

УДК 541.515

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РАДИКАЛАХ И В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

А. Л. Буаченко и Н. А. Сысоева

В статье дается обзор работ, посвященных применению ЯМР к изучению электронного строения радикалов, сольватации их различными растворителями и исследованию кинетики радикальных реакций. Рассмотрены особенности и экспериментальные трудности ЯМР радикалов в твердой и жидкой фазах, возможности получения данных о механизме делокализации неспаренного электрона на далекие расстояния как в самих радикалах, так и в комплексах их с растворителями. Показано, как с помощью релаксационных методов — измерения T_1 и T_2 и динамической поляризации ядер получена информация о временах корреляции, характеризующих интенсивность молекулярных движений в жидкости, и энергетике этих движений. Рассматриваются теоретические основы этих методов. В последнем разделе дается теория использования спектров ЯМР для измерения скоростей некоторых быстрых реакций. Обсуждаются результаты изучения кинетики реакций переноса электрона и радикальных реакций замещения, протекающих с нулевым тепловым эффектом.

Библиография — 61 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1852
I. ЯМР и делокализация неспаренного электрона в радикалах	1853
1. ЯМР радикалов в твердой фазе	1854
2. ЯМР радикалов в жидкостях	1857
II. ЯМР и сольватация радикалов	1861
1. Парамагнитные сдвиги ядер растворителей в присутствии радикалов	1862
2. Релаксационные одночастотные методы исследования сольватации радикалов	1863
3. Динамическая поляризация ядер (двухчастотные методы)	1868
III. ЯМР и кинетика радикальных реакций	1872

ВВЕДЕНИЕ

Применение ядерного магнитного резонанса к исследованию радикалов и радикальных реакций — это новая и интересная область физического подхода к решению химических задач, касающихся электронного строения радикалов, их реакционной способности и специфических взаимодействий с различными молекулами. Именно эти три аспекта составляют содержание данного обзора, причем основное внимание здесь уделяется физико-химическим сторонам явлений; чисто физические аспекты, не имеющие существенного значения для химии, здесь либо вообще не рассматриваются, либо рассматриваются весьма кратко.

ЯМР в радикалах дает детальную информацию о свойствах молекулярных орбит неспаренного электрона и о механизме делокализации его. Методом ЯМР могут быть получены уникальные данные о слабых донорно-акцепторных взаимодействиях радикалов с окружающими молекулами, о динамике равновесий комплексообразования, об участии неспаренного электрона в донорно-акцепторных взаимодействиях и механизме делокализации его в комплексе.

Наиболее интересной представляется возможность измерять методом ЯМР скорости быстрых реакций переноса электрона, а также радикальных реакций замещения, протекающих с нулевым тепловым эффектом. Весь этот круг вопросов будет рассмотрен далее более подробно, причем мы ограничимся только органическими радикалами; парамагнитные ионы и их комплексы с органическими лигандами рассматриваться не будут.

1. ЯМР И ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА В РАДИКАЛАХ

Молекулярная орбиталь неспаренного электрона в радикалах включает обычно различные атомные орбитали многих атомов, входящих в состав радикала. Если ядра обладают магнитными моментами, то энергия магнитного электрон-ядерного, или сверхтонкого взаимодействия (СТВ), измеренная методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в принципе позволяет определить величины спиновой плотности ρ_i . При этом для атомных орбиталей, зависящих от угла (p , d и т. д.), ρ_i определяется из диполь-дипольного, а для атомных s -орбиталей — из изотропного, или контактного СТВ.

Помимо величины ρ_i , очень важной характеристикой поведения неспаренного электрона является знак ρ_i . Он определяет ориентацию электронного спина на атомной орбитали по отношению к ориентации полного спина — $\rho_i > 0$, если эти ориентации совпадают, и $\rho_i < 0$, — если они противоположны. Методом ЭПР в лучшем случае можно определить лишь относительные знаки ρ_i (при исследовании ЭПР радикалов в диамагнитно разбавленных монокристаллах¹, или в растворах²). Между тем, знак констант СТВ характеризует механизм делокализации неспаренного электрона по радикалу, механизм «заселения» атомных орбиталей — это очень важное проявление электрон-электронных взаимодействий в радикале.

Рассмотрим теперь ЯМР в радикале. Пусть неспаренный электрон находится на атоме с ядерным спином I ; тогда энергетические уровни ядра в постоянном магнитном поле H_0 при учете только изотропного СТВ определяются выражением

$$E_i = -\gamma_n H_0 m_i + a_i \gamma_e m_s m_i \quad (1)$$

где γ_e и γ_n — гиромагнитные отношения электрона и ядра, m_s и m_i — квантовые числа проекций спинов электрона и ядра на направление поля (m_i принимает значения от $-I$ до $+I$), a_i — константа изотропного СТВ:

$$a_i = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n |\psi(0)|^2 \quad (2)$$

$|\psi(0)|^2$ — плотность неспаренного электрона в точке ядра. Первый член в уравнении (1) соответствует зеемановской энергии ядра, последний — энергии изотропного СТВ.

Локальное поле, создаваемое неспаренным электроном в точке ядра, имеет величину $a_i/2 (\gamma_e/\gamma_n)$ и для свободных радикалов составляет обычно 10^3 — 10^4 э. Такое СТВ уже не является возмущением ядерных зеемановских уровней и сильно смещает частоту ядерно-резонансного поглощения, так что оно становится ненаблюдаемым. Однако, если время корреляции, т. е. время существования такого локального поля, обусловленного СТВ, становится значительно меньше, чем период ларморовской прецессии ядра в этом поле, это приводит к уменьшению среднего значения локального поля. В этом случае второй член в уравнении (1) имеет вид $a_i \gamma_e \langle m_s \rangle m_i$, где $\langle m_s \rangle$ — среднее значение m_s . Величина $\langle m_s \rangle$ определяется населенностями электронно-спиновых состояний $m_s = \pm 1/2$. В приближении высоких температур, когда

зеemanовские энергии много меньше kT , имеем:

$$\langle m_s \rangle = \sum_{m_s} N_{m_s} m_s / \sum_{m_s} N_{m_s} \simeq - \frac{\gamma_e H_0}{4kT} \quad (3)$$

(здесь N_{m_s} — населенности состояний m_s).

Для энергии переходов $\Delta m_s = 0$; $\Delta m_i = \pm 1$, соответствующих ЯМР, получаем тогда выражение

$$\Delta E = \gamma_n H_0 - a_i \gamma_e (\gamma_e H_0 / 4kT) \quad (4)$$

или, переходя к величине резонансного магнитного поля,

$$H = H_0 - a_i (\gamma_e / \gamma_n) (\gamma_e H_0 / 4kT)$$

Здесь H_0 резонансное поле в отсутствие СТВ. Разность $\Delta H = H - H_0$ есть величина парамагнитного сдвига

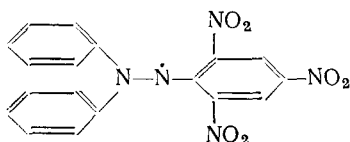
$$\Delta H = -a_i (\gamma_e / \gamma_n) (\gamma_e H_0 / 4kT) \quad (5)$$

Таким образом, флуктуирующее магнитное поле, создаваемое неспаренным электроном в точке ядра, вызывает смещение резонансной частоты этого ядра, величина и знак которого определяются величиной и абсолютным знаком константы a_i . Необходимо лишь, чтобы частота флуктуаций локального поля значительно превосходила частоту ларморовской ядерной прецессии в этом поле. Очевидно, что парамагнитный сдвиг ЯМР в радикалах аналогичен найтовскому сдвигу ЯМР в металлах, обусловленному контактными СТВ ядер с электронами проводимости³.

Условие наблюдаемости парамагнитного сдвига состоит в том, что время τ существования локального поля СТВ должно быть коротким по сравнению с периодом ядерной прецессии в этом поле, т. е. $\tau \ll a_i^{-1}$, где a_i выражено в единицах частоты. Поскольку время спин-решеточной релаксации T_1 в радикалах обычно велико, то этот механизм не может обеспечить выполнение условия $T_1 \ll a_i^{-1}$; 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 ω_{ex} ; в кристаллах радикалов $\omega_{ex} \approx 10^{10} - 10^{11}$ сек⁻¹, т. е. за период ядерной прецессии электрон изменяет свою ориентацию $10^3 - 10^4$ раз. Этого достаточно, чтобы усреднить локальные поля, создаваемые СТВ, за исключением малой остаточной его части, возникающей из разной населенности зеemanовских электронных уровней, подчиняющейся бoльцмановскому распределению; именно это СТВ создает парамагнитный сдвиг.

1. ЯМР радикалов в твердой фазе

Наиболее подробно был исследован ЯМР в дифенилпикрилгидразиле (ДФПГ)



Из структуры радикала следует, что имеется четыре группы эквивалентных протонов, и в спектре ЯМР им должны соответствовать четыре линии с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:2:1, пропорциональным числу протонов каждого сорта. Однако в первых экспериментах были обнаружены лишь две сильно перекрывающиеся линии⁴ и лишь в дальнейшем удалось полностью разрешить весь спектр⁵. Спектр ЯМР поликристаллического ДФПГ, взятого в виде комплекса с бензолом 1:1, показан на рис. 1, а. Очевидно, что кроме четырех ожидаемых линий в центре появляется еще одна несмещенная линия, соответствующая закомплексованному бензолу. Действительно, если заменить бензол дейтеробензолом, интенсивность этой линии резко падает; остается лишь небольшой пик, соответствующий, по-видимому, диамагнитным примесям в радикале (рис. 1, б). Замещение мета-протонов в пикрильной группе дейтерием показало, что резонанс этих протонов сильно смещен в низкие поля (рис. 1, в). На основании этих данных, а также расчетов спиновых плотностей, выполненных методом валентных связей, и интенсивностей в спектре было принято, что резонанс мета-протонов смещен в низкие поля, а орто- и пара-протонов — в высокие; парамагнитные сдвиги и константы СТВ a_H , рассчитанные по уравнению (5), приведены в табл. 1.

Учитывая приближения теории и ошибки эксперимента, следует признать, что согласие довольно хорошее. Таким образом, на атомах водорода в орто- и пара-положениях фенильных колец спиновая плотность

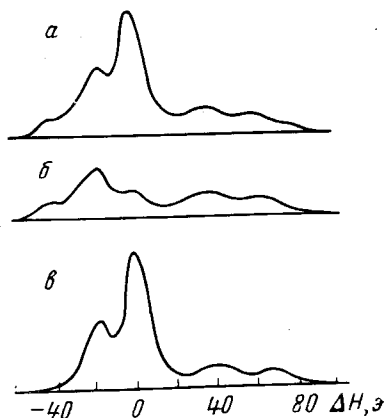


Рис. 1. Спектры ЯМР поликристаллического ДФПГ при 4,2° К. а — ДФПГ в комплексе с бензолом 1:1; б — ДФПГ в комплексе с дейтеробензолом; в — ДФПГ с дейтерием в пикрильной группе

ТАБЛИЦА 1

Парамагнитные сдвиги и константы СТВ в ДФПГ

Положение протонов	ΔH , э	a_H , э (эксперимент)	a_H , э (теория ⁵)
Пикрил (мета)	-38	+2,4	+2,55
Фенил (мета)	-16	+2,1	+1,55
Фенил (орто)	+37	-2,3	-2,94
Фенил (пара)	+62	-3,9	-2,74

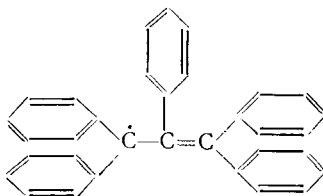
отрицательна, тогда как в мета-положениях она положительна. Эти выводы были подтверждены и в других, более поздних работах; было показано, что зависимость парамагнитного сдвига от напряженности магнитного поля и от температуры хорошо подчиняется уравнению (5)⁶.

В ДФПГ, так же как и в большинстве других ароматических радикалов, неспаренный электрон является π -электроном и его молекулярная орбиталь составлена из орбиталей атомов азота и π -орбиталей углеродных атомов ароматической системы. Изотропное СТВ на протонах, присоединенных к этим углеродным атомам, появляется за счет σ — π -конфигурационного взаимодействия, т. е. частичного распаривания электронов связи С—Н; при этом знаки спиновой плотности на атоме углерода и присоединенном к нему атоме водорода противоположны. Это значит, что в ДФПГ на атомах углерода в пара- и орто-положениях имеется положительная спиновая плотность, а в мета-положениях — отрицательная. Таким образом, неспаренный электрон в ДФПГ делокализован по π -системе радикала; плот-

ность его ρ на атомах углерода в кольцах можно определить по известному соотношению Мак-Коннелла $a_{\text{H}} = Q\rho$, где $Q = 23,7 \text{ э}^8$, а константы изотропного СТВ на соседних протонах определяются либо из спектров ЭПР (без знаков), либо из данных ЯМР, как в случае ДФПГ (табл. 1).

Интересно отметить, что центральная линия в ЯМР спектре ДФПГ, соответствующая протонам бензола в комплексе с ДФПГ, оказывается несмещенной, т. е. плотность спина на атомах лиганда в комплексе очень мала, хотя сам комплекс довольно прочен.

В спектре ЯМР 1,3-бис-дифениленфенилаллила:



уже при 77° К обнаруживается некоторая структура; при $4,2^\circ \text{ К}$ ясно наблюдаются две линии, одна из которых сдвинута в высокие поля на $15 \pm 1 \text{ э}$, а другая, составляющая $\sim 70\%$ от общей интенсивности поглощения, остается практически несдвинутой⁹.

В спектре ЭПР этого радикала имеется 9 линий с расщеплением $2,2 \text{ э}$. Неизвестно, какие протоны создают это расщепление; тем не менее можно разделить все протоны в радикале на две группы; 8 протонов с константой СТВ $2,2 \text{ э}$ и 13 остальных протонов с очень малым расщеплением.

ТАБЛИЦА 2

Парамагнитные сдвиги и константы СТВ в анион-радикале пирена

$\Delta H, \text{ э}$	$a_{\text{H}} \text{ (ЯМР)}$	$a_{\text{H}} \text{ (ЭПР)}$
$-35,1$	$+1,26$	$(+) 1,09$
$+79,1$	$-2,79$	$(-) 2,08$
$+140,5$	$-4,88$	$(-) 4,75$

Если учесть, что радикал в кристалле существует как комплекс с бензолом 1:1, то в спектре ЯМР должно быть две линии — смещенная (от восьми протонов) и несмещенная (от $13 + 6 = 19$ протонов). Наблюдаемый ЯМР спектр полностью соответствует этим представлениям. На протонах, дающих СТВ $2,2 \text{ э}$, спиновая плотность отрицательна (парамагнитный сдвиг в высокие поля), т. е. на атомах углерода, к которым присоединены эти протоны, плотность неспаренного π -электрона положительна и намного превосходит плотность неспаренного электрона на других атомах углерода.

В спектре ЯМР анион-радикала пирена, кроме несмещенной линии, соответствующей диамагнитному исходному веществу, имеются три смещенные линии¹⁰. Знаки и величины констант СТВ приведены в табл. 2; там же для сравнения даны значения тех же констант, полученных методом ЭПР; согласие их очень хорошее.

Спектр ЯМР катион-радикала три-пара-хлорфениламиния при 77° К состоит из двух плохо разрешенных линий одинаковой интенсивности, одна из которых смещена на $2,3 \text{ э}$ в низкие поля, другая — на $3,9 \text{ э}$ в высокие поля. Очевидно, что эти линии соответствуют орто- и мета-протонам, спиновые плотности на которых имеют противоположные знаки⁹.

Кроме перечисленных радикалов, были сделаны также попытки исследовать ЯМР в поликристаллическом катион-радикале тетраметилпарафенилендиаминия (катион Вюрстера), однако не удалось получить определенных результатов⁹. Это связано, по-видимому, с тем, что при до-

статочно высоких температурах парамагнитные сдвиги малы, а при низких температурах кристалл переходит в антиферромагнитное состояние ¹¹.

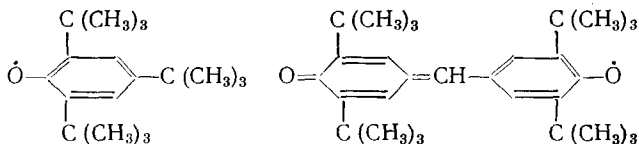
2. ЯМР радикалов в жидкостях

До сих пор рассматривался парамагнитный сдвиг, обусловленный лишь изотропным СТВ. Анизотропная часть СТВ также создает сдвиг, величина и знак которого определяются величиной и знаком константы анизотропного СТВ; последние можно находить из парамагнитных сдвигов в монокристаллах радикалов. В поликристаллах анизотропное СТВ приводит к сильному уширению линий; именно поэтому наблюдать парамагнитные сдвиги в поликристаллах можно лишь при очень низких температурах, когда величина сдвига превышает ширину линий. В жидкостях анизотропное СТВ усредняется молекулярным движением, и линии ЯМР сильно сужаются.

Условие наблюдения парамагнитного сдвига выполняется лишь в концентрированных растворах радикалов. При этом ширина линий определяется как дипольной, так и скалярной релаксацией (см. далее раздел II) и обычно пропорциональна a^2 ; условие получения очень узких линий $\omega_s^2 \tau_{ex}^2 \ll 1$ трудно выполнить для растворов радикалов в отличие от парамагнитных ионов, где часто времена электронной релаксации T_{1e} малы и $\omega_s^2 T_{1e}^2 < 1$.

Естественно, что большинство исследований проведено со стабильными радикалами. Это, однако, никак не ограничивает возможности метода с точки зрения основной задачи — выяснить механизмы делокализации электронов в многоэлектронных молекулярных системах.

В спектрах ЯМР 2,4,6-тритретбутилфеноксила и радикала Коппингера:



снятых при 20° в C_6D_6 , линии орто-трет-бутильных протонов сдвигаются в низкие поля относительно тех же протонов в соответствующих молекулах, т. е. на этих протонах имеется положительная спиновая плотность; константы СТВ равны соответственно +0,071 и +0,049 э и хорошо совпадают с константами, полученными методом ЭПР (0,072 и 0,049 э) ¹². Расчет спиновой плотности в этих радикалах показывает, что в орто-положениях колец имеется положительная π -электронная плотность, т. е. знаки спиновых плотностей на углеродных атомах в орто-положении и орто-трет-бутильных протонах одинаковы; это означает, по-видимому, что основную роль в делокализации неспаренного электрона на протоны трет-бутильных групп играет механизм сверхсопряжения (другие доказательства этого приводятся далее, в разделе II).

В ароматических азотокисных радикалах (табл. 3) на протонах орто- и пара-заместителей знак константы a_H также совпадает со знаком π -электронной спиновой плотности на соответствующих углеродных атомах ароматических колец; это означает, что на атомные орбиты атомов водорода CH_3 и $OSCH_3$ неспаренный электрон попадает по механизму сверхсопряжения ¹³. Величины a_H на $OSCH_3$ в ряду радикалов (табл. 3) постепенно падают; это может быть вызвано уменьшением спиновой плотности в кольцах из-за их твиста, обусловленного пространственным

ТАБЛИЦА 3

Радикал	Константы СТВ на протонах групп CH_3 и OCH_3 , г	
	пара-положение	орто-положение
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	+0,223	—
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	+0,180	+0,400
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{OCH}_3$	+0,120	+0,084
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{OCH}_3$	+0,075	+0,160

взаимодействием орто-заместителей¹⁴. Соотношение между константами a_n для OCH_3 в орто- и пара-положениях, а также между a_n для OCH_3 и CH_3 такое же, какое обычно наблюдается в ЭПР для радикалов подобного типа¹⁵. Очень интересные особенности делокализации неспаренного электрона по σ -системе наблюдаются в алифатических азотокисных радикалах^{16, 17}. Сводка констант СТВ в некоторых из этих радикалов дана в табл. 4.

Спектры ЯМР некоторых из этих радикалов показаны на рис. 2. В радикалах I и II протоны всех $\beta\text{-CH}_3$ -групп эквивалентны и дают в

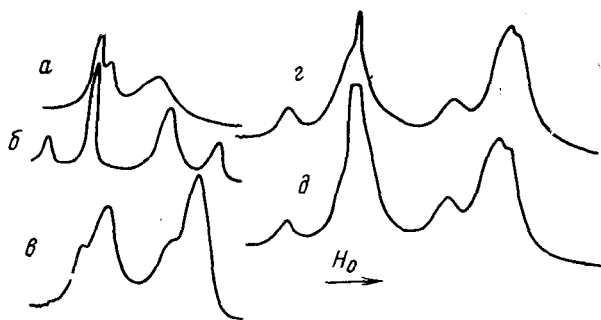
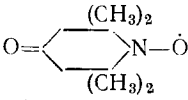
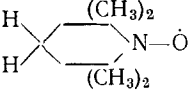
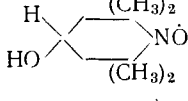
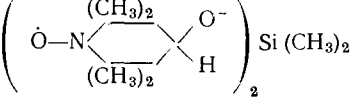
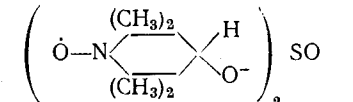


Рис. 2. ЯМР спектры радикалов: I при 50° (а); II — при 36°¹⁶ (б); III — при 25° (в) и при 60° (г); IV при 60° (д). Спектры сняты на 100 мГц (см. табл. 4)

спектре ЯМР одну линию; эквивалентны также протоны групп $\beta\text{-CH}_2$. В радикалах и полирадикалах III—V сигнал ЯМР протонов $\beta\text{-CH}_3$ -групп состоит из двух линий, сильно сдвинутых друг относительно друга. Константы СТВ в этих радикалах сильно отличаются между собой как для

ТАБЛИЦА 4

№ п/п	Радикал	Константы СТВ на протонах, э			
		β -CH ₃	β -CH ₂	γ -CH	другие прото- ны
I		-0,1	0		
II		-0,2	-0,4	+0,15	
III		0 и -0,43	-0,32 и -0,46	-0,08	
IV		0 и -0,43	-0,31 и -0,46	+0,08	~0
V		0 и -0,4	-0,29 и -0,5	+0,09	

групп β -CH₃, так и β -CH₂. Это означает неэквивалентность этих групп: на двух из них константы a_H близки к нулю, на двух других они составляют $-0,38 \div -0,42$ э. Средняя величина этих констант точно соответствует константе СТВ на β -CH₃-протонах в радикале II. Очевидно, что пространственные конфигурации алифатических колец в радикалах III—V фиксированы, и частоты инверсионных переходов (типа «кресло» — «ванна», «кресло» — «кресло» и г. д.) малы по сравнению с разностью констант СТВ протонов неэквивалентных групп β -CH₃. В радикале II частоты таких инверсий велики и поэтому наблюдается усредненная константа СТВ для всех β -CH₃-протонов.

Аналогичная картина наблюдается для протонов β -CH₂-групп; здесь также в радикалах III—V они не эквивалентны, а в радикале II — эквивалентны со средней величиной константы СТВ, равной полусумме констант СТВ неэквивалентных протонов групп β -CH₂.

Эти результаты показывают, что неспаренный электрон делокализован по угловым орбитам, т. е. по механизму сверхсопряжения (по крайней мере на β -углеродных атомах). Наличие π -электрона на атоме C в CH₃ было показано также методом ЭПР¹⁸; при этом оказалось, что знак константы $a_{C^{13}}$ на CH₃ совпадает со знаком π -электронной спиновой плотности $\rho_{C^{13}}^\pi$ на этом же атоме C¹³. Если принять, что знаки a_H и $\rho_{C^{13}}^\pi$ совпадают (это допущение можно считать достаточно обоснованным ЭПР спектроскопией), то отсюда следует, что на β -атомах углерода имеется отрицательная π -электронная спиновая плотность. Следует заметить, что на атоме N спиновая плотность положительна и велика: $\rho_N^\pi \approx 0,8$ ¹⁹. В настоящее время трудно решить однозначно вопрос о механизме появления отрицательной спиновой плотности на β -CH₃ и β -CH₂. Неясно также, почему на протонах групп γ -CH в отличие от всех других протонов

алифатического кольца $a_H > 0$. Одно из разумных объяснений этого состоит в допущении прямого пространственного перекрытия sp^3 -гибридных орбит γ -СН с π -орбитой атома азота; в пользу этого свидетельствует тот факт, что a_H для γ -СН в радикалах III—V почти в два раза меньше, чем a_H для γ -СН₂ в радикале II.

В последнее время большое внимание привлекает исследование методом ЯМР парамагнитных растворов ароматических углеводородов в присутствии щелочных металлов. Образующиеся анион-радикалы участвуют в быстрой реакции электронного обмена с нейтральными молекулами ароматических углеводородов; характеристическое время этой реакции есть время корреляции усреднения изотропного СТВ. Наблюдаемый парамагнитный сдвиг имеет такую же природу, как и в рассмотренных выше случаях, а величина сдвига дается уравнением (5), в правой части которого появляется новый множитель f_M — молярная доля анион-радикалов (более подробно см. далее, раздел III).

ТАБЛИЦА 5

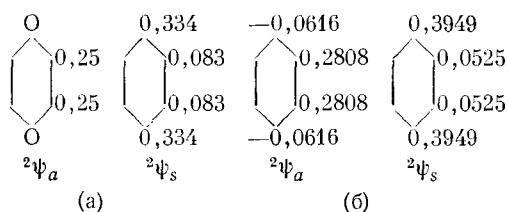
Константы СТВ на α -, β - и γ -протонах заместителей в анион-радикалах нафталинов

Заместитель	Константы СТВ, миллиэрт.				Заместитель	Константа СТВ, миллиэрт.			
	α	β	γ	δ		α	β	γ	δ
1-СН ₃	+3860				2-СН ₃	+1810			
1-С ₂ H ₅	+3240	— 74			2-С ₂ H ₅	+1130	+32		
1- <i>n</i> -С ₃ H ₇	+2670	—212	+64		2- <i>n</i> -С ₃ H ₇	+1080	—2	+27	
1- <i>n</i> -С ₄ H ₉	+2800	—155	+45	+35	2- <i>n</i> -С ₄ H ₉	+1050	—	—	+20

В работе²⁰ были определены знаки и величины констант изотропного СТВ на протонах алкильных групп в анион-радикалах 1- и 2-алкил-замещенных нафталинов. Результаты приведены в табл. 5. Для α -протонов знаки констант СТВ определялись из спектров ЯМР, а их абсолютные величины — из ЭПР-спектров.

В анион-радикалах *p*-ксилола и *p*-диэтилбензола, как показали ЯМР спектры^{21, 22}, спиновая плотность на α -протонах алкильных групп отрицательна ($a_{CH_3} = -0,083$ э в анионе *p*-ксилола и $a_{CH_3} = -0,050$ э в анионе *p*-диэтилбензола). Как показывают расчеты, изотропное СТВ на таких протонах появляется за счет сверхсопряжения. (Это видно также из экспериментальных данных: на СН₂ в анионе *p*-диэтилбензола a меньше, чем на СН₃ в анионе *p*-ксилола — эта ситуация характерна для делокализации электрона по угловым орбиталям.) Это означает, что спиновая плотность на СН₃ и СН₂ в указанных анионах совпадает по знаку со спиновой плотностью на атомах углерода, к которым присоединены эти группы. Возникает вопрос, как появляется отрицательная спиновая плотность на этих углеродных атомах.

Анион ксилола можно рассматривать как слабо возмущенную систему бензола. Вырождение основного состояния аниона бензола снимается за счет возмущающего влияния двух групп СН₃, но расщепление между уровнями остается очень малым. Как показывают исследования ЭПР, в 1- и 1,4-замещенных анионах бензола наименьшая разрыхляющая орбиталь антисимметрична относительно отражения в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы и проходящей через две группы СН₃. Другая орбиталь — симметричная — должна быть расположена энергетически несколько выше. Схемы распределения спиновой плотности на каждой из этих двух орбиталей приведены ниже на схеме:



Так как неспаренный электрон занимает наименьшую антисимметричную орбиталь $^2\psi_a$, то плотность его у атомов углерода 1 и 4 должна быть равна нулю и, следовательно, расщепление СТВ на протонах CH_3 также должно быть равно нулю. Однако, поскольку это расщепление отлично от нуля, Болтон и др.²³ предложили три возможных механизма, которые могли бы приводить к наблюдаемому эффекту: а) вибранные, электронно-колебательные взаимодействия между симметричным и антисимметричным состояниями; б) тепловое возбуждение, увеличивающее с ростом температуры спиновую населенность симметричного состояния; в) конфигурационное возбуждение между основным и возбужденным состояниями $^2\psi_a$ и $^2\psi_s$; механизмы (а) и (б) должны давать положительный вклад в константу СТВ. Таким образом, механизм (в) определяет, по-видимому, знак константы СТВ.

Для количественной оценки всех этих вкладов следует рассмотреть результаты расчета спиновой плотности на всех атомах углерода в $^2\psi_a$ - и $^2\psi_s$ -состояниях²⁴. Эти результаты (с учетом конфигурационного взаимодействия по механизму (в) и индуктивного влияния групп CH_3) приведены на схеме (б). Если принять, что расщепление на CH_3 в анионе *p*-ксилола пропорционально ρ_1 (или ρ_4) с константой пропорциональности +25 э, то величина этого расщепления должна составлять -1,50 э. эксперимент дает всего лишь -0,1 э, т. е. сумма положительных вкладов механизмов (а) и (б) почти полностью компенсирует вклад (в). Так как расщепление на CH_3 почти не зависит от температуры, следует принять, что вклад механизма (б) очень мал и основную роль играют конкурирующие механизмы (а) и (в).

В монозамещенных анион-радикалах — толуола этилбензола и кумола — на α -протонах спиновая плотность положительна и сильно зависит от температуры; об этом свидетельствуют как ЯМР спектры анионов, так и исследования по ЭПР этих анионов²². Здесь, по-видимому, основной вклад в расщепление создает механизм (б); из температурной зависимости расщеплений на CH_3 в анионе толуола найдено, что энергетическая щель между $^2\psi_a$ - и $^2\psi_s$ -состояниями составляет 2,8 ккал/моль¹⁹.

Хотя метод ЯМР позволяет измерять абсолютные значения констант СТВ (причем довольно малые величины их $\sim 0,1$ — $0,01$ э), а также в ряде случаев уточнять отнесение этих констант, сделанное при исследованиях ЭПР в радикалах, основная его роль все-таки заключается в определении знаков констант СТВ. Именно благодаря этому метод ЯМР сыграл исключительную роль в развитии теории изотропного СТВ и внес существенный вклад в представления о механизмах делокализации неспаренного электрона в радикалах.

II. ЯМР И СОЛЬВАТАЦИЯ РАДИКАЛОВ

В конденсированной фазе радикалы очень часто образуют комплексы донорно-акцепторного типа с молекулами окружающей среды. Такое комплексообразование сильно изменяет реакционную способность радикалов²⁵, и с этой точки зрения исследование природы электронных взаимодействий в комплексе радикала с молекулами растворителя (бу-

дем для краткости в дальнейшем называть их условно лигандами) представляет большой интерес. Если молекулярная орбиталь неспаренного электрона в комплексе включает в себя также орбитали лиганда, т. е. неспаренный электрон делокализован на лиганд, то на магнитных ядрах лиганда появляется изотропное СТВ, знак и величина которого определяются механизмом делокализации электрона. Это СТВ ядер растворителя может быть обнаружено методом ЯМР либо по парамагнитным сдвигам, либо по аномалиям в отношениях времен ядерной релаксации T_1/T_2 (одночастотные методы), либо по величине и знаку динамической поляризации ядер (двухчастотные методы). Ниже будут рассмотрены кратко все эти методы и проанализирована «химическая» информация, полученная в настоящее время с помощью этих методов.

1. Парамагнитные сдвиги ядер растворителей в присутствии радикалов

Сольватация парамагнитных частиц, в частности органических радикалов, может сопровождаться делокализацией неспаренного электрона на молекулы растворителей и появлением на ядрах растворителей изотропного СТВ. Так же, как и в случае радикалов, это СТВ приводит к парамагнитному сдвигу ядер растворителей, величина и знак которого определяются константами СТВ. Отличие от радикалов связано лишь с механизмом усреднения СТВ *alS*: в радикалах происходит усреднение спиновой части СТВ за счет обменного взаимодействия, условием же наблюдения парамагнитных сдвигов растворителей является модуляция a , с такой частотой τ_e^{-1} , что $a^2\tau_e^2 \ll 1$; механизм модуляции a связан обычно с образованием и распадом комплексов радикала с молекулами растворителя. Выражение для парамагнитного сдвига имеет вид (вывод его дан в разделе III):

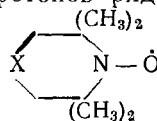
$$\Delta H = -af(\gamma_e/\gamma_n)(\gamma_e H_0/4kT)$$

$f = nN/N_0$ — мольная доля молекул растворителя, находящихся в комплексе с радикалами, N — число молекул радикалов, N_0 — число молекул растворителя в единице объема, n — координационное число сольвата.

Такие комплексы являются, по существу, идеальными моделями для исследования механизма делокализации неспаренного электрона. К сожалению, к настоящему времени выполнено очень мало работ по парамагнитным сдвигам растворителей в присутствии органических радикалов.

Ричардс с сотр.²⁶ наблюдали парамагнитный сдвиг ядер фтора C_6F_6 в присутствии тритетбутилфеноксила; a_F положительна и составляет ~ 4 э. В работе²⁷ исследованы парамагнитные сдвиги протонов ряда

растворителей в присутствии азотокисных радикалов



с $X = CH_2$, CO , $CHON$. Результаты приведены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, СТВ появляется на протонах молекул таких растворителей, которые участвуют в донорно-акцепторных взаимодействиях (типа водородных связей) с радикалом. Анализ СТВ показывает ряд особенностей делокализации неспаренного электрона в сольватном комплексе. Во-первых, на протонах, образующих водородную связь с парамагнитным центром радикала, спиновая плотность всегда отрицательна. Во-вторых, на α - и β -протонах константа СТВ положительна и величина ее падает вдоль алифатической цепочки. Сравнение констант

ТАБЛИЦА 6

Молекула растворителя	Константы СТВ на протонах, э			
	ОН	α -СН	β -СН	другие протоны
H ₂ O	-0,56			
HOD	-0,56			
ОН	-1,27			
CH ₃ ОН	-0,485	+0,066		
CH ₃ CH ₂ ОН	-0,363	+0,058	+0,025	
(CH ₃) ₂ СНОН	-0,363	+0,044	+0,013	
(CH ₃) ₃ СОН	—		0,01	
(CH ₂ ОН) ₂	-0,264	+0,074		
PhCH ₂ ОН	-0,52	+0,055		
CH ₂ =CH—CH ₂ ОН	—	+0,033	+0,055	
CH ₃ СООН	-0,435		0	
НССl ₃				-0,396
Н ₂ ССl ₂				-0,088
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH		+0,033	+0,018	-0,051
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array} $		+0,04		-0,3

СТВ для α - и β -протонов в ряду спиртов показывает, что на α - и β -углеродных атомах неспаренный электрон находится на угловых орбитах (по-видимому, на квази- π -орбитах) и попадает он на эти орбиты по механизму сверхсопряжения. Такой механизм предполагает наличие положительной π -электронной спиновой плотности на атомных орбитах кислорода или азота (в спиртах и аминах); возможно, что это происходит путем прямого перекрывания π -орбит радикала и атомных орбит атомов О и N в комплексе. Тогда отрицательная спиновая плотность на протонах, участвующих в водородной связи, возникает по механизму спиновой поляризации (как во фрагменте >CH). Интересно, что в ОН , где прямое перекрывание орбиты неспаренного электрона с орбитами атома О должно быть больше, чем в других случаях, константа СТВ на атоме Н также значительно больше. На протонах аминогруппы эта константа, наоборот, очень мала; здесь, по-видимому, отрицательная спиновая плотность, возникающая по механизму спиновой поляризации, в значительной степени компенсируется вкладом положительной плотности от неспаренного электрона на орбитах NH, гибридных частично с электронной парой азота *.

2. Релаксационные одночастотные методы исследования сольватации радикалов

Кинетику изменения ядерной намагниченности в ЯМР принято определять двумя кинетическими константами: временем спин-решеточной или продольной релаксации T_1 , характеризующим скорость приближения z -компоненты ядерной намагниченности к равновесной, соответствующей бальмановской заселенности ядерных зеемановских уровней, и временем поперечной релаксации T_2 , определяющим скорость приближения к нулю суммарных x - и y -компонент намагниченности, т. е. к расфазированию ядер (здесь z — направление внешнего магнитного поля).

* Структура комплексов и механизмы делокализации неспаренного электрона в комплексах с водородной связью и в π -комплексных более подробно обсуждены в работе ⁵⁹.

Физически продольная релаксация соответствует переворачиванию ядерных спинов (при этом происходит обмен энергии между спин-системой и решеткой). Поперечная релаксация связана как с продольной релаксацией, так и с наличием локальных магнитных полей, изменяющих частоту прецессии каждого спина и приводящих к расфазированию ядер; полное расфазирование соответствует нулевым значениям x - и y -компонент намагниченности всей спин-системы.

Физическая модель ядерной релаксации в жидкости была предложена Бломбергеном, Перселом и Паундом еще в 1948 г.²⁸ Идея ее основана на том, что беспорядочное молекулярное движение частиц в жидкости приводит к флуктуациям локальных полей, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием ядер. При этом вклад в T_1 дают лишь x - и y -компоненты флуктуирующего поля, тогда как в T_2 , кроме этих флуктуаций, дают еще вклад и z -компоненты локального поля. Обычный способ расчета T_1 и T_2 заключается в нахождении спектральных плотностей, т. е. фурье-преобразований функций корреляции, описывающих диполь-дипольное взаимодействие, модулируемое броуновским молекулярным движением. При этом в T_1 войдут спектральные плотности $J(\omega)$ и $J(2\omega)$, где ω — частота ларморовской прецессии ядер, а в T_2 войдет, кроме того, $J(0)$, соответствующее расфазированию ядер в локальных полях, создаваемых флуктуирующей z -компонентой.

Ядерная релаксация в присутствии парамагнитных частиц описывается в принципе таким же образом. Оператор диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия имеет вид

$$H' = \gamma_e \gamma_n \frac{ISr^2 - 3(Ir)(Sr)}{r^5};$$

его можно представить (в полярной системе координат) в другом, более явном виде

$$H' = \gamma_e \gamma_n (A + B + C + D + E + F),$$

где γ_e и γ_n — гиромагнитные отношения электрона и ядра, I, S — операторы спинов ядра и электрона, r — расстояние между электроном и ядром, а операторы A — F имеют вид:

$$A = r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta) I_z S_z$$

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

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

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

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

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

где $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, а пространственные части операторов есть сферические функции Y_2^0 , $Y_2^{\pm 1}$ и $Y_2^{\pm 2}$. В величину T_1 входят спектральные плотности $J(\omega_I - \omega_S)$, $J(\omega_I)$ и $J(\omega_I + \omega_S)$, соответствующие функциям корреляции операторов B, C и D и E и F , а в T_2 , кроме того, $J(0)$ и $J(\omega_S)$, соответствующие операторам A, C и D .

Поскольку в маловязких жидкостях время корреляции молекулярных движений τ_c мало (10^{-11} — 10^{-12} сек.), то $\omega_I^2 \tau_c^2 \ll 1$ и $\omega_S^2 \tau_c^2 \ll 1$, тогда все

спектральные плотности становятся независимыми от ω и равными $J(0)$ и $T_1 \approx T_2$ (равенство их соблюдается в такой же степени, в какой выполняется неравенство $\omega_s^2 \tau_c^2 \ll 1$). Это случай сильного сужения, когда релаксация поперечных компонент намагниченности происходит только за счет спин-решеточной релаксации. Релаксация в присутствии большинства парамагнитных ионов подчиняется этой теории; при этом равенство T_1 и T_2 хорошо выполняется.

Впервые аномалия в отношении T_1/T_2 была обнаружена на протонах воды в растворах солей Mn^{2+} и Gd^{3+} , где оказалось, что $T_1/T_2 > 1$; впоследствии это явление обнаружилось в водных растворах ряда других ионов.

Бломберг²⁹ объяснил эту аномалию в отношении T_1/T_2 наличием изотропного СТВ ядер растворителей с неспаренным электроном парамагнитной частицы. Такое взаимодействие может осуществляться в комплексе парамагнитной частицы с молекулами растворителя вследствие конечной плотности неспаренного электрона на ядрах растворителя.

Изотропное взаимодействие aIS можно представить оператором $H'' = aI_z S_z + \frac{1}{2}a(I_+ S_- + I_- S_+)$, где первый член, спиновая часть которого соответствует спиновой части оператора A дипольного взаимодействия, создает вклад в $J(0)$ (секулярная часть), а второй член со спиновой частью, подобной оператору B , дает вклад в $J(\omega_I - \omega_S)$.

Для того, чтобы вклад взаимодействия H'' в релаксацию был существен, необходимы механизмы, приводящие к временной модуляции H'' . Можно представить два основных механизма такой модуляции. Во-первых, изменение константы a со временем корреляции τ_c , которое имеет смысл времени жизни комплекса молекулы растворителя с парамагнитной частицей; при этом предполагается, что a сильно зависит от расстояния: оно равно a во время существования комплекса и равно нулю, когда комплекс распадается. Релаксацию, обусловленную этим механизмом, называют скалярной релаксацией первого рода. Во-вторых, aIS может модулироваться за счет продольной релаксации спина электрона; временем корреляции взаимодействия aIS становится тогда время электронной релаксации T_{1e} ; это скалярная релаксация второго рода. В растворах органических радикалов обычно T_{1e} велико, и основной вклад в релаксацию создается модуляцией a ³⁰.

Строгое рассмотрение обоих вкладов — дипольного и изотропного — в релаксацию по схеме, кратко обрисованной выше, дает следующие выражения для T_1^{-1} и T_2^{-1} при ($\omega_I^2 \tau_c^2 \ll 1$):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 N n}{10 r_0^6 N_0} \left(3\tau_c + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \frac{N n}{N_0} \left(\frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 N n}{20 r_0^6 N_0} \left(7\tau_c + \frac{13\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \frac{N n}{N_0} \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2} \right) \quad (7)$$

Здесь τ_c и τ_e — времена корреляции дипольного взаимодействия и изотропного СТВ, N и N_0 — числа частиц радикалов и молекул растворителя в 1 см^3 , n — координационное число комплекса. Счевидно, что первые члены в (6) и (7) соответствуют дипольному вкладу в релаксацию, вторые — вкладу изотропного СТВ. Легко также видеть, что отношение $T_1/T_2 > 1$ появляется лишь тогда, когда время корреляции τ_c достаточно велико; при этом условии появляется вклад в T_2 спектральной плотности $J(0)$, создаваемый секу-

лярной частью изотропного СТВ. В пределе при $\omega_s^2 \tau_e^2 \gg 1$ второй член в T_1^{-1} равен нулю, тогда как вклад этого члена в T_2^{-1} равен $\frac{1}{4} (a/\hbar)^2 \frac{Nn}{N_0} \tau_e$.

Очевидно, что аномалия в T_1/T_2 тем больше, чем больше a и τ_e (однако τ_e не должно быть больше, чем a^{-1}). При малых τ_e (слабые комплексы) или в слабых полях (ω_s мало) может быть, что $\omega_s^2 \tau_e^2 \ll 1$ и тогда снова $T_1/T_2 = 1$; физически это означает, что хотя скалярное взаимодействие a/S в комплексе имеет место, вклад секулярных членов $J(0)$ в T_2 становится пренебрежимым.

Метод определения отношения T_1/T_2 нашел широкое применение для исследования комплексов парамагнитных ионов с лигандами; по радикалам выполнено всего лишь несколько работ.

Первая работа была опубликована в 1963 г. Гутовский и Тай³¹ определяли T_1 и T_2 протонов в различных растворителях — в хлороформе, диоксане, бензоле, ацетонитриле, воде, дихлорэтане, тетраметилсилане, циклогексане — в присутствии ДФПГ и дитретбутилазотокисного радикала. T_1^{-1} и T_2^{-1} линейно зависели от концентрации радикалов, а отношение T_1/T_2 при всех концентрациях оставалось постоянным и равным 1,1—1,2, т. е. T_1/T_2 почти не отличалось от единицы. Однако на ядрах фтора в гексафторбензоле и 1,3,5-трифторбензоле T_1/T_2 существенно отклонялось от единицы и составляло 1,40—1,70. Эти результаты показывают, что в комплексах фторсодержащих молекул с радикалами неспаренный электрон делокализован на атомные орбиты лиганда, причем константы изотропного СТВ на ядрах фтора достаточно велики (10^6 — 10^7 сек⁻¹), чтобы дать секулярный вклад в T_2 . Тот факт, что на протонах $T_1/T_2 \approx 1$, показывает, что a_H может быть значительно меньше a_F . Это сильно затрудняет решение вопроса о том, имеет ли комплекс структуру типа π -комплекса, или в нем осуществляется локализованное взаимодействие радикала с атомом фтора молекулы.

ТАБЛИЦА 7

Потенциалы ионизации и константы СТВ на протонах в присутствии ДФПГ

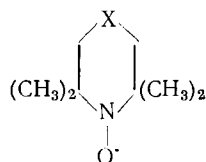
Растворитель	T_1/T_2	I , eV	a , сек ⁻¹	Ссылки на литературу
Хлороформ	1,12	11,42		31
Ацетонитрил	1,13	11,96		31
Дихлорэтан	1,13	11,1		31
Диоксан	1,15	9,52		31
Бензол	1,16	9,24		31
1,3,5-Трифторбензол	1,18	9,15		31
Дифенил (в CCl ₄)	1,42	8,3	$> 1,5 \cdot 10^5$	32
Нафталин (в CCl ₄)	2,15	8,1	$> 3,3 \cdot 10^5$	32
Нитробензол	2,3	—	$1,1 \cdot 10^6$	32
Нитрометан	2,6	—	$3,5 \cdot 10^6$	32

В работе Сагдеева и Молина³² были определены T_1 и T_2 протонов дифенила, нафталина, нитробензола и нитрометана в присутствии ДФПГ. Авторы нашли, что T_1/T_2 значительно отклоняются от единицы и установили связь этого отклонения с потенциалами ионизации молекул-лигандов. Выше приводится табл. 7, взятая из работы³², которая иллюстрирует эту связь. Наличие такой связи указывает на донорно-акцепторный характер взаимодействия в комплексах.

В четырех последних растворителях были обнаружены также парамагнитные сдвиги. Линии протонов сдвигаются в сильные поля, т. е. на протонах лигандов в комплексе с ДФПГ имеется отрицательная спино-

вая плотность, которая появляется, по-видимому, по механизму σ - π -конфигурационного взаимодействия электронов связи C—H с положительной спиновой плотностью π -системы лиганда. В случае CH_3NO_2 авторы³² предполагают локализованное взаимодействие группы NO_2 с радикалом, причем группа O—N—O подобна аллилу: на атомах кислорода π -электронная спиновая плотность положительна, на азоте — отрицательна; на CH_3 спиновая плотность появляется за счет сверхсопряжения с неспаренным электроном азота и имеет одинаковый с ним знак. Из величин парамагнитных сдвигов по уравнению (5) определены константы СТВ; они приведены в табл. 7.

Ряд исследований был проведен в растворах стабильных азотокисных радикалов типа



Образование комплексов радикалов подобного типа с молекулами воды, спиртов, уксусной кислоты было обнаружено методом ЭПР³³; было показано, что между радикалом и молекулами растворителя образуется водородная связь с участием неспаренного электрона, энергия которой составляет 2—4 ккал/моль; координационное число комплекса $n=1$.

Времена релаксации протонов воды в присутствии азотокисного радикала с $\text{X}=\text{CO}$ были измерены в работе³⁴. Отношения T_1/T_2 при различных концентрациях радикала приведены в табл. 8.

При малых концентрациях радикалов T_1/T_2 существенно превышает единицу, т. е. на протонах молекул воды, участвующих в водородной связи с радикалами, имеется конечная плотность неспаренного электрона.

Используя величину $a=-0,56$ э, найденную из парамагнитных сдвигов (см. стр. 1863) и $T_1/T_2=1,5$, легко найти время корреляции $\tau_e = 3 \cdot 10^{-10}$ сек.

Интересно, что при больших концентрациях радикала, когда частота электронного обмена становится равной $\sim 10^{10}$ сек⁻¹, отношение T_1/T_2 постепенно уменьшается и достигает единицы при концентрации 1 моль/л. Такое поведение T_1/T_2 можно объяснить тем, что при больших частотах обмена ω_{ex} временем корреляции изотропного СТВ в комплексе становится τ_{ex} и если $\tau_{ex} < \tau_e$, то $\omega_s^2 \tau_{ex}^2$ уменьшается с ростом концентрации; вследствие этого уменьшается вклад секулярных членов в T_2 . Этот факт является еще одним доказательством появления СТВ на протонах воды в комплексе с радикалом; он подтверждает также, что τ_e в области концентраций 0,5 моль/л (когда начинается отклонение от линейности в зависимости T_2^{-1} от концентрации) сравнимо с τ_{ex} , т. е. $\tau_e \simeq 10^{-10}$ сек⁻¹; это хорошо согласуется с τ_e , вычисленным выше из величин парамагнитного сдвига и отношения T_1/T_2 .

В присутствии азотокисного радикала с $\text{X}=\text{CH}_2$ (1 моль/л) отношение T_1/T_2 для гидроксильного протона метилового спирта составляет 1,23³⁵; по-видимому, здесь должна наблюдаться такая же картина, как и в случае водных растворов радикалов.

ТАБЛИЦА 8

Концентрация радикала, моль/л	T_1/T_2	Концентрация радикала, моль/л	T_1/T_2
$5 \cdot 10^{-3}$	1,7	$5 \cdot 10^{-3}$	1,5
$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,5	$7,5 \cdot 10^{-2}$	1,2
10^{-2}	1,6	10^{-1}	1,1
$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,5	1,0	1,0

Недавно появилась очень интересная работа по сольватации парамагнитных молекул кислорода в воде и спиртах³⁶. В этой работе измерялись только T_1 протонов в чистых растворителях и в растворах, насыщенных кислородом, в зависимости от напряженности поля (или ω_s). В чистой воде T_1 не зависело от ω_s ; это означает, что $\omega_s^2 \tau_c^2 \ll 1$, т. е. выполняется условие сильного сужения. В присутствии растворенного кислорода T_1 зависело от ω_s ; это означает, что в выражении для T_1^{-1} появляется второй член, учитывающий вклад изотропного СТВ, со временем корреляции $\tau_e < \tau_c$ и $\omega_s^2 \tau_s^2$ сравнимо с единицей. Легко показать, что для этого случая уравнение (6) можно свести к виду:

$$T_1^{-1} = \alpha \tau_c + B \frac{\tau_e}{1 + \omega_s^2 \tau_e^2},$$

где α и B константы, и, комбинируя далее выражения для T^{-1} с различными ω_s , легко найти τ_e и $\alpha \tau_c$. Для комплексов кислорода с молекулами воды энергия связи, определенная из температурной зависимости τ_e , оказалась равной 2,5 ккал/моль; τ_e имеет порядок 10^{-11} сек. В метаноле зависимость T_1 от ω_s очень слабая, т. е. либо комплексы кислорода со спиртом слабы (τ_e мало), либо мала константа a в комплексе. Таким образом, результаты этой работы изящно и убедительно доказывают существование комплексов кислорода с молекулами воды, в которых происходит делокализация неспаренных электронов кислорода на атомные орбиты лиганда.

Рассмотренные выше работы по исследованию сольватации с помощью отношения T_1/T_2 по существу исчерпывают весь круг работ, проведенных этим методом в растворах органических радикалов. Недостатком этого метода является то, что он не дает информации о знаке константы СТВ в комплексе; преимущество его перед методами, использующими измерения парамагнитных сдвигов, заключается в возможности определения кинетических характеристик комплекса — времени корреляции τ_e и его температурного коэффициента. Таким образом, оба метода хорошо взаимодополняются и дают богатую информацию о механизме делокализации неспаренного электрона в комплексе; иллюстрацией этому служат рассмотренные выше работы.

3. Динамическая поляризация ядер (двухчастотные методы)

Если имеются две взаимодействующие спиновые системы — например, электронная и ядерная, — то изменение состояния одной системы спинов (на одной резонансной частоте) вызывает изменение в состоянии другой спиновой системы; это изменение детектируется на другой резонансной частоте. В этом состоит сущность двухчастотных методов исследования ядерно-ядерных и электронно-ядерных взаимодействий. Если в системе электрон—ядро, помещенной в магнитное поле, имеется дипольное взаимодействие, то составляющие его операторы могут вызывать различные переходы с одновременным изменением ориентации электронного и ядерного спинов, т. е. с изменением собственных значений z -компонент спина электрона M и ядра m . Как легко видеть из формы оператора B , он вызывает переходы $\Delta M = -\Delta m = \pm 1$ (flip — flop-переходы), когда происходит одновременное переворачивание электронного и ядерного спинов в противоположных направлениях. Операторы C и D вызывают переходы с $\Delta(M+m) = \pm 1$ (обычные переходы электрона или ядра между своими зеемановскими уровнями), а операторы E и F индуцируют переходы $\Delta M = \Delta m = \pm 1$ (flip — flip-переходы) с одновременным переворачиванием электрона и ядра в одном направлении³⁷.

Схемы зеемановских уровней для частного случая электрона и протона и населенности этих уровней приведены на рис. 3 (нужно учесть, что для электрона $\gamma_e < 0$, для протона $\gamma_n > 0$); при этом $N_-/N_+ = \exp(\hbar\gamma_e H/kT)$, $n_+/n_- = \exp(\hbar\gamma_n H/kT)$.

При насыщении электронных переходов увеличивается число актов релаксации электронов $+1/2 \rightarrow -1/2$; если имеют место лишь flip — flop-переходы, то ядерные спины переворачиваются в обратном направлении $-1/2 \rightarrow +1/2$, т. е. населенность нижнего зеемановского уровня ядерной спин-системы резко увеличивается, соответственно увеличивается сигнал ЯМР. При полном насыщении электронных переходов $N_+ = N_-$ и $n_+/n_- = \exp(\hbar\gamma_e H/kT)$, т. е. населенности ядерных состояний подчиняются соотношению Больцмана, но с больцмановским множителем $\exp(\hbar\gamma_e H/kT)$ вместо $\exp(\hbar\gamma_n H/kT)$, который имеет место при статистическом равновесии в отсутствие насыщения ЭПР. Это означает, что при полном насыщении ЭПР эффективное гиромагнитное отношение ядра γ_n равно гиромагнитному отношению электрона γ_e . Такое явление положительной динамической поляризации ядер при насыщении ЭПР известно как эффект Оверхаузера. Оно используется в физике как метод получения поляризованных ядер; в химическом смысле эффект Оверхаузера важен как метод исследования природы и механизма электрон-ядерных взаимодействий в радикалах и в комплексах их с лигандами.

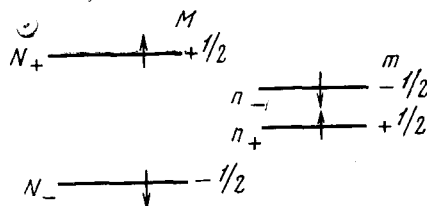


Рис. 3. Схема зеемановских уровней электрона и протона

Если происходят только flip — flop-переходы, то знак ядерной поляризации становится отрицательным. При этом насыщение ЭПР сопровождается увеличением населенности верхнего зеемановского уровня ядерной спин-системы; релаксация ядерных спинов сопровождается излучением ядерной зеемановской частоты. Такая отрицательная динамическая поляризация ядер используется при создании микроволновых генераторов и усилителей — мазеров.

Если учесть все переходы и решить кинетические уравнения для населенностей ядерных и электронных зеемановских уровней, то получится уравнение, связывающее ядерную намагниченность $\langle I_z \rangle$ с намагниченностью электронной $\langle S_z \rangle$.

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{IS}} (\langle S_z \rangle - S_0)$$

где I_0 и S_0 — равновесные значения $\langle I_z \rangle$ и $\langle S_z \rangle$ (в отсутствие насыщения); постоянные T_1^{II} и T_1^{IS} определяются спектральными плотностями $J(\omega_I - \omega_S)$, $J(\omega_I)$, $J(\omega_I + \omega_S)$ и $J(\omega_I - \omega_S)$, $J(\omega_I + \omega_S)$ соответственно. Из уравнения видно, что поляризации спинов I и S связаны таким образом, что радиочастотное поле, например, частоты ω_S , действуя на $\langle S_z \rangle$ будет изменять также и $\langle I_z \rangle$. В стационарных условиях $\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = 0$ и $\langle I_z \rangle - I_0 = \rho (\langle S_z \rangle - S_0)$,

где $\rho = \frac{T_1^{IS}}{T_1^{II}}$ ³⁰. Константа ρ выражается через вероятности p , q , r переходов, вызываемых операторами B , C , D , E и F соответственно:

$$\rho = \frac{r - p}{r + 2q + p}$$

Вероятности p , q , r вычисляются обычным способом через функции корреляции и спектральные плотности. При условии сильного сужения, которое почти всегда выполняется в жидкостях, $p : q : r = 2 : 2 : 12$ и тогда $p = +1/2$, т. е. в случае диполь-дипольного взаимодействия ядер растворителя с неспаренными электронами парамагнитных частиц имеется отрицательная динамическая поляризация ядер.

Оператор изотропного СТВ вызывает лишь flip — flop-переходы и если вклад в релаксацию вносит только изотропное СТВ, то $q = r = 0$ и $p = -1$, т. е. в этом случае имеется положительная поляризация, абсолютная величина которой в два раза превышает абсолютную величину отрицательной поляризации, соответствующей диполь-дипольному взаимодействию.

Если оба взаимодействия дают вклад в релаксацию, то p является сложной функцией этих вкладов. Полный расчет спектральных плотностей для этих взаимодействий приводит при $\omega_s^2 \tau_c^2 \ll 1$ к следующему выражению для p ³⁰:

$$p = \frac{1 - \tau_e / \sigma \tau_c (1 + \omega_s^2 \tau_c^2)}{2 + \tau_e / \sigma \tau_c (1 + \omega_s^2 \tau_c^2)} \quad (8)$$

где $\sigma = \hbar^2 \gamma_a^2 \gamma_e^2 / r^6 a^2$. Ясно, что константа p — ее величина и знак — содержит всю «химическую» информацию о характере взаимодействия радикала с молекулами растворителя; определяется она обычно экспериментально по зависимости степени поляризации от уровня насыщения ЭПР (детали можно найти в работе³⁸). Величина и знак p зависят от многих параметров — напряженности магнитного поля, константы изотропного СТВ, вязкости и температуры (через τ_c и τ_e).

Положительная ядерная поляризация на протонах наблюдалась ранее лишь в растворах щелочных металлов в аммиаке ($p = -1$), где прочно сольватированный электрон дает большие значения a на протонах³⁹. Недавно положительная поляризация наблюдалась на протонах *трет.*-бутильных групп в тритретбутилфеноле в присутствии его радикала — тритретбутилфеноксила⁴⁰. По мнению авторов⁴⁰, это связано с тем, что положительная поляризация этих протонов происходит в радикале, где, как уже отмечалось (разд. I), на этих протонах имеется значительное изотропное СТВ. В результате обменной реакции радикала с фенолом (см. далее) эта поляризация оказывается в феноле и, если характеристическое время реакции меньше, чем время релаксации протонов в молекуле, эта поляризация сохраняется в феноле и детектируется.

Интересно, что в отличие от протонов *трет.*-бутильных групп поляризация *мета*-протонов в этом же радикале отрицательна, хотя СТВ на этих протонах велико ($a_H = 1,7$ э). Это означает, что вклад скалярной релаксации здесь мал, поскольку нет эффективного механизма модуляции a (соответствующие спектральные плотности малы).

Этот факт представляет значительный интерес в связи с вопросом о механизме делокализации неспаренного электрона на орбитали СН_3 -групп в тритретбутилфеноксиле. Действительно, поскольку необходимым условием положительной поляризации является модуляция константы СТВ, а механизмом такой модуляции может быть внутреннее вращение в *трет.*-бутильных группах, это означает, что неспаренный электрон делокализован на *трет.*-бутильные группы по угловым орбитам, т. е. по механизму гиперконъюгации. Эти соображения подтверждаются также

данными по динамической поляризации ядер C^{13} (естественное содержание) в трет.-бутильных группах этого радикала — знак поляризации положителен ⁴¹ *.

В присутствии органических радикалов удавалось наблюдать вклад изотропного СТВ лишь в поляризацию ядер фтора во фторсодержащих растворителях. Так, в растворах ДФПГ в 1,3,5-трифторбензола ⁴² $\rho = 0,37$ (на ядрах фтора), т. е. здесь — $1 < \rho < 1/2$, что свидетельствует о некотором вкладе изотропного СТВ в поляризацию ядер фтора.

Во фторбензоле в присутствии ДФПГ ρ имеет значение около нуля при 20°, т. е. вклады диполь-дипольного и изотропного взаимодействия в динамическую поляризацию фтора почти одинаковы; с ростом температуры, однако, вклад изотропного взаимодействия уменьшается, т. е. ρ возрастает ⁴². Это означает, что время корреляции τ_c сильнее зависит от температуры, чем τ_e .

Уравнение (8) можно записать $\rho = \frac{1-\alpha}{2+\alpha}$, где $\alpha = \frac{\tau_e}{\sigma\tau_c} (1 + \omega_s^2\tau_c^2)^{-1}$

$$\text{и } \ln \alpha = \ln \frac{\tau_e^0}{\sigma\tau_c^0} + \frac{\epsilon_e - \epsilon_c}{RT} - \ln(1 + \omega_s^2\tau_c^2)$$

Уравнение использовано авторами ⁴² для расчета ϵ_e по зависимости α от $1/T$; оно хорошо удовлетворялось на опыте. Используя ϵ_c , найденное Гутовским и Таи ³¹ ($\epsilon_c = 2,5$ ккал/моль), авторы ⁴² нашли, что энергия связи в комплексе ДФПГ со фторбензолом составляет 3,3 ккал/моль.

Положительную ядерную поляризацию фтора в ряде фторсодержащих растворителей: C_6F_6 , *n*-дифторбензол, CF_3-CCl_3 , $CFCl_2-CF_2Cl_2$, фторсодержащие спирты, перфторацетон, гексафторэтан — в присутствии ДФПГ, тритретбутилфеноксила и радикалов семихинонов наблюдали Ричардс с сотр. ^{26, 43}. Это показывает, что в комплексах фторсодержащих молекул с радикалом осуществляется сильное изотропное СТВ, связанное с появлением спиновой плотности на ядрах фтора лиганда.

Недавно исследована динамическая поляризация ядер P^{31} в фосфитах и фосфатах ⁴⁴ в присутствии тритретбутилфеноксила, знак поляризации положителен, т. е. радикал также образует комплексы с фосфорсодержащими эфирами, в которых изотропное СТВ на ядре фосфора велико; причем поляризация больше в фосфитах, чем фосфатах; авторы объясняют это тем, что в фосфитах на атоме фосфора имеется свободная $3s^2$ пара, за счет которой возрастает изотропное СТВ в комплексе.

По динамической поляризации протонов в присутствии органических радикалов выполнено большое число работ, однако они представляют несколько меньший интерес с точки зрения «химической» информации. В большинстве случаев в таких системах $\rho = 1/2$, т. е. основной вклад в поляризацию создают диполь-дипольные взаимодействия. Однако в этих работах содержится богатая информация о временах корреляции τ_e и ϵ_c , характеризующих интенсивность молекулярного броуновского движения в различных жидкостях; это представляет существенный интерес для кинетической теории жидкости ^{45, 46}.

До сих пор речь шла о таких двухчастотных методах, когда насыщение ЭПР на микроволновой частоте приводило к изменениям в населенностях зеемановских уровней ядерной спин-системы и эти изменения

* В принципе по такому же механизму поляризация может индуцироваться химическими реакциями, протекающими с образованием радикалов. Экспериментально это недавно подтверждено в работах ^{60, 61}. Это весьма перспективное направление как с точки зрения кинетики и механизма, так и возможностей создания «химического» мазера.

детектировались на радиочастоте ЯМР. В настоящее время для исследования органических радикалов все более широкое применение находит другой вариант двухчастотных методов — электроно-ядерный двойной резонанс. Сущность его состоит в следующем. При насыщении микроволновой частотой сигнал ЭПР уменьшается. Если теперь медленно изменять радиочастоту, то при значениях ее, соответствующих резонансу какого-либо типа ядер за счет flip — flop- или flip — flop-переходов произойдет изменение в населенностях электронных зеемановских уровней и сигнал ЭПР при этой частоте также изменяется (увеличится или еще более уменьшится в зависимости от того, какие переходы играют более важную роль). Таким образом, здесь детектирование происходит на микроволновой частоте, а радиочастота ЯМР используется как зонд на электрон-ядерное взаимодействие. Этот метод, открытый Фехером⁴⁷, уже давно и успешно используется при исследованиях структуры парамагнитных центров в кристаллах; по исследованию органических радикалов в жидкости имеется лишь несколько работ^{48, 49}. Между тем, существенное преимущество двойного резонанса заключается в сильном упрощении спектров ЭПР и в высокой точности определения констант СТВ. Так, например, в трифенилметиле, где имеется три сорта магнитно неэквивалентных ядер водорода, спектр ЭПР состоит из 196 линий сверхтонкой структуры, тогда как спектр двойного резонанса содержит лишь шесть линий⁴⁹; в спектре двойного резонанса трифенилфеноксила вместо 4050 линий остается лишь семь⁵⁰. Однако наиболее существенным достоинством такого резонанса в радикалах, находящихся в монокристаллах, является то, что он позволяет определять абсолютные знаки констант сверхтонкого взаимодействия. Примером может служить работа⁵¹, в которой определены знаки констант СТВ на β -протонах в радикале $\text{HOOC}-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$.

III. ЯМР И КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

За последние годы была разработана теория и предприняты некоторые успешные практические применения ЯМР для исследования кинетики радикальных реакций, в частности реакций электронного обмена и реакций радикального замещения, протекающих с переносом атома водорода. Привлекательность метода ЯМР для этих целей объясняется не только возможностью изучать быстропротекающие реакции (с константами скоростей 10^8-10^9 л/моль · сек); наиболее существенно то, что этот метод позволяет 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, хотя именно они представляют наибольший интерес для теории реакционной способности. Другой исключительно важный аспект — открывающаяся принципиальная возможность исