. Объяснение этого явления радиочастотного усиления дано Гешвиндом [126]. Если радиочастотное поле H приложено перпендикулярно постоянному внешнему полю H_0 , их результирующая векторная сумма $H_{\text{эфф}}$ будет прецессировать вокруг направления H_0 с частотой ω . Так как ω много меньше частоты прецессии электрона, то электронный момент будет адиабатически следовать за направлением $H_{\text{эфф}}$ и создавать большое поле за счет СТВ. Одна из компонент этого сверхтонкого поля будет направлена вдоль H_0 и будет усиливать его. Усиление радиочастотного поля пропорционально отношению компоненты сверхтонкого поля к внешнему приложенному полю.

Из сдвигов линий спектров ENDOR за счет СТВ второго порядка можно определить величину $\langle a^{\text{N}} \rangle^2 = (a^{\text{N}})^2 + \langle \delta a^{\text{N}} \rangle^2$ (см. гл. III. 3), где первое слагаемое определяет статический сдвиг, вто-

рое — динамический сдвиг линий за счет СТВ второго порядка; $a^N = 14,34 \text{ э}$; $\langle a^N \rangle^2 = 276,7 \text{ э}^2$ (в таноле) [125]. Отсюда нетрудно найти величину среднеквадратичной флуктуации СТВ:

$$\langle (\delta a^N) \rangle^2 = \langle [a^N(t) - \langle a^N \rangle] \rangle = 71 \text{ э}^2$$

Эти флуктуации обусловлены анизотропной частью СТВ, модулируемой молекулярным вращением радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. McConnell H., Chesnut D., J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
2. Solomon I., Phys. Rev., 99, 559 (1955).
3. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., Издательство, 1963.
4. Хуцншвили Р. Г., УФН, 71, 9 (1960).
5. Shimizu H., Fujiwara S., J. Chem. Phys., 34, 1501 (1961).
6. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения, М., Издательство, 1962.
7. Johnson C. S., Adv. Magn. Resonance, 1, 33 (New York and London, 1965).
8. Fano U., Rev. Mod. Phys., 39, 74 (1957).
9. Redfield A., Adv. Magn. Resonance, 1, 3 (New York and London, 1965).
10. Kaplan J., J. Chem. Phys., 28, 278 (1958).
11. Alexander S., J. Chem. Phys., 37, 974, 967 (1962).
12. Johnson C., J. Chem. Phys., 39, 2111 (1963).
13. DeVoe E., MacLean C., J. Chem. Phys., 44, 1334 (1966).
14. McConnell H., Berger S., J. Chem. Phys., 27, 230 (1957).
15. Solomon I., Bloembergen N., J. Chem. Phys., 25, 261 (1956).
16. Abraham A., Phys. Rev., 98, 1729 (1955).
17. Bloembergen N., Purcell R., Pound R., Phys. Rev., 73, 679 (1948).
18. Hauser K., Stehlik D., Adv. Magn. Resonance, 3 (New York and London, 1968).
19. Torrey H. C., Phys. Rev., 92, 962 (1953).
20. Pfeifer H., Z. Naturforsch., 17a, 279 (1962).
21. Hubbard P., Phys. Rev., 131, 275 (1963).
22. Hubbard P., Proc. Roy. Soc., A291, 537 (1966).
23. Kreilick R., J. Am. Chem. Soc., 90, 2711, 5991 (1968).
24. Молин Ю. Н., ЖСХ, 8, 697 (1967); Теор. и эксп. хим., 5, 234 (1969).
25. Kreilick R., J. Chem. Phys., 46, 4260 (1967).
26. Priere R., Lemaire H., Rassat A., Rey P., Bull. Soc. chim. France, 4479 (1967).
27. Сысоева Н. А. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, 1970.
28. Briere R., Lemaire H., Rassat A., Dupand J.-J., Bull. Soc. chim. France, 4220 (1970).
29. Lajzerowicz-Bonneteau R. J., Acta crystallogr., B24, 196 (1968).
30. Ferrieu F., Nechtschein M., Chem. Phys. Letters, 11, 46 (1971).
31. Розанцев Э. Г., Гурьянова Е. Н., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 979.
32. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., Шейченко В. И., Розанцев Э. Г., Быстров В. Ф., Нейман М. Б., ЖСХ, 8, 1094 (1967).
33. Kopf P. W., Kreilick R. W., J. Am. Chem. Soc., 92, 4531 (1970).
34. Kopf P. W., Kreilick R. W., J. Am. Chem. Soc., 91, 6569 (1969); 92, 4531 (1970).
35. Kopf P., Kreilick R., Wooscock D., Ullman E., J. Am. Chem. Soc., 92, 4531 (1970).
36. Сагдеев Р. З., Молин Ю. Н., Кутикова Г. А., Володарский Л. Б., Теор. и эксп. хим., 6, 220 (1970).
37. Сагдеев Р. З., Молин Ю. Н., Кутикова Г. А., Володарский Л. Б., ЖСХ, 9, 903 (1968).

38. Сысоева Н. А., Шолле В. Д., Розанцев Э. Г., Бучаченко А. Л., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, 1821.
39. Michon P., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 3561 (1971).
40. Espie J.-C., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 4385 (1971).
41. Lemaire H., Rassat A., Rey P., Chem. Phys. Letters, 2, 573 (1968).
42. Rassat A., Ronzand I., J. Am. Chem. Soc., 93, 5041 (1971).
43. Morat C., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, 893 (1971).
44. Сысоева Н. А., Шейченко В. А., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 9, 312 (1968).
45. Calder A., Forrester A., Emsley J., Luckhurst G., Storey R., Mol. Phys., 18, 481 (1970).
46. Pedersen J., Torssell K., Acta Chem. Scand., 25, 3151 (1971).
47. Jacobsen H., Torssell K., Tetrahedron Letters, 1970, 5003.
48. Forrester A., Ramasseul R., Chem. Comm., 1970, 384.
49. Jacobsen H., Petersen T., Torssell K., Tetrahedron Letters, 1971, 2913.
50. Kreilick R. W., Becher J., Ullman E. F., J. Am. Chem. Soc., 91, 5121 (1969).
51. Kopf P. W., Kreilick R., Boocock D. G. B., Ullman E. F., J. Am. Chem. Soc., 92, 4531 (1970).
52. Ullman E., Boocock D., Chem. Comm., 1161 (1969).
53. Hausser K., Brunner H., Jochims J., Mol. Phys., 10, 253 (1966).
54. Kreilick R. W., Mol. Phys., 14, 495 (1968).
55. Yamauchi F., Kreilick R., J. Am. Chem. Soc., 91, 3429 (1969).
56. Kreilick R., J. Am. Chem. Soc., 90, 5991 (1968).
57. Espersen W., Kreilick R., Mol. Phys., 16, 577 (1969).
58. Espersen W., Kreilick R., J. Phys. Chem., 73, 3370 (1969).
59. Kopf P. W., Kreilick R. W., J. Am. Chem. Soc., 91, 6569 (1969).
60. Brinen J., Orloff M., Chem. Phys. Letters, 1, 276 (1967).
61. Neugebauer F., Trischmann H., Taigel G., Monatsh., 713 (1967).
62. Neugebauer F., Brunner H., Hausser K., Tetrahedron, 3623 (1971).
63. Kopf P., Морокита К., Kreilick R., J. Chem. Phys., 54, 105 (1971).
64. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., Степанянц А. У., ЖСХ, 9, 311 (1968).
65. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 13, 42 (1972).
66. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 13, 221 (1972).
67. Сысоева Н. А., Пехк Т. И., Липмаа Э. Т., Бучаченко А. Л., ЖСХ, 419 (1972).
68. Coggeshall N. D., Saier E. L., J. Am. Chem. Soc., 73, 5414 (1951).
69. Самитов Ю. Ю., Ибрагимов Д., Теор. и эксп. хим., 1, 387 (1965).
70. Кабанкин А. С., Жидомиров Г. М., Бучаченко А. Л., ЖСХ 13, 423 (1972).
71. Свитыч Р. С., Яблонский О. П., Бучаченко А. Л., ДАН СССР 204, 401 (1972).
72. Morishima I., Endo K., Yonezawa T., Chem. Phys. Letters, 9, 143 (1971).
73. Morishima I., Endo K., Yonezawa T., Chem. Phys. Letters, 9, 203 (1971).
74. Morishima I., Endo K., Yonezawa T., J. Am. Chem. Soc., 93, 2048 (1971).
75. Кабанкин А. С., Жидомиров Г. М., Бучаченко А. Л., J. Magn. Resonance, 9, 199 (1973).
76. Сагдеев Р., Молин Ю., ЖСХ, 7, 38 (1968).
77. Gutowski H., Tai J., J. Chem. Phys., 39, 208 (1963).
78. Richards R., Proc. Roy. Soc., A291, 487 (1966).
79. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Василейская Н. С., Муслин Д. В., ДАН СССР, 192, 129 (1970).
80. Hausser K. H., Reinhold F., Z. Naturforsch., 16a, 1114 (1961).
81. Haupt J., Müller-Warmuth W., Z. Naturforsch., 17a, 1011 (1962).
82. Richards R. E., White J., Proc. Roy. Soc., A269, 287 (1962).

83. Richards R. E., White J., Proc. Roy. Soc., A279, 481 (1964).
84. Kramer K. D., Müller-Warmuth W., Schindler J., J. Chem. Phys., 43, 31 (1965).
85. Kramer D., Müller-Warmuth W., Schindler J., Z. Naturforsch., 20a, 1331 (1965).
86. Матевосян Р. О., Степанов А. П., Сташков Л. И., ЖОХ, 1965, 1922.
87. Müller-Warmuth W., Mol. Phys., 17, 105 (1969).
88. Natusch D. F. S., Richards R. E., Chem. Comm., 1966, 579.
89. Cannon T., Richards R., Taylor D., J. Chem. Soc., A, 1970, 1180.
90. Richards R. E., White J., Proc. Roy. Soc., A283, 459 (1965).
91. Степанов А. П., Матевосян Р. О., Холевинская Л. В., Теор. и эксп. хим., 2, 371 (1966).
92. Dwek R., Kenworthy J., Richards R., Chem. Comm., 1966, 74.
93. Dwek R., Mol. Phys., 13, 27 (1967).
94. Dwek D. A., Caplan P. J., Poindexter E. H., Chem. Phys. Letters, 3, 283 (1969).
95. Poindexter E. H., Stewart J. R., Caplan P. J., J. Chem. Phys., 47, 2862 (1967).
96. Müller-Warmuth W., Van Streenwinkel, Noack F., Z. Naturforsch., 23a, 506 (1968).
97. Webb R. H., Nghia N. V., Pearlman M. R., Poindexter E. H., Caplan P. J., J. Chem. Phys., 50, 4408 (1969).
98. Dwek R., Richards R., Chem. Comm., 1966, 581.
99. Atkins P. W., Dwek R. A., Reid J. B., Richards R. E., Mol. Phys., 13, 175 (1967).
100. Dwek R. A., Paddock N. L., Potenza J. A., Poindexter E. H., J. Am. Chem. Soc., 91, 5436 (1969).
101. Poindexter E. H., Dwek R. A., Potenza J. A., J. Chem. Phys., 51, 628 (1969).
102. Poindexter E. H., Glazer R. R., J. Am. Chem. Soc., 92, 4784 (1970).
103. Poindexter E. H., Neil G. R., J. Chem. Phys., 52, 5648 (1970).
104. Dwek R., Richards R., Taylor D. Annual Review of NMR Spectroscopy, vol. 2, London — New York, 1969.
105. Potenza J., Linowski J., J. Chem. Phys., 54, 4095 (1971).
106. Dwek R., Richards R., Taylor D., J. Chem. Soc., 1970, 1173.
107. Hatch G., Kreilick R., Chem. Phys. Letters, 10, 490 (1971).
108. Eaton D., Josey A., Benson R., J. Am. Chem. Soc., 89, 4040 (1967).
109. Barfield M., J. Phys. Chem., 74, 621 (1970).
110. Абронин И. А. Канд. дисс. ИХФ АН СССР, М., 1970.
111. Hyde J., J. Chem. Phys., 43, 1806 (1965).
112. Cook R., Whiffen D., Proc. Phys. Soc., 84, 845 (1964).
113. Cole T., Heller C., Lambe J., J. Chem. Phys., 34, 1447 (1961).
114. Kwiram A., Hyde J., J. Chem. Phys., 42, 791 (1965).
115. Cook R., Whiffen D., J. Chem. Phys., 43, 2908 (1965).
116. Kwiram A., J. Chem. Phys., 49, 2860 (1968).
117. Hutchison C. A., Pearson G. A., J. Chem. Phys., 43, 2545 (1965).
118. Hutchison C. A. Jr., J. Phys. Chem., 71, 203 (1967).
119. Goncalves A. M. P., Hutchison C. A. Jr., J. Chem. Phys., 49, 4235 (1968).
120. Hyde J., J. Phys. Chem., 71, 68 (1967).
121. Atherton N. M., Blackhurst A. J., Cook J. P., Trans. Faraday Soc., 67, 2510 (1971).
122. Freed J., J. Chem. Phys., 50, 2271 (1969).
123. Allendoer R. D., Maki A. H., J. Am. Chem. Soc., 91, 1088 (1969).
124. Brauer H.-D., Stieger H., Hyde J., Kospert L., Luckhurst G., Mol. Phys., 17, 457 (1969).
125. Leniart D., Vedrine J., Hyde J., Chem. Phys. Letters, 6, 637 (1970).
126. Geschwind S., Hyperfine interactions, New York, 1967,

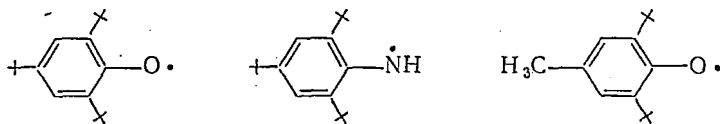
Взаимодействие радикалов с молекулами растворителей, во-первых, изменяет электронную структуру радикалов, во-вторых, влияет на их реакционную способность [1]. Структурный аспект сольватации радикалов будет рассмотрен в этой главе, кинетический — в главе XII.

1. СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ СОЛЬВАТАЦИИ РАДИКАЛОВ

Сольватация радикала возмущает его электронную оболочку, изменяет молекулярные орбитали радикала; при этом изменяются g -фактор и константы СТВ в радикале.

Зависимость констант СТВ и g -факторов радикалов от природы растворителей отмечается очень часто. Особенно сильное влияние растворителя на спектры ЭПР обнаруживается для ион-радикалов; для нейтральных радикалов это влияние слабее, однако если в радикале имеются полярные группы или гетероатомы, они легко обнаруживаются.

Спектры ЭПР радикалов



были детально исследованы в большом числе растворителей [2]. Константы СТВ первых двух радикалов практически не зависят от растворителя. Лишь для последнего радикала обнаружены слабые зависимости констант СТВ с протонами группы CH_3 и *meta*-протонами от дипольного момента молекул растворителей.

Зависимости можно представить в аналитическом виде:

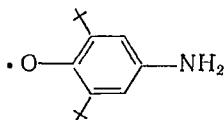
$$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 11,1(1 + 0,01\mu) \text{ э}$$

$$a_{\text{meta}}^{\text{H}} = 1,7(1 - 0,01\mu) \text{ э}$$

где μ — дипольный момент молекулы растворителя.

Никакого специфического влияния растворителей не было обнаружено.

В феноксильном радикале



константы СТВ a^N и a_{NH}^H гораздо более чувствительны к растворителю [3]; несомненно, что это связано со специфической сольватацией группы NH_2 радикала. Не обнаружено какой-либо корреляции в изменениях констант СТВ и диэлектрической проницаемости растворителя, хотя попытки найти эту корреляцию предпринимались неоднократно.

В работе [4] была установлена линейная корреляция между константами СТВ с ядром азота в ДФПГ и его производных и потенциалом ионизации молекул — доноров. Суммарное уменьшение спиновой плотности на радикале за счет переноса ее на лиганд составляет 6—8%.

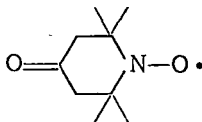
Наиболее детально исследовано влияние растворителей на спектры ЭПР азотокисных радикалов. Для дифенилазотокисного радикала a^N линейно связана с дипольным моментом молекулы растворителя:

$$a^N = 9,24 + 0,22\mu$$

Изменения констант СТВ в растворителях, способных образовывать водородную связь с радикалом, не подчиняются этой зависимости [2].

Сильное влияние водородной связи на константы СТВ в азотокисных радикалах отмечалось в работах [5, 6].

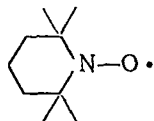
Для более точного измерения различий в константах СТВ и g -факторах свободных и сольватированных радикалов в работах [7, 8] было предложено снимать одновременно спектры ЭПР радикалов в различных растворителях. Так, можно помещать в резонатор спектрометра ЭПР две ампулы, одна из которых содержит раствор радикала в инертном, несольватирующем растворителе (гептан, циклогексан и т. д.), а другая — раствор того же радикала той же концентрации, но в сольватирующем растворителе. Пример спектра ЭПР с такой записью для радикала



показан на рис. X.1. Отчетливо видны и легко измеримы сдвиги линий спектра за счет изменения a^N и g -фактора радикала. Изменения в a^N и g -факторе радикалов вызывают растворители, способные образовывать водородные связи. Они увеличивают a^N и уменьшают g -фактор.

Как было показано в гл. II, отклонение g -фактора азотокисного радикала от g -фактора свободного электрона, $\Delta g = g - g_e$,

однозначно связано со спиновой плотностью на атоме кислорода и энергией возбуждения неподеленной пары электронов, т. е. с энергией $n - \pi^*$ -перехода. Действительно, изменения a^N и g -фактора радикалов при сольватации сопровождаются сдвигом $n - \pi^*$ -полосы электронных спектров поглощения в коротковолновую область (голубой сдвиг). На рис. X.2 показана зависимость Δg от $(\Delta E_{n-\pi^*})^{-1}$ для радикала



В соответствии с теоретическими предсказаниями наблюдается хорошая линейная корреляция этих величин.

Таким образом, изменения g -фактора при сольватации радикала хорошо коррелируют с коротковолновыми сдвигами $n - \pi^*$ -полос поглощения в электронных спектрах, так как то и другое обусловлено влиянием водородной связи, которая образуется с участием неподеленной пары электронов атома кислорода ра-

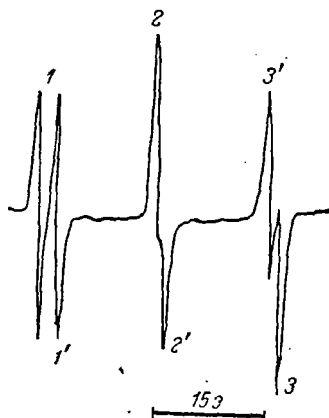


Рис. X.1. Спектры ЭПР радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксида в воде и ацетоне, записанные одновременно (компоненты 1, 2 и 3 относятся к радикалу в воде, линии 1', 2' и 3' принадлежат радикалу в ацетоне).

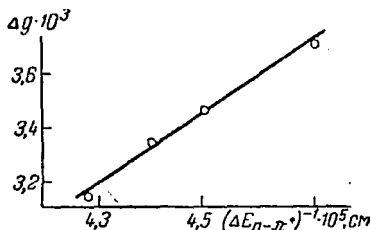


Рис. X.2. Зависимость сдвига g -фактора от энергии возбуждения в 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксиде.

дикала. При этом происходит дополнительное снятие орбитального вырождения и увеличение расстояния между основным и первым возбужденным состоянием.

Рассмотрим теперь причины изменения a^N в азотокисных радикалах. В табл. X.1 приведены константы изотропного и анизотропного СТВ в радикале

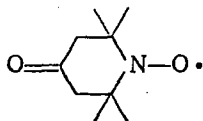


Таблица X. I. Константы СТВ
в 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксиде

Растворитель	a^N , э	b^N , э
Цетан	15,6	9,8
Ацетон	15,6	9,7
Этанол	15,9	10,3
Глицерин	15,9	10,3
Метанол	16,3	10,2

$$* b_N \approx \frac{T_{zz}}{2}.$$

Из данных таблицы следует, что при образовании водородной связи спиновая плотность неспаренного π -электрона на азоте увеличивается приблизительно на 5%; при этом отношение a^N/b^N почти не меняется, т. е. основной причиной увеличения a^N при сольватации является увеличение спиновой плотности на азоте, а не изменение спин-поляризационных констант. Симбатное увеличение a^N и b^N в азотокисных радикалах и в ДФПГ наблюдали также авторы работы [6].

При сольватации радикала $\text{HN(Ph)O}\cdot$ симбатно с увеличением a^N возрастала константа СТВ с присоединенным протоном a^H [9], причем расчет спиновой плотности в этом радикале по методу Мак-Лечлана хорошо передает поведение констант СТВ, если принять, что при сольватации увеличивается кулоновский интеграл атома кислорода (увеличивается параметр h в выражении $\alpha = \alpha_c + h\beta_{c-c}$). Изменение локального заряда на атоме кислорода и связанное с ним изменение кулоновских интегралов как одна из причин перераспределения спиновой плотности при сольватации радикалов обсуждалось еще ранее Генделем, Фридом и Фрэнкелем [10].

При сольватации радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CN(H)O}\cdot$ константы a^H и a^N также увеличиваются, но в отличие от предыдущего случая отношение a^N/a^H не остается постоянным: a^H возрастает при сольватации больше, чем a^N [11].

Таким образом, если разделить электронную оболочку π -электронных радикалов на π - и σ -системы, то можно отметить, что изменение g -фактора при образовании водородной связи отражает влияние этой связи на σ -систему, а изменения в константах изотропного и анизотропного СТВ определяют влияние ее на π -систему. Конечно, такое разделение довольно условное; в действительности при сольватации изменяются, модифицируются все молекулярные орбитали радикала, и при строгом рассмотрении сольватации необходимо учитывать эти изменения при расчете констант СТВ и g -фактора.

Изменение g -фактора дифенилазотокисного и ди-*трет*-бутил-азотокисного радикалов при образовании водородных связей было

детально исследовано в работах [12, 13]. Результаты теоретического расчета g -фактора дифенилазотокисного радикала (см. гл. II. 2) хорошо согласуются с экспериментальными данными; учет модификации МО радикала при сольватации и вычисление изменения g -фактора также дали хорошее согласие с опытом [12]. Основные вклады в изменение g -фактора вносят перераспределение спиновой плотности во фрагменте $>N-O$ и изменение энергии $n-\pi^*$ -перехода [12]. Существенно, что оба вклада в Δg сравнимы. Это иллюстрируют данные табл. X. 2, в которой показано, что суммарное изменение g -фактора ди-*трет*-бутилазотокисного радикала $\delta\Delta g$ (относительно гексана) можно разделить на два слагаемых $(\delta\Delta g)_1$ и $(\delta\Delta g)_2$, где первое слагаемое относится к вкладу неподеленной пары электронов, второе — к вкладу электронов связи $N-O$. Расчет g -фактора (см. гл. II. 2) показывает: относительная доля вкладов мало зависит от того, рассматривается ли неподеленная пара электронов на кислороде как p_y^2 -пара или предполагается, что она имеет гибридизацию sp^2 [13].

Таблица X. 2. Вклады в Δg
для ди-*трет*-бутилазотокисного радикала [13]

Растворитель	$\delta\Delta g \cdot 10^5$	Гибридизация неподеленной пары электронов на кислороде			
		p_y^2		sp^2	
		$(\delta\Delta g)_1$	$(\delta\Delta g)_2$	$(\delta\Delta g)_1$	$(\delta\Delta g)_2$
Гексан	0	0	0	0	0
Тетрахлорметан	-7	-1	-6	-1	-6
Толуол	-8	-2	-6	-3	-5
Ацетон	-10	-3	-7	-4	-6
Ацетонитрил	-17	-5	-12	-7	-10
Метанол	-35	-11	-24	-15	-20
Вода	-58	-21	-37	-29	-29

Сольватация радикалов влияет также на скорость электронной релаксации. Так, в сольватирующих растворителях время релаксации T_1 в 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксиде в 3—4 раза больше, чем в несольватирующих растворителях [14].

