

УДК 539.192:543.422.27:547.546

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ
ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ CF₃-ГРУППЫ В АНИОН-РАДИКАЛЕ
4-НИТРОФЕНИЛТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНА В ДМФА**© 2009 Л.А. Шундрин^{1*}, Е.А. Поленов²¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова²Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Статья поступила 25 июня 2008 г.

Из температурной зависимости ширины линий ЭПР спектров и квантово-химических расчетов распределения спиновой плотности методом U-B3LYP в базисе 6-31+G* определены термодинамические активационные параметры заторможенного вращения CF₃-группы в анион-радикале 4-нитрофенилтрифторметилсульфона в ДМФА. В температурном интервале 293 > T > 199 К энергия активации заторможенного вращения, E_F, зависит от температуры и изменяется в пределах 9,67 < E_F < 18,95 кДж·моль⁻¹, а изменения энтальпии и энтропии активации составляют 7,23 < ΔH[‡] < 17,30 кДж·моль⁻¹ и -53,45 < ΔS[‡] < -11,37 Дж·(моль·К)⁻¹ соответственно. На основе предложенного способа оценки внутреннего произведения g-тензора и тензора анизотропного СТВ с ядром ¹⁴N для анион-радикалов нитробензолов в жидкой фазе рассчитано время корреляции и определена энергия активации вращательной диффузии анион-радикала 4-нитрофенилтрифторметилсульфона в ДМФА: E_F = 20,175±0,54 кДж·моль⁻¹.

Ключевые слова: сульфоны, анион-радикалы, заторможенное вращение, ЭПР спектроскопия, U-B3LYP.

Трифторметилсульфонильная группа SO₂—CF₃ является одним из сильнейших электроноакцепторных заместителей [1]. Ее введение в ароматические соединения приводит к увеличению электронного сродства молекул и к более долгоживущим анион-радикалам (АР) [2, 3]. Внутреннее заторможенное вращение CF₃-группы у АР трифторметиларилсульфонов изучали в работах [4, 5], но полный набор активационных параметров не был определен ни в одном случае из-за отсутствия каких-либо данных по распределению спиновой плотности на ядрах ¹⁹F в равновесной конформации SO₂—CF₃ группы в составе ароматических АР. В отличие от β-фторного СТВ в π-АР, для которого разработана теория конформационной зависимости констант [6], в том числе и с количественной калибровкой параметров уравнения для АР [7], аналогичная теория для ядер фтора в γ-положении к π-системе радикала, в частности, для АР арилфторметилсульфонов, отсутствует. Квантово-химические расчеты АР с трифторметилсульфонильной группой были ограничены лишь расчетом ППЭ модельного АР трифторметилфенилсульфона методом MNDO без анализа состава ОЗМО и спиновых плотностей [8].

Внутреннее заторможенное вращение CF₃-группы в АР 4-нитрофенилтрифторметилсульфона (I) в ДМФА было впервые описано в работе [5], но величина энергии активации была определена лишь на качественном уровне из температурной зависимости относительных уширений линий спектров ЭПР, рассчитанных по амплитудному методу без численной реконструкции спектров ЭПР.

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

В данной работе активационные параметры заторможенного вращения CF_3 -группы у АР I в ДМФА определены из температурной зависимости ширины линий его ЭПР спектра с полной математической реконструкцией спектрального контура и квантово-химического анализа распределения спиновой плотности в АР I, рассчитанной методом U-V3LYP в базисе 6-31+G*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

4-Нитрофенилтрифторметилсульфон — предшественник соответствующего АР, был синтезирован по методике, описанной в [9], и охарактеризован методами ЯМР ^{19}F , ^1H , ИК и масс-спектрометрии. Его спектральные характеристики совпадают с описанными в литературе.

АР I был получен электрохимическим восстановлением предшественника в ДМФА по классической электрохимической методике в анаэробных условиях в электрохимической ячейке со стационарным платиновым катодом, помещенным в резонатор ЭПР-спектрометра. Поддерживающим электролитом служил перхлорат тетра-*n*-бутиламмония (0,1 М раствор). Восстановление проводилось на потенциале первой обратимой одноэлектронной волны ($-0,5$ В относительно насыщенного каломельного электрода) [2]. Спектры ЭПР измеряли в температурном интервале $198,7 < T < 293,5$ К на радиоспектрометре Bruker ESP-300 (X-диапазон), оборудованном двойным резонатором. *g*-Фактор АР I измеряли с использованием двойного резонатора относительно эталона — ионов Mn^{2+} в сфалерите (третья линия, $g = 2,02983$) без перенастройки СВЧ моста. Температурные измерения выполняли с использованием температурной приставки Bruker BST-100/700. Точность температурной стабилизации составляла $\pm 0,5$ К. Точную калибровку температуры выполняли в температурном диапазоне $195 < T < 320$ К по эталонному термометру, помещаемому в резонатор.

