

УДК 541.515;547.413

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДУЛЯЦИЯ ФТОРНОГО ИЗОТРОПНОГО СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АНИОН-РАДИКАЛЕ 2-НИТРО-1,4-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БЕНЗОЛА В АЦЕТОНИТРИЛЕ© 2007 Е.А. Поленов¹, Л.А. Шундрин^{2*}, П.В. Мельников¹, Д.В. Платонов¹¹Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М.В. Ломоносова²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 21 июня 2006 г.

Измерена и численно реконструирована температурная зависимость спектра ЭПР анион-радикала 2-нитро-1,4-бис(трифторметил)бензола в безводном ацетонитриле, вызванная динамической модуляцией фторного изотропного сверхтонкого взаимодействия заторможенным внутренним вращением CF_3 -группы в *орто*-положении к нитрогруппе. Энергия активации вращения равна $34,2 \pm 0,76$ кДж·моль⁻¹.

Ключевые слова: анион-радикалы, изотропное сверхтонкое взаимодействие, динамическая модуляция, активационные параметры, заторможенное вращение, медленный обмен, спектроскопия ЭПР.

ВВЕДЕНИЕ

Сильная динамическая модуляция фторного изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) при комнатной температуре, вызванная заторможенным внутренним вращением CF_3 -группы в анион-радикале (АР) 2-трифторметилнитробензола (I), была впервые отмечена в работах [1, 2]. Спектры ЭПР, содержавшие сильно уширенные линии компонент фторной сверхтонкой структуры (СТС), были получены при температуре 298 К. Джансен и Герлок [1], Роджерс и Ватсон [2] без сканирования температуры постулировали быстрый режим движения ядер ¹⁹F CF_3 -группы, но динамический режим уширений линий фторной СТС остался не ясен, и даже зависящие от него константы ИСТВ нельзя считать обоснованными. Недавно нами было показано, что на температурном интервале 298—205 К в ДМФА вращение CF_3 -группы у АР I медленное, а в бинарной смеси ДМФА:Н₂О переменного состава при $T = 298$ К — быстрое, и АР I становится чувствительным спиновым зондом, регистрирующим стехиометрическое структурирование сольватной клетки [3]. Независимо аналогичные данные о структурировании бинарных смесей ацетон:Н₂О и ДМСО:Н₂О были получены методом диэлектрической спектроскопии [4, 5]. В настоящей работе исследована температурная зависимость спектра ЭПР АР близкого структурного аналога 2-трифторметилнитробензола — АР 2-нитро-1,4-бис(трифторметил)бензола, 2-(NO₂)-1,4-(CF₃)₂-C₆H₃[•] (II) в ацетонитриле (АЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ПРОГРАММА ЧИСЛЕННОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СПЕКТРОВ ЭПР

АР II был получен электрохимическим восстановлением при $221 \leq T \leq 300$ К в безводном АЦ в стандартной электрохимической ячейке для ЭПР-спектрометрических измерений со ртутным катодом. Спектры ЭПР измеряли на радиоспектрометре "Bruker ESP-300", работающем в X-диапазоне (рабочая частота составляла $\nu = 9,762667 \cdot 10^9$ Гц) и снабженном двойным резона-

* E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Слагаемые ширины линии по данным математических реконструкций спектров ЭПР (Гц), время корреляции ($\text{с}\cdot\text{рад}^{-1}$) заторможенного вращения *o*-CF₃-группы у АР II в АЦ и критерий оптимизации *D* (формула (1))

<i>T</i> , К	<i>W</i> ₀	<i>W</i> _{N(+1)}	<i>W</i> _{N(-1)}	<i>j</i> _{F(<i>m</i>)}	$\tau_F \cdot 10^8$	<i>D</i> · 10 ²	<i>T</i> , К	<i>W</i> ₀	<i>W</i> _{N(+1)}	<i>W</i> _{N(-1)}	<i>j</i> _{F(<i>m</i>)}	$\tau_F \cdot 10^8$	<i>D</i> · 10 ²
220,9	0,1640	0,0001	0,0196	0,0038	1483	0,0140	269,6	0,1731	-0,0028	0,0075	0,1725	33	0,0712
225	0,1610	0,0000	0,0178	0,0098	580	0,0091	274,5	0,2019	-0,0011	0,0068	0,2188	26	0,0351
230,6	0,1630	0,0013	0,0182	0,0130	438	0,0084	282	0,2068	0,0012	0,0088	0,3232	18	0,0376
234,5	0,1673	0,0010	0,0158	0,0195	291	0,0081	283,9	0,2601	-0,0047	0,0038	0,3554	16	0,0716
240	0,1748	-0,0010	0,0143	0,0282	201	0,0106	286,3	0,2213	0,0000	0,0076	0,4544	13	0,0417
245	0,1792	-0,0026	0,0123	0,0374	152	0,0171	293,8	0,2407	-0,0005	0,0080	0,5743	10	0,0528
254,8	0,2018	0,0005	0,0110	0,0702	81	0,0239	294,5	0,2504	-0,0061	0,0007	0,6592	9	0,0432
264,6	0,2293	-0,0023	0,0040	0,1294	44	0,0419	300,0	0,2470	-0,0048	0,0017	0,6389	9	0,0340

тором с температурной приставкой "Bruker B-ST 100/700". Отделение рабочего электрода ячейки помещали в переднее плечо резонатора ЭПР-спектрометра. Электрохимическое восстановление осуществляли в анаэробных условиях при потенциале первой обратимой одноэлектронной волны ($E_{1/2} = -0,763$ В относительно насыщенного водного каломельного электрода). В качестве фонового электролита использовали перхлорат тетра-*n*-бутиламония (0,05 М). Концентрация деполяризатора составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Спектры ЭПР были записаны в виде числовых массивов по 4096 точек и в дальнейшем подвергнуты математической обработке. Реконструкцию СТС и расчет уширений линий выполняли с помощью разработанной нами программы анализа спектров, реализованной на языке Object Pascal.

Модели численной реконструкции спектров ЭПР создаются на базе мультиплетов СТС, описываемых количеством компонент, их положением в спектре, определяемыми константами СТВ, шириной линий и уширениями, выбираемыми согласно динамической модели. Начальные параметры модели спектра далее оптимизируются. Критерием оптимизации является минимум суммы квадратов разности ординат между модельным и экспериментальным числовыми массивами:

$$D = \sum_i [\Delta Y_i]^2 / \sum_i Y_i^2 \rightarrow \min. \quad (1)$$

Анализатор спектров ЭПР представляет собой расширяемый и масштабируемый программный комплекс, предназначенный для обработки спектров ЭПР парамагнитных частиц (табл. 1). Он включает в себя:

- 1) графическую оболочку, позволяющую просматривать экспериментальные спектры, подбирать модели их реконструкции в интерактивном режиме, а также обеспечивающую взаимодействие с другими частями комплекса;
- 2) подпрограмму многопараметрической оптимизации для поиска оптимальных параметров модельных спектров (методы поиска — "наискорейший (градиентный) спуск" и "покоординатный спуск");
- 3) модуль кластерной обработки данных, позволяющий использовать для расчетов несколько компьютеров, соединенных локальной сетью;
- 4) модуль статистического анализа результатов моделирования спектров и некоторые вспомогательные модули.

Комплекс предназначен для работы в операционной системе Windows® (предпочтительно на базе технологии NT: 2000, XP и др.) и является полностью оригинальной разработкой нашей научной группы.