Калориметрическое исследование сольватации ди-*трет*-бутилазотокисного радикала и соответствующего гидроксилamina было выполнено в работе [15]; измерены парциальные мольные теплоты растворения радикалов и молекул в различных растворителях. Теплоты растворения являются суммарным тепловым эффектом и их количественная интерпретация затруднительна; ясно лишь то, что в ароматических растворителях сольватация радикалов значительно эффективнее, чем в алифатических.

Наконец, следует отметить сольватацию азотокисных радикалов в ионных растворах (водные растворы неорганических солей

металлов I группы). Константы СТВ a^N диалкилазотокисных радикалов мало зависят от природы аниона (Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , ClO_4^-), но гораздо более чувствительны к природе катиона [K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , $N(C_2H_5)_4^+$]; при этом катионы малого радиуса (Li^+ , Na^+) сильнее сольватируют радикалы и вызывают наиболее сильные изменения a^N (например, в 10 M растворе $LiCl$ в воде $a^N = 17,45$ э) [16].

Знать зависимость констант СТВ и g -факторов радикалов от растворителя очень полезно при исследовании гетерофазных систем, например эмульсий вода — бензол и т. д. Особый интерес представляют биологические системы (типа липид — вода). В таких системах радикалы, находящиеся в липидной и в водной частях, отличаются константами СТВ и g -факторами. На рис. X.3 показаны спектры ЭПР ди-*трет*-бутилазотокисного радикала в эмульсии вода — кокосовое масло [17]; эти спектры подобны тем, которые изображены на рис. X.1. Количественный анализ таких спектров позволяет определить коэффициент распределения радикала между фазами, а само наблюдение спектров подобного

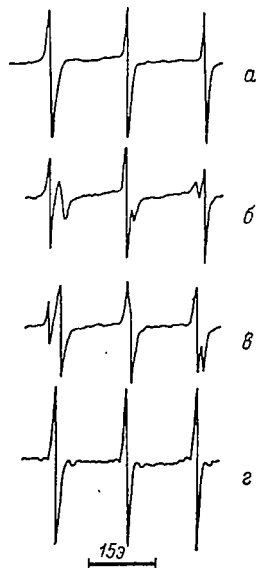
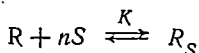


Рис. X.3. Спектры ЭПР ди-*трет*-бутилазотокисного радикала в воде (а); в водной эмульсии, содержащей 8% (б) и 23% кокосового масла (в); в кокосовом масле (г) [17].

типа является однозначным свидетельством гетерофазности системы.

2. ДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ РАДИКАЛОВ

Схема сольватации свободного радикала R молекулой растворителя S имеет вид



где n — координационное число сольвата; R_S — сольватированный радикал.

Если частота образования и распада сольватной оболочки радикала меньше, чем разность констант СТВ свободного и сольватированного радикала, то спектр ЭПР такой системы должен представлять сумму спектров обоих типов радикалов. Если же эта частота много больше, чем разность констант СТВ, будет наблюдаться один спектр с усредненной константой СТВ:

$$\bar{a} = ap + a_S p_S \quad (X. 1)$$

где p и p_S — мольные доли свободных и сольватированных радикалов.

Из уравнения (X.1) и условия равновесия комплексообразования легко получить, что

$$K[S]^n = \frac{\bar{a} - a}{a_s - a} \quad (\text{X.2})$$

или

$$\bar{a} = \frac{(a + a_s) + \eta(a_s - a)}{2} \quad (\text{X.3})$$

где

$$\eta = \frac{2\bar{a} - (a + a_s)}{a_s - a} \quad (\text{X.4})$$

кроме того

$$\eta = \frac{K[S]^n - 1}{K[S]^n + 1} \quad (\text{X.5})$$

и изменяется от -1 (все радикалы несольватированы) до $+1$ (все сольватированы); $\eta = 0$ при $[S] = K^{-1/n}$.

Экспериментальные исследования азотокисных радикалов [7, 8] показали, что в смесях двух растворителей (один из которых сольватирует радикалы, другой инертен) всегда наблюдается лишь один спектр ЭПР со средним значением константы СТВ \bar{a}^N . Это означает, что время жизни радикала в сольватированном состоянии много меньше $(a_s - a)^{-1}$. По этой же причине не наблюдаются расщепления в спектрах ЭПР, обусловленного СТВ с гидроксильным протоном, участвующим в водородной связи (время существования водородной связи много меньше обратной величины константы СТВ с этим протоном).

Измеряя экспериментально a и a_s (в инертном и в сольватирующем растворителях) и \bar{a} (в смесях их), можно, пользуясь уравнениями (X.2) — (X.5), находить константы равновесия комплексообразования K . Уравнение (X.2) выполняется при $n = 1$, т. е. координационное число комплекса равно единице. Константа равновесия комплексообразования 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида с молекулами воды [7] $K = 1,2 \cdot 10^{-4} \exp(-2400/RT)$ л/моль. Энергия водородной связи радикала не отличается от энергий обычных водородных связей. Дополнительные доказательства комплексообразования радикалов, молекулярные модели комплексов и времена их жизни приведены в гл. IX.

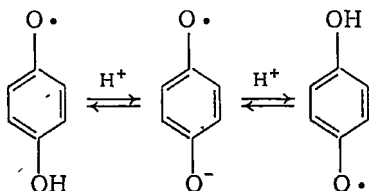
Переход радикала между двумя состояниями — свободным и сольватированным — должен приводить к модуляции изотропного СТВ и к уширению линий ЭПР. При этом могут реализоваться разные варианты уширения. Рассмотрим их на примере состоящего из трех линий спектра ЭПР азотокисного радикала. Если при сольватации изменяется только константа СТВ, то уширяться должны лишь крайние линии спектра на величину, пропорциональную $(a_s - a)^2\tau$, где τ — время жизни комплекса. Пример такого уширения был рассмотрен в гл. III. Если при сольватации изменяется лишь g -фактор, то уширяться должны все линии спектра на величину, пропорциональную $[(g - g_s)\beta H]^2\tau$. При совме-

ством изменении a и g уширяться будут все линии спектра ЭПР, но уширение центральной линии пропорционально $[(g - g_s)\beta H]^2\tau$, а уширение крайних приблизительно пропорционально $[(a - a_s) + (g - g_s)\beta H]^2\tau$.

При сольватации стабильных радикалов такое уширение линий пока не удалось наблюдать достаточно четко, поскольку времена корреляции τ и разности $(a - a_s)$ и $(g_s - g)$ достаточно малы, из-за чего уширения невелики. При сольватации ион-радикалов эти величины гораздо больше и уширение линий по такому механизму иногда удается наблюдать.

Интересный пример альтернирования ширин линий при модуляции изотропного СТВ наблюдали авторы работ [18, 19] при обратимой протонизации анион-радикалов семихинонов с образованием феноксильных радикалов.

Схема протонизации имеет вид:



В анион-радикале семихинона имеются две пары полностью эквивалентных протонов; наблюдается обычный спектр 1:4:6:4:1. Однако при уменьшении pH раствора протонизация анион-радикала приводит к образованию феноксильных радикалов, в которых обе пары атомов водорода (*орто* и *мета*) неэквивалентны (см. гл. V.3). Обмен протонов сопровождается обменом этих пар, т. е. *пара*-водороды становятся *орто* (и наоборот), и модуляцией a^H с частотой протонизации. Модуляция СТВ уширяет некоторые линии ЭПР и при определенных значениях pH раствора в спектре остаются лишь три линии с соотношением интенсивностей 1:4:1 (схема уширения рассмотрена в гл. III, 3; см. табл. III.2). Из величин уширения можно найти спектральные плотности и вычислить константу скорости протонизации k ; для анион-радикала семихинона $k = 1,5 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачева О. П., Бучаченко А. Л., Усп. хим., 36, 475 (1967).
2. Mukai K., Nishiguchi H., Ishizu K., Deguchi Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 273 (1967).
3. Scheffler K., Stegman H., Z. Phys. Chem., 44, 353 (1965).
4. Рыжманов Ю. М., Егорова А. А., ДАН СССР, 191, 148 (1970).
5. Ильясов А. В., ЖСХ, 3, 95 (1962).
6. Гарифьянов Н. С., Ильясов А. В., Яблоков Ю. В., ДАН СССР, 149, 876 (1963).
7. Бучаченко А. Л., ДАН СССР, 158, 932 (1964).
8. Бучаченко А. Л., Ткачева О. П., ЖСХ, 6, 32 (1965).

9. Kikuchi O., Someno K., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2549 (1967).
10. Gendel J., Freed J., Fraenkel G., J. Chem. Phys., 37, 2832 (1962).
11. Wajer Th., Mackor A., de Boer Th. J., Tetrahedron, 25, 175 (1969).
12. Kawamura T., Matsunami S., Yonezawa T., Fukui K., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1935 (1965).
13. Kawamura T., Matsunami S., Yonezawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1111 (1967).
14. Ильясов А. В., Гарифьянов Н. С., Тимеров Р. Х., ДАН СССР, 150, 588 (1963).
15. Bentrude W., MacKnight A., J. Am. Chem. Soc., 92, 5259 (1970).
16. Briere R., Rassat A., Rey P., J. Chim. Phys., 1575 (1966).
17. Bales B., Baur M., Chem. Phys. Letters, 7, 341 (1970).
18. Yamazaki T., Piette L., J. Am. Chem. Soc., 87, 986 (1965).
19. Smith I. C. P., Carrington A., Mol. Phys., 12, 439 (1967).

ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ, ПОЛИМЕРОВ И БИОПОЛИМЕРОВ

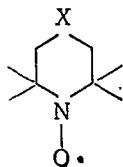
Использование стабильных радикалов для исследования жидкостей, полимеров и биологических систем основано на анализе изменений ширины линий спектров ЭПР, вызванных вращательной и поступательной диффузией радикалов (см. гл. III).

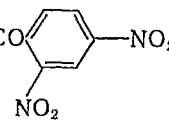
Подвижность радикала зависит от подвижности молекул окружающей среды, поэтому радикал является своеобразным молекулярным датчиком структурной и динамической информации о локальном окружении. Наиболее удобными для этих целей оказались азотокисные радикалы (АР), например I—XX. Исключительная устойчивость многих АР, хорошая растворимость в водных и органических средах, сравнительная простота спектров ЭПР — все это дает им большие преимущества перед другими известными стабильными радикалами.

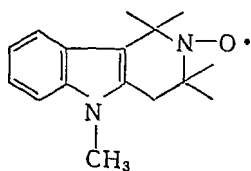
Для изучения биологических и полимерных систем часто используются радикалы, ковалентно связанные с макромолекулой (метод спиновых меток) [1]. Другим вариантом применения стабильных радикалов является метод парамагнитного зонда. Он основан на исследовании вращательной и поступательной подвижности радикала — зонда, введенного в матрицу.

Применение стабильных радикалов для изучения различных систем получило широкое распространение и популярность. Подробно этот вопрос освещен в обзорах [1—7].

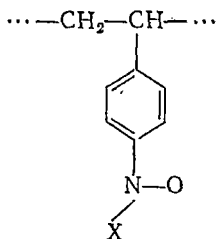
Рассмотрим некоторые новые аспекты, расширяющие перспективы исследований в этом направлении.



- | | |
|---|--|
| I. X — CH ₂ | VI. X — CHNHCOC ₃ H ₇ |
| II. CH(OH) | VII. CHOCOPh |
| III. C=O | VIII. CHOCO-  |
| IV. CHNHCOC ₂ H ₅ | IX. CHNHCOC ₁₅ H ₃₁ |
| V. CHOCOC ₂ H ₅ | X. CHOCOC ₁₇ H ₃₅ |

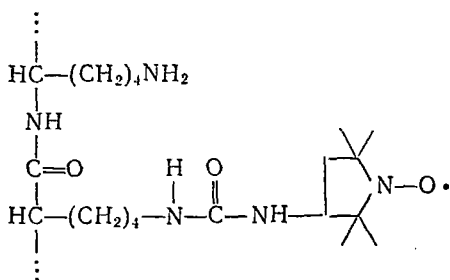


XI

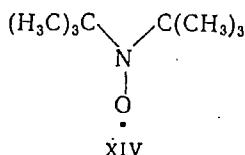


XII

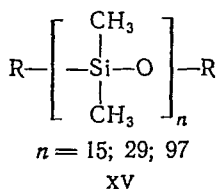
X — Ph, C(CH₃)₃



XIII

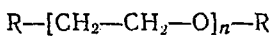


XIV



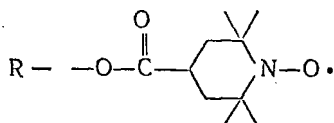
$n = 15; 29; 97$

XV

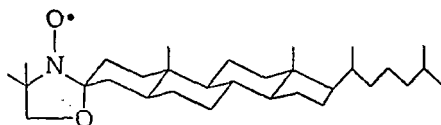


$n = 25; 47; 140$

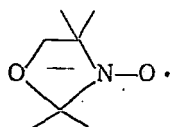
XVI



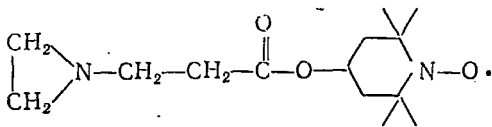
XVII



XVIII



XIX



XX

1. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ

Вращательную подвижность можно определять из спектров ЭПР разбавленных растворов радикалов.

Характеристикой интенсивности вращательного движения является τ_K — время корреляции (см. гл. III). Кроме того, используются величины: $\nu \equiv 1/\tau_K$, условно называемые частотой вращения, и коэффициент вращательной диффузии $D_{вр} \equiv 1/6\tau_K$.

На рис. XI.1 приведен спектр ЭПР радикала I в глицерине при различных временах корреляции. В области быстрых движений ($5 \cdot 10^{-11} < \tau_k < 1 \cdot 10^{-9}$ с) анализ ширины линий таких спектров

можно проводить по уравнениям (III.61); при этом отношение ширины линий различных компонент спектра удобно выражать через отношение интенсивностей [см. уравнение (III.72)].

Расчет по уравнению (III.72) с использованием главных значений тен-

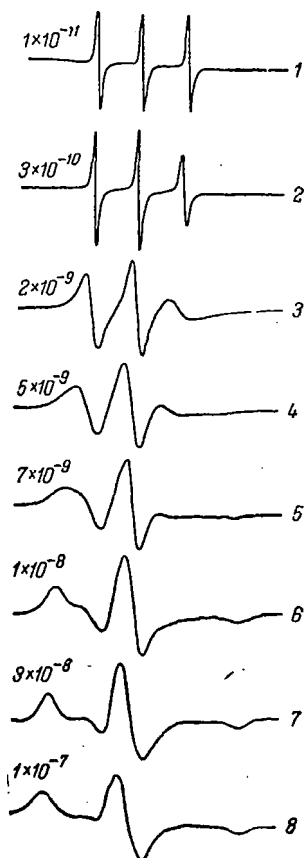


Рис. XI.1. Спектр ЭПР радикала I в глицерине при различных временах корреляции.

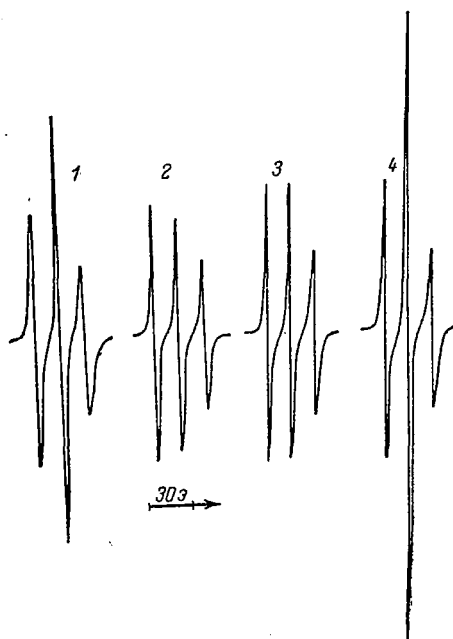


Рис. XI.2. Спектры ЭПР радикала I в жидкостях и полимерах:

1—в вазелиновом масле, $T=255$ К; 2—в кумоле, $T=255$ К; 3—в декалине, $T=223$ К; 4—в полипропилене, $T=308$ К.

зора СТВ и g -тензора радикала III (см. гл. VI, 1) дает следующие выражения для τ_k :

$$\tau_k' = 6,5 \cdot 10^{-10} \Delta H(0) \left\{ \left[\frac{I(0)}{I(-1)} \right]^{1/2} - \left[\frac{I(0)}{I(+1)} \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{XI. 1})$$

$$\tau_k'' = 6,5 \cdot 10^{-10} \Delta H(0) \left\{ \left[\frac{I(0)}{I(-1)} \right]^{1/2} + \left[\frac{I(0)}{I(+1)} \right]^{1/2} - 2 \right\} \quad (\text{XI. 2})$$

$$\tau_k''' = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H(+1) \left\{ \left[\frac{I(+1)}{I(-1)} \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{XI. 3})$$

где ΔH (0, +1) расстояние (в э) между экстремумами первой производной линии поглощения с $m = 0$ и +1; $I(0, \pm 1)$ — интенсивности компонент спектра, лежащих в слабом ($m = +1$), среднем ($m = 0$) и сильном ($m = -1$) полях.

При расчете τ_k по (XI.1) и (XI.2) используют все компоненты спектра, по (XI.3) — лишь крайние компоненты. Не следует забывать, что сольватация радикала (см. гл. X) может приводить к изменению СТВ и g -тензора.

Если вращение радикала описывается с помощью модели изотропной вращательной диффузии, то времена корреляции, рассчитанные по (XI.2) — (XI.4), должны совпадать. Для радикалов, обладающих одним и тем же парамагнитным фрагментом, либо для одного и того же радикала в разных средах (при условии, что взаимодействие с растворителем не изменяет главных значений тензоров g - и СТВ) отношение ширины центральной линии спектра ЭПР к ширине линии, лежащей в области слабых полей при $\tau_k = \text{const}$, должно оставаться постоянным. Из спектров, приведенных на рис. XI.2, видно, что ширина центральной компоненты может быть как больше, так и меньше ширины компоненты с $m = +1$. Отсюда ясно, что модель изотропной вращательной диффузии не всегда справедлива. Отклонение от изотропного вращения следует ожидать особенно для радикалов, форма которых не имеет сферической симметрии.

Влияние анизотропии тензора вращательной диффузии на спектры ЭПР азотокисных радикалов проанализировано в работах [8—10]. Если принять, что вращение радикала совершается путем непрерывной диффузии и описывается аксиально симметричным тензором вращательной диффузии D_{ik} , главные значения которого ($D_1 = D_{\xi\xi} = D_2 = D_{\eta\eta}$; $D_3 = D_{\zeta\zeta}$) заданы в системе координат главных осей тензора D_{ik} (ξ, η, ζ), то выражение для ширины линии имеет вид [9]:

$$T_2^{-1}(m) = \frac{1}{12} \gamma_e^2 \sum \frac{|a'_n|^2}{6D_1 + n^2(D_3 - D_1)} m^2 + \frac{4}{15} H_0 |\gamma_e| \left| \frac{\beta}{\hbar} \right| \sum \frac{|a'_n| |g'_n|}{6D_1 + n^2(D_3 - D_1)} m + X \quad (\text{XI.4})$$

здесь T_2 — время поперечной релаксации; H_0 — напряженность постоянного магнитного поля; X — вклад в ширину линии, не зависящий от m ; a'_n ($n = 0, \pm 1, \pm 2$) — пять независимых компонент тензора СТВ (A_{ij} -тензора), заданные в системе координат ξ, η, ζ соотношениями:

$$a'_0 = \frac{\sqrt{6}}{2} a'_{\zeta\zeta}; \quad a'_{\pm 1} = \mp a'_{\xi\eta} - i a'_{\eta\zeta}; \quad a'_{\pm 2} = \frac{1}{2} (a'_{\xi\xi} - a'_{\eta\eta}) \pm i a'_{\xi\eta}; \quad (\text{XI.5})$$

$$a'_{ij} = A_{ij} - \delta_{ij} a_{\text{изо}}$$

$$a_{\text{изо}} = \frac{1}{3} (a_{\xi\xi} + a_{\eta\eta} + a_{\zeta\zeta})$$

Компоненты g'_n тензора g_{ij} заданы аналогично.

Из уравнения (XI.4) следует, что релаксационное уширение линий определяется в основном D_1 , т. е. главным значением тензора вращательной диффузии, соответствующим вращению радикала относительно двух осей.

На рис. XI.3 приведена зависимость отношения разности ширины линий в спектре ЭПР

$$\epsilon = \frac{T_2^{-1}(+1) - T_2^{-1}(0)}{T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)} \quad (\text{XI.6})$$

от параметра анизотропии $d = D_3/D_1$ при различных ориентациях систем координат тензора вращательной диффузии (ξ, η, ζ) и тензоров g и СТВ (x, y, z). Параметр ϵ рассчитан по уравнениям (XI.4) и (XI.6) с использованием главных значений тензоров g и СТВ радикала III (см. гл. VI, 1); этот параметр легко определить из экспериментальных спектров ЭПР. При средних значениях компонент g_{ij} и A_{ij} тензоров, если оси ζ и z совпадают (т. е. направление выделенной оси тензора вращательной диффузии совпадает с направлением π -орбитали неспаренного электрона), ϵ не зависит от d ($\epsilon = 0$). Это означает, что анизотропия вращения никак не проявляется в спектрах ЭПР. Такая ситуация соответствует случаю, когда ширины компонент спектра с $m = +1$ и $m = -1$ равны (рис. XI.2, спектр 3). Если совпадает направление осей ζ и x (т. е. выделенная ось D_{ik} -тензора направлена по N—O-связи, то при $d > 1$ $\epsilon < 0$ (рис. XI.3, кривая 1). Этот случай соответствует спектру ЭПР, в котором центральная компонента шире компоненты с $m = +1$ (рис. XI.2, спектр 2). Если совпадают оси ζ и y , то при $d > 1$ $\epsilon > 0$ (рис. XI.3, кривая 2; рис. XI.2, спектры 1 и 4).

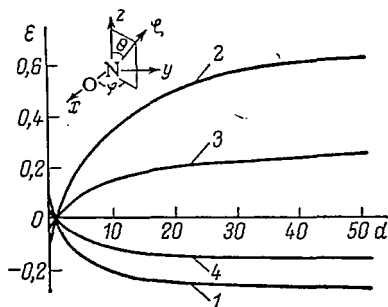


Рис. XI.3. Зависимости параметра ϵ от $d = D_3/D_1$, рассчитанные при средних значениях компонент g'_{ij} и a'_{ij} тензоров и следующих значениях полярных углов φ, θ оси ζ :
1—0, $\pi/2$; 2— $\pi/2, \pi/2$; 3— $\pi/3, \pi/2$; 4— $\pi/2, \pi/3$.

При изотропном вращении ($d = 1$) все зависимости $\epsilon(d)$ пересекаются в одной точке, соответствующей $d = 1$, $\epsilon \approx 0$.

Для корректного анализа анизотропной вращательной диффузии необходимо иметь значения a'_{ij} и g'_{ij} , определенные с высокой точностью, так как небольшие изменения значений этих параметров приводят к существенным различиям расчетных значений ϵ .

При определении компонент D_{ik} -тензора по уравнениям (XI.4) и (XI.6) из экспериментальных спектров ЭПР необходимо выбрать относительную ориентацию компонент тензоров D_{ik} и СТВ. Это не всегда возможно, так как ориентация главных осей тензора

вращательной диффузии зависит не только от формы радикала, но и от анизотропии межмолекулярного взаимодействия. Поэтому возникает вопрос о том, каково соотношение между D_1 и $D_{вр}$, определенное из экспериментальных спектров ЭПР в предположении изотропного вращения.

Было показано, что при расчете $D_{вр}$ из разности ширин $T_2^{-1}(+1)$ и $T_2^{-1}(0)$ пренебрежение анизотропией вращения может привести к не имеющим физического смысла отрицательным значениям, тогда как при расчете из разности ширин $T_2^{-1}(0)$ и $T_2^{-1}(+1)$, либо $T_2^{-1}(-1)$ и $T_2^{-1}(+1)$ значения D_1 и $D_{вр}$ близки

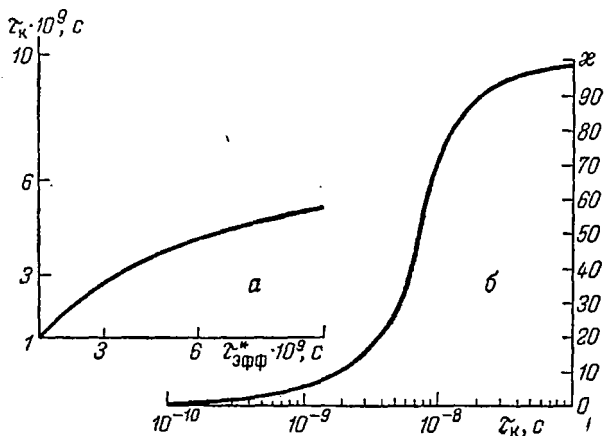


Рис. XI. 4. Зависимость τ_k от $\tau_{эфф}^*$ (а) и от параметра κ (б).

по порядку величины; это означает, что при расчете τ_k в первом приближении можно использовать уравнения (XI. 2)—(XI. 4) [9].

Температурные зависимости D_{ih} можно представить в виде $D = D^0 \exp(-E/RT)$. Энергии активации вращения радикала относительно разных осей могут заметно отличаться. Так, например, для радикала I в этилбензоле $E_3 = 21$ кДж/моль, $D_3^0 = (5$ ккал/моль), $D_3^0 = 4,6 \cdot 10^{14} c^{-1}$, $E_1 = 10,5$ кДж/моль (2,5 ккал/моль), $D_1^0 = 1,7 \cdot 10^{11} c^{-1}$. По-видимому, анизотропия вращения этого радикала определяется не только формой молекулы, но и анизотропией межмолекулярного взаимодействия [9]. В то же время отношение D_3/D_1 для другого радикала — соли Фреми — в воде и 85% растворе глицерина в воде остается постоянным в широком интервале τ_k [10].

В области «медленных движений», т. е. в интервале времен корреляции 10^{-9} — 10^{-7} с, изменяется не только ширина, но и положение и форма линии спектра ЭПР (рис. XI. 1, спектры 3—8). Поэтому для анализа спектров в этом интервале τ_k уравнения (XI. 1)—(XI. 3) неприменимы.

Теоретическому рассмотрению области «медленных движений» посвящены работы [10—16]; было показано, что в этой области детальный механизм вращения радикала особенно четко проявляется в спектрах ЭПР. В работах [12, 13, 15] рассмотрена модель непрерывной изотропной вращательной диффузии азотокисных радикалов и построены теоретические спектры. Авторы работ [14, 16] принимали, что радикал изменяет свою ориентацию скачком на произвольный угол со средним временем жизни между скачками τ_k , которое в этом случае играет роль времени корреляции вращения. Было получено аналитическое выражение для функции формы линии и построены теоретические спектры, близкие к экспериментальным.

Проведенный в работе [17] анализ показал, что по уравнению (XI. 3) время корреляции можно рассчитывать до значений $5 \cdot 10^{-9}$ с, но в интервале значений $1 \cdot 10^{-9} — 5 \cdot 10^{-9}$ с эффективное время корреляции $\tau_{\text{эфф}}$, найденное таким образом, связано с истинным τ_k зависимостью, представленной на рис. XI. 4а.

При $\tau_k \geq 6 \cdot 10^{-9}$ с экстремумы производной линии поглощения в области сильных полей практически исчезают. Поэтому для анализа спектров при больших временах корреляции предложен параметр

$$\kappa = 100 \frac{H(\tau_k) - H(\tau_k \rightarrow 0)}{H(\tau_k \rightarrow 0) - H(\tau_k \rightarrow \infty)} \quad (\text{XI. 7})$$

где $H(\tau_k)$ — напряженность поля, соответствующая максимуму производной линии поглощения с $m = +1$ (расположенному в области слабых полей); $H(\tau_k \rightarrow \infty)$ и $H(\tau_k \rightarrow 0)$ — напряженности, соответствующие положению этого максимума при предельных значениях τ_k .

Зависимость параметра κ от τ_k приведена на рис. XI. 4б [17].

В работе [10] помимо модели непрерывной броуновской вращательной диффузии и модели скачка рассмотрена модель «свободной диффузии», предполагающая, что в течение времени τ_k радикал совершает свободное инерционное вращение, а затем мгновенно скачком изменяет ориентацию (при этом учитывалась анизотропия вращения): Сопоставление рассчитанных спектров с экспериментальными (для соли Фреми) в интервале $1 \cdot 10^{-11} < \tau_k < 10^{-6}$ с показало, что модель «свободной диффузии» лучше соответствует эксперименту, чем другие модели. Для радикала спин-меченого оксигемоглобина в водных растворах, размеры которого велики, получено прекрасное совпадение экспериментальных спектров с теоретическими, рассчитанными с использованием модели изотропной броуновской диффузии [13].

Таким образом, разработанная в настоящее время теория ширины и формы линии позволяет рассчитывать τ_k во всем интервале вязкостей и температур, в котором наблюдаются изменения в спектрах ЭПР растворов радикалов.

Рассмотрим результаты исследования некоторых систем при помощи стабильных радикалов.

Вращательная подвижность радикала III в различных растворителях, отличающихся вязкостью и структурой, изучена в

работах [18, 19]. Температурные зависимости частот вращения парамагнитного зонда обычно хорошо описываются уравнением Арренюса. Энергии активации (E) вращения радикала в большинстве жидкостей составляют 8—17 кДж/моль ($2 \div 4$ ккал/моль) и близки к значениям E вращения молекул растворителя. Предэкспоненциальные множители (ν_0) составляют 10^{12} — 10^{13} с⁻¹ и близки к частотам ориентационных качаний молекул в конденсированной фазе [20].

Для вязких жидкостей (вазелинового масла, декалина, глицерина и т. д.) значения предэкспоненциальных множителей частот вращения радикала аномально велики ($\nu_0 = 10^{14}$ — 10^{18} с). Значения энергии активации по сравнению с невязкими жидкостями также завышены (21—42 кДж/моль; 5—10 ккал/моль). Кроме того, $\lg \nu_0$ и энергии активации связаны линейной зависимостью, т. е. имеет место компенсационный эффект (КЭФ). Получаемые в этом случае E и ν_0 являются не истинными, а эффективными величинами.

С увеличением размера радикала—зонда частота вращения его уменьшается [21]. Однако частота вращения «больших» радикалов (IX—X), в которых возможно внутреннее вращение, мало изменяется от радикала к радикалу. По-видимому, частоты вращения таких радикалов определяются не только вращением радикала как целого, но главным образом внутримолекулярным вращением парамагнитного фрагмента. Энергии активации не зависят от размера и строения зонда, а определяются лишь свойствами растворителя.

Зависимость вращательной диффузии радикалов от вязкости растворителя исследовалась также в работах [9, 15, 22, 23]. В большинстве случаев удовлетворительно выполняется прямолинейная зависимость в координатах уравнения Стокса—Эйнштейна, однако эффективные гидродинамические радиусы $r_{вр}$ зависят от природы растворителя и не равны геометрическим радиусам радикала [5]. Так, например, в глицерине $r_{вр}$ радикала I равно 1,56 Å [15], в декалине 2,4 Å, в кумоле 5,5 Å, в вазелиновом масле 0,57 Å [23]. Непостоянство $r_{вр}$ в разных растворителях показывает, что уравнение Стокса—Эйнштейна лишь приблизительно описывает вращательную диффузию частиц в жидкости.

Сопоставим вращательную подвижность радикала—зонда с молекулярным движением растворителя. На рис. XI.5 приведены температурные зависимости времени корреляции вращательной диффузии радикала I и молекул растворителя. (Времена корреляции молекул растворителя определены методом диэлектрической релаксации [24]). Здесь же сопоставлены температурные зависимости коэффициентов поступательной диффузии радикала—зонда и молекул растворителя. Видно, что ν и $D_{пост.}$ как и энергии активации диффузии радикала—зонда и молекул растворителя, близки. Это означает, что подвижность радикала—зонда определяется динамикой молекулярных движений растворителя [5].

Методом парамагнитного зонда можно исследовать молекулярную подвижность в органических кристаллах и фазовые переходы. По мнению авторов работы [25], радикал находится в дефектах кристаллической структуры и отражает движения молекул в околодефектных областях. При температуре фазового перехода первого рода спектр радикала является суперпозицией спектра, обусловленного «замороженными» молекулами радикала ($\nu < 10^8 \text{ с}^{-1}$), которые находятся, по-видимому, в низкотемпературной β -фазе, и спектра, обусловленного молекулами, вращающимися в высокотемпературной α -фазе с частотой $\nu > 10^8 \text{ с}^{-1}$; эти различия спектров можно использовать для исследования кинетики фазового перехода.

В работе [26] для исследования фазовых переходов предложено использовать изменение локальных концентраций стабильных радикалов. Вблизи точки плавления ряда органических жидкостей (бензола, декана, гексана и т. д.) локальные концентрации радикалов резко возрастают, что вызвано вытеснением их

в незакристаллизовавшиеся участки. Если размеры и геометрия радикала — зонда и молекул матрицы близки, то радикал может встраиваться в кристаллическую ячейку. Например, радикал IX, размеры которого существенно превосходят размеры молекулы циклогексана, вытесняется в незакристаллизовавшиеся участки в точке α -перехода (278 К), тогда как радикал I встраивается в ячейку циклогексана. В результате почти полностью прекращается поступательная диффузия радикала I, в то время как вращательная остается достаточно быстрой. Этот радикал вытесняется в незакристаллизовавшиеся участки лишь в точке β -перехода (186 К).

В полимерах выше $T_{ст}$ вращательная диффузия радикала — зонда определяется интенсивностью сегментальных движений матрицы [5, 27, 28]. Энергии активации вращения радикала близки к энергиям активации сегментальных движений, определенных методом ЯМР (табл. XI. 1). Но частоты вращения радикалов на 2—3 порядка больше частот сегментальных движений; различия вызваны, по-видимому, разными размерами радикала и сегмента.

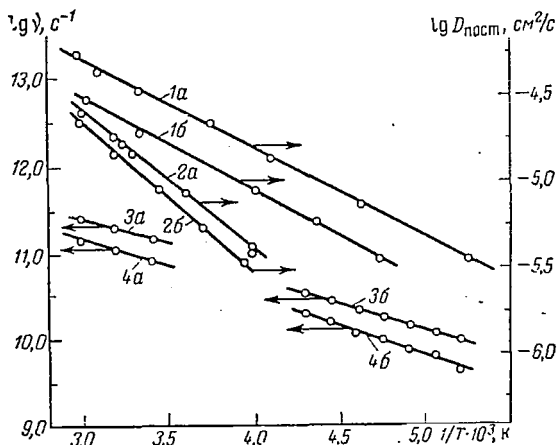


Рис. XI. 5. Зависимости $\lg \nu$ и $\lg D_{\text{пост}}$ от $1/T$ для молекул растворителя (а) и радикала (б). [Поступательная диффузия в гептане (1) и декане (2), вращательная диффузия в толуоле (3) и этилбензоле (4).]

Таблица XI.1. Сопоставление частот вращения радикалов с частотами сегментальных движений полимеров

Полимер	ЭПР					ЯМР			
	радикал	E		$\nu_0, \text{с}^{-1}$	Литература	E		$\nu_0, \text{с}^{-1}$	Литература
		кДж/моль	ккал/моль			кДж/моль	ккал/моль		
Полипропилен									
атактический	III	78,5	18,7	$2,2 \cdot 10^{21}$	[28]	71,4	17,0	$2,2 \cdot 10^{19}$	[29]
изотактический	III	44,1	10,5	$9 \cdot 10^{15}$	[28]	34,4	8,2	$1 \cdot 10^{15}$	[29]
Каучук									
натуральный	II	35,7	8,5	$9,1 \cdot 10^{15}$	[5]	44,1	10,5	$1 \cdot 10^{15}$	[30]
дивиниловый	III	24,4	5,8	$1,6 \cdot 10^{14}$	[28]	27,3	6,5	$1 \cdot 10^{13}$	[30]
Полнэтилен	I	43,7	10,4	$1,6 \cdot 10^{16}$	[27]	33,6	8,0	$2,6 \cdot 10^{11}$	[30]
Полнизобутилен	I	49,6	11,8	$6,6 \cdot 10^{16}$	[27]	42,8	10,2	$1,9 \cdot 10^{13}$	[30]

Энергии активации вращения радикалов в полимерах лежат в интервале 20—80 кДж/моль (5—20 ккал/моль), предэкспоненциальные множители — в интервале 10^{13} — 10^{20} с⁻¹ и превосходят частоты ориентационных качаний частиц в конденсированной фазе. Обычно $\lg \nu_0$ линейно связан с E, т. е. имеет место компенсационный эффект (КЭФ). Таким образом, значения E и ν_0 в полимерах являются эффективными и не имеют явного физического смысла. Мы не будем здесь обсуждать вопрос о причинах и происхождении КЭФ, а отметим лишь, что существование его свидетельствует о кооперативном характере молекулярного движения в полимерах [31—34].

Метод парамагнитного зонда успешно применяется для изучения различных процессов, сопровождающихся изменением сегментальной подвижности в полимерах, например процессов структурирования и деструкции, ориентации и кристаллизации, для исследования процессов взаимодиффузии полимеров и т. д. [5].

Время корреляции вращения радикала — зонда определяется его локальным окружением. Поэтому различия спектров ЭПР радикалов, локализованных в отличающихся по молекулярной подвижности участках, позволяет исследовать микроструктуру неоднородных систем.

На рис. XI.6 в качестве примера приведен спектр ЭПР радикала I в полистироле, бутадиеновом каучуке и бутадиенстирольном блоксополимере, который представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из полибутадиеновых и полистирольных блоков [5]. Спектр ЭПР радикала в полистироле при 273 К соответствует $\tau_k \approx 3 \cdot 10^{-8}$ с; при той же температуре время корреляции вращения радикала в бутадиеновом каучуке значительно меньше и составляет $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ с. Спектры ЭПР радикала в сополимерах

являются суперпозицией спектров радикалов, находящихся в блоках полистирола и в бутадиеновых областях блоксополимера. Эти результаты показывают, что парамагнитный зонд — чувствительный инструмент исследования структурной микронеоднородности.

Исследование спектров ЭПР разбавленных растворов спин-меченого полистирола XII показали, что τ_K радикала близко к времени корреляции движения сегментов макромолекулы, определенному методом ЯМР [35]. Синтез и исследование спин-меченых макромолекул синтетических полимеров являются перспективными для изучения динамики и конформационных превращений полимерных цепей в растворах.

Широкое применение методы спиновых меток и парамагнитного зонда нашли в исследовании биологических систем [1—4,7]. Впервые для исследования конформационных превращений молекул биополимеров метод спиновых меток использовался в работе [36]. Было показано, что спиновая метка, присоединенная к полилизину (радикал XIII), а также к сывороточному альбумину быка, «чувствует» конформационные превращения макромолекулы.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности метода спиновых меток для изучения конформационных переходов биополимеров, приведем результаты исследования спин-меченых растворов ДНК [37]. Было обнаружено, что при температурах -14 , -4 , $+20$, $+66^\circ\text{C}$ времена корреляции вращательной диффузии радикала XX, присоединенного к молекуле ДНК, резко изменяются. Это вызвано структурными переходами. Интересно отметить, что некоторые переходы, обнаруженные методом спиновой метки, подтверждены также другими методами.

Методом спиновой метки получена уникальная информация о конформационных превращениях макромолекул биополимеров, о структуре биологических мембран и нуклеиновых кислот, о механизме взаимодействия антиген — антитело и о характере образующегося при этом комплекса, о механизме тонких аллостерических эффектов, возникающих при взаимодействии ферментов с субстратами и ингибиторами, о микрорельефе и конформационной подвижности белков в районе ковалентносвязанной метки и т. д. [1—4].



Рис. XI.6. Спектр ЭПР радикала I при 273 К в бутадиеновом каучуке (а), полистироле (б) и блоксополимере с содержанием стирола 50 вес. % (в).

Дальнейшим развитием метода спиновой метки является метод двойных парамагнитных меток [38]. Этот метод основан на одновременном использовании спиновых меток различных типов, присоединенных к различным функциональным группам молекулы биополимера. Так, азотокисные радикалы «пришиваются» по β -93 SH-группе гемоглобина, а молекулы красителя, содержащего парамагнитный ион меди, адсорбируются на катионные центры при помощи анионных сульфогрупп. При одновременном использовании этих меток наблюдается заметное уширение линий в спектрах ЭПР азотокисных радикалов вследствие обменного взаимодействия, возникающего при «столкновении» парамагнитных центров азотокисных и медьсодержащих меток. Это уширение зависит от расстояния между функциональными группами, к которым присоединены метки. Этим методом удалось подтвердить, что в непосредственной близости от β -93 SH-группы гемоглобина (на расстоянии $\sim 15 \text{ \AA}$) расположен гистидиновый остаток.

Интересную информацию о структуре макромолекулы биополимера можно получить при использовании метода «спиновая метка — парамагнитный зонд» [39]. Идея метода состоит в исследовании обменного уширения спектра ЭПР спиновой метки на белке, вызванного свободно плавающим в растворе химически инертным парамагнитным ионом (например, ферроцианидом, ацетилацетонатом Fe (III) и др.). Величина обменного уширения зависит от «микровязкости» и электрических зарядов в районе спиновых меток и микрорельефа поверхности биополимера.

Применение стабильных радикалов позволяет исследовать не только молекулярные движения, но и степень ориентации молекул в биологических системах, так как положение линии спектра ЭПР радикала — зонда в ориентированных системах зависит от ориентации образца в магнитном поле [40—43].

2. СВЯЗЬ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ ДИФфуЗИИ. ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ

Исследование поступательной диффузии основано на анализе спектров ЭПР при таких концентрациях радикала, когда обменные взаимодействия вносят существенный вклад в ширину линии (см. гл. III, 5).

Зависимость ширины линии ЭПР от концентрации азотокисных радикалов [см. уравнение (III.98)] при слабом обмене имеет вид:

$$T_2^{-1} = \frac{2}{3} \cdot Wkc = k_{\text{обм}} \cdot c \quad (\text{XI. 8})$$

где W определяется уравнением (III.91); k — бимолекулярная константа скорости встреч; c — концентрация радикалов.

Константу k можно рассчитать по уравнению, аналогичному уравнению Эйнштейна — Смолуховского

$$k = 16\pi r_{\text{эф}}^2 D_{\text{дист}} \quad (\text{XI. 9})$$

где $r_{эфф}$ — эффективный геометрический радиус парамагнитного фрагмента радикала; $D_{пост}$ — коэффициент диффузии.

Обменное уширение спектров ЭПР радикала XIV в *n*-пентане, пропане и метилциклогексане прямо пропорционально T/η [44]; отклонение от прямолинейности при маленьких вязкостях связывается с уменьшением W . Аналогичные закономерности получены в работе [45], в которой предложено для корректного анализа ширины линий учитывать не только обменную, но и спин-вращательную релаксацию, изменение концентрации радикала в образце с температурой и другие факторы.

На примере радикалов I—III, VIII, XI было показано, что увеличение размера радикала приводит к уменьшению константы спинового обмена $k_{обм}$ [46]. Это может быть связано с двумя причинами: либо с уменьшением коэффициента диффузии $D_{пост}$ радикала, либо с уменьшением W . Для того чтобы решить эту альтернативу, значения $k_{обм}$ были сопоставлены с значениями $D_{пост}$, определенными капиллярным методом (табл. XI. 2).

Из данных табл. XI. 2 видно, что отношения $k_{обм}/D_{пост}$ для радикалов I и XI близки; аналогичные закономерности были получены для радикалов XV и XVI [47]. Следовательно, различия $k_{обм}$ для разных радикалов вызваны лишь различиями $D_{пост}$.

Таблица XI. 2. Коэффициенты диффузии $D_{пост}$ и константы скорости спинового обмена $k_{обм}$ радикалов I и XI в жидкостях

Растворитель	T, К	I			XI		
		$D_{пост} \cdot 10^5$, см ² /с	$k_{обм} \cdot 10^{11}$, см ³ /с	$\frac{k_{обм}}{D_{пост}} \cdot 10^7$, см	$D_{пост} \cdot 10^5$, см ² /с	$k_{обм} \cdot 10^{11}$, см ³ /с	$\frac{k_{обм}}{D_{пост}} \cdot 10^7$, см
Гептан Декалин	298	4,6±0,1	2,3±0,08	5,0	2,3±0,05	1,15±0,07	5,0
	348	3,7±0,1	1,8±0,06	4,9	1,8±0,05	0,83±0,03	4,7
	323	2,3±0,05	1,1±0,05	4,8	1,2±0,03	0,58±0,02	5,0
	298	1,15±0,03	0,55±0,03	4,8	0,6±0,03	0,3±0,01	5,0

Зная $k_{обм}$ и $D_{пост}$, можно рассчитать $r_{эфф} = 1,5$ А. Эта величина постоянна для всех радикалов, обладающих одинаковым парамагнитным фрагментом $>N-O\cdot$.

Используя это значение $r_{эфф}$, по уравнениям (XI. 8) и (XI. 9) можно определить $D_{пост}$ из констант спинового обмена, а затем сопоставить коэффициенты вращательной и поступательной диффузии радикала.

Согласно гидродинамической модели Стокса — Эйнштейна соотношения $D_{пост}$ и $D_{вр}$ не зависят от температуры и среды, а определяются лишь гидродинамическим радиусом частицы. Уравнения гидродинамической модели неоднократно проверялись как для вращательной, так и для поступательной диффузии и самодиффузии. Экспериментальные результаты показывают, что эта модель более

удовлетворительна для описания диффузии больших частиц, чем маленьких. Улучшить согласие между теоретическими и экспериментальными результатами позволяет введение поправок, учитывающих «микровязкость», «взаимную вязкость» и другие факторы [48].

В рамках квазикристаллической модели жидкости, развитой Френкелем [49], диффузия частиц сводится к качаниям около положения равновесия и скачкообразному изменению центра тяжести или равновесной ориентации. При этом коэффициенты диффузии равны:

$$D_{\text{пост}} = \left(\frac{\delta_0^2}{\delta\tau_0} \right) \exp \left(- \frac{E_{\text{пост}}}{RT} \right)$$

$$D_{\text{вр}} = \left(\frac{\delta'_0}{4\tau'_0} \right) \exp \left(- \frac{E_{\text{вр}}}{RT} \right) \quad (\text{XI. 10})$$

где δ_0 и δ'_0 — величины перемещения центра тяжести и углового перемещения оси молекулы; E — энергия активации; τ_0 и τ'_0 — периоды колебательных и вращательных качаний.

При условии, что δ_0 и δ'_0 не зависят от температуры и $E_{\text{пост}} = E_{\text{вр}}$, из (XI.10) также вытекает, что отношение $D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}} = \text{const}$ для одной и той же частицы.

Коэффициенты вращательной и поступательной диффузии молекул в жидкости и их температурные зависимости, полученные по данным различных методов: диэлектрической релаксации, ЯМР и др., неоднократно сравнивались. Результаты и выводы этих работ противоречивы. Так, в работе [50] получено, что для ряда жидкостей энергия активации вращения меньше, чем энергия активации поступательного движения молекул. Из данных работ [51—53] следует, что $E_{\text{вр}}$ и $E_{\text{пост}}$ молекул углеводородов близки и равны энергии активации вязкости. В работе [54] были определены $D_{\text{пост}}$ и $D_{\text{вр}}$ радикала I в полиэтилене. При этом $D_{\text{вр}}$, определенное по релаксационному уширению линий ЭПР, сопоставляли с $D_{\text{пост}}$, рассчитанным по уравнению Фика по градиенту концентраций в отдельных слоях полимеров. Были получены отличающиеся, хотя и близкие значения энергии активации: $E_{\text{вр}} = 44,7$ кДж/моль (10,7 ккал/моль) и $E_{\text{пост}} = 54,4$ кДж/моль (13 ккал/моль).

В работе [46] проведено сопоставление коэффициентов вращательной и поступательной диффузии радикалов I—III, VIII, XI в различных жидкостях и аморфных полимерах; коэффициенты поступательной диффузии определяли из констант скорости спинового обмена. Было показано, что для многих жидкостей выполняется единая зависимость обменного уширения от концентрации радикалов (рис. XI. 7), если время корреляции вращательной диффузии радикалов постоянно.

Это означает, что отношение $D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}}$ при постоянном τ_k не зависит от растворителя и температуры и определяется лишь раз-

мерами радикала. Аналогичные результаты получены при исследовании вращательной и поступательной диффузии радикалов I в аморфных полимерах. Постоянство отношения $D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}}$ в разных системах означает, что энергии активации вращательной и поступательной диффузии равны, т. е. в жидкостях и аморфных полимерах каждое перемещение частицы приводит к изменению ориентации осей молекулы и, наоборот, угловая переориентация частиц

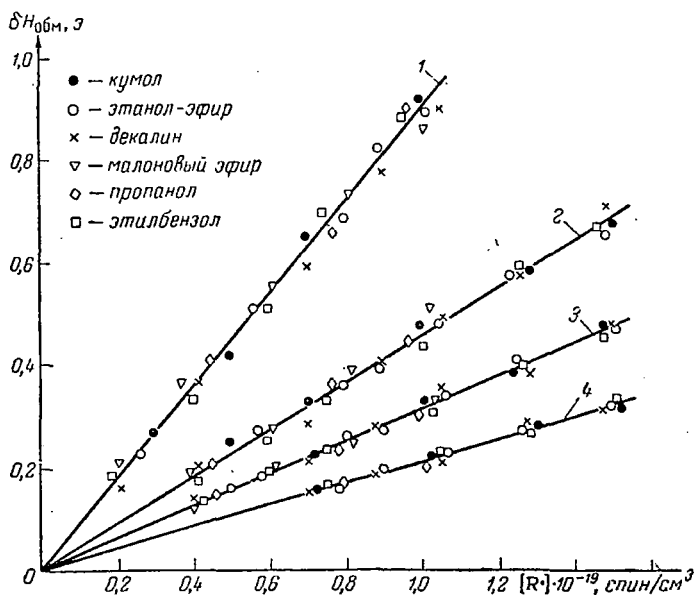


Рис. XI.7. Зависимость обменного уширения $\delta H_{\text{обм}}$ от концентрации радикала I в разных растворителях при различных τ_k :
 1— $1 \cdot 10^{10}$; 2— $2,1 \cdot 10^{10}$; 3— $3,2 \cdot 10^{10}$; 4— $4,2 \cdot 10^{10}$ с.

сопровождается перемещением их центра тяжести. В жидкостях $E_{\text{пост}}$ и $E_{\text{вр}}$ обычно близки к энергии активации вязкости, в полимерах — к энергии активации сегментальных движений.

Сравнение τ_k и времени t ($t = x^2/6D_{\text{пост}}$), необходимого для перемещения частицы на расстояние x , равное ее диаметру (7—15 Å), показывает: за время перемещения частица успевает 1—2 раза изменить свою ориентацию на угол ~ 1 радиан.

Переориентация и перемещение частицы в конденсированной фазе происходят при участии молекул окружающей среды, поэтому как вращательная, так и поступательная диффузия частицы определяются подвижностью окружающих молекул.

Постоянство отношения $D_{\text{пост}}/D_{\text{вр}}$ позволяет расширить температурный интервал определения коэффициентов диффузии по релаксационному уширению линий ЭПР. Для невязких сред при

$\tau_k < 10^{-11}$ с анизотропное уширение линий спектра ЭПР настолько мало, что определение $D_{вр}$ становится невозможным. Для вязких сред легко определить τ_k , но трудно найти константу скорости спинового обмена и $D_{пост}$, так как концентрационное уширение обусловлено не только обменным, но и диполь-дипольным взаимодействием [55]. В этих случаях можно использовать отношение $D_{пост}/D_{вр} = 2,5 \cdot 10^{-15}$ см² (для радикала I) или $3,0 \cdot 10^{-15}$ см² (для радикала XI).

Исследования констант спинового обмена в различных средах при постоянном τ_k позволяют определить характер распределения радикалов и их локальные концентрации. При этом различия констант спинового обмена обусловлены лишь различиями локальных концентраций радикала.

Равенство $k_{обм}$ в жидкостях и аморфных полимерах при постоянном τ_k показывает, что в этих системах радикалы распределены равномерно. В кристаллическом полимере — изотактическом полипропилене — $k_{обм}$ примерно в два раза больше, чем в аморфных. Это означает: локальная концентрация в два раза превышает среднюю, т. е. радикал в полимере распределен неравномерно. Поскольку степень кристалличности полипропилен

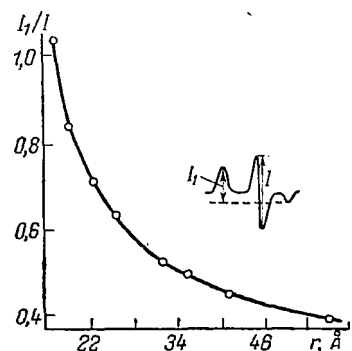


Рис. XI. 8. Зависимость отношения интенсивностей в спектре ЭПР I_1/I от среднего расстояния между радикалами [59].

на $\sim 60\%$, можно считать, что радикал находится в аморфных участках полимера.

Локальные концентрации радикалов и места локализации радикалов определяются микроструктурой системы. Например, исследование характера распределения радикалов в бинарных жидких смесях показало, что такие смеси могут быть микрогетерогенными [56]. При изучении концентрированных растворов полимеров было обнаружено: при определенных условиях происходит микрорасширение, и радикал концентрируется в областях с повышенным содержанием растворителя; в результате этого его локальная концентрация значительно возрастает [57]. При исследовании критических явлений в системе жидкость — газ (этан, этилен) в присутствии радикала было найдено, что в критической точке возникают долгоживущие флуктуации концентраций вещества с повышенным содержанием радикала [58].

Локальные концентрации радикалов можно определять не только по обменному, но и по диполь-дипольному уширению линий ЭПР в замороженных матрицах. В работе [59] предложено в качестве параметра диполь-дипольного взаимодействия использовать отношение суммы интенсивности крайних компонент спектра к интенсивности центральной компоненты.

Зависимость параметра I_1/I от расстояния между радикалами приведена на рис. XI.8. Для систем с равномерным распределением радикалов (стеклюющиеся жидкости и аморфные полимеры) зависимости I_1/I от концентрации радикала совпадают, а для систем с неравномерным распределением радикалов (например, кристаллические полимеры) — не совпадают; при одинаковых средних концентрациях радикалов I_1/I значительно больше, чем для систем с равномерным распределением. Анализ диполь-дипольных взаимодействий в замороженных матрицах позволяет определять расстояния между метками, ковалентно связанными с различными участками молекулы полимера или биополимера, и таким образом оценивать взаимное расположение различных функциональных групп в сложной молекуле [59].

Еще одной интересной областью применения стабильных радикалов является моделирование химических реакций, в частности реакций рекомбинации. В работе [47] обнаружено: зависимости констант скорости спинового обмена радикалов XV и XVI и констант рекомбинации макрорадикалов в растворе от степени полимеризации подчиняются единым закономерностям. Это означает, что эффективные сечения рекомбинации и обменного уширения близки. Другими словами, обменные электронные взаимодействия в радикальной паре одинаково эффективно приводят к уширению линий ЭПР и к рекомбинации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамильтон К. Л., Мак-Коннел Г. М., Усп. хим., **39**, 531 (1970); — In: Structural Chemistry and Molecular Biology, eds. A. Rich and N. Davidson (Freeman, San Francisco, 1968), p. 115.
2. McConnell H. M., McFarland B. G., Quarterly Reviews of Biophysics, **3**, 91 (1970):
3. Griffith O. H., Waggoner A. S., Accounts Chem. Res., **2**, 17 (1969).
4. Лихтенштейн Г. И. Метод спиновых меток в молекулярной биологии. М., «Наука», 1974.
5. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. — В сб.: Успехи химии и физики полимеров. М., «Химия», 1973.
6. Розанцев Э. Г. Стабильные иминоксильные радикалы. М., «Химия», 1970.
7. Snipes W., Keith A., Research/Development, **21**, 22 (1970).
8. Nordio P. L., Chem. Phys. Letters, **6**, 250 (1970).
9. Вассерман А. М., Кузнецов А. Л., Коварский А. Л., Бучаченко А. Л., ЖСХ, **12**, 609 (1971).
10. Freed J. H., Bruno G. V., Polnaszek C. F., J. Phys. Chem., **75**, 3385 (1971); Goldman A., Bruno F. V., Polnaszek C. F., Freed J. H., J. Chem. Phys., **56**, 716 (1972); Goldman S. A., Bruno G. V., Freed J. H., J. Phys. Chem., **76**, 1858 (1972).
11. Itzkowitz M. S., J. Chem. Phys., **46**, 3048 (1967).
12. Alexandrov I. V., Ivanova A. N., Korst N. N., Lasarev A. V., Prokhozhenko A. I., Stryukov V. B., Mol. Phys., **18**, 681 (1970).
13. McCalley R. C., Shimshick E. J., McConnell H. M., Chem. Phys. Letters, **13**, 115 (1972).
14. Кузнецов А. Н., Канд. дисс., ИХФ, 1971.
15. Лазарев А. В., Стрюков В. Б., ДАН СССР, **197**, 627 (1971).
16. Корст Н. Н., Кузнецов А. М., Лазарев А. В., Гордеев Е. П., Теор. и эксп. хим., **8**, 63 (1972).

17. Кузнецов А. Н., Вассерман А. М., Волков А. Ю., Корст Н. Н., *Chem. Phys. Letters*, **12**, 103 (1972).
18. Бучаченко А. Л., Троицкая С. С., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1966, 602.
19. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Коварский А. Л., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1**, 361 (1969).
20. Старунов В. С., *Опт. и спектр.*, 300 (1965).
21. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., *Высокомол. соед.*, **13A**, 1647 (1971).
22. Edelstein N., Kwok A., Maki A. H., *J. Chem. Phys.*, **14**, 179 (1964).
23. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., *АН СССР*, **201**, 1385 (1972).
24. Petro A. J., Smith C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6142 (1957).
25. Большаков А. И., Михайлов А. И., Гольданский В. И., *АН СССР*, **198**, 1356 (1971).
26. Миль Е. М., Коварский А. Л., Вассерман А. М., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1973**, 2180.
27. Стрюков В. Б., Королев Г. В., *Высокомол. соед.*, **11A**, 419 (1969).
28. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Нейман М. Б., *Высокомол. соед.*, **10A**, 1930 (1968).
29. Kawai I., Yoshimi Y., Hirai A., *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 2356 (1966).
30. Slichter P., *J. Polymer Sci.*, **14**, 33 (1966); *Физика полимеров*. М., Издательство, 1960, с. 171.
31. Лихтенштейн Г. И., Сухоруков Б. И., *ЖФХ*, **38**, 747 (1964).
32. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Ф., Воеводский В. В., *Опт. и спектр.*, **8**, 881 (1960).
33. Михайлов А. М., Лебедев Я. С., *ЖФХ*, **42**, 1005 (1968).
34. Лихтенштейн Г. И., *Биофизика*, **11**, 24 (1966).
35. Bullock A. T., Butterworth J. H., Cameron G. G., *Europ. Polymer Journal*, **7**, 445 (1971); Bullock A. T., Cameron G. G., Smith P., *Polymer*, **13**, 89 (1972).
36. Stone T. J., Bueckman T., Nordio P. L., McConnell H. M., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **54**, 1010 (1965).
37. Миль Е. М., Заврнев С. К., Григорян Г. Л., Круглякова К. Е., *АН СССР*, **269**, 217 (1973).
38. Лихтенштейн Г. И., Пивоваров А. П., Бободжанов П. Х., Розанцев Э. Г., Смолина И. Б., *Биофизика*, **13**, 396 (1968); Лихтенштейн Г. Х., Бободжанов П. Х., *Биофизика*, **13**, 757 (1968).
39. Лихтенштейн Г. И., Гребенщиков Ю. Б., Бободжанов П. Х., Коханов Ю. В., *Молекулярная биология*, **4**, 682 (1970).
40. Hubbell W. L., McConnell H. M., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **63**, 17 (1969).
41. Libertini L. J., Waggoner A. S., Jost P. C., Griffith O. H., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **64**, 13 (1969); Griffith O. H., Libertini L. S., Birrell G. V., *J. Phys. Chem.*, **75**, 3417 (1971).
42. Ferruti P., Gill G., Harpold M. A., Klein M. P., *J. Chem. Phys.*, **50**, 4545 (1969).
43. Hsia J. C., Schneider H., Smith I. C. P., *Biochim. et Biophys. acta*, **202**, 399 (1970).
44. Edelstein N., Kwok A., Maki A. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 179, 3473 (1964).
45. Plachy W., Kivelson D., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3312 (1967).
46. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., *J. Magn. Resonance*, **7**, 225 (1972).
47. Шаулов А. Ю., *Канд. дисс.*, МГУ, 1972.
48. Панченков Г. М., Борисенко Н. Н., Ерченков В. В., *ЖФХ*, **44**, 2868 (1970).
49. Френкель Я. И. *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, 1945.
50. O'Reilly D. E., *J. Chem. Phys.*, **49**, 5416 (1968).
51. Вукс М. Ф., Атаходжаев А. К., *Опт. и спектр.*, **5**, 51 (1958).

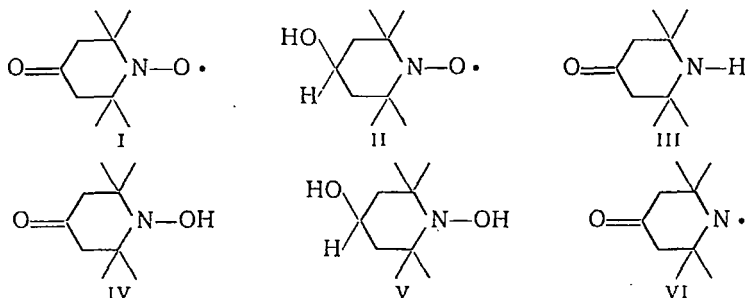
52. Douglass D. C., MacCall D. W., J. Phys. Chem., 62, 1102 (1958).
53. Агишев А. Ш., Самигуллин Ф. М. — В сб.: Вопросы радиофизики и спектроскопии. М., Сов. Радио, 1967.
54. Стрюков В. В., ДАН СССР, 179, 641 (1968).
55. Анисимов О. А., Никитаев А. Т., Замаараев К. И., Молин Ю. Н., Теор. и эксп. хим., 7, 682 (1971).
56. Кокорин А. И., Замаараев К. И., ЖФХ, 46, 1853 (1972).
57. Вассерман А. М., Королев Г. В., Коварский А. Л., Малахов А. М., Смирнов Б. Р., Соснина Г. В., Фокин А. М., Изв. АН СССР, 1973, 322.
58. Шаулов А. Ю., Андреева Н. И., Склярова А. Г., Бучаченко А. Л., Ениколопов Н. С., ЖЭТФ, 7, 157 (1972).
59. Кокорин А. И., Замаараев К. И., Григорян Г. Л., Иванов В. П., Розанцев Э. Г., Биофизика, 17, 34 (1972).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

1. ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ В НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛАХ И РАДИКАЛАХ

Энергия связи является важной характеристикой молекул и радикалов, определяющей их реакционную способность. В этом разделе будут приведены энергии связей в азотнокислых и феноксильных радикалах и соответствующих им гидросиламинах и фенолах.

Теплоты образования $\Delta H^\circ_{\text{обр(газ)}}$ в стандартных условиях соединений I—V



полученные из данных о теплотах их сгорания и сублимации, равны $-215,06 \pm 6,47$ ($-51,45 \pm 1,55$); $-290,96 \pm 9,24$ ($-69,61 \pm 2,21$); $273,24 \pm 6,14$ ($-65,37 \pm 1,45$); $297,78 \pm 4,68$ ($-71,24 \pm 1,12$); $344,93 \pm 1,88$ кДж/моль ($-82,52 \pm 0,45$ ккал/моль) соответственно [1—3].

Подставляя в термохимические уравнения теплоты образования радикалов и соответствующих им молекул, можно найти энергии связи OH (у азота) в гидросиламинах IV и V, они равны $300,5 \pm 10,5$ ($71,9 \pm 2,5$) и $271,7 \pm 10,5$ кДж/моль ($65,0 \pm 2,5$ ккал/моль) соответственно [1—3].

В предположении, что энергия связи N—H в амине III такая же, как и в диметилаmine (107 ккал/моль [4]), были оценены теплота образования радикала VI — $43,9$ кДж/моль ($-10,5$ ккал/моль) и прочность связи N—O в радикале I $418 \pm 12,5$ кДж/моль (100 ± 3 ккал/моль) и молекуле гидросиламина IV $296,8 \pm 12,5$ кДж/моль (71 ± 3 ккал/моль) [3,5].

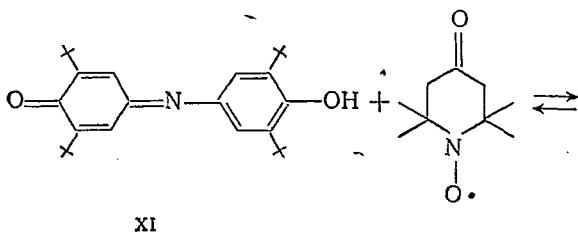
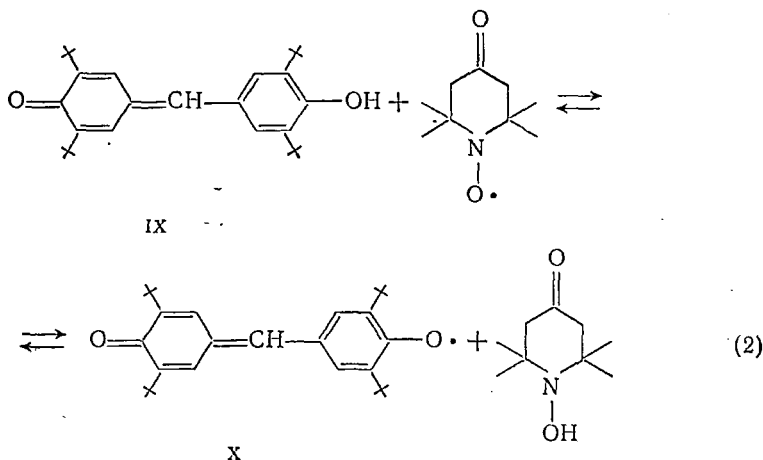
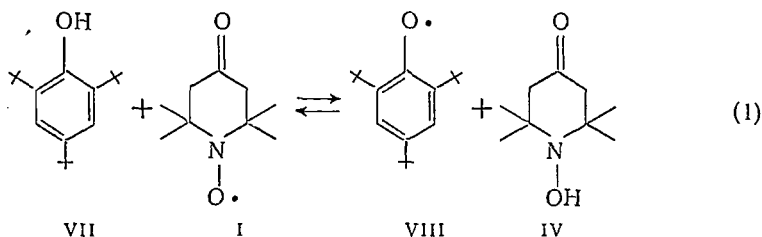
Разность энергий связей N—O в гидросиламине IV и радикале I равна ~ 121 кДж/моль (29 ккал/моль), т. е. при образовании радикала из молекулы возникновение π -электронной системы приводит к значительному упрочнению N—O-связи.

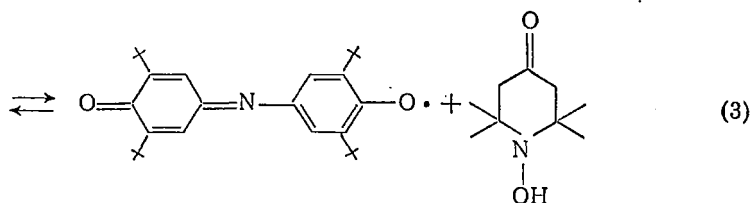
Интересно сопоставить энергии связей N—O в различных веществах [6]:

Вещество	NO ⁺	NO	HNO	I*	IV*	NO ₂	C ₂ H ₅ ONO
D_{NO^+} . . .	1057±4,6	636,6±3,8	497±17	418±12,5	296,8±12,5	5300,1±6,3	157,6
кДж/моль							
D_{NO} . . .	253±1,1	152,3±0,9	119±4	100±3	71±3	71,8±1,5	37,7
ккал/моль							

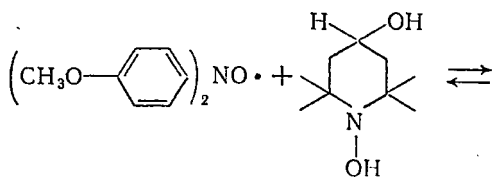
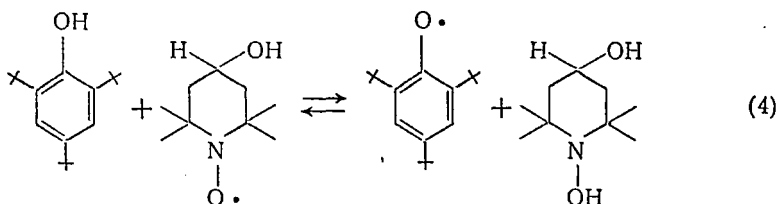
* По данным [3,5].

При использовании значения прочности OH-связи в соединении IV, полученного из термохимических данных, были определены энергии связей в экранированных фенолах и ароматических гидроксилaminaх. Для этого исследовали температурные зависимости констант равновесия обратимых реакций (1) — (5) [5, 7, 8]:

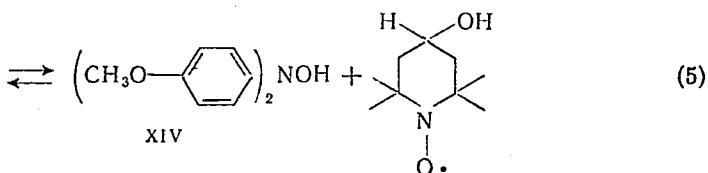




XII

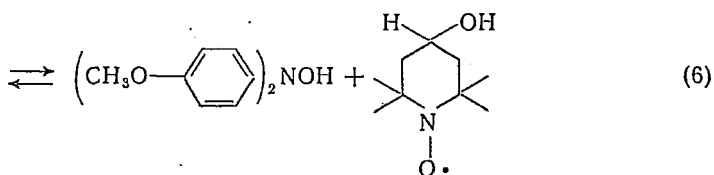
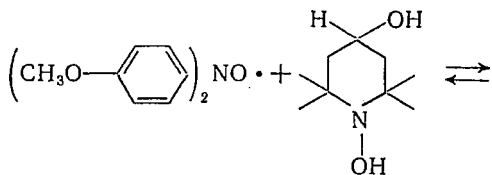


XIII



XIV

(в *n*-гептане)



(в бензоле)

Специальными опытами было показано, что рекомбинация исходных и вновь образующихся стабильных радикалов не происходит; равновесные концентрации радикалов определяли из спектров ЭПР, которые при установившемся равновесии представляли собой наложение спектров индивидуальных радикалов.

Константы равновесия реакций (1)–(3) рассчитывали по формуле

$$K = \frac{[\text{PhO}\cdot][\text{R}_2\text{NOH}]}{[\text{PhOH}][\text{R}_2\text{NO}\cdot]} \quad (\text{XII. 1})$$

где $[\text{PhO}\cdot]$, $[\text{PhOH}]$, $[\text{R}_2\text{NOH}]$, $[\text{R}_2\text{NO}\cdot]$ — равновесные концентрации феноксильного радикала, фенола гидроксилamina и азотокисного радикала.

Константы равновесия равны: $K_{(1)} = 7,1 \cdot 10^{-2} \exp(-7000/RT)$; $K_{(2)} = 5,3 \cdot 10^{-2} \exp(-3900/RT)$; $K_{(3)} = 4,5 \cdot 10^{-2} \exp(-4100/RT)$.

Изменения энтропии в равновесиях с участием трех экранированных фенолов близки. Прочность связи ОН в фенолах легко рассчитать, используя значение энергии связи ОН в гидроксилamine IV; в VII прочность связи $D_{\text{ОН}} = 329,7 \pm 12,5$ кДж/моль (78,9 \pm 3,0 ккал/моль); в IX $D_{\text{ОН}} = 316,8 \pm 12,5$ кДж/моль (75,8 \pm 3,0 ккал/моль); в XI $D_{\text{ОН}} = 317,7 \pm 12,5$ кДж/моль (76,0 \pm 3,0 ккал/моль).

Таким образом, увеличение системы сопряжения в фенолах незначительно влияет на прочность связи О—Н. Зная величину энергии связи ОН, можно определить разность энергий связи С—О в феноксиле VIII и соответствующем феноле.

Решив совместно систему термодимических уравнений

$$(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{PhOH}} = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{Ph}\cdot} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{ОН}} - D'_{\text{CO}}$$

$$(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{PhO}\cdot} = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{Ph}\cdot} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{O}} - D_{\text{CO}}$$

$$(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{PhOH}} = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{PhO}\cdot} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}} - D_{\text{ОН}}$$

где D'_{CO} и D_{CO} — энергии С—О-связей в феноле и феноксиле,

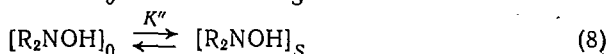
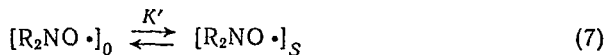
имеем

$$D'_{\text{CO}} - D_{\text{CO}} = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{ОН}} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{O}} - (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}} + D_{\text{ОН}}$$

Прочность связи ОН $D_{\text{ОН}} = 330$ кДж/моль (79 ккал/моль); теплоты образования $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{ОН}} = 38,8$ (9,3); $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{O}} = 246,6$ (59); $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}} = 215,7$ кДж/моль (51,6 ккал/моль) [6]. Отсюда $D_{\text{CO}} - D'_{\text{CO}} = -92$ кДж/моль (−22 ккал/моль), т. е. энергия связи С—О в феноксильном радикале на 92 кДж/моль (22 ккал/моль) больше энергии той же связи в феноле.

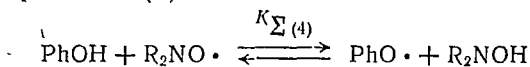
В молекуле фенола неподеленная пара электронов атома кислорода сопряжена с π -системой фенильного кольца. При отрыве атома Н неподеленная пара выходит из плоскости π -системы и в сопряжении с фенильными кольцами вступает неспаренный электрон; это приводит к выигрышу энергии и упрочнению С—О-связи [9].

При анализе равновесий (4) — (6) следует иметь в виду, что радикал II и молекула V образуют внутримолекулярную водородную связь. Этот факт заставляет учитывать следующие дополнительные равновесия:



где $[R_2NO \cdot]_0$ и $[R_2NOH]_0$ — неассоциированные частицы; $[R_2NO \cdot]_S$ и $[R_2NOH]_S$ — ассоциированные внутримолекулярной связью радикал и молекула.

Тогда для реакции (4)



равновесные концентрации можно представить в виде суммы:

$$[R_2NO \cdot] = [R_2NO \cdot]_0 + [R_2NO \cdot]_S$$

$$[R_2NOH] = [R_2NOH]_0 + [R_2NOH]_S$$

Константа равновесия равна:

$$K_{\Sigma(4)} = \frac{[PhO \cdot][R_2NOH]}{[PhOH][R_2NO \cdot]} \quad (XII. 2)$$

Учитывая равновесия (7) и (8) образования внутримолекулярной водородной связи, выражение (XII. 2) можно переписать в виде:

$$K_{\Sigma(4)} = \left\{ \frac{[PhO \cdot][R_2NOH]_0}{[PhOH][R_2NO \cdot]_0} \right\} \cdot \frac{1 + K'}{1 + K''} = K_{ист(4)} \cdot \gamma \quad (XII. 3)$$

Заключенная в фигурные скобки часть формулы представляет собой истинную константу равновесия $K_{ист(4)}$, когда реагируют неассоциированные частицы.

Группы C=O и CНОН в положении 4 гетероциклического кольца не влияют на реакционную способность парамагнитного центра радикала, если он не сольватирован. Поэтому естественно предположить, что истинные константы равновесий (4) и (1) равны, т. е.

$$\frac{K_{(1)}}{K_{\Sigma(4)}} = \frac{1 + K'}{1 + K''} = \gamma \quad (XII. 4)$$

Зная γ , можно определить истинные константы равновесия (5) в *n*-гептане.

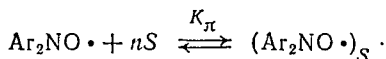
С учетом равновесий (7) и (8) образования внутримолекулярных водородных связей эффективная константа равновесия (5) записывается в виде:

$$K_{\Sigma(5)} = \frac{[Ar_2NOH][R_2NO \cdot]}{[Ar_2NO \cdot][R_2NOH]} = \left\{ \frac{[Ar_2NOH][R_2NO \cdot]_0}{[Ar_2NO \cdot][R_2NOH]_0} \right\} \cdot \frac{1 + K'}{1 + K''} = K_{ист(5)} \cdot \gamma \quad (XII. 5)$$

Истинная константа равновесия $K_{ист(5)} = 7,2 \cdot 10^7 \exp(-10600/RT)$, отсюда прочность связи ОН в дианизилгидроксиламе XIV (если принять, что $D_{ОН}$ в гидроксиламе V, где внутримолекулярная водородная связь разорвана, такая же, как в IV) равна $256,2 \pm \pm 12,5$ кДж/моль ($61,3 \pm 3,0$ ккал/моль), а разность энергий связей N—O в радикале и гидроксиламе $D_{NO} - D_{NO} \approx \approx 167$ кДж/моль (40 ккал/моль).

Равновесие (6) отличается от равновесия (5) лишь растворителем: вместо *n*-гептана использовали бензол, способный образовывать π -комплексы с ароматическими азотокисными радикалами; таким образом можно определить теплоту π -комплексобразования.

Выражение для константы равновесия реакции (6) с учетом равновесия образования π -комплекса



для которого

$$K_\pi = \frac{[\text{Ar}_2\text{NO}\cdot]_\text{S}}{[\text{Ar}_2\text{NO}\cdot]_0 [\text{S}]^n} \quad (\text{XII.6})$$

([S] — концентрация бензола; $n = 1$) (гл. XII, 5) можно записать в виде:

$$K_{\Sigma(6)} = \left\{ \frac{[\text{Ar}_2\text{NOH}][\text{R}_2\text{NO}\cdot]_0}{[\text{Ar}_2\text{NO}\cdot]_0[\text{R}_2\text{NOH}]_0} \right\} \cdot \frac{1 + K'}{1 + K''} \cdot \frac{1}{1 + K_\pi [\text{S}]} =$$

$$= K_{\text{ист}(5)} \cdot \gamma \cdot \frac{1}{1 + K_\pi [\text{S}]} \quad (\text{XII.7})$$

Отсюда

$$K_\pi = \frac{K_{\text{ист}(5)} \cdot \gamma - K_{\text{ист}(6)}}{K_{\text{ист}(5)} \cdot [\text{S}]} \quad (\text{XII.8})$$

Используя значения $K_{\text{ист}(5)}$ и γ , из температурной зависимости $K_{\Sigma(6)}$ была определена константа π -комплексобразования (в см^{-3}) $K_\pi = 1,45 \cdot 10^{-26} \exp(6300/RT)$.

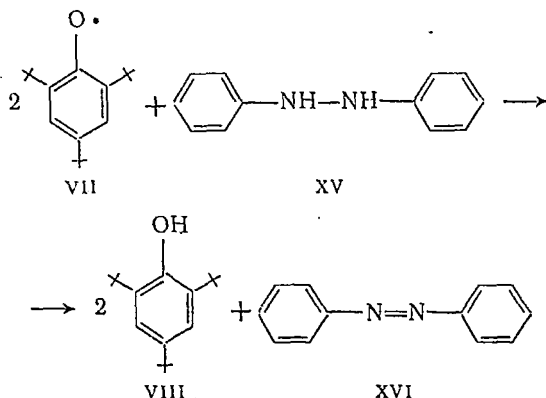
Теплота π -комплексобразования дианизилазотокисного радикала с бензолом равна 26,3 кДж/моль (6,3 ккал/моль). Строго говоря, эта величина есть разность между прочностями связей в сольвате радикала и гидроксиламине. Если предположить, что энергия связи в π -комплексе дианизилгидроксиламина мала, то можно считать, что прочность связи в π -комплексе радикала равна 26,3 кДж/моль (6,3 ккал/моль). Это хорошо согласуется с кинетическими результатами (см. гл. XII, 5).

Энергия связи в π -комплексе дианизилазотокисного радикала с бензолом была определена также спектрофотометрически [10].

Полосы УФ-спектров дианизилазотокисного радикала в ароматических растворителях обнаруживают bathochromный сдвиг с изменением коэффициентов экстинкции максимумов поглощения по сравнению с спектрами этого радикала в алифатических углеводородах. Рассчитанная из этих данных константа равновесия (в см^{-3}) $K_\pi = 1 \cdot 10^{-26} \exp(6200/RT)$ хорошо согласуется с приведенным выше значением.

Прямое колориметрическое определение разности теплот образования в растворе 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила и соответствующего фенола проведено в работе [11]. Была измерена теплота

реакции феноксильного радикала с гидразобензолом с образованием фенола и *транс*-азобензола:



Твердый образец XV растворяли в растворе, содержащем избыток VII; выделяющаяся при этом теплота ΔH равна:

$$\Delta H = \Delta H_p + \Delta H_{\text{раств}}$$

где ΔH_p и $\Delta H_{\text{раств}}$ — теплоты реакции и растворения соединения XV.

Теплота образования XV и XVI при 298 К в твердом состоянии известна, поэтому, определив ΔH и теплоту растворения соединения XVI, можно найти разность теплот образования в растворе $\Delta H_{\text{обр}}$ (раствор) феноксильного радикала VII и фенола VIII:

Растворитель	CCl ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Cl
($\Delta H_{\text{обр}}$) _{VII} (раствор) —			
($\Delta H_{\text{обр}}$) _{VIII} (раствор),			
кДж/моль	217,58 ± 0,50	121,80 ± 0,35	118,08 ± 0,3
ккал/моль	28,13 ± 0,12	29,14 ± 0,08	28,25 ± 0,07
($-\Delta H_{\text{обр}}$) _{VII} (раствор),			
кДж/моль	344,0	337,7	345,3
ккал/моль	82,3	80,8	82,6

Используя данные о теплотах растворения 2,4,6-три-*трет*-бутил-фенола в различных растворителях и зная теплоту образования твердого фенола при 298К — 472,7 ± 3,7 кДж/моль (—113,1 ± ± 0,9 ккал/моль [11]), можно рассчитать теплоту образования 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила. Значения ($\Delta H_{\text{обр}}$)_{VII} (раствор) приведены выше.

Теперь можно определить прочность связи O—H в феноле VIII, считая, что теплоты сольватации фенола и феноксила равны:

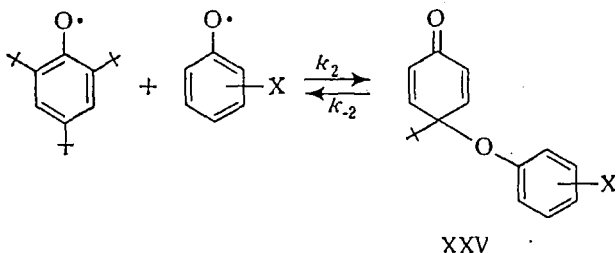
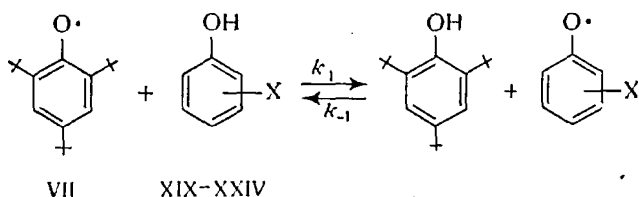
$$\begin{aligned} D_{\text{OH}} &= (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{VII}} (\text{раствор}) - (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{VIII}} (\text{раствор}) + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}} \approx \\ &\approx 336 \text{ кДж/моль (80 ккал/моль)} \end{aligned} \quad (\text{XII. 9})$$

Это значение близко к значению прочности связи, определенной из равновесия (1).

приведены также значения прочностей связей D , рассчитанные из этих данных без учета сольватации растворителем. По-видимому, для всех указанных соединений, кроме дифенилакрилгидразина [ДФПГ (мол)], это не приведет к существенным ошибкам. ДФПГ может образовывать π -комплексы с бензолом, поэтому такой расчет дает верхний предел энергии связи N—H. Прочности связей O—H в IX и XI близки к полученным из равновесий (2) и (3). Разности теплот образования (бензол, 298 К) радикалов и соответствующих молекул и прочности связей:

Радикал (R)	ДФПГ	X	XII	XVII
Молекула (M)	ДФПГ (мол)	IX	XI	XVIII
$\Delta H_{\text{обр R}} - \Delta H_{\text{обр M}}$, кДж/моль	$114,9 \pm 1,6$	$110,3 \pm 2,1$	$107,50 \pm 1,05$	$107,0 \pm 2,1$
ккал/моль	$27,5 \pm 0,4$	$26,4 \pm 0,5$	$25,72 \pm 0,25$	$25,6 \pm 0,5$
D , кДж/моль	330	326	322	322
ккал/моль	79 (N—H)	78 (O—H)	77 (O—H)	77 (O—H)

Реакции 2,4,6-три-*tert*-бутилфеноксила с незкранированными фенолами XIX—XXIV протекают по схеме:



- | | |
|---|--|
| XIX X — 4-CH ₃ O | XXII X — 4-Br |
| XX X — 4-C(CH ₃) ₃ | XXIII X — 3-COOC ₂ H ₅ |
| XXI X — 3,5-диметил | XXIV X — 2,4,6-трихлор |

Теплоты этих реакций были измерены калориметрически и специальными опытами была определена энергия активации диссоциации соединения XXV. По мнению авторов работы [15], энергия активации рекомбинации незамещенного феноксильного радикала и феноксила VII $E_{\text{рек}} \approx 8,4$ кДж/моль (2 ккал/моль) и не зависит от заместителя X. Исходя из этого предположения, можно рассчитать

разности теплот образования радикалов и соответствующих молекул и оценить прочность связи ОН в незранированных фенолах:

Фенол	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
$\Delta H_{\text{обр } R} -$						
$-\Delta H_{\text{обр } M} +$						
$+E_{\text{рек}}$						
кДж/моль	121,2±3,8	143,7±3,8	150,9±3,8	149,2±4,2	155,5±5,4	145,0±3,8
ккал/моль	29,0±0,9	34,3±0,9	36,1±0,9	35,7±1,0	37,2±1,3	34,7±0,9
$D_{\text{ОН}}$, кДж/моль	322	321	359	355	364	351
ккал/моль	77	84	86	85	87	84

Такая оценка, очевидно, дает лишь верхний предел прочности связи, так как энергия активации рекомбинации может быть $> 8,4$ кДж/моль (2 ккал/моль). Прочность связи ОН в незранированных фенолах на 21—29 кДж/моль (5—7 ккал/моль) больше прочности той же связи в экранированных фенолах (исключение составляет лишь фенол XIX). Вероятно, это связано с тем, что в незранированных фенолах связь ОН расположена в плоскости ароматического кольца, а в экранированных частично выведена из этой плоскости.

2. СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК АКЦЕПТОРЫ АКТИВНЫХ РАДИКАЛОВ И ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ

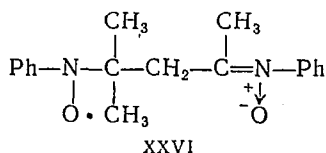
Ингибирование радикальной полимеризации

Стабильные радикалы легко реагируют с активными радикалами; на этом свойстве основано их использование для ингибирования радикальной полимеризации и применение в кинетических исследованиях в качестве «счетчиков» активных радикалов.

Трифенилметил (ТФМ) ингибирует полимеризацию стирола, обрывая кинетические цепи [16], кроме того, он участвует в реакции присоединения по двойной связи к молекуле стирола и тем самым инициирует полимеризацию.

ДФПГ ингибирует полимеризацию винилацетата (один радикал обрывает одну кинетическую цепь [17]) и стирола (два радикала обрывают одну кинетическую цепь [18]), реагирует с цианизопротильными радикалами [19].

Радикал Бенфильда — Кэньона XXVI



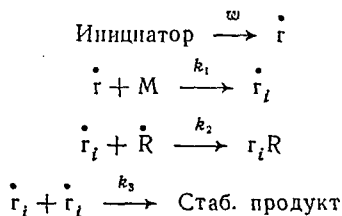
ингибирует полимеризацию стирола и метил-метакрилата [20, 21]. По мнению авторов работы [20], этот радикал недостаточно стабилен,

и поэтому не может использоваться в кинетических исследованиях для измерения скорости иницирования. В работе [21] показано, что XXVI, аналогично ТФМ, инициирует полимеризацию стирола.

Феноксильные радикалы X и XII — весьма активные ловушки цианизопротильных и третбутильных радикалов [14, 22]. Как акцептор цианизопротильных радикалов гальвиноксил X в 10 раз эффективнее вода.

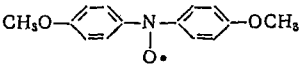
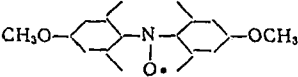
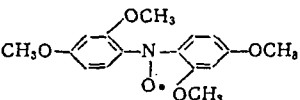
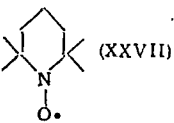
Исключительно удобными «счетчиками» активных алкильных радикалов [23] и ингибиторами радикальной полимеризации являются азотокисные радикалы [24—26]. Эти радикалы чрезвычайно устойчивы, имеют простую стехиометрию обрыва (один радикал обрывает одну кинетическую цепь) и легко идентифицируются методом ЭПР. Все это создает им большие преимущества перед другими акцепторами.

Кинетическая схема ингибирования полимеризации (например, полимеризации стирола) в присутствии азотокисных радикалов имеет вид:



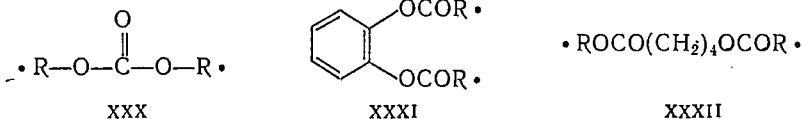
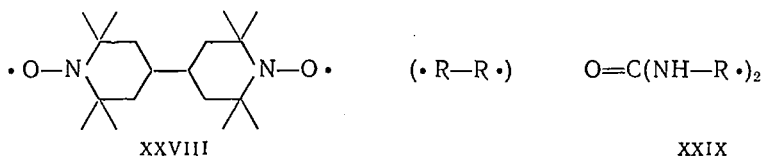
где $\cdot r_i$ и $R\cdot$ — соответственно полимерный макрорадикал и азотокисный радикал; M — молекула стирола.

Ниже приведены константы скорости реакции рекомбинации некоторых азотокисных радикалов с макрорадикалами стирола при 50 °C [24]

Радикал		
$k_2 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	2,1	2,8
Радикал		
$k_2 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	3,2	2,1

Алифатические и ароматические азотокисные радикалы обладают почти одинаковой реакционной способностью в реакции ингибирования; сравнение k_2 для некоторых молекулярных ингибиторов [27—28] и азотокисных радикалов показывает, что по своей реакционной способности эти радикалы почти не уступают хинонам и значительно превосходят нитросоединения.

При исследовании реакций рекомбинации радикалов цианизопропила и метилбензила с бирадикалами XXVIII—XXXII



было показано, что первая реакция рекомбинации (с одним неспаренным электроном в бирадикале) происходит легче, чем вторая (с монарадикалом, образовавшимся из бирадикала) [24]. Это

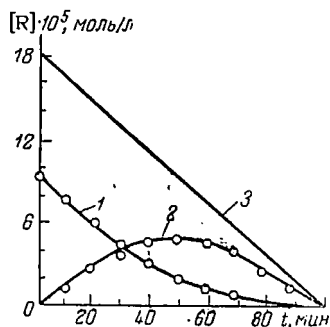


Рис. XII. 1. Изменение концентрации бирадикала (1), монарадикала (2) и суммарного количества спинов (3) при ингибированной полимеризации.

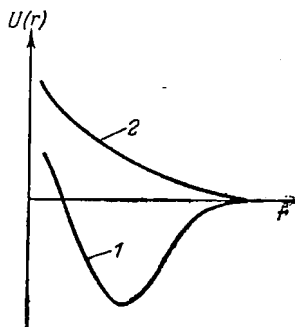
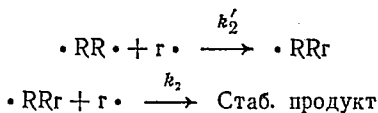


Рис. XII. 2. Потенциальные кривые рекомбинации двух радикалов.

означает, что вероятность рекомбинации радикальных центров бирадикалов с алкильными радикалами зависит от наличия третьего неспаренного электрона. Кинетическая схема реакции имеет вид:



где $\cdot\text{RR}\cdot$, $\cdot\text{RRr}$, $\text{r}\cdot$ — соответственно би-, монарадикалы и алкильный радикал, образующийся при термическом распаде азо-бис-изобутиронитрила или азоэтилбензола.

На рис. XII. 1 приведены типичные кривые расходования бирадикала, накопления и расходования монарадикала в ходе реакции

и расходования суммарного количества спинов би- и монорадикалов со скоростью, равной скорости иницирования.

Различия в константах скоростей рекомбинации k_2' и k_2 может быть объяснено в рамках представлений об адиабатичности реакции рекомбинации. При условии адиабатичности вероятности путей реакции вдоль кривой 1 на рис. XII. 2 (синглетное состояние) и 2 (триплетное состояние) относятся между собой как 1:3 (в соответствии с мультиплетностью этих состояний).

Однако из-за возмущающего влияния магнитного поля третьего неспаренного электрона, величина которого периодически изменяется с частотой внутримолекулярных движений в бирадикале, вероятен неадиабатический путь реакции, т. е. переход пары спинов рекомбинирующих радикалов из триплетного состояния в синглетное. Неадиабатичность реакции должна приводить к увеличению вероятности рекомбинации бирадикала с радикалом $g\cdot$, т. е. следует ожидать, что $k_2' > k_2$.

Селективность азотокисных радикалов как акцепторов

Селективность азотокисных радикалов как акцепторов была показана на примере реакций радикалов I, II и XXVII с алкильными $g\cdot$ и перекисными $gO_2\cdot$ радикалами, образующимися при окислении этилбензола в присутствии азо-бис-изобутиронитрила [23]. Одновременное измерение концентрации азотокисных радикалов (методом ЭПР) и перекисных радикалов (методом хемилюминесценции) показало, что стабильные радикалы не реагируют с перекисными. Однако в отсутствие кислорода (в атмосфере гелия) гибель азотокисных радикалов происходит с постоянной скоростью, равной скорости иницирования. Таким образом, алкильные радикалы, в отличие от $gO_2\cdot$ энергично реагируют с азотокисными; продуктами присоединения $g\cdot$ к азотокисному радикалу являются эфиры типа $>N-O-g$ [3]. Константа скорости присоединения $g\cdot$ к радикалам I, II, XXVII в 26 раз меньше, чем к O_2 [23].

Диалкилазотокисные радикалы активно реагируют не только с алкильными, но и серными, полученными из бензтиазолов и тиаминов [29], с сольватированным электроном, углеводородными радикалами, возникающими при γ -облучении органических веществ [30], радикалом $\cdot OH$ (константа скорости в воде $7,6 \cdot 10^9$ л/(моль \cdot с), но не реагируют с радикалами $HO_2\cdot$ [31].

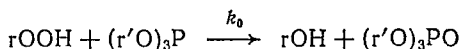
В отличие от диалкилазотокисных ароматические азотокисные радикалы могут реагировать наряду с алкильными также и с перекисными. Так, константа скорости рекомбинации радикалов $gO_2\cdot$ этилбензола с дианизилазотокисными радикалами при 70°C равна $12,4 \cdot 10^5$ л/(моль \cdot с); константа скорости реакции $gO_2\cdot$ с обычным ингибитором, например ионолом, при тех же условиях значительно меньше и равна $2,5 \cdot 10^4$ л/(моль \cdot с) [32].

Применение стабильных радикалов для исследования механизма органических реакций

Стабильные радикалы дают ценную информацию о механизме реакций, протекающих между компонентами системы, которые либо не реагируют, либо слабо реагируют с радикалами. В этом случае последние играют роль теста, индикатора механизма реакции.