Измеренные в формате OS/9 спектры ЭПР АР I представляли в форме численных массивов из 4096 точек и далее использовали для математической реконструкции спектрального контура по ранее разработанной нами программе феноменологической реконструкции динамических спектров ЭПР [10].

В численных реконструкциях ЭПР спектров полуширину *l*-й лоренцевой компоненты СТС, Γ_l , представляли как сумму трех вкладов:

$$\Gamma_l(M_N; M_F) = W_0 + W_N(M_N) + W_F(M_F),$$

где $W_N(M_N)$ — вклад, связанный с модуляцией анизотропного СТВ с ядром ^{14}N вращательной диффузией АР; $W_F(M_F)$ — обменный вклад, обусловленный модуляцией изотропного СТВ с ядрами ^{19}F CF_3 -группы из-за ее заторможенного вращения; M_F , M_N — соответствующие квантовые числа групп эквивалентных ядер; W_0 — вклад, учитывающий все другие каналы спиновой релаксации, не связанные с рассматриваемыми уширениями.

Для оценки пределов изменений констант ИСТВ и энергетического барьера заторможенного вращения CF_3 -группы у АР I были выполнены квантово-химические расчеты заторможенной и заслоненной конформаций АР I методом U-V3LYP/6-31+G* и, для сравнения, UHF/6-31+G* по программе GAMESS [11] с полной оптимизацией всех геометрических параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Внутренне заторможенное вращение CF_3 -группы

Вырожденные компоненты фторного квартета ($M_F = \pm 1/2$) в спектре ЭПР АР I в ДМФА заметно уширены уже при $T = 293,5$ К (рис. 1). При понижении температуры наблюдается их дальнейшее уширение, вызванное заторможенным вращением CF_3 -группы, а вблизи низкотемпературной границы интервала (198,7 К) эти компоненты практически полностью уширены. Согласно модели СТС, принятой для численных расчетов спектров, на всем температурном интервале схема расщеплений характерна для быстрого трехпозиционного обмена: $3\text{N} \times 4\text{F} \times 3\text{H}_{2,6}$ (см. рис. 1). Проследить изменения спектра при более низких температурах не удастся из-за замерзания раствора. Значения констант СТВ АР I в ДМФА при разных температурах представлены в табл. 3. Константа СТВ с протонами в третьем и пятом положениях бензольного

Рис. 1. Температурная трансформация спектра ЭПР анион-радикала 4-нитрофенилтрифторметилсульфона в ДМФА (А — эксперимент, В — численная реконструкция)

кольца ($a_{H3,5}$) в спектрах не проявляется (см. [2, 3]). По данным численных реконструкций ЭПР спектров повышение температуры приводит к уменьшению констант СТВ с ядром ^{14}N и протонами бензольного кольца и к увеличению констант СТВ с ядрами ^{19}F . Температурные зависимости констант нелинейные и хорошо описываются квадратичными зависимостями $a_k(T) = A_{2k}T^2 + A_kT + a_k^0$ ($k = ^{14}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^1\text{H}$). Температурные коэффициенты A_{2k} малы во всех случаях (табл. 1).

Изменение констант фторного СТВ у АР I при трехпозиционном обмене оценим, исходя из квантово-химических расчетов методом U-B3LYP/6-31+G*. Согласно расчетам, минимальной энергией обладает этаноподобная скошенная заторможенная конформация АР I (рис. 2, а) с плоским нитробензольным фрагментом, а максимальной по отношению к вращению CF₃-группы — соответствующая заслоненная конформация, которая является переходным состоянием при вращении CF₃-группы. Обе конформации обладают симметрией C_s . Оптимизированные длины связей C₄—S и S—C(CF₃) у АР I согласно расчетам U-B3LYP и UHF весьма значительны по величине (см. рис. 2, а) и хорошо согласуются с данными РСА производных трифторметилсульфонилнитробензолов [12, 13]. Остальные геометрические параметры также близки в обоих вариантах расчетов.

Вид распределения спиновой плотности согласно расчетам U-B3LYP/6-31+G* в заторможенной конформации показан на рис. 2, б. Максимальной константой СТВ (a_{F1}) обладает ядро

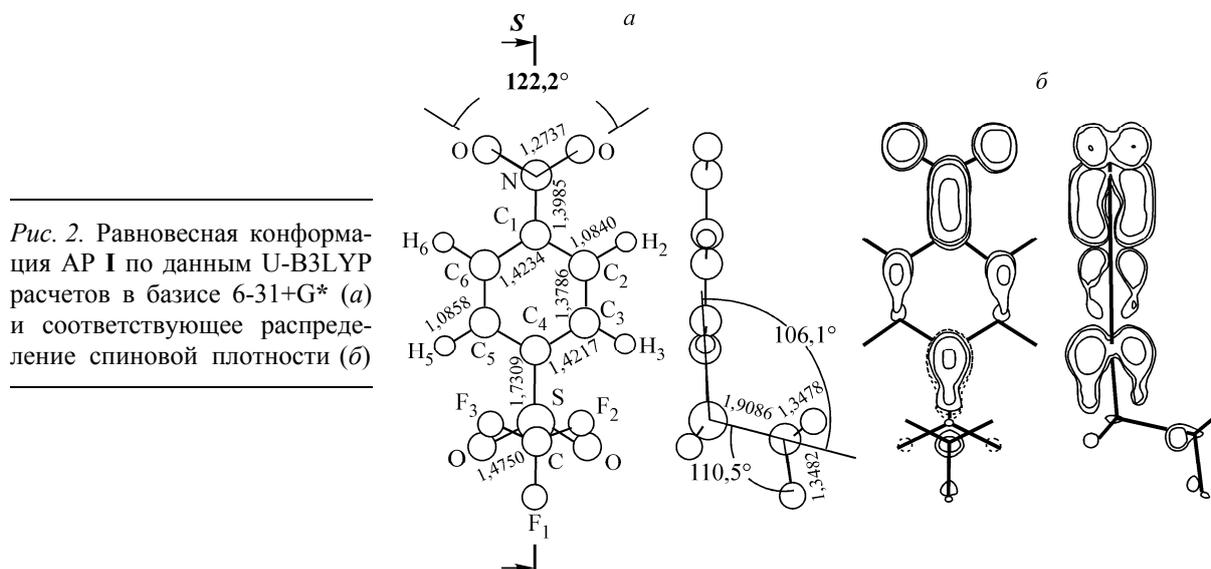
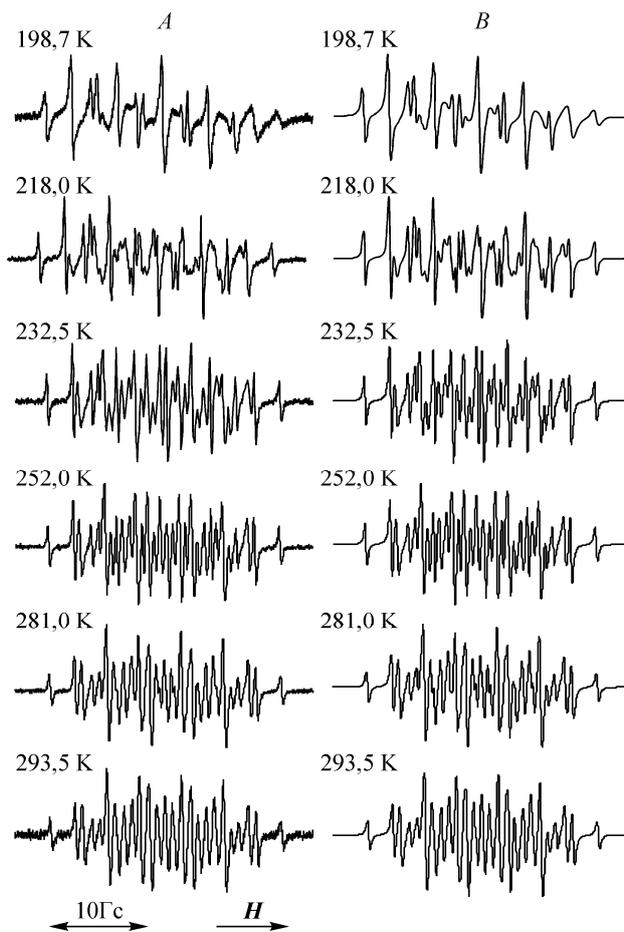


Рис. 2. Равновесная конформация АР I по данным U-B3LYP расчетов в базисе 6-31+G* (а) и соответствующее распределение спиновой плотности (б)

Т а б л и ц а 1

Параметры температурной зависимости констант ИСТВ АР I в ДМФА

k	$A_{2k} \times 10^5, \text{Гс} \cdot \text{К}^{-2}$	$A_k, \text{Гс} \cdot \text{К}^{-1}$	$a_k^0, \text{Гс}$
^{14}N	1,897	-0,0136	6,555
$^1\text{H}_0$	0,270	-0,0024	2,983
^{19}F	-0,816	0,0064	2,098

^{19}F , расположенное в плоскости симметрии АР, т.е. наиболее удаленное от π -системы нитробензольного фрагмента, а константы с двумя другими ядрами ^{19}F равны и минимальны ($a_{\text{F}2}^{\text{U-B3LYP}} = a_{\text{F}3}^{\text{U-B3LYP}}$) (табл. 2). Спиновые плотности ($\rho(\mathbf{r}_k)$) на всех ядрах ^{19}F положительны. Расчеты методом UHF/6-31+G* сильно переоценивают значение спиновой плотности на ядре ^{14}N , а волновая функция содержит значительные вклады состояний высшей мультиплетности ($S(S+1) = 1,103$).

Динамически усредненная константа фторного ИСТВ a_{F} , наблюдаемая в спектрах ЭПР (табл. 3), связана с соответствующими рассчитанными мгновенными значениями соотношением:

$$a_{\text{F}} = B \cdot (a_{\text{F}1}^{\text{U-B3LYP}} + 2 \cdot a_{\text{F}2,3}^{\text{U-B3LYP}}) / 3, \quad (1)$$

где B — калибровочный коэффициент для ДМФА, который является функцией температуры. С учетом температурной зависимости a_{F} (см. табл. 1), $B = B_2 T^2 + B_1 T + B_0$, а значения параметров $(B_2, B_1, B_0, r) = (-1,057 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-2}, 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}, 0,272, 0,9928)$, где r — коэффициент корреляции. Соответствующее изменение мгновенной константы при трехпозиционных перескоках CF_3 -группы есть температурная функция:

$$(\Delta a_{\text{F}}) = B \cdot (a_{\text{F}1}^{\text{U-B3LYP}} - a_{\text{F}2,3}^{\text{U-B3LYP}}). \quad (2)$$

Разность флуктуирующих констант (Δa_{F}) довольно велика, на изученном температурном интервале изменяется в пределах $9,00 < \Delta a_{\text{F}} < 9,64$ Гс, и по этой причине в спектрах ЭПР АР I наблюдается весьма сильный эффект чередования ширины линий.

При заторможенном вращении CF_3 -группы у АР I вероятность нахождения системы ядер ^{19}F с набором квантовых чисел $(m_1, m_2, m_3) = (\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$ в каждом из трех равновесных конформационных состояний равна 1/3, поскольку все три состояния термодинамически эквивалентны. В условиях быстрого трехпозиционного обмена ($(\omega^2 \tau^2) \ll 1$) действительная часть спектральной плотности, ответственная за уширения, определяется выражением [14]:

$$j_{12} = (2/9) \gamma_e^2 (\Delta a_{\text{F}})^2 \tau_{\text{F}}, \quad (3)$$

где τ_{F} — время корреляции ($[\tau_{\text{F}}] = \text{с/рад}$); $\gamma_e = 1,76 \cdot 10^7 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$ — гироманнитное соотношение электрона. При переориентациях CF_3 -группы мгновенные константы $a_{\text{F}i}$ изменяются в противофазе, и в этом случае соотношение спектральных плотностей равно $j_{12} = j_{13} = j_{23} = -(1/2) \cdot j_{11}$ [15], а уширения вырожденных компонент фторного квартета ($M_{\text{F}} = \pm 1/2$) связаны со спектральной плотностью формулой [14, 15]:

$$W_{\text{F}}(\pm 1/2) = \gamma_e^{-1} (T_2^{-1}) (\sum_{ij} j_{ij} m_i m_j) = \gamma_e^{-1} j_{11}, \quad (4)$$

Т а б л и ц а 2

Спиновые плотности на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{14}N и соответствующие теоретические константы изотропного СТВ, рассчитанные методом U-B3LYP/6-31+G* для заторможенной равновесной конформации АР I в газовой фазе, а также экспериментальные значения констант СТВ в ДМФА

k	$\rho(\mathbf{r}_k)$	$a_k^{\text{U-B3LYP}}, \text{Гс}$	$a_{k(\text{ДМФА})}, \text{Гс}$
^{14}N	0,0178031	2,038	4,14
$^1\text{H}_{2,6}$	-0,0012693	-2,021	2,52
$^1\text{H}_{3,5}$	-0,0005325	-0,848	~0
$^{19}\text{F}_1$	0,0153031	22,939	
$^{19}\text{F}_{2,3}$	0,0000556	0,083	
$\langle a_{\text{F}} \rangle^*$		7,702	3,27

* $\langle a_{\text{F}} \rangle = (1/3)(a_{\text{F}1}^{\text{U-B3LYP}} + 2 a_{\text{F}2,3}^{\text{U-B3LYP}})$ — среднее динамическое значение константы. В динамическом режиме быстрого обмена экспериментальное значение константы фторного ИСТВ есть среднединамическая величина.

Т а б л и ц а 3

Константы сверхтонкого взаимодействия (Гс), вклады в ширину линии (Гс) по данным численных расчетов ЭПР спектров, константа скорости и активационные параметры заторможенного вращения CF₃-группы, а также время корреляции вращательной диффузии AP I в ДМФА при разных температурах

T, K	a_N	a_F	a_{Ho}	W_0	$W_N(1)$	$W_N(-1)$	$W_F(\pm 1/2)$	$k_F, \text{МГц}$	$E_F, \text{кДж·моль}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж·моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж·(моль·К)}^{-1}$	$\tau_r \times 10^{11}, \text{с·рад}^{-1}$
198,7	4,608	3,036	2,605	0,2847	-0,0192	0,2204	0,5630	29,9	18,95	17,30	-11,37	79,47
203,5	4,558	3,062	2,597	0,2956	0,0030	0,1771	0,4098	41,8	18,27	16,58	-14,37	57,73
208,4	4,553	3,064	2,594	0,1945	0,0041	0,1112	0,3196	53,7	17,61	15,88	-17,77	35,55
209,3	4,529	3,077	2,589	0,2579	0,0129	0,1303	0,3058	56,6	17,49	15,75	-18,29	38,95
213,2	4,526	3,078	2,589	0,1801	0,0072	0,0828	0,2542	68,1	16,99	15,22	-20,77	25,08
218,0	4,505	3,088	2,585	0,1737	0,0074	0,0617	0,2197	79,3	16,40	14,59	-24,15	17,99
224,0	4,455	3,114	2,571	0,2316	0,0138	0,0572	0,1717	103,2	15,70	13,84	-27,34	14,39
227,7	4,460	3,113	2,572	0,1739	0,0062	0,0342	0,1571	112,7	15,29	13,40	-29,70	9,27
232,5	4,435	3,126	2,565	0,1772	0,0062	0,0309	0,1329	134,3	14,77	12,84	-32,02	8,18
237,4	4,416	3,137	2,561	0,1796	0,0040	0,0268	0,1183	152,0	14,26	12,29	-34,61	7,54
238,4	4,380	3,155	2,554	0,2285	0,0059	0,0314	0,1069	170,2	14,16	12,18	-34,38	8,47
242,2	4,392	3,149	2,555	0,1822	0,0032	0,0231	0,1016	178,4	13,79	11,77	-36,61	6,59
243,2	4,359	3,167	2,549	0,2273	0,0033	0,0253	0,0949	193,2	13,69	11,67	-36,61	7,29
248,0	4,337	3,179	2,542	0,2284	0,0021	0,0209	0,0833	221,7	13,24	11,17	-38,55	6,22
252,0	4,354	3,171	2,545	0,1881	0,0004	0,0158	0,0798	230,4	12,87	10,78	-40,66	5,11
253,0	4,318	3,190	2,537	0,2311	0,0023	0,0177	0,0745	249,6	12,78	10,68	-40,59	5,11
257,7	4,298	3,200	2,531	0,2385	0,0026	0,0159	0,0664	281,9	12,37	10,23	-42,25	4,41
262,5	4,281	3,210	2,527	0,2433	0,0030	0,0129	0,0600	313,8	11,96	9,78	-43,93	3,27
266,5	4,297	3,203	2,530	0,2050	0,0001	0,0104	0,0562	333,3	11,64	9,42	-45,46	3,39
270,3	4,287	3,209	2,526	0,2087	0,0007	0,0089	0,0523	359,5	11,34	9,09	-46,68	2,75
272,0	4,246	3,232	2,517	0,2484	0,0028	0,0083	0,0504	378,7	11,21	8,94	-47,05	1,82
277,0	4,228	3,242	2,512	0,2498	0,0025	0,0065	0,0471	408,0	10,83	8,52	-48,69	1,35
281,0	4,252	3,230	2,516	0,2210	0,0001	0,0067	0,0446	427,9	10,53	8,20	-50,01	2,20
284,8	4,207	3,253	2,505	0,2532	0,0024	0,0055	0,0432	447,1	10,26	7,89	-51,21	1,05
290,6	4,228	3,245	2,508	0,2268	0,0003	0,0048	0,0400	481,2	9,86	7,45	-52,86	1,49
293,0	4,177	3,269	2,496	0,2589	0,0029	0,0045	0,0387	504,7	9,70	7,26	-53,36	0,52
293,5	4,224	3,248	2,507	0,2274	-0,0003	0,0042	0,0378	510,4	9,67	7,23	-53,45	1,49