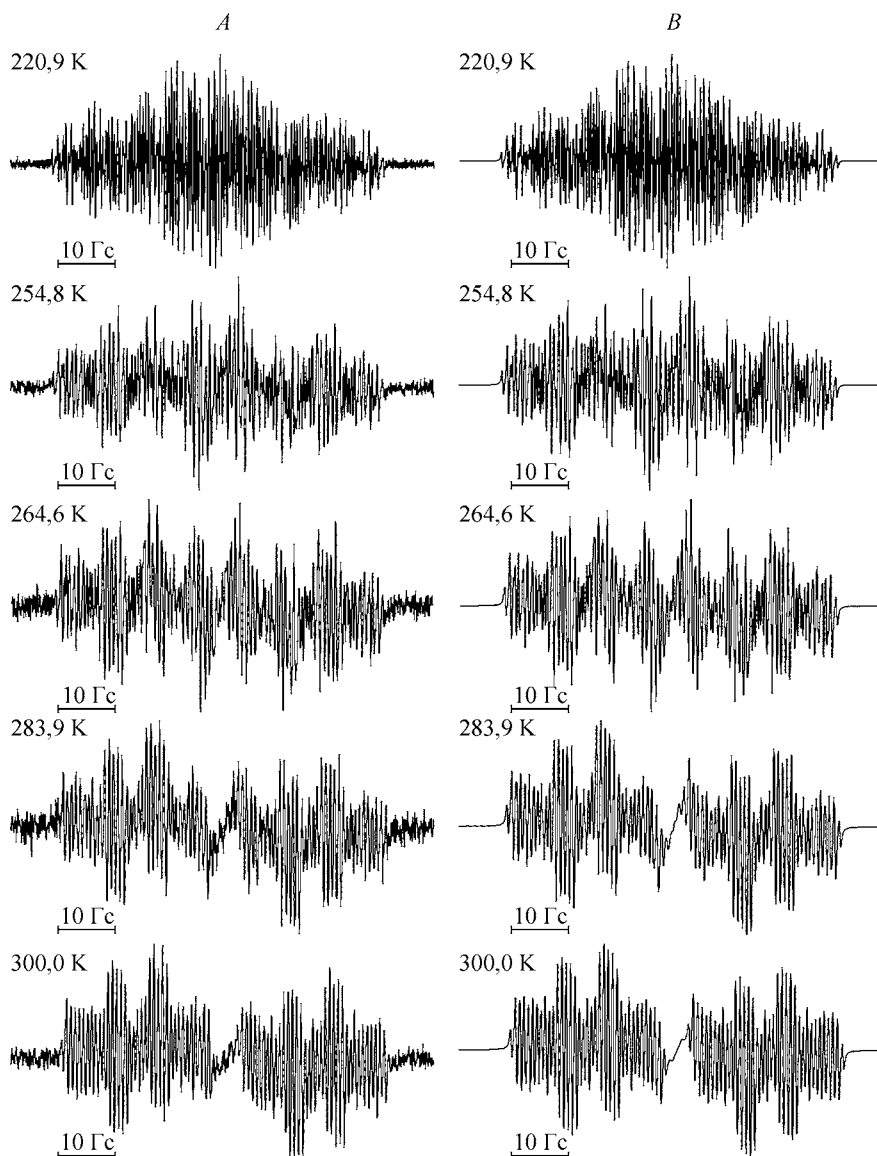


Рис. 1. Температурная трансформация спектра ЭПР анион-радикала 2-нитро-1,4-бис(трифторметил)бензола в АЦ на интервале 220,9—300,0 К.
(А — эксперимент, В — реконструкция)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР АР II при разных значениях температуры и соответствующие математические реконструкции показаны на рис. 1. Изменения сверхтонкой структуры резко различаются у границ изученного температурного интервала и связаны с переходом от статической ориентации CF_3 -группы в *орто*-положении к нитрогруппе* (*o*- CF_3) ($T = 221$ К) к ее медленному внутреннему вращению. У CF_3 -группы в *мета*-положении все три ядра ^{19}F спектрально эквивалентны, и наблюдается кватрлет с минимальными константами СТС и биномиальным соотношением амплитуд (1:3:3:1) без видимого уширения вырожденных компонент во всем температурном диапазоне, что означает ее свободное вращение. Изменение температуры приводит к монотонным и обратимым изменениям спектра. На нижней границе температурного диапазона СТС превосходно разрешена.

* Для удобства сопоставления с литературными данными здесь и далее наименования положений бензольного кольца примем такими же, как у АР нитробензола (*орто*-(*o*-), *мета*-(*m*-), *пара*-(*p*-)).

Константы ИСТВ АР II в АЦ (Гц) по данным математических реконструкций спектров ЭПР