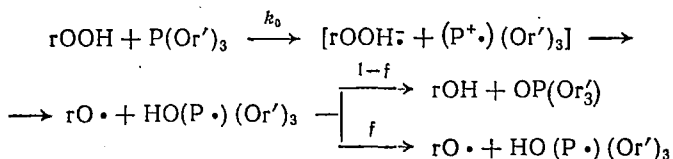
Рассмотрим для иллюстрации результаты исследования механизма взаимодействия фосфитов и сульфидов с гидроперекисями [33].

Известно, что триалкилфосфиты разрушают гидроперекиси, образуя с количественным выходом триалкилфосфаты и спирты:



Механизм этой реакции неизвестен. Очень вероятно, что реакция может протекать с образованием радикалов типа $rO\cdot$ и $HO(P\cdot)(Or')_3$. Тогда можно ожидать гибели в реакционной смеси сильных акцепторов — азотокисных радикалов.

Действительно, было обнаружено, что в системе гидроперекись *трет*-бутила — три-*n*-пропилфосфит наблюдается гибель азотокисных радикалов, тогда как с каждым из компонентов в отдельности радикалы не реагируют. По-видимому, реакция протекает по радикальному механизму, схему которого можно представить в виде:



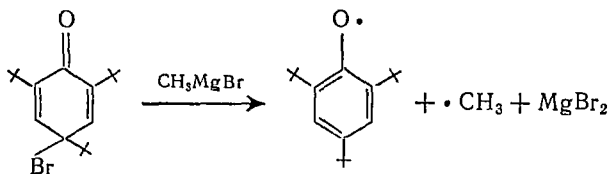
Эта схема включает первичный окислительно-восстановительный перенос электрона с фосфита на гидроперекись с последующим превращением в радикальную пару. Пара исчезает либо в результате диспропорционирования в клетке, либо диссоциирует и вышедшие из клетки радикалы перехватываются акцептором.

Применение радикальных акцепторов дало не только качественную информацию о механизме реакции, но и количественную: удалось определить константу скорости k_0 и f — долю выхода радикалов из клетки (порядка 10^{-3} — 10^{-4}).

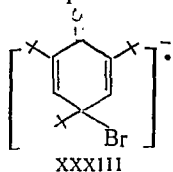
Свойства радикалов как акцепторов позволяют исследовать клеточные эффекты при распаде инициаторов радикальных реакций, зависимость выхода радикалов из клетки от растворителя и температуры [34]. Так, при исследовании распада инициатора азо-*бис*-изобутиронитрила в жидкости было показано, что энергия активации выхода радикалов из клетки приблизительно равна энергии активации вязкости растворителей. Интересно отметить,

что выход цианизопропильных радикалов, определенный таким образом, хорошо согласуется с данными работы [35], авторы которой в качестве акцепторов радикалов использовали кислород.

Стабильные радикалы могут дать полезную информацию о механизме и в том случае, когда они образуются в процессе реакции. Примером может служить реакция хинобромистых соединений с реактивом Гриньяра [36]:



В этой реакции образуется 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикал, легко идентифицируемый по спектру ЭПР. По мнению авторов, механизм реакции заключается в переносе электрона с CH_3MgBr на хинобромид с образованием $(\text{CH}_3\text{MgBr})^+$ и анион-радикала

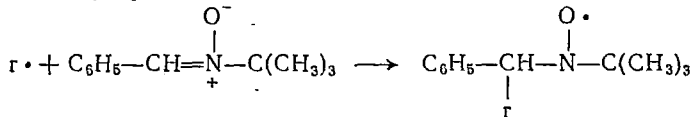


Последний диссоциирует на 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикал и анион Br^- . Катион-радикал $(\text{CH}_3\text{MgBr})^+$ дает $\cdot\text{CH}_3$ и $(\text{MgBr})^+$, рекомбинирующий с Br^- .

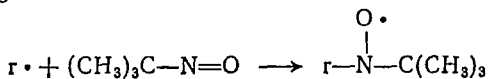
Другие примеры аналогичных реакций можно найти в работах [37, 38].

При взаимодействии активных радикалов с нитрозосоединениями или нитронами образуются стабильные азотокисные радикалы, легко идентифицируемые методом ЭПР. Этот метод обнаружения и идентификации активных радикалов получил название метода «спиновых ловушек» [39—49].

Взаимодействие алкильных или арильных радикалов с нитронами (например, фенол-*трет*-бутилнитроном) протекает по реакции

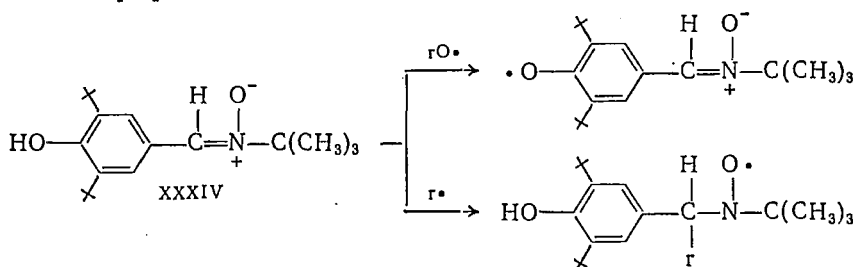


Нитрозосоединения взаимодействуют не только с алкильными и арильными, но также с алкоксильными, ацильными, тиальными, азильными, карбазильными радикалами, атомами фтора, хлора и т. д. Реакция нитрозосоединения с активными радикалами протекает по схеме



Спектры ЭПР образующихся азотокисных радикалов несут информацию о природе радикала $g\cdot$.

Большой интерес представляет использование бифункциональных ловушек XXXIV. При взаимодействии XXXIV с алкильными радикалами образуются азотокисные радикалы; при взаимодействии с окси-радикалами образуются стабильные фенокисные радикалы [48]:



Таким образом, можно определить, какие радикалы ($g\cdot$ или $g\text{O}\cdot$) образуются в реакции.

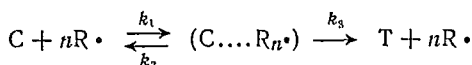
Использование метода спиновых ловушек оказалось полезным при выяснении механизма разнообразных химических, фотохимических и радиационно-химических реакций. Информация о радикальных процессах, полученная этим методом, существенно дополняет информацию, полученную другими методами. Однако следует иметь в виду, что азотокисные радикалы могут возникать при реакции нитросоединений и нитронов не только с активными радикалами, но также с анионами, присутствующими в реакционной смеси; это свойство несколько ограничивает применение метода спиновых ловушек и заставляет с осторожностью относиться к применению этого метода в тех случаях, когда в реакционной смеси присутствуют анионы [50].

3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПАРАМАГНИТНОГО КАТАЛИЗА СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ РЕАКЦИИ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Известно, что *цис-транс*-изомеризация производных этилена катализируется парамагнитными частицами: кислородом, окисью азота, метильными радикалами, атомарными Br и I [51]. Было высказано предположение о том, что механизм катализа связан с образованием комплекса изомеризирующейся молекулы с парамагнитной частицей [52].

В присутствии стабильных радикалов II и XXVII резко увеличивается скорость *цис-транс*-изомеризации диметилового эфира малеиновой кислоты (ДММ); при этом радикалы не расходуются, т. е. имеет место парамагнитный катализ [53].

Реакцию *цис-транс*-изомеризации ДММ, катализируемую радикалами, можно описать следующей схемой последовательных реакций:



где С и Т — метиловые эфиры маленной и фумаровой кислот; $(C \dots R_n)$ — предполагаемый комплекс, в котором происходит изомеризация, образующийся при взаимодействии ДММ и радикала; n — число радикалов, участвующих в образовании комплекса (координационное число комплекса).

Анализ кинетической схемы приводит к следующему выражению для скорости образования диметилового эфира фумаровой кислоты:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3} [C] [R \cdot]^n \quad (\text{XII. 10})$$

Очевидно, что $k_2 \gg k_3$, тогда уравнение (XII. 10) преобразуется:

$$\frac{dT}{dt} = k_3 K [C] [R \cdot]^n \quad (\text{XII. 11})$$

где $K = k_1/k_2$ — константа комплексообразования.

Эффективная константа скорости изомеризации имеет вид:

$$k_{\text{эфф}} = k_3 K [R \cdot]^n \quad (\text{XII. 12})$$

Из зависимости $k_{\text{эфф}}$ от концентрации радикалов было экспериментально показано, что $n = 1$.

Температурная зависимость $k_3 \cdot K$ для обоих монорадикалов выражается уравнением (в л/моль·с)

$$k_3 \cdot K = 2,5 \cdot 10^9 \exp \left(- \frac{27\,000 \pm 1000}{RT} \right) \quad (\text{XII. 13})$$

Эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}}$ превышает истинную энергию активации *цис-транс*-изомеризации E_3 в комплексе на величину теплоты комплексообразования ΔH :

$$E_{\text{эфф}} = E_3 + \Delta H \quad (\text{XII. 14})$$

Предэкспоненциальный множитель в уравнении (XII.13) $k_3^0 K^0 = 2,5 \cdot 10^9$ л/(моль·с)⁻¹. Полагая, что предэкспоненциальный множитель реакции образования комплекса $k_1^0 \approx 10^9$ л/(моль·с) (константа скорости двойных соударений $R \cdot$ и ДММ) и $k_2^0 \approx 10^{12}$ с⁻¹ (частота колебаний в комплексе по связи $C \dots R$), получаем $K^0 \approx \approx 10^{-3}$ и $k_3^0 \approx 10^{12}$ с⁻¹, т. е. предэкспоненциальный множитель константы скорости изомеризации в комплексе $(C \dots R)$ имеет значение, характерное для обычных мономолекулярных реакций.

Было высказано предположение, что реакции *цис-транс*-изомеризации могут протекать двумя различными путями [54]: через синглетное состояние (высокие энергии активации и предэкспоненциальные множители, характерные для мономолекулярных реак-

ций) и через триплетное состояние (низкие значения трансмиссионного коэффициента, т. е. малые предэкспоненциальные множители и энергии активации).

Термическая изомеризация ДММ (газо- и жидкофазная) протекает по второму пути [55], температурная зависимость константы скорости этой реакции имеет вид (в с^{-1}):

$$k = 1,3 \cdot 10^5 \exp \left(- \frac{26\,500}{RT} \right) \quad (\text{XII. 15})$$

Видно, что энергии активации для термической (XII. 15) и катализированной (XII. 13) *цис-транс*-изомеризаций совпадают. Отсюда следует, что энергия связи в парамагнитном комплексе (С...R) мала и изомеризация — катализированная и некатализированная — протекает по второму пути. Однако предэкспоненциальный множитель при катализированной реакции значительно больше.

Таким образом, механизм парамагнитного катализа *цис-транс*-изомеризации заключается в том, что изомеризация происходит в парамагнитном комплексе молекулы с радикалом — катализатором, причем вероятность такой изомеризации на семь порядков превышает вероятность изомеризации свободной молекулы; энергии активации при этом остаются одинаковыми как для катализированной, так и некатализированной реакции.

Особый интерес представляет вопрос о природе парамагнитного комплекса, в котором происходит изомеризация. Исследования спектров ЯМР ДММ в присутствии радикала XXVII (см. гл. IX) показали, что на π -орбиталях молекулы появляется положительная π -электронная спиновая плотность, которая по механизму спиновой поляризации дает отрицательную спиновую плотность на $1s$ -орбитали протона группы $\text{C}-\text{H}$ ($a_{\text{CH}}^{\text{H}} = -0,05$ э). Вероятно, в комплексе происходит перекрывание орбитали неспаренного электрона радикала с π -орбиталями двойной связи ДММ.

Расчеты по уравнению Мак-Коннела с $Q = -23,7$ э дают, что на молекуле ДММ в комплексе $\rho_{\text{C}}^{\pi} \approx +2 \cdot 10^{-3}$.

Реакция изомеризации ДММ предполагает вращение фрагментов молекулы вокруг кратной связи, причем поворот их на 90° относительно друг друга означает разрыв этой связи. Зависимость потенциальной энергии молекулы от угла поворота приведена на рис. XII. 3. Пересечение потенциальных кривых синглетного S и триплетного T состояний не происходит, так как благодаря возмуще-

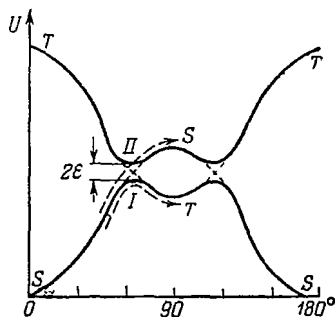


Рис. XII. 3. Потенциальные кривые *цис-транс*-изомеризации.

нию, которое всегда имеет место, вырождение снимается и кривые потенциальной энергии имеют вид, изображенный на рис. XII.3 сплошными линиями. Минимальное расстояние между ними (энергетическая щель), равное 2ε , определяется величиной энергии возмущения, которая обусловлена магнитными или другими взаимодействиями. Если энергия возмущения невелика, то потенциальные кривые близко подходят друг к другу и реакция может осуществляться как адиабатически (путь I), так и неадиабатически (путь II), с переходом с одной потенциальной поверхности на другую. Вероятность адиабатического пути реакции определяется приближенно по формуле Ландау — Зинера:

$$\kappa = \frac{2\pi e^2}{\hbar v |F_1 - F_2|}$$

где v — относительная скорость движения ядер; $|F_1 - F_2|$ — разность наклонов потенциальных кривых в точке их квазипересечения.

Видно, что вероятность адиабатического перехода очень быстро возрастает с увеличением энергетической щели между потенциальными кривыми. Однако адиабатический путь реакции сопряжен с изменением спиновой мультиплетности, поэтому вероятность его остается низкой.

Катализатор может влиять на скорость изомеризации по трем основным направлениям: во-первых, в комплексе может осуществляться сильное донорно-акцепторное взаимодействие, снижающее энергию электронных уровней молекулы и энергию активации изомеризации; во-вторых, катализатор может вызывать дополнительное снятие $S - T$ -вырождения, увеличивая щель 2ε ; при этом возрастает вероятность адиабатического пути реакции с низкой энергией активации (по Ландау — Зинеру); в-третьих, катализатор может снимать запрет по мультиплетности.

По-видимому, при катализе изомеризации ДММ стабильными радикалами реализуются два последних направления. В комплексе происходит делокализация неспаренного электрона радикала по лиганду — изомеризирующейся молекуле; основными взаимодействиями, ответственными за парамагнитный катализ, являются обменное и спин-орбитальное. Эти взаимодействия могут увеличивать щель 2ε и снимать запрет по мультиплетности, увеличивая вероятность адиабатического пути реакции, но не влияя на энергию активации.

4. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Кинетику присоединения к двойной связи стабильных азотокисных радикалов — 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила и бирадикалов XXXI и XXXII — исследовали на примере реакций со стиролом и α -метилстиролом [56].

потенциальными кривыми, что приводит к значительному возрастанию вероятности адиабатического пути, т. е. пути с низкой энергией активации.

При реакции α -метилстирола с монарадикалом энергия возмущения мала и реакция в основном, по-видимому, протекает по пути II с большой энергией активации; поэтому монарадикал почти не реагирует с α -метилстиролом.

В реакции со стиролом различия в реакционной способности моно- и бирадикалов не проявляются, вероятно, потому, что кривые потенциальной энергии синглетного и триплетного состояния стирола не пересекаются. Реакция в этом случае, по-видимому, протекает через синглетное состояние. Различное поведение стирола и α -метилстирола в реакции с азотокисными моно- и бирадикалами связано с влиянием заместителя при двойной связи на величину $S - T$ -расщепления.

5. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Исследование реакций замещения с участием стабильных радикалов позволяет установить некоторые связи между реакционной способностью и структурой реагирующих частиц, выяснить влияние π -комплексов, водородных связей и других факторов на кинетику радикальных реакций.

Реакции с углеводородами

Наиболее детально изучены реакции с углеводородами фенокисильных и азотокисных радикалов [5, 57, 58]. Эти реакции протекают по следующей схеме:



где $R\cdot$ — стабильный радикал; rH — молекула углеводорода; RH — молекула гидроксиламина, образующаяся из азотокисного радикала, или фенола (из феноксила).

Правильность этой схемы подтверждена химическим анализом продуктов; количество гидроксиламина или фенола обычно составляет $\sim 50\%$ от количества прореагировавших радикалов $\cdot R$. В бензоле, где реакция обрыва затруднена, гибель и превращение стабильных радикалов (при температурах исследования кинетики реакций с другими углеводородами) не происходит; это исключает возможность других реакций радикалов, кроме (1) и (2).

В табл. XII. 1 приведены энергии активации и предэкспоненциальные множители k_1^0 константы скорости реакции три-*трет*-бутилфеноксила с углеводородами.

Анализ предэкспоненциальных множителей показывает, что в реакциях фенокисильного радикала с углеводородами большую роль

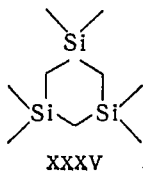
Таблица XII.1. Энергии активации (E) и предэкспоненты (k_1^0) для реакции три-трет-бутилфеноксила с углеводородами [57]

Углеводороды	k_1^0 , л/(моль·с)	E	
		кДж/моль	ккал/моль
<i>n</i> -Декан	$2,6 \cdot 10^{10}$	$114,9 \pm 8,4$	$27,5 \pm 2,0$
Изодекан	$1,9 \cdot 10^9$	$106,6 \pm 8,4$	$25,5 \pm 2,0$
Толуол	$5,7 \cdot 10^8$	$96,1 \pm 8,4$	$23,0 \pm 2,0$
Этилбензол	$2,7 \cdot 10^8$	$71,1 \pm 6,3$	$17,0 \pm 1,5$
Кумол	$4,9 \cdot 10^4$	$69,0 \pm 4,2$	$16,5 \pm 1,0$
Дифенилметан	$1,2 \cdot 10^5$	$60,6 \pm 4,2$	$14,5 \pm 1,0$

играют стерические эффекты. Для *n*-декана значение предэкспоненциального множителя близко к числу двойных соударений в жидкой фазе. Величина стерического множителя в этом случае $\sim 0,1$. В реакции с изодеканом k_1^0 меньше на порядок. Еще меньше k_1^0 в толуоле. Сравнение констант скоростей в ряду толуол, этилбензол, кумол, дифенилметан позволяет проследить влияние замещения атомов водорода при α -атоме углерода заместителя на значение k_1^0 . Введение каждой метильной группы снижает k_1^0 приблизительно на два порядка, введение фенильной группы — на три порядка. Энергии активации (E) линейно связаны с тепловыми эффектами реакций: $E = 18 + 0,7 q$, т. е. правило Поляни — Семенова удовлетворительно выполняется.

Эти данные хорошо согласуются с теорией идеальной реакционной способности [59], которая позволяет найти корреляцию между реакционной способностью частиц и их электронным строением. Эта теория получила качественное обоснование и количественное подтверждение на большом экспериментальном материале. Наиболее широко изучены реакции радикалов с различными молекулами; данных о реакциях разных радикалов, отличающихся по степени делокализации и характеру орбитали неспаренного электрона, с одними и теми же молекулами значительно меньше. В связи с этим в работе [58] была изучена кинетика реакций отрыва атома водорода стабильными радикалами с различной спиновой плотностью на реакционном центре.

Изучались реакции ароматических и алифатических азотокислых и феноксильных радикалов с этилбензолом, цетаном и углеводородом XXXV (в дальнейшем будем называть это соединение силаном)



Растворители выбирали такие, чтобы в них радикалы не вступали ни в какие специфические взаимодействия, влияющие на кинетику реакции, т. е. кинетические особенности реакции должны определяться не средой, а только строением реагирующих частиц. Присутствие в молекуле силана атомов кремния снижает прочность соседних с ними С—Н-связей и позволяет изучать кинетику этой реакции при более низких температурах по сравнению с реакцией с ацетоном.

Исследование реакций отрыва атома водорода радикалами I, II, XXVII от этилбензола показало, что заместитель в положении 4 гетероциклического кольца практически не влияет на реакционную способность группы $>N-O$; для всех радикалов константы скорости равны (в л/моль·с):

$$k_1 = 1,1 \cdot 10^3 \exp - \frac{15\,500}{RT} \quad (\text{XII. 19})$$

В табл. XII. 2 и XII. 3 приведены энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скоростей реакций азотокисных и феноксильных радикалов с углеводородами. Константы везде рассчитаны на одну вторичную С—Н-связь; в феноксилах, кроме того, на один реакционный центр.

Сопоставим энергии активации с тепловыми эффектами реакций и спиновой плотностью на реакционном центре. Энергии связей ОН в гидроксилaminaх, соответствующих 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксиду и диангизилазотокисному радикалу, равны $300,5 \pm 10,4$ ($71,9 \pm 2,5$) и $256,2 \pm 12,5$ кДж/моль ($61,3 \pm \pm 3,0$ ккал/моль) (см. гл. XII. 1); реакции отрыва атома водорода от углеводов эндотермичны.

В реакциях алифатических азотокисных радикалов энергии активации больше, чем в реакциях ароматических радикалов. Это означает, что энергии активации и тепловой эффект связаны антибатно, т. е. правило Поляни — Семенова не выполняется. Не выполняется оно также в ряду феноксильных радикалов: в 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноле энергия связи ОН 330 кДж/моль (79 ккал/моль) больше, чем в фенолах, соответствующих двум другим радикалам, $316,8 \pm 12,5$ ($75,8 \pm 3$) и $318 \pm 12,5$ кДж/моль (76 ± 3 ккал/моль), т. е. энергии активации в этом ряду феноксилов должны возрастать; в действительности они немного уменьшаются.

Сопоставление энергий активации с плотностью неспаренного электрона на реакционном центре в ряду азотокисных радикалов показывает, что чем больше спиновая плотность на атоме кислорода, тем выше энергия активации. То же самое наблюдается в ряду феноксилов: при уменьшении спиновой плотности на реакционном центре феноксилов с двумя ароматическими кольцами по сравнению с p^π на реакционном центре 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила приблизительно в два раза энергии активации также уменьшаются (см. табл. XII.2, XII.3).

У ароматических азотокисных радикалов большая реакционная способность (по сравнению с алифатическими) проявляется не

Таблица XI.2. Предэкспоненциальные множители и энергии активации для реакции азотокисных радикалов с углеводородами

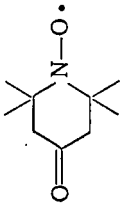
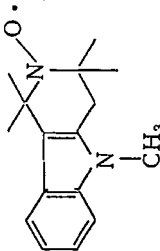
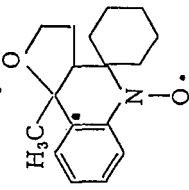
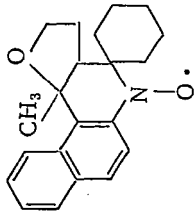
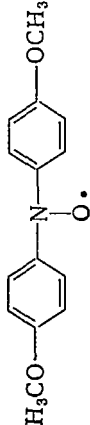
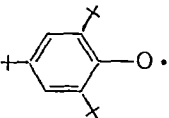
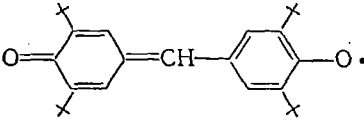
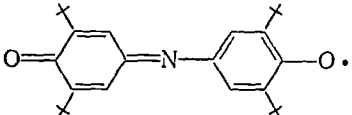
Радикал	Цетан			Силан		
	k_1^0 , л/(моль·с)	E		k_1^0 , л/(моль·с)	E	
		кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
	$5,2 \cdot 10^{10}$	152 ± 17	36 ± 4	$6,0 \cdot 10^{11}$	142 ± 17	34 ± 4
	$1,3 \cdot 10^{11}$	159 ± 17	38 ± 4	$6,0 \cdot 10^{11}$	140 ± 17	33 ± 4
	$1,7 \cdot 10^5$	$96 \pm 8,4$	23 ± 2	$9,6 \cdot 10^6$	$89,9 \pm 4,2$	$21,5 \pm 2,0$
	$1,4 \cdot 10^5$	$96 \pm 8,4$	23 ± 2	$1,6 \cdot 10^7$	$89,9 \pm 4,2$	$21,5 \pm 2,0$
				$4,5 \cdot 10^8$	$98,2 \pm 10,4$	$23,5 \pm 2,5$

Таблица XII. 3. Предэкспоненциальные множители и энергии активации для реакции феноксильных радикалов с этилбензолом

Радикал	k_1^0 , л/(моль·с)	E	
		кДж/моль	ккал/моль
	$2,7 \cdot 10^5$	$71,0 \pm 6,3$	$17,0 \pm 1,5$
	$2,0 \cdot 10^2$	$58,5 \pm 6,3$	$14,0 \pm 1,5$
	$3,0 \cdot 10^2$	$61,9 \pm 6,3$	$14,8 \pm 1,5$

только в энергиях активации, но и в абсолютных значениях констант скоростей.

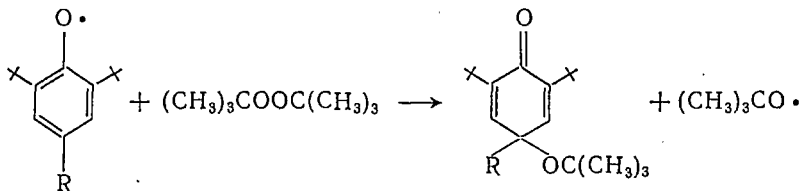
У феноксильных радикалов изменение энергии активации в значительной мере компенсируется изменением предэкспоненциальных множителей, поэтому в исследованном температурном интервале ($50 \div 110^\circ\text{C}$) абсолютные значения констант скоростей для трех радикалов, приведенных в табл. XII.3, отличаются мало. Следует, однако, подчеркнуть, что реакционная способность 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила в реакциях отрыва атома водорода не выше, чем у радикалов с большей системой сопряжения.

Поскольку спиновая плотность на реакционном центре связана с энергией локализации в исходном состоянии и в активированном комплексе, согласно теории идеальной реакционной способности [59], можно ожидать наличия определенной связи между спиновой плотностью и реакционной способностью: чем больше спиновая плотность, тем выше реакционная способность, т. е. ниже энергия активации. Такая закономерность подтверждается данными о реакциях углеводородных радикалов с углеводородами. Приведенные в табл. XII.2 и XII.3 экспериментальные данные не соответствуют теории идеальной реакционной способности.

Можно предположить, что такое несоответствие вызвано важной ролью полярных факторов в этих реакциях [59]. Азотокислые и феноксильные радикалы — полярные частицы, поэтому изменение спиновой плотности на атакующем атоме сопровождается изменением не только энергии локализации, но и полярности частиц, причем влияние полярных факторов может оказаться более существенным, чем изменение энергии локализации.

Возможно, однако, и другое объяснение несоответствия экспериментальных данных теории идеальной реакционной способности. Для реакций алифатических азотокисных радикалов предэкспоненциальные множители превышают ожидаемые для них значения и близки к значению числа двойных столкновений в жидкой фазе (несмотря на то, что реагируют экранированные частицы). В работе [60] было высказано предположение: в реакциях экранированных частиц расстояние между частицами в активированном комплексе больше, чем в реакциях неэкранированных частиц, поэтому увеличивается энергия активации и уменьшаются частоты деформационных колебаний, за счет чего увеличиваются колебательные статусумы и предэкспоненциальные множители.

Для реакций феноксильных радикалов, в которых реакционным центром является атом углерода, находящийся в *пара*-положении фенильного кольца, теория идеальной реакционной способности выполняется. Это показано [61] на примере реакций феноксильных радикалов, приведенных в табл. XII. 3, и других с ди-*трет*-бутилперекисью. По мнению авторов, реакция протекает по схеме:

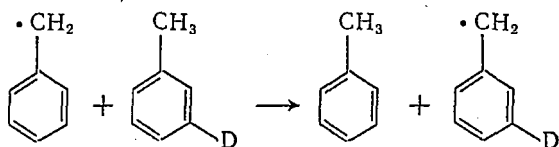


В результате с количественным выходом образуются *n*-хинолы.

Для феноксильных радикалов было найдено удовлетворительное соответствие между спиновыми плотностями и энергиями локализации в *пара*-положении; для констант скоростей обнаружена корреляция с спиновыми плотностями: чем выше спиновая плотность, тем меньше энергия активации.

Физический смысл такой корреляции весьма прост: спиновая плотность на реакционном центре зависит от степени сопряжения в радикале и, следовательно, от энергии образующейся (или разрывающейся) связи. Фактически такая корреляция является формой записи правила Поляни — Семенова.

Количественных данных о реакциях стабильных углеводородных радикалов меньше, чем о реакциях феноксильных и азотокисных. Кинетика отрыва атома водорода бензильным радикалом от *мета*-дейтеротолуола



исследована в работе [62]. Такие реакции, протекающие с нулевым тепловым эффектом, представляют большой интерес для теории

реакционной способности. Константа скорости реакции имеет вид [в л/(моль · с)]

$$k = 10^{10,5} \exp \left[-\frac{19900}{RT} \right]$$

Энергия активации этой реакции больше, чем энергия активации отрыва атома Н метилом от метана (14,9 ккал/моль [63]); в реакции обнаружен существенный изотопный эффект.

Реакции с фенолами. Влияние водородных связей на кинетику радикальных реакций

Влияние строения фенолов на их реакционную способность в реакциях отрыва атома водорода 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом исследовано в [15, 64—66]. Было показано, что в зависимости от заместителя в фенолах XX—XXIV при 30 °С константа скорости реакции с 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом в хлорбензоле изменяется в 100 раз, при этом изменяется главным образом энергия активации (табл. XII.4). Зависимость константы скорости от заместителя удовлетворительно описывается уравнением Гаммета с параметром $\rho = -2,8$ [15].

В работе [64] исследованы реакции отрыва атома водорода 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом от неэкранированного фенола и нитрофенолов в бензоле и толуоле. Эти результаты также приведены в табл. XII.4.

Таблица XII.4. Предэкспоненциальные множители и энергии активации для реакций отрыва атома водорода 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом от фенолов

Фенол	$k^0 \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)	E		Литература
		кДж/моль	ккал/моль	
XX	3,2	20,2	4,8	15,66
XXI	25,2	28,4	6,8	15,66
XXII	31,2	31,3	7,5	15,66
XXIII	0,8	34,3	8,2	15,66
XXIV	0,4	23,0	5,5	15,66
Фенол (незамещенный)	1,8	31,8	7,6	64,65
o-Нитрофенол	0,6	50,6	12,1	64,65
m-Нитрофенол	5,4	43,9	10,5	64,65
2,4,6-Тринитрофенол	2,4	55,2	13,2	64,65

Низкие значения предэкспоненциальных множителей для этих реакций связаны со значительным стерическим экранированием радикала, причем для *орто*-замещенных фенолов предэкспоненциальный множитель еще ниже. Наибольшее влияние на энергию активации оказывает введение нитрогрупп в кольцо фенола, причем этот эффект неаддитивен при введении нескольких нитрогрупп. Во всех случаях под влиянием заместителя энергия активации

реакции изменяется сильнее, чем предэкспоненциальный множитель, т. е. компенсационный эффект отсутствует.

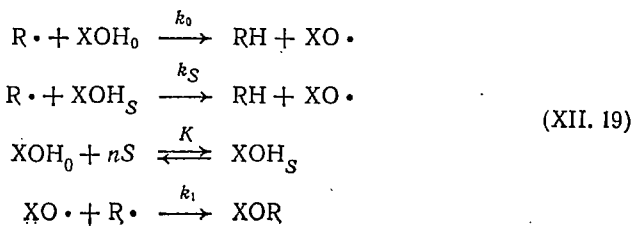
На реакциях три-*трет*-бутилфеноксила с нитрофенолами исследовали влияние среды на кинетику радикальных реакций [64, 65, 67]. В случае *о*-нитрофенола константы скорости реакции и энергии активации совершенно не зависят от природы растворителя, в котором протекает реакция (бензол, гексан, ацетон, метанол). Однако для *м*-нитрофенола обнаружено сильное влияние среды не только на константы скорости, но и на энергии активации. В ацетоне E и k^0 равны 61,4 кДж/моль (14,7 ккал/моль) и $3,0 \cdot 10^7$ л/(моль · с) в метаноле 72,3 кДж/моль (17,3 ккал/моль) и $3,6 \cdot 10^8$ л/(моль · с) (сравни с данными табл. XII. 4). При этом наблюдается линейная зависимость между $\lg k^0$ и энергиями активации, т. е. компенсационный эффект. Причиной компенсационного эффекта является, по-видимому, влияние среды, которое имеет локализованный характер и определяется взаимодействием реакционного центра с растворителем. Сравнение результатов для *о*- и *м*-нитрофенолов позволяет заключить, что гидроксильные водороды *о*-нитрофенола не образуют водородных связей с растворителем из-за стерических препятствий, создаваемых нитрогруппой, и из-за наличия сильной внутримолекулярной водородной связи.

Кроме того, в случае *о*-нитрофенола диэлектрические свойства растворителя и их способность образовывать водородные связи не влияют сколько-нибудь значительно на константы скорости реакции даже таких полярных частиц, как феноксильный радикал и фенол; очевидно, что 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикал не сольватирован (по-видимому, вследствие стерических препятствий).

Значительное уменьшение реакционной способности *м*-нитрофенола при переходе от бензола в качестве растворителя к ацетону и метанолу обусловлено способностью последних образовывать с *м*-нитрофенолом прочные ассоциаты за счет водородной связи.

При разбавлении ацетона или спирта инертным растворителем (гептаном) ассоциаты *м*-нитрофенола разрушаются, что приводит к появлению более реакционноспособных молекул мономерного фенола и к соответствующему возрастанию эффективной константы скорости [65].

В общем случае схему реакции радикала с молекулой, способной сольватироваться, можно представить в следующем виде [67]:



где $R\cdot$ — реагирующий радикал (в нашем случае три-*трет*-бутилфеноксил); XOH_0 и XOH_S — молекулы *m*-нитрофенола со свободной гидроксильной группой и сольватированной *n* молекулами растворителя *S*.

В этой схеме учитываются реакции радикала со свободной и сольватированной молекулой с константами скоростей k_0 и k_S и равновесие сольватации.

При условии $k_1 \gg k_0$, $k_1 \gg k_S$ получается следующее выражение для скорости гибели радикалов $R\cdot$:

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2 \frac{k_0 + k_S \cdot K [S]^n}{1 + K [S]^n} [R\cdot] [XOH]_{\Sigma} \quad (\text{XII. 20})$$

где $[XOH]_{\Sigma}$ — суммарная концентрация фенола; $[S]$ — концентрация сольватирующих молекул растворителя.

Эффективная константа скорости равна

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0 + k_S K [S]^n}{1 + K [S]^n} \quad (\text{XII. 21})$$

и зависит от $[S]$.

Для экспериментального исследования этой зависимости была изучена кинетика реакции три-*трет*-бутилфеноксила с *m*-нитрофенолом в смесях ацетона или спирта (сольватирующих растворителей) с инертным растворителем гептаном. При малых разбавлениях гептаном, когда $K[S]^n \gg 1$, уравнение (XII. 21) преобразуется к виду

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0}{K [S]^n} + k_S \quad (\text{XII. 22})$$

Дифференцирование (XII. 22) по концентрации $[S]$ с последующим логарифмированием приводит к уравнению

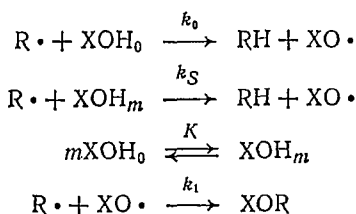
$$\lg \left| \frac{dk_{\text{эфф}}}{d[S]} \right| = \lg \frac{k_0 \cdot n}{K} - (n + 1) \lg [S] \quad (\text{XII. 23})$$

Из уравнения (XII. 23) видно, что по экспериментальной зависимости $\lg |dk_{\text{эфф}}/d[S]|$ от $\lg [S]$ можно определить значение координационного числа n и вычислить отношение k_0/K . Затем по уравнению (XII. 22) можно найти k_S .

Было найдено, что для реакции в ацетоне при 22°C $n = 1$, $k_0/K = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_S = 6 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Для реакции в метаноле при 22°C $n = 1$, $k_0/K = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_S = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. (В случае метанола под $[S]$ понимают общую концентрацию молекул спирта, хотя метанол и ассоциирован водородными связями в полимерные цепи.)

Если ассоциация реагирующей молекулы осуществляется не молекулами среды, а другими такими же молекулами, то реакцию

можно описать схемой:



где XOH_0 и XOH_m — свободная и сольватированная молекулы (например, m -нитрофенола); m — координационное число, показывающее, сколько молекул фенола участвует в образовании сольвата.

При условии $k_1 \gg k_0, k_S, [XOH]_{\Sigma} \gg [XOH]_0$ анализ схемы дает:

$$\lg \left| \frac{dk_{эфф}}{d[XOH]_{\Sigma}} \right| = \lg \left| \frac{(k_0 - k_S)(1 - m)}{m^{1/(m+1)} K^{1/m}} \right| - \left(2 - \frac{1}{m} \right) \lg [XOH]_{\Sigma} \quad (XII. 24)$$

Уравнение (XII. 24) удовлетворительно описывает зависимость $k_{эфф}$ от концентрации m -нитрофенола при достаточно больших концентрациях фенола. Было найдено, что $m = 2$ [65], т. е. в образовании самоассоциата участвуют две молекулы фенола.

Таким образом, реакции радикалов с молекулами, способными сольватироваться, не являются элементарными, а представляют собой совокупность по меньшей мере трех элементарных актов: реакции радикала со свободной несольватированной молекулой, реакции с сольватом и равновесия сольватации. Эффективные константы скорости зависят от концентрации реагирующих молекул (при самоассоциации) или молекул сольватирующего растворителя (при сольватации растворителем).

Координационное число сольватного комплекса в термодинамическом смысле означает число сольватирующих молекул, входящих в такой комплекс. Координационное число, входящее в кинетические уравнения, имеет кинетический смысл, не совпадающий с термодинамическим. Оно означает число реакционноспособных молекул или групп, участвующих в элементарном акте равновесия распада и образования водородной связи. Поэтому в общем случае в кинетических уравнениях нельзя пользоваться значениями координационных чисел, полученных физическими методами, хотя иногда кинетические и термодинамические координационные числа могут совпадать по абсолютной величине.

В ассоциатах m -нитрофенола с молекулами растворителя для кинетики существенна ассоциация лишь одной молекулой растворителя; дальнейшая ассоциация, или рост, сольватной оболочки не имеют существенного значения. В случае же самоассоциации m -нитрофенола [65] или диэтилфосфита [68] в акте комплексообразования участвуют два реакционных центра.

Весьма существен тот факт, что константа скорости реакции радикала с сольватом гораздо меньше наблюдаемых эффективных

констант и, следовательно, гораздо меньше константы скорости с несольватированной молекулой *m*-нитрофенола, т. е. $k_S \ll k_0$.

Одна из причин этого состоит, вероятно, в пространственном экранировании реакционной группы в сольвате. Однако поскольку длина водородной связи велика, пространственные затруднения не могут быть значительными. Другая причина заключается, по-видимому, в том, что при образовании водородной связи в комплексе типа $A-H \cdots B$ происходит частичный перенос заряда с донора *B* на молекулу акцептора [69] и увеличение полярности реагирующей связи. Поляризация связи $A-H$ в комплексе $A-H \cdots B$ является, вероятно, основной причиной снижения ее реакционной способности.

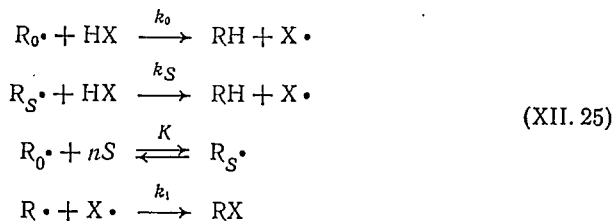
Кроме ассоциации реагирующих молекул на кинетику реакций может оказать также существенное влияние сольватация радикалов за счет водородных связей. Здесь возможны два случая: радикал образует водородные связи не с теми молекулами, с которыми он вступает в реакцию, и радикал сольватируется той же молекулой, с которой он реагирует, т. е. образование водородной связи предшествует активированному комплексу. В настоящее время данные о влиянии водородных связей на кинетику реакций стабильных радикалов отсутствуют. Однако на примере перекисных радикалов было убедительно показано, что в первом случае сольватация снижает реакционную способность радикалов [70], а во втором существенно увеличивает [71].

Влияние π -комплексов на кинетику реакций стабильных радикалов

Помимо водородных связей на радикальные жидкофазные реакции влияет ароматичность среды. Это было обнаружено многими исследователями и обычно приписывается π -комплексобразованию молекул и радикалов [67]. Образование π -комплексов изменяет реакционную способность частиц. Последнее наиболее четко проявляется в реакциях стабильных ароматических азотокисных радикалов [67, 72, 73]. Так, было показано [72], что константы скорости реакции дифенилазотокисного радикала с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом намного меньше в бензоле и этилбензоле, чем в гептане, а энергии активации и предэкспоненциальные множители больше в ароматических растворителях.

Аналогичные закономерности наблюдали также для замещенных дифенилазотокисных радикалов. Константы скорости и их температурные зависимости для реакции алифатического азотокисного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксила в бензоле и гептане практически совпадали. По-видимому, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил не сольватирован из-за пространственного экранирования (реагирующий фенол тоже не образует π -комплексов с бензолом), тогда как ароматические азотокисные радикалы образуют π -комплексы, реакционная способность которых значительно ниже, чем несольватированных радикалов.

В общем случае схему реакции с участием π -комплексов радикалов можно представить в следующем виде:



где $R_0 \cdot$ и $R_S \cdot$ — соответственно свободный радикал и его π -комплекс; n — координационное число π -комплекса, показывающее, сколько молекул растворителя должно сольватировать радикал, чтобы существенно изменить его реакционную способность; S — молекула ароматического растворителя.

Схема предусматривает реакции свободного радикала и его π -комплекса, а также равновесие π -комплексобразования.

Схема (XII. 25) подобна схеме (XII. 19). Анализ ее при условии $[HX] = \text{const}$ приводит к выражению (XII. 21) для эффективной константы $k_{\text{эфф}}$ скорости гибели радикалов. Значение n для реакции дианзилазотокисного радикала с 2,6-дитретбутилфенолом, полученное из наклона прямой в координатах уравнения (XII. 23), равно единице. Константу равновесия π -комплексобразования можно определить по уравнению (XII. 23), используя значения k_0 , полученные для той же реакции в гептане. Выражение для константы равновесия π -комплексобразования дианзилазотокисного радикала с бензолом имеет вид (в см^{-3}):

$$K_{\pi} = 3,3 \cdot 10^{-26} \exp \left(\frac{6400 \pm 2000}{RT} \right)
 \tag{XII. 26}$$

Числовые значения K и энергии связи в π -комплексе, полученные кинетическим методом, хорошо согласуются со значениями, найденными спектрофотометрически [10] и из термохимических данных (см. гл. XII. 1).

Весьма существенно, что значения k_S оказываются на порядок меньше, чем k_0 , т. е. π -комплекс гораздо менее реакционноспособен, чем свободный радикал, причем для кинетики существенна ассоциация радикала лишь одной молекулой растворителя.

Возникает вопрос о причинах понижения реакционной способности радикалов в ароматических растворителях.

Можно было бы думать, что при π -комплексобразовании реакционная способность радикалов уменьшается вследствие чисто стерических эффектов. Однако экспериментальные результаты показали: реакционная способность ароматических азотокисных радикалов в этилбензоле и мезитиле, в которых этильная (или метильная) группы способны экранировать группу $>N-O \cdot$ радикала, и в бензоле, где экранирующих групп нет, практически одинакова. Это означает, что роль π -комплексов заключается не столько

в экранирующем влиянии, сколько в изменении электронной структуры радикалов, причем в случае бензола, этилбензола и мезитилена эти изменения дезактивируют радикалы, снижают их реакционную способность.

Низкая реакционная способность π -комплекса не является общей закономерностью; π -комплексы дианизилазотокисного радикала с пиридином и его замещенными — α -пиколином, α -лутидином и хинолином — обладают высокой реакционной способностью и реагируют с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом с меньшей энергией активации, чем свободный радикал.

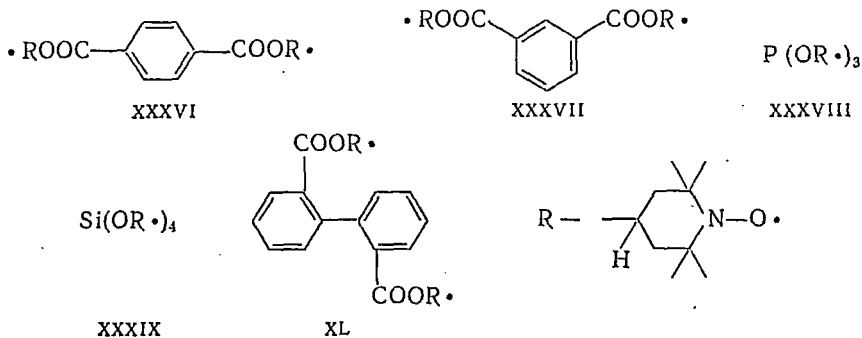
Этот эффект нельзя объяснить влиянием диэлектрической проницаемости среды, так как в дихлорэтано, диэлектрическая проницаемость которого близка к ϵ пиридина, константы скорости и энергия активации почти не отличаются от соответствующих значений в гептано.

Таким образом, причины изменения реакционной способности радикалов в π -комплексах лежат, по-видимому, в изменениях электронного строения радикалов. π -Комплексы радикалов — комплексы со слабым переносом заряда; направление и степень переноса заряда, обусловленные донорно-акцепторными свойствами комплексообразователей, вероятно, и определяют направление в изменении реакционной способности π -комплексов.

Реакционная способность би- и полирадикалов

Особенности обменного взаимодействия неспаренных электронов в би- и полирадикалах (см. гл. VIII) позволяют ожидать новых кинетических эффектов, связанных с большей вероятностью пребывания радикальных центров вблизи друг друга.

Ниже приведены результаты кинетического исследования реакций отрыва атома водорода полирадикалами от углеводородов [74]. Была изучена кинетика реакций с этилбензолом радикалов I и XXVII и полирадикалов XXVIII, XXXI, XXXII и



Константы скорости везде рассчитывали на одну вторичную C—H-связь и один радикальный центр.

Для бирадикалов XXXVI и XXXVII в температурном интервале, в котором изучали кинетику реакции отрыва (100—190 °С), спектры ЭПР представляют собой триплет, т. е. $J \ll a$. Спектры ЭПР бирадикалов XXVIII и XXXII, а также трирадикала XXXVIII и тетрарадикала XXXIX в условиях опыта соответствуют $J \gg a$; $a\tau_1 \ll 1$; бирадикалов XXXI и XL $J \geq a$, $a\tau_1 \approx 1$ (см. гл. VIII. 2).

Особенностью реакций би- и полирадикалов является возможность образования промежуточных азотокисных радикалов: монорадикалов из бирадикалов, когда прореагирует один из радикальных центров, би- и моно- из трирадикала и т. д. Это означает, что наблюдаемые по ходу реакции спектры ЭПР представляют собой наложение спектров исходного и промежуточного радикалов.

Исследование кинетики реакции бирадикалов XXXVI и XXXVII показало, что реакционная способность радикальных центров этих бирадикалов не отличается от реакционной способности аналогичных монорадикалов; каждый реакционный центр кинетически ведет себя как индивидуальный монорадикал.

Для реакций бирадикалов XXVIII и XXXII трирадикала XXXVIII и тетрарадикала XXXIX температурные зависимости констант скоростей реакции отрыва атома водорода от этилбензола можно достаточно четко разделить на две области. В области сравнительно низких температур (100—150 °С) промежуточный монорадикал не образуется и реакция протекает в один элементарный акт с одновременной гибелью обоих неспаренных электронов: $\cdot RR \cdot + gH \rightarrow gRRH$. Константы скорости такого превращения приблизительно на порядок выше, чем константы скорости реакции монорадикалов I и XXVII; сильно отличаются также значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей (табл. XII. 5).

Таблица XII. 5. Энергия активации и предэкспоненциальные множители k^0 для реакций азотокисных моно- и полирадикалов с этилбензолом

Радикал	E		k^0 , л/(моль·с)
	кДж/моль	ккал/моль	
I	64,8	15,5	$2,5 \cdot 10^3$
XXVII	64,8	15,5	$1,5 \cdot 10^3$
XXXVI, XXXVII	64,8	15,5	$2,0 \cdot 10^3$
XXVIII	33,4	8,0	$1,6 \cdot 10^{-1}$
XXXII		8,0	$3,0 \cdot 10^{-1}$
XXXVIII		8,0	$1,8 \cdot 10^{-1}$
XXXIX		8,0	$1,6 \cdot 10^{-1}$
XL		10,0	4,8
XXXI	52,2	12,5	$6,0 \cdot 10^1$

В области температур 150—195 °С наблюдаемые кинетические закономерности изменяются; величины констант скоростей стремятся к значениям, соответствующим монорадикалам, энергии

активации и предэкспоненты также увеличиваются, приближаясь к значениям E и k^0 для монорадикалов; при этих температурах радикальные центры в бирадикалах реагируют независимо.

Константы скорости гибели бирадикалов XL и XXXI в интервале температур 100—170°C больше, чем соответствующие константы реакции монорадикалов I и XXVII, а также промежуточных монорадикалов, образуемых из этих бирадикалов. Однако в отличие от предыдущих случаев, зависимость $\lg k$ от $1/T$ не имеет изломов, а энергии активации и предэкспоненты имеют промежуточное значение между значениями соответствующих параметров у монорадикалов и полирадикалов. XXVIII и XXXII (см. табл. XII. 5).

Таким образом все изученные полирадикалы можно разделить на три группы, отличающиеся между собой значениями J и кинетическим поведением.

К первой группе относятся бирадикалы с очень слабым обменом, где $J \ll a$. В кинетическом отношении их реакционные центры ведут себя независимо.

Ко второй группе относятся полирадикалы с сильным быстрым обменом ($J \gg at_1 \ll 1$). Они характеризуются кинетическими аномалиями.

1. Для скоростей гибели таких полирадикалов имеются две довольно четко разграниченные области температур. В низкотемпературной области (до 140—150°C) энергия активации на ~ 33 кДж/моль (8 ккал/моль) меньше, чем у монорадикалов, а предэкспоненты на 3—4 порядка ниже; наблюдаемые константы скорости гибели полирадикалов значительно выше, чем у монорадикалов. В высокотемпературной области константы скорости реакции полирадикалов и монорадикалов сближаются; энергии активации и предэкспоненты приближаются к соответствующим значениям для монорадикалов.

2. Гибель полирадикалов по реакции с углеводородом в низкотемпературной области происходит таким образом, что одновременно исчезают два радикальных центра. Атом водорода переходит на один из центров пары, а другой центр закрывается, по-видимому, оставшимся алкильным радикалом углеводорода. В высокотемпературной области радикальные центры участвуют в реакции, в основном, независимо, по одиночке. Аномалии в реакционной способности радикальных центров в бирадикале исчезают, когда один из этих центров погибает в реакции.

К третьей группе относятся полирадикалы с сильным обменом ($J \geq a$), для которых $at_1 \approx 1$. По кинетическим свойствам они занимают промежуточное положение между первыми двумя группами.

Анализ этих особенностей показывает, что реакция полирадикалов с этилбензолом может идти по двум принципиально различным путям.

Первый путь приводит к одновременной гибели двух неспаренных электронов в одном акте реакции и, очевидно, может осуще-

ствляться лишь тогда, когда два реакционных центра находятся в непосредственной близости друг от друга. Энергии активации и предэкспоненты при этом имеют минимальные значения.

При протекании реакции по второму пути в элементарном акте участвует один из реакционных центров би- или полирадикала. Энергии активации в этом случае соответствуют значениям E и k^0 для реакций монорадикалов.

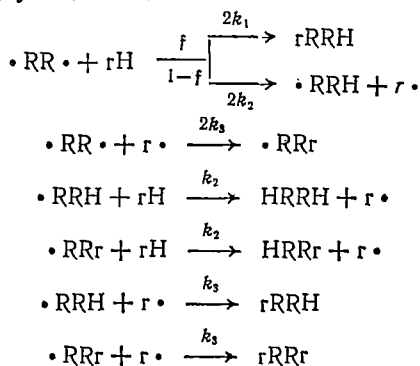
Путь, по которому пойдет реакция, для каждого конкретного случая определяется, во-первых, частотой соударения двух радикальных центров (см. гл. VIII, 2), во-вторых, соотношением констант скоростей по первому и второму пути при данных условиях.

Реакции бирадикалов первой группы происходят исключительно по второму пути, поскольку достаточно тесное сближение радикальных центров в них, по-видимому, невозможно.

В полирадикалах второй группы в низкотемпературной области осуществляется первый путь, так как доля частиц, способных реагировать в этом направлении, достаточно велика и величины констант скоростей больше констант скоростей реакции по второму пути. При повышении температуры константа скорости реакции по второму пути становится сопоставимой с константой скорости реакции по первому пути и реакция идет практически полностью по второму пути.

Для бирадикалов третьей группы скорости реакций по обоим путям соизмеримы.

Кинетическую схему реакций бирадикалов с этилбензолом можно записать в следующем виде:



где f — доля бирадикальных частиц, константа скорости реакции которых k_1 ; k_1 — константа скорости реакции по первому пути, рассчитанная на один реакционный центр; k_2 — константа скорости реакции радикального центра би- или полирадикала по второму пути; $(1-f)$ — доля бирадикальных частиц, константа скорости реакции которых k_2 ; k_3 — константа скорости рекомбинации углеводородного алкильного радикала $r \bullet$ с радикальным центром (она принята одинаковой для моно- и полирадикалов).

Кинетический анализ схемы приводит к следующему выражению для экспериментально определяемой константы:

$$k = k_1 \cdot f + 2k_2(1-f) \quad (\text{XII. 27})$$

Для полирадикалов первой группы измеряемые константы равны k_2 . Для полирадикалов второй группы в низкотемпературной области $f \rightarrow 1$, и измеряемые константы равны k_1 ; в высокотемпературной области $f \rightarrow 0$, и измеряемые константы близки к k_2 . В переходной области температур для радикалов второй группы, а также для бирадикалов третьей группы во всем температурном интервале измеряемая константа является эффективной и определяется уравнением (XII.27); отсюда можно определить f ; для бирадикала XXXI, например, f равно $0,6 \div 0,8$. Энергия активации выхода реакционного центра из клетки, определенная из температурной зависимости для f , лежит в интервале $8 \div 21$ кДж/моль ($2 \div 5$ ккал/моль) и близка к энергии активации частот внутримолекулярных движений.

Аналогичные кинетические закономерности проявляются в реакции полирадикалов с другими углеводородами — цетаном, $\text{PhSiH}_2\text{CH}_3$ и т. д.

Основной проблемой является выяснение механизма и природы взаимного влияния неспаренных электронов в реакционных центрах полирадикалов, приводящей к аномальной реакционной способности полирадикалов. Наиболее разумной, по-видимому, является гипотеза, согласно которой реакция бирадикалов второй группы протекает в один элементарный акт в комплексе



с разрывом $\text{r}-\text{H}$ и одновременным образованием двух связей $\text{R}-\text{H}$ и $\text{R}-\text{r}$ [74]. Это означает, что активированный комплекс становится четырехэлектронным в отличие от обычного активированного комплекса, который в первом приближении можно рассматривать как трехэлектронный. Энергетически протекание такой реакции значительно облегчено, однако вероятность ее много меньше, чем вероятность реакции с трехэлектронным активированным комплексом. Последнее согласуется с экспериментально наблюдаемыми низкими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя.

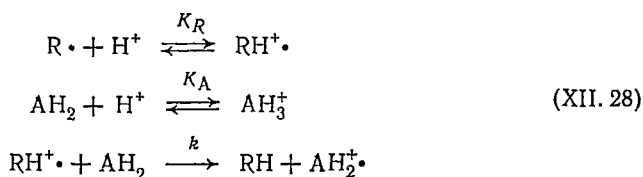
Кислотный катализ радикальных реакций

Жидкофазные реакции радикалов с насыщенными молекулами, протекающие, например, с отрывом атома водорода, имеют обычно значительные энергии активации. Однако существуют принципиальные возможности ускорить такие радикальные реакции, переводя их на каталитический режим.

Такая возможность была проиллюстрирована в работе [75] на примере реакции азотокисных радикалов с аминами и диаминами. Использувавшиеся радикалы I, II и XIII устойчивы в уксусной

кислоте; взаимодействие их с диалкилпарафенилендиаминами и N-алкил-N-арил-*n*-фенилендиаминами в углеводородах, спиртах и ацетоне также не происходит. Однако в смесях уксусной кислоты с этими растворителями в присутствии аминов наблюдается быстрая гибель радикалов, скорость которой возрастает с уменьшением рН среды. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются катион-радикалы соответствующих аминов, а конечными продуктами, реакции являются гидроксиламины соответствующих радикалов.

На основании количественного анализа продуктов реакции и кинетики гибели радикала была предложена схема реакции:



где R· — стабильный радикал; AN₂ — амин.

Эта схема предусматривает равновесное образование протонизированной формы радикала RH⁺ и амина AN₂⁺ и последующий перенос электрона с амина на протонизированный радикал.

Анализ схемы приводит к следующим выражениям для скорости гибели радикалов (при малых степенях их протонизации):

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{kK_R [H^+]}{1 + K_A [H^+]} [R \cdot] [AN_2]_0
 \tag{XII. 29}$$

при $K_A [H^+] \gg 1$

$$-\frac{dR \cdot}{dt} = k \frac{K_R}{K_A} [R \cdot] [AN_2]_0
 \tag{XII. 30}$$

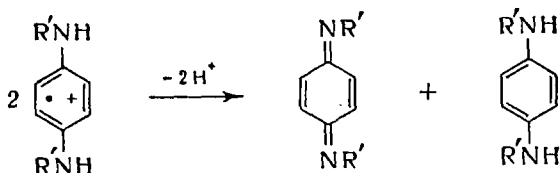
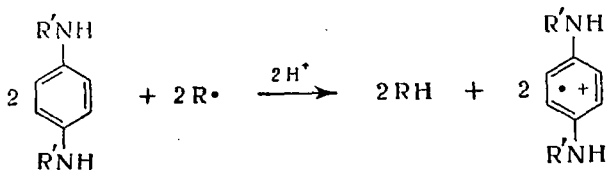
при $k_2 [H^+] \ll 1$

$$-\frac{dR}{dt} = kK_R [R \cdot] [AN_2]_0 [H^+]
 \tag{XII. 31}$$

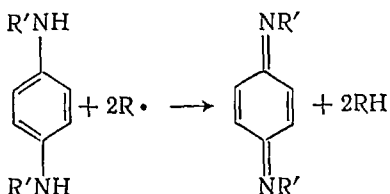
Из анализа экспериментальных данных следует, что кинетика гибели радикалов хорошо описывается уравнением (XII. 31). Значения kK_R приведены ниже:

Радикал	I	II	XIII
kK_R , л ² / (моль ² ·с)	2,1 · 10 ³	3,8 · 10 ³	26,7 · 10 ³

Итак, в общем виде реакцию азотокисных радикалов с дизамещенными *p*-фенилендиаминами можно записать:



или, исключая промежуточные каталитические стадии



Таким образом, при кислотном катализе в лимитирующей стадии радикальных реакций перенос атома водорода (некатализируемая реакция) заменяется переносом электрона (катализируемая реакция).

Исследование кинетики радикальных реакций методом ЯМР

За последние годы разработана теория и предприняты некоторые практические шаги в применении ЯМР для исследования кинетики радикальных реакций, в частности реакций электронного обмена и радикального замещения, протекающих с переносом атома водорода [76] (см. гл. IX, 1). Привлекательность применения метода ЯМР для этих целей состоит в возможности изучать быстротекающие реакции [$k = 10^8 \div 10^9$ л/(моль·с)] и, что наиболее существенно, исследовать кинетику реакций, протекающих с нулевым тепловым эффектом, т. е. элементарных реакций с одинаковыми исходными и конечными состояниями. Классическими методами кинетику таких реакций изучать чрезвычайно трудно, а для теории реакционной способности наибольший интерес представляют именно эти реакции.

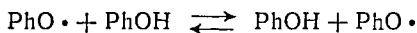
Кинетика реакции переноса водорода от 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола к три-*трет*-бутилфеноксилу изучалась в работе [77]. Реак-

цию проводили в CCl_4 в присутствии $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ в качестве внутреннего эталона. Спектр ЯМР раствора фенола в CCl_4 имеет четыре линии: две от протонов неэквивалентных *о*- и *п*-*трет*-бутильных групп и две от *мета*-протонов и протона гидроксила. При увеличении концентрации радикала линии *трет*-бутильных групп и *мета*-протонов уширяются в одинаковой степени пропорционально концентрации радикалов (условия сильного импульса см., гл. IX, 1).

Поправка на диполь-дипольное электрон-ядерное уширение определялась из уширения сигналов протонов тетраметилсилана; величина ее была незначительной. Константа скорости реакции при 30°C составляла $300 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$, энергия активации $4,2 \pm 2,1 \text{ кДж/моль}$ ($1,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$).

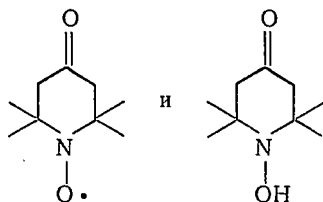
В работе [5] при исследовании той же реакции диполь-дипольную поправку определяли из уширения линий три-*трет*-бутилбензола, для которого τ_k должно быть очень близким к τ_k три-*трет*-бутилфенола; константа скорости при 25°C ($400 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$) оказалась близкой к константе, полученной в работе [77].

Двек и др. [78] измеряли поляризацию протонов три-*трет*-бутилфенола в присутствии три-*трет*-бутилфеноксильного радикала. Поляризация ядер возникала в радикале, который затем по реакции



превращался в молекулу, где детектировалась поляризация; перенос поляризации из радикала в молекулу является признаком протекания реакции, в которой исходные и образующиеся частицы тождественны.

Константа скорости реакции обмена атомами водорода между



определенная по уширению линий метильных протонов при 25°C , равна $130 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ [5]; диполь-дипольную поправку определяли из уширения линий метильных протонов соответствующего амина.

Наибольший интерес представляет поведение линии ЯМР гидроксильного протона, поскольку в результате каждого акта реакции начальное и конечное состояние протона не изменяется; он всегда остается в диамагнитной молекуле (кроме тех моментов, когда он находится в активированном комплексе). Поэтому в работе [77] была сделана попытка из ширины линий гидроксильного протона определить время жизни активированного комплекса. Следует, однако, иметь в виду, что мольная доля активированных комплексов настолько мала, что они не могут дать сколько-нибудь

заметного вклада в ширину линии, а наблюдаемое на опыте уширение целиком обусловлено обычными донорно-акцепторными комплексами, например с водородной связью (см. гл. IX, 3). По этим причинам определение времени жизни активированного комплекса практически невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Ю. А., Розанцев Э. Г., Калашникова Л. А., Лебедев В. П., Нейман М. Б., Апин А. Я., ДАН СССР, 168, 104 (1966).
2. Калашникова Л. А., Розанцев Э. Г., Чайкин А. М., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 800.
3. Розанцев Э. Г. Свободные идинокисильные радикалы. М., «Химия», 1970.
4. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М., Издательский центр, 1964.
5. Бучаченко А. Л. Докт. дисс., ИХФ АН СССР, 1968.
6. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
7. Калашникова Л. А., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Розанцев Э. Г., ЖФХ, 43, 64 (1969).
8. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Никифоров Г. А., Ершов В. В., Нейман М. Б., ЖФХ, 41, 705 (1967).
9. Базилевский М. В., Багдасарьян Х. С., Кинетика и катализ, 2, 215 (1964).
10. Калашникова Л. А., Нейман М. Б., Бучаченко А. Л., ЖФХ, 42, 1144 (1968).
11. Mahoney C. R., Ferris F. C., DaRooge M. A., J. Am. Chem. Soc., 91, 3883 (1969).
12. Cook C. D., Depatic C. B., English E. S., J. Org. Chem., 24, 1356 (1969).
13. Ayscough P. B., Russell K. E., Can. J. Chem., 43, 3039 (1965).
14. Bartlett P. D., Purrington S. T., J. Am. Chem. Soc., 88, 3303 (1966).
15. Mahoney L. R., DaRooge M. A., J. Am. Chem. Soc., 92, 890 (1970).
16. Mayo F. R., Gregg R. A., J. Am. Chem. Soc., 70, 1284 (1948).
17. Bartlett P. D., Kwart H., J. Am. Chem. Soc., 72, 1051 (1950).
18. Matheson M. S., Auer E. E., Bevilacqua E. B., Hart E. J., J. Am. Chem. Soc., 73, 1700 (1951).
19. Bavington J. C., J. Chem. Soc., 1956, 1127.
20. Bavington J. C., Ghanem N. A., J. Chem. Soc., 1956, 3506.
21. Тюдеш Ф., Азори М. Хим. и технол. полимеров, 4, 78 (1960).
22. Bartlett P. D., Funahashi T., J. Am. Chem. Soc., 84, 2596 (1962).
23. Хлопянкина М. С., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Васильева А. Г., Кинетика и катализ, 6, 394 (1965).
24. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Кочанов Ю. В., Высокомол. соед., 8, 1642 (1966).
25. Плюснин А. М., Чирков Н. М., Теор. и эксп. хим., 11, 777 (1966).
26. Нейман М. Б., Карапетян Н. Г., Тарханян А. С., Любимова А. Н., Розанцев Э. Г., Высокомол. соед., 8, 1237 (1966).
27. Тюдеш Ф., Кенде И., Азори М., Высокомол. соед., 3, 1262 (1962).
28. Тюдеш Ф., Шиманди Л., Высокомол. соед., 3, 1271 (1962).
29. Muraayama K., Yoshioka T., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1942 (1969).
30. Wilson R. L., Trans. Faraday Soc., 67, 3008 (1971).
31. Скуратова С. И., Козлов Ю. Н., Закатова Н. В., Шарпатый В. А., ЖФХ, 45, 1821 (1971).
32. Карпухин О. Н., Похолок Т. В., Шляпинтох В. Я., Высокомол. соед., 13А, 22 (1971); Похолок Т. В. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1973.

33. Победимский Д. Г., Бучаченко А. Л., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, 1181, 2720.
34. Хлоплянкина М. С., Бучаченко А. Л., Васильева А. Г., Нейман М. Б., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1296 (1965).
35. Кулицки Э., Терман Л., Цепалов В., Шляпникох В., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, 253.
36. Володькин А. А., Тарханова М. В., Бучаченко А. Л., Ершов В. В., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, 63.
37. Ершов В. В., Расулова Д. Х., Володькин А. А., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, 956.
38. Ершов В. В., Володькин А. А., Бучаченко А. Л., Расулова Д. Х., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 972.
39. Janzen E. G., Accounts Chem. Res., 31 (1971).
40. Lagercrantz C., Forshult S., Nature (London), 218, 1247 (1968).
41. Chalfont G. R., Perkins M. J., Horfield A., J. Am. Chem. Soc., 90, 7141 (1968).
42. Iwamura M., Inamoto N., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 702, 703 (1967).
43. Janzen E. G., Blackburn B. J., J. Am. Chem. Soc., 90, 5909 (1968).
44. Mackor A., Wajer Th. A. J. W., de Boer Th. J., van Voorst J. D. W., Tetrahedron Letters, 1966, 2115; 1967, 385.
45. Forshult S., Lagercrantz C., Torssell K., Acta Chem. Scand., 23, 522 (1966).
46. Ершов В. Г., Макаров И. Е., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 2296.
47. Leaver I. H., Ramsey G. C., Suzuki E., Aust. J. Chem., 22, 1891 (1969).
48. Pacifici J. G., Browning H. L. Jr., J. Am. Chem. Soc., 92, 5231 (1970).
49. Lagercrantz C., J. Phys. Chem., 75, 3466 (1971).
50. Forrester A. R., Hepburn S. P., J. Chem. Soc., C, 1971, 701.
51. Douglas J., Rabinovitch B., Looney F., J. Chem. Phys., 23, 315 (1955); Benson S., Egger K., Golden D., J. Am. Chem. Soc., 87, 468 (1965).
52. McCoppell H. M., J. Chem. Phys., 20, 1043 (1952); 23, 2440 (1955).
53. Бучаченко А. Л., Рубан Л. В., Розанцев Э. Г., Кинетика и катализ, 9, 915 (1968).
54. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательство, 1948.
55. Davies M., Evans F., Trans. Faraday Soc., 51, 1506 (1955).
56. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Высокомолекулярное соединение, 9, 1559 (1967).
57. Нейман М. Б., Мамедова Ю. Г., Бленке П., Бучаченко А. Л., ДАН СССР, 144, 392 (1962).
58. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, 1947.
59. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966.
60. Базилевский М. В., Тросман Э. А., Усп. хим. 41, 3, (1972); Тросман Э. А., Кинетическое исследование радикальных реакций в жидкой фазе. Канд. дисс., Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1971.
61. Солодовников С. П., Прокофьев А. И., ДАН СССР, 180, 158 (1968); Солодовников С. П., Прокофьев А. И. и др., Теор. и эксп. хим., 3, 382, 416 (1967); 4, 700 (1968).
62. Jackson J. A., O'Neill D. W., Chem. Comm., 1969, 1210.
63. Dainton F. S., Ivin K. S., Wilkinson F., Trans. Faraday Soc., 55, 929 (1959); Creak G. A., Dainton F. S., Trans. Faraday Soc., 58, 326 (1962).
64. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Мамедова Ю. Г., Нейман М. Б., ЖФХ, 37, 221 (1963).
65. Суханова О. П., Бучаченко А. Л., ЖФХ, 39, 2413 (1965).
66. Da Rooge M. A., Mahoney L. R., J. Org. Chem., 32, 1 (1967).
67. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Усп. хим., 36, 475 (1967).
68. Бучаченко А. Л., Сдобнов Е. И., Рафиков С. Р., Нейман М. Б., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 1118.

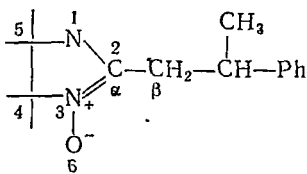
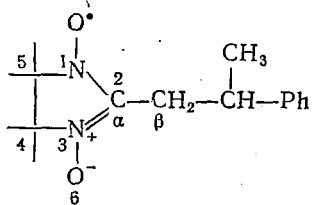
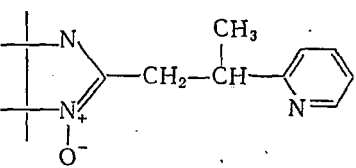
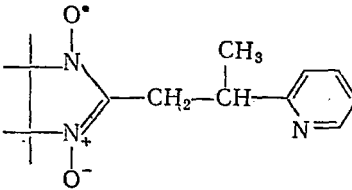
69. Соколов Н. Д. — В сб.: Водородная связь. М., «Наука», 1964. См. с. 7.
70. Заиков Г. Е., Вичутинский А. А., Майзус З. К., Эмануэль Н. М., ДАН СССР, 168, 129 (1966); Заиков Г. Е. Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1968.
71. Березин И. В. Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1963; Березин И. В., Рагимова А., ЖФХ, 34, 581 (1962).
72. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Калашникова Л. А., Нейман М. Б., Кинетика и катализ, 6, 601 (1969).
73. Мамедова Ю. Г., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 911.
74. Бучаченко А. Л., Ткачева О. П. (Суханова), Кинетика и катализ, 7, 777 (1966).
75. Меджидов А. А., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., ДАН СССР, 161, 878 (1965).
76. Бучаченко А. Л., Сысоева Н. А., Усп. хим., 37, 1852 (1968).
77. Kreilick R., Weisman S., J. Am. Chem. Soc., 84, 306 (1962).
78. Dwek R. A., Kenworthy J. G., Richards R. E., Mol. Phys., 10, 529 (1966).

*Анатолий Леонидович Бучаченко,
Александр Моисеевич Вассерман*

СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ.

**Электронное строение, реакционная способность
и применение**

СПИСОК ОПЕЧАТОК

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
212	2 сверху	 <p style="text-align: center;">LIX</p>	 <p style="text-align: center;">LIX</p>
400	20 сверху	 <p style="text-align: center;">LX $J \gg a\tau_1 \ll 1$</p>	 <p style="text-align: center;">LX $J \gg a, a\tau_1 \ll 1$</p>

47, 33 L.

14

12735