где $i, j = 1-3$ — индексы ядер ¹⁹F. Величины $W_F(\pm 3/2) = 0$. Обменные вклады $W_F(\pm 1/2)$ и времена корреляции, рассчитанные с учетом температурной функции Δa_F , представлены в табл. 3.

Температурная зависимость времени корреляции в "аррениусовских" координатах нелинейная (рис. 3) и хорошо описывается квадратичной функцией вида

$$\ln(\tau_F(T^{-1})) = A_F + B_F T^{-1} + C_F T^{-2}. \quad (5)$$

Параметры A_F, B_F, C_F, r^2 равны $-22,970, -1176,694 \text{ К}, 343325,906 \text{ К}^2, 0,9988$ соответственно, r — коэффициент корреляции. Переходя к константе скорости обмена $k_F = (6\pi\tau_F)^{-1}$ ($[k_F] = \text{с}^{-1}$)

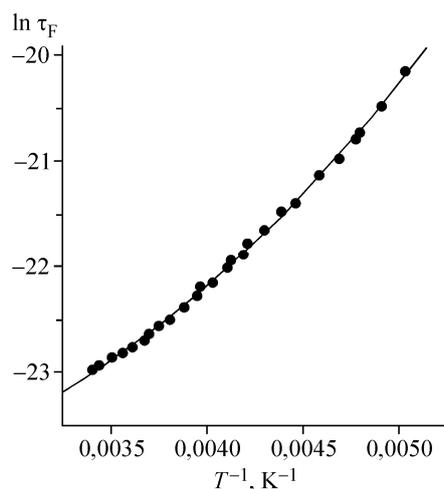


Рис. 3. Зависимость логарифма времени корреляции внутреннего вращения CF₃-группы AP I от обратной величины абсолютной температуры

и используя дифференциальную форму уравнения Аррениуса, получаем выражение для температурной зависимости энергии активации заторможенного вращения CF₃-группы:

$$E_F(T) = RT^2[d(\ln k_F)/dT] = R(B_F + 2C_F T^{-1}). \quad (6)$$

На изученном температурном интервале $293,5 > T > 199,5$ К энергия активации меняется в пределах $9,67 < E_F < 18,95$ кДж·моль⁻¹. Барьеры заторможенного вращения CF₃-группы, рассчитанные методами U-B3LYP и UHF для газовой фазы, соизмеримы с наблюдаемыми на интервале энергиями активации и равны 11,11 и 18,21 кДж·моль⁻¹ соответственно.

Термодинамические параметры активации рассчитаем по уравнению Эйринга, полагая процесс адиабатическим (трансмиссионный коэффициент принят равным 1):

$$k_F = (kT/h) \cdot \exp(\Delta S_F^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H_F^\ddagger/RT), \quad (7)$$

где k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; $\Delta H_F^\ddagger = E_F - RT$. Энергия активации и термодинамические активационные параметры заторможенного внутреннего вращения CF₃-группы у AP I в ДМФА при разных температурах представлены в табл. 3.

2. Вращательная диффузия

Модуляция анизотропного СТВ (АСТВ) с ядром ¹⁴N вращательной диффузией AP I проявляется в температурных уширениях компонент азотного триплета (см. рис. 1), которые учитывались при численных расчетах спектров. На всем температурном интервале режим вращательной диффузии быстрый, а при $T > 280$ К все компоненты азотного триплета практически выравниваются по интенсивности, и режим близок к предельно быстрому.

Вклад в ширину линии за счет модуляции АСТВ с ядром ¹⁴N описывается уравнением [16]:

$$T_2^{-1}(M_N) = (A + BM_N + CM_N^2) \cdot \tau_r, \quad (8)$$

где A , B , C — электронно-спиновые параметры AP; τ_r — время корреляции вращательной диффузии ($[\tau_r] = \text{с/рад}$) в приближении быстрого изотропного вращения сферической частицы. В нашем случае время корреляции удобно рассчитать по разности уширений компонент с $M_N = \pm 1$ [11]:

$$\Delta W = W_N(-1) - W_N(1) = \gamma_e^{-1} \cdot (T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(1)) = -\gamma_e^{-1} 2B \cdot \tau_r, \quad (9)$$

где $B = (2/15)\gamma_e\omega \cdot (\mathbf{g}' : \mathbf{A}'_N)$, $\omega = 6,13406 \cdot 10^{10}$ (рад/с) — угловая частота СВЧ-поля в условиях резонанса; $(\mathbf{g}' : \mathbf{A}'_N)$ внутреннее произведение дипольных частей \mathbf{g} -тензора и тензора азотного СТВ, а вклады в ширину линий $W_N(1)$ и $W_N(-1)$ даны в табл. 3.

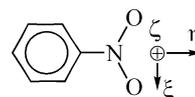
Прямое определение тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A}_N для анион-радикалов представляет собой достаточно сложную задачу. Кроме того, величины компонент тензоров СТВ ароматических AP весьма чувствительны к типу заместителя и окружению. Нитробензольный фрагмент у AP I, как и AP нитробензола, является плоским (см. рис. 2, а), а значения констант a_N и a_H типичны для π -AP ряда нитробензола (см. табл. 1). Главные значения тензора \mathbf{A}_N AP I оценим, исходя из соответствующих величин для AP нитробензола и пердейтронитробензола, тензоры которых точно известны [17], и \mathbf{A}_N -тензоры близки к аксиально-симметричным (табл. 4). g -Фактор AP I в ДМФА ($g_{\text{iso}} = 2,0050$) очень близок к g -фактору AP нитробензола ($g_{\text{iso}} = 2,0049$) и практически не зависит от температуры на изученном интервале, а локальная симметрия нитробензольного

Т а б л и ц а 4

Главные значения g - и A_N -тензоров (Гс) AP пердейтронитробензола* и нитробензола по данным работы [10]

Анион-радикал	Тензор	$\xi\xi$	$\eta\eta$	$\zeta\zeta$	a_{iso} , Гс	g_{iso}	$(g': A'_N)$, Гс
C ₆ D ₅ NO ₂	g_{ii}	2,0063	2,00575	2,0026		2,00488	-0,0476
	A_N	3,77	4,80	25,00	11,19		
C ₆ H ₅ NO ₂	A_N	3,56	4,99	24,7	11,08		-0,0470

* В составе кристалла бензоата триметилфениллония. В пределах экспериментальной ошибки система координат монокристалла бензоата триметилфениллония является также системой главных осей тензоров g и A_N для AP. Расположение главных осей следующее:



фрагмента у AP I (C_{2v}) такая же, как и у AP нитробензола. Поэтому предположим, что величины компонент g -тензора AP I и AP нитробензола совпадают.

Для расчета главных значений A_N тензора у AP I примем хорошо известную для азотсодержащих свободных радикалов линейную взаимосвязь изотропного и анизотропного СТВ, обусловленную тем, что эффективность обоих типов взаимодействий определяется одной и той же величиной — π -спиновой плотностью на атоме азота [18]:

$$A_{\zeta\zeta} = K \cdot a_N. \quad (10)$$

Для AP нитробензола и пердейтронитробензола величины K близки: $(K_{NB}, K_{5D-NB}) = (2,2341, 2,2286)$, и их среднее значение равно 2,2314. Для оценочных расчетов достаточно принять среднее значение $a_N = 4,370$ Гс на изученном температурном интервале. Внутреннее произведение рассчитывается обычным способом [16]:

$$\begin{aligned} (g': A'_N) &= [g^{(0)} A^{(0)} + 2g^{(2)} A^{(2)}], \\ g^{(0)} &= (3/2)^{1/2} (g_{\zeta\zeta} - g_{iso}), \\ A^{(0)} &= (3/2)^{1/2} (A_{\zeta\zeta} - a_N), \\ g^{(2)} &= (g_{\xi\xi} - g_{\eta\eta})/2, \\ A^{(2)} &= (A_{\xi\xi} - A_{\eta\eta})/2, \end{aligned} \quad (11)$$

где g_{ii} , A_{ii} — главные значения тензоров в молекулярных осях ($i = \xi, \eta, \zeta$, см. табл. 4). Искомое внутреннее произведение в приближении аксиально-симметричного тензора* A_N AP I $(g': A'_N) = -0,01843$ (Гс). Время корреляции τ_r , рассчитанное по формуле (9), приведено в табл. 3. Параметры активационного уравнения вращательной диффузии

$$\tau_r(T) = (\tau_r^0) \cdot \exp(E_r \cdot (RT)^{-1}) \quad (12)$$

следующие: $(E_r, \tau_r^0, r) = (20,175 \pm 0,54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, 3,142 \cdot 10^{-15} \text{ с/рад}, 0,9866)$, r — коэффициент корреляции.

Предложенный метод оценочного расчета внутреннего произведения тензоров может быть применен и для других AP ряда нитробензола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании температурной зависимости ширины линий ЭПР спектров на интервале $293 > T > 199$ К и квантово-химических расчетов распределения спиновой плотности методом

* $A_{\xi\xi} = A_{\eta\eta}$.

U-B3LYP/6-31+G* в равновесной конформации анион-радикала 4-нитрофенилтрифторметилсульфона определены термодинамические активационные параметры заторможенного вращения CF₃-группы в ДМФА. Энергия активации заторможенного вращения зависит от температуры и на изученном интервале изменяется в пределах $9,67 < E_F < 18,95$ кДж·моль⁻¹. Соответствующие изменения энтальпии и энтропии активации составляют $7,23 < \Delta H^\ddagger < 17,30$ кДж·моль⁻¹ и $-53,45 < \Delta S^\ddagger < -11,37$ Дж·(моль·К)⁻¹.

Максимальная на изученном температурном интервале величина энергии активации, определенная на основе математических реконструкций формы ЭПР спектров по модели быстрого обмена, оказалась в 1,12 раза меньше величины, рассчитанной ранее "амплитудным" методом [5] без анализа формы линии.

Предложен способ оценки внутреннего произведения g-тензора и тензора анизотропного СТВ с ядром ¹⁴N для анион-радикалов в жидкой фазе, и на его основе рассчитано время корреляции и определена энергия активации вращательной диффузии анион-радикала 4-нитрофенилтрифторметилсульфона в ДМФА, равная $E_T = 20,175 \pm 0,54$ кДж·моль⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yagupolskii L.M.* // J. Fluor. Chem. – 1987. – **36**. – P. 1 – 27.
2. *Стариченко В.Ф., Каткова Н.М., Ануфриенко В.Ф., Шейн С.М.* // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**. – С. 768.
3. *Поленов Е.А., Шапиро Б.И., Ягупольский Л.М.* // Там же. – 1971. – **12**. – С. 164 – 167.
4. *Поленов Е.А., Дуняшев В.С., Герзонде К. и др.* // Докл. АН СССР. – 1989. – **304**, № 5. – С. 1148 – 1153.
5. *Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Троицкий В.В. и др.* // Журн. физ. химии. – 1992. – **66**, № 9. – С. 2428 – 2434.
6. *McConnell H.M., Chesnat D.B.* // J. Chem. Phys. – 1958. – **28**. – P. 107 – 117.
7. *Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Вировец Ю.А., Леванда О.Г.* // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 1. – С. 65 – 69.
8. *Дуняшев В.С., Поленов Е.А., Григорьев Г.А., Давтян А.Г.* // Там же. – 1987. – **61**, № 3. – С. 840 – 842.
9. *Farbenind I.G.* Patent, DE 682971, Deutsches Reich, 1936.
10. *Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В., Платонов Д.В.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 251 – 258.
11. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
12. *Фурманова Н.Г., Олехнович Л.П., Минкин В.И. и др.* // Журн. орган. химии. – 1982. – **18**. – С. 474 – 484.
13. *Wolff J.J., Gredel F., Oeser T. et al.* // Chem.-Eur. J. – 1999. – **5**. – P. 29 – 38.
14. *Freed J.H., Fraenkel G.K.* // J. Chem. Phys. – 1963. – **39**. – P. 326 – 348.
15. *Rogers J.W., Watson W.H.* // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**. – P. 68 – 74.
16. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. – М.: Наука, 1976. – С. 46.
17. *Mason R.P., Harriman J.E.* // J. Chem. Phys. – 1976. – **65**, N 6. – P. 2274 – 2287.
18. *Cohen A.H., Hoffman B.M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1973. – **95**. – P. 2061 – 2062.