T, К	a_{F_1}	a_{F_2}	a_{F_3}	a_N	a_{H_p}	a_{H_o}	a_{H_m}	$a_{F_m-CF_3}$
220,9	13,667	13,650	1,364	7,128	4,750	2,915	1,311	0,928
225	13,677	13,655	1,329	7,105	4,753	2,907	1,364	0,919
230,6	13,690	13,653	1,348	7,089	4,757	2,902	1,363	0,910
234,5	13,696	13,656	1,364	7,068	4,759	2,896	1,373	0,899
240	13,690	13,665	1,386	7,048	4,760	2,890	1,373	0,888
245	13,684	13,672	1,408	7,031	4,763	2,884	1,376	0,880
254,8	13,697	13,667	1,447	6,997	4,770	2,875	1,385	0,863
264,6	13,693	13,662	1,498	6,967	4,775	2,860	1,387	0,849
269,6	13,689	13,651	1,528	6,960	4,775	2,853	1,391	0,838
274,5	13,720	13,642	1,561	6,938	4,783	2,846	1,396	0,829
282	13,716	13,610	1,623	6,919	4,784	2,839	1,398	0,815
283,9	13,647	13,611	1,665	6,912	4,778	2,835	1,401	0,811
286,3	13,548	13,654	1,764	6,905	4,786	2,830	1,402	0,809
293,8	13,298	13,495	2,193	6,885	4,789	2,821	1,408	0,796
294,5	13,301	13,576	2,112	6,887	4,786	2,822	1,405	0,790
300,0	13,401	13,395	2,247	6,860	4,792	2,816	1,409	0,786

Протяженности всей СТС ($\Sigma_i(a_i)$) ($i = {}^1\text{H}, {}^{14}\text{N}, {}^{19}\text{F}$) и главного фторного мультиплета ($\Sigma_F(a_F)$) от $o\text{-CF}_3$ -группы линейно зависят от температуры:

$$\Sigma_i(a_i)(T) = \mathbf{A}_i + \mathbf{B}_i \cdot T; (\mathbf{A}_i; \mathbf{B}_i; r_i^2) = (48,424 \pm 0,037 \text{ Гц}; -0,0039 \pm 0,0001 \text{ Гц} \cdot \text{К}^{-1}; 0,9813);$$

$$\Sigma_F(a_F)(T) = \mathbf{A}_F + \mathbf{B}_F \cdot T; (\mathbf{A}_F; \mathbf{B}_F; r_F^2) = (27,627 \pm 0,034 \text{ Гц}; 0,0046 \pm 0,0001 \text{ Гц} \cdot \text{К}^{-1}; 0,9883),$$

где \mathbf{A}_i , \mathbf{B}_i , \mathbf{A}_F , \mathbf{B}_F — параметры линейных регрессий; r_i , r_F — соответствующие коэффициенты корреляции. Абсолютные изменения протяженности СТС малы, и для простых оценок приемлемо допущение о ее постоянстве во всем температурном интервале: $\langle \Sigma_i(a_i) \rangle \approx 47,394 + 0,10 \text{ Гц}$; $\langle \Sigma_F(a_F) \rangle \approx (28,85 \pm 0,10 \text{ Гц})$.

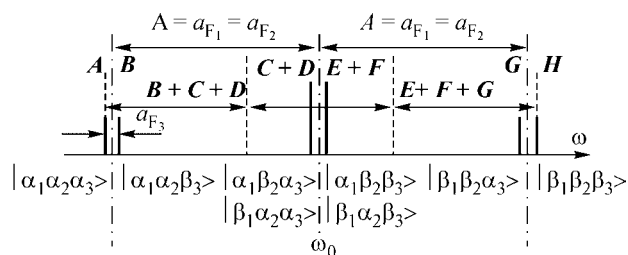
У границ температурного интервала эффективны две предельные модели СТС. Одна из них пригодна для низких температур и учитывает лишь дипольное уширение линий азотного триплета (d), вызванное вращательной диффузией, вторая для высоких температур включает лишь обменное уширение (e), вызванное модуляцией фторного ИСТВ заторможенным вращением CF_3 -группы, но на всем интервале справедлива лишь общая модель с учетом обоих вкладов (de).

СТС реконструирована по наиболее общей схеме сверхтонких расщеплений: $2F_1(o\text{-CF}_3) \cdot 2F_2(o\text{-CF}_3) \cdot 2F_3(o\text{-CF}_3) \cdot 3N \cdot 2H_p \cdot 2H_o \cdot 2H_m \cdot 4F(m\text{-CF}_3)$, где независимы все ядра.

У нижней границы температурного интервала (221 К) две из трех констант фторных дублетных расщеплений практически равны (отличие составляет $\sim 0,017 \text{ Гц}$): $a_{F_1}(o\text{-CF}_3) \approx a_{F_2}(o\text{-CF}_3) = A$ (табл. 2), и они уменьшаются с ростом температуры, третья константа возрастает, оставаясь на порядок меньше: $a_{F_3}(o\text{-CF}_3) = a \ll A$ (см. табл. 2, рис. 2). Это означает, что при $T = 221 \text{ К}$ два ядра ${}^{19}\text{F}$ из трех практически полностью эквивалентны, третье ядро фиксировано в узловой плоскости π -системы, а $o\text{-CF}_3$ -группа находится в статической ориентации относительно плоскости нитробензольного фрагмента. Константы фторных сверхтонких расщеплений очень близки к соответствующим значениям, рассчитанным по теории угловых функций β -фторного ИСТВ [6], и для АР II атомы $F_{1,2}$ и F_3 ориентированы под двугранными углами $|\vartheta_0(F_{1,2})| = 30^\circ$ и $\vartheta_0(F_3) = 90^\circ$ к оси p^π -АО соответствующего кольцевого атома С.

Рис. 2. Схема фторной СТС у АР II в предельных режимах.

($a_{F_1} = a_{F_2} = A$, $217 < T < 237$ К, $|m_1 m_2 m_3\rangle$ — спин-состояния для ядер ^{19}F ($o\text{-CF}_3$). Вырожденные компоненты фторного квартета в пределе быстрого движения обозначены пунктиром)



При повышении температуры динамическим пределом основного фторного мультиплета от $o\text{-CF}_3$ -группы является биномиальный квартет с пропорцией амплитуд 1:3:3:1 при полном конформационном усреднении константы фторного СТВ до значения $\langle a_F \rangle = (1/3)(2A + a) \approx 9,62$ Гс (см. рис. 2). В условиях эксперимента этот предел не был достигнут из-за значительного увеличения скорости гибели АР II при его квазистационарной генерации при повышении температуры выше 300 К.

В численных моделях спектра АР II СТС представлена суперпозицией лоренцевых линий, в которой учтены оба вклада (d , e) в ширину соответствующих компонент. Первая производная нормированной лоренцевой компоненты СТС имеет вид

$$Y'(x) = -(2\Gamma/\pi) \cdot (x - x_0) / [\Gamma^2 + (x - x_0)^2]^2, \quad (2)$$

где x_0 , Γ — абсцисса центра линии и полуширина на полувысоте соответственно.

Константы ИСТВ сведены в массив

$$a_n \in H; \quad H = (a_{F_1}; a_{F_2}; a_{F_3}; a_N; a_{H_p}; a_{H_o}; a_{H_m}; a_{F(m\text{-CF}_3)}). \quad (3)$$

Спиновое квантовое число ядер ^{14}N , ^1H , ^{19}F равно $I_n = 1, 1/2$, его проекции суть $m_N \in (-1, 0, +1)$ и $m_{n \neq N} \in (-1/2, +1/2)$. СТС порождена ядрами ($^{19}\text{F}_1(o\text{-CF}_3)$; $^{19}\text{F}_2(o\text{-CF}_3)$; $^{19}\text{F}_3(o\text{-CF}_3)$; ^{14}N ; $^1\text{H}_p$; H_o ; H_m ; $^3^{19}\text{F}(m\text{-CF}_3)$). Они отмечены индексом $1 < n < 10$, и квантовые числа спиновых проекций ядер представлены массивами M_k , нумерующими компоненты СТС ($k_{\max} = \prod_n (2I_n + 1) = 3 \cdot 2^7 = 384$, $1 \leq k \leq k_{\max}$):

$$m_{kn} \in M_k; \quad M_k = (m_{F_1}; m_{F_2}; m_{F_3}; m_N; m_{H_p}; m_{H_o}; m_{H_m}; M_{F(o\text{-CF}_3)})_k. \quad (4)$$

Положения компонент СТС относительно центра спектра задаются в виде

$$\begin{aligned} x_{0k} &= x_0(m_{F_1}; m_{F_2}; m_{F_3}; m_N; m_{H_p}; m_{H_o}; m_{H_m}; M_{F(m\text{-CF}_3)})_k = (H: M_k) = \sum_n a_n m_{kn} = \\ &= m_{F_1} a_{F_1} + m_{F_2} a_{F_2} + m_{F_3} a_{F_3} + m_N a_N + m_{H_p} a_{H_p} + m_{H_o} a_{H_o} + m_{H_m} a_{H_m} + M_{F(m\text{-CF}_3)} a_{F(m\text{-CF}_3)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Модель контура спектра с масштабным множителем Amp имеет вид

$$Y'(x) = -Amp \sum_k \{ \Gamma_k (x - x_{0k}) / [\Gamma_k^2 + (x - x_{0k})^2]^2 \}. \quad (6)$$

Полуширина k -й лоренцевой компоненты СТС, Γ_k , представлена как сумма трех вкладов и является главным источником информации о динамике АР II:

$$\Gamma(m_N; m_{F_1}; m_{F_2}; m_{F_3}) = W_0 + W_N(m_N) + W_F(m_{F_1}; m_{F_2}; m_{F_3}), \quad (7)$$

где $W_N(m_N)$ — вклад, связанный с модуляцией анизотропного СТВ с ядром ^{14}N вращательной диффузией АР II (модель d); $W_F(m_{F_1}; m_{F_2}; m_{F_3})$ — релаксационный вклад, обусловленный модуляцией ИСТВ с ядрами ^{19}F $o\text{-CF}_3$ -группы (модель e); W_0 — вклад, учитывающий все другие каналы спиновой релаксации, не связанные с рассматриваемыми уширениями.

При $T = 221$ К амплитуды крайних компонент азотного триплета с $m_N = \pm 1$ различаются втрое, но режим вращательной диффузии быстрый (см. рис. 1). У верхней границы температурного интервала (300 К) анизотропное СТВ с ядром ^{14}N полностью усреднено, азотного уширения нет, и режим вращательной диффузии АР II становится предельно быстрым. Вклады в ширину компонент азотного триплета $W_N(m_N)$ очень малы и не превышают 0,02 Гс, определяются со значительным разбросом и позволяют получить лишь оценочную информацию о параметрах вращательной диффузии. В качестве тригональных роторов обе CF_3 -группы не вызывают флуктуаций спиновой плотности в бензольном кольце и нитрогруппе, и потому ширина компонент азотного триплета, зависящая от составляющих вращательную диффузию степеней свободы,

не содержит перекрестных слагаемых. Релаксационные вклады $W_N(m_N)$ можно представить обычным образом [7]:

$$W_N(m_N) = A_0 + (A + Bm_N + Cm_N^2)\tau_R, \quad (8)$$

где A, B, C — электронно-спиновые параметры АР II; τ_R — время корреляции вращательной диффузии. Линейные комбинации величин $W_N(\pm 1)$ в случае АР II в АЦ не обеспечивают достаточной точности определения эффективных параметров активационного уравнения для времени корреляции вращательной диффузии $\tau_R = \tau_{R\infty} \exp(E_R^*/T)$, но с помощью линейного представления логарифмической анаморфозы $\ln B(T^{-1})$ (см. табл. 2) находим приближенную энергию активации $E_R^* \approx 7,4 \pm 0,5$ кДж·моль⁻¹.

У верхней границы температурного интервала амплитуды крайних компонент СТС равны, $W_N(|m_N|) \approx 0$, и, следовательно, $W_F(m_{F_1}, m_{F_2}, m_{F_3}) = W_F(-m_{F_1}, -m_{F_2}, -m_{F_3})$. Вблизи нижней границы температурного интервала сдвиги компонент фторной СТС малы, и вполне оправдана экстраполяция "квазистатической" модели спектра ЭПР на соседний регион предельно медленного движения. Величины $W_F(m_{F_1}; m_{F_2}; m_{F_3})$ можно выразить через спектральную плотность j_F .

Комплексная спектральная плотность $J(\omega) = j(\omega) - ik(\omega)$ на круговой частоте ω — это фурье-образ корреляционной функции процесса со временем корреляции τ , где $(\omega\tau)j(\omega) = k(\omega)$ [8]. Если близки частоты переходов l и m при модуляции одним общим случайным процессом ($\omega_l \approx \omega_m \approx \omega_0$, $|\Delta_{lm}\omega| \ll \omega_0$) со временем корреляции τ , то и сдвиги, и уширения образуют одну и ту же пропорцию:

$$|k_l(\omega)/k_m(\omega)| = |j_l(\omega)/j_m(\omega)|. \quad (9)$$

Основной фторный мультиплет (ФМ) трансформируется из-за смены статической ориентации *o*-CF₃-группы (SC) медленным (SE) и затем быстрым (FE) вращением. Восемь компонент ФМ представим как элементы множества $\Phi M = [A, B, C, D, E, F, G, H]$. Медленное движение превращает ФМ во множество $SE = [A, B, (C + D), (E + F), G, H]$, а быстрое движение в $FE = [A, (B + C + D), (E + F + G), H]$. Сравним положения компонент множества SC относительно центра (ω_0 , см. рис. 2). Линии $(E + F)$ и $(C + D)$ сдвинуты на $\pm(1/2)a$, а G и B соответственно на $(\pm 1)(A - (1/2)a)$. В квартете FE линии $(E + F + G)$ и $(B + C + D)$ отстоят от центра на $\pm(1/2)(a_F)$. При смене режима (SE)→(FE) компоненты G и B сдвигаются на величину $\delta' = |\pm(2/3)(A - a)|$, а $(E + F)$ и $(C + D)$ — на $\delta'' = |\pm(1/3)(A - a)|$ (см. рис. 2), т.е. $\delta'/\delta'' = 2$, но крайние линии A, H ни сдвинуты, ни уширены. В результате и сдвиги, и уширения при медленном обмене SE связаны искомой пропорцией вида 0:2:1:1:1:2:0, а число оптимизируемых параметров СТС сводится к минимуму, включая константы СТВ и составляющие ширины линий $W_0, W_N(+1), W_N(-1), j_F$ (см. табл. 1, 2).

Для режима медленного обмена фторные уширения обратно пропорциональны времени корреляции τ_F [8] и, с учетом пропорции уширений, связаны со спектральной плотностью j_F соотношением

$$W_F(C, D, E, F) = 1/2 W_F(B, G) = \gamma_e^{-1} \tau_F^{-1} = j_F, \quad (10)$$

где $\gamma_e = 1,76 \times 10^7$ рад·с⁻¹·Гс⁻¹ (гиромагнитное отношение для электрона).

Из температурно-зависимых вкладов в ширину компонент основного фторного мультиплета были вычислены параметры активационного уравнения для внутреннего заторможенного вращения *o*-CF₃-группы:

$$\tau_F = \tau_{F\infty} \exp(E_F^*/T). \quad (11)$$

Предэкспонент $\tau_{F\infty}$ и энергия активации E_F^* равны $(\tau_{F\infty}; E_F^*) = (7,94 \times 10^{-14}$ рад·с⁻¹; $3,42 \pm \pm 0,76$ кДж·моль⁻¹). Время корреляции τ_F в АЦ охватывает диапазон в три порядка: $1,5 \times 10^{-5} > \tau_F > 9 \times 10^{-8}$ с·рад⁻¹ (см. табл. 1). Коэффициент линейной корреляции $\ln \tau_F(1/T)$ (рис. 3) достаточно высок ($r^2 = 0,9929$).

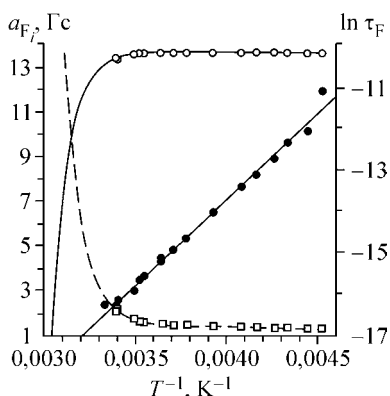


Рис. 3. Зависимость от обратной температуры констант фторного ИСТВ (a_{F_3} — \square , $(a_{F_1} + a_{F_2})/2$ — \circ) в спектре ЭПР АР II (АЦ) и их экстраполяция к точке начала быстрого движения (левая ось) и логарифма времени корреляции заторможенного внутреннего вращения o -CF₃-группы (\bullet , правая ось)

9,677 Гс) (см. рис. 3) экстраполяционное значение $a_{F^*} = 9,677$ Гс лишь незначительно отличается от конформационно-усредненного предела $\langle a_F \rangle = 9,617$ Гс. В условиях ЭПР это расхождение минимально, а совпадение очевидно, хотя экстраполяция и произведена по сложной нелинейной траектории в точку, существенно удаленную от области экспериментальных измерений $a_{F^*} = a_{F_0}(T^*) = a_{F_3}(T^*) \approx \langle a_F \rangle$.

Мы выполнили, но ради краткости не приводим статистический вывод функции (12), основанный на модели внутримолекулярного торсионного тригонального ротора, предложенной впервые Стоуном и Маки [9]. Для него требуется явный вид угловых зависимостей β -фторного СТВ [6], но нет необходимости ни в точном спектре уровней, ни в явном виде потенциала тригонального ротора — CF₃-группы. Теория предписывает двум функциям $a_{F_3}(T)$ и $a_{F_0}(T)$ общий показатель экспоненты $P_{F_3} = P_{F_0} = P$, а также двойное соотношение модулей и разные знаки предэкспонентных множителей S_{F_i} . Именно к таким результатам приводит независимая эмпирическая численная оптимизация параметров обеих кривых (функция 12, см. табл. 3). Таким образом, функция (12) оказывается удачным эмпирическим паллиативом больцмановского усреднения стереоспецифической константы СТВ по уровням торсионного тригонального ротора. Подробное изложение теории выходит за рамки данной работы и будет предметом отдельного сообщения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На интервале $221 \leq T \leq 300$ К экспериментально изучена и математически смоделирована температурная зависимость спектра ЭПР АР 2-нитро-1,4-бис(трифторметил)бензола в ацетонитриле и исследованы ее динамические причины. Вблизи нижней границы интервала температур o -CF₃-группа статически ориентирована относительно плоскости бензольного кольца, при повышении температуры возникает медленный режим заторможенного вращения o -CF₃-группы, но режим быстрого вращения в условиях опыта не был достигнут. Численной оптимизацией найдены параметры СТС и определены активационные параметры заторможенного вращения o -CF₃-группы — главного механизма динамической модуляции СТС. Энергия активации заторможенного вращения ($E_F^* = 34,2 \pm 0,76$ кДж·моль⁻¹) максимальна среди всех внутренних движений в изученных к настоящему моменту свободных π -радикалах.

Т а б л и ц а 3

Параметры эмпирической аппроксимации температурных функций констант фторного СТВ у АР II

a_{F_i}	S_{F_i} , Гс	P_{F_i} , К	Q_{F_i} , Гс·К ⁻¹	L_{F_i} , Гс	r^2
a_{F_0}	$-1,436 \cdot 10^{15}$	10636,49	-39,820	13,842	0,9720
a_{F_3}	$3,053 \cdot 10^{15}$	10640,89	-201,343	2,236	0,9869

Температуру смены динамического режима o -CF₃-группы оценим следующим способом. Аппроксимируя величину a_{F_3} и среднее арифметическое $a_{F_0} = (a_{F_1} + a_{F_2})/2$ эмпирической формулой (12)

$$a_{F_i}(T) = S_{F_i} \cdot \exp(-P_{F_i}/T) + Q_{F_i}/T + L_{F_i}, \quad (12)$$

где $i = 0, 3$, а S_{F_i} , P_{F_i} , Q_{F_i} , L_{F_i} — эмпирические параметры (табл. 3), принимаем тем самым, что две очень близкие величины a_{F_1} и a_{F_2} имитируют пределы одной медленно флуктуирующей средней величины a_{F_0} , и находим точку пересечения кривых $a_{F_0}(T)$ и $a_{F_3}(T)$, т.е. начало быстрого обмена. В точке пересечения $(T^*; a_{F^*}) = (317,96$ К;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Janzen E.G., Gerlock J.L.E.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – **89**, N 19. – P. 4902 – 4910.
2. *Rogers J.W., Watson W.H.* // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**, N 1. – P. 68 – 74.
3. *Polenov E.A., Shundrin L.A., Platonov D.V.* Thesis of report. Ampere 2000 — 30th Congress AMPERE of Magnetic Resonance and Related Phenomena, Lisbon, 23—28 July 2000. – Portugal, 2000. Proceedings. Chapter 6. – P. 482.
4. *Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Gaiduk V.A.* // J. Mol. Liquids. – 2001. – **94**. – P. 1 – 16.
5. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A., Kharkin V.S.* // Ibid. – **93**. – P. 29 – 33.
6. *Поленов Е.А., Боженко К.В., Шундрин Л.А., Смекалкин Д.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. – 2004. – **68**, № 7. – С. 1066 – 1069.
7. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. – М.: Наука, 1976. – С. 46.
8. *Fraenkel G.K.* // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**, N 1. – P. 139 – 171.
9. *Stone E.W., Maki A.* // J. Chem. Phys. – 1962. – **37**, N 6. – P. 1326 – 1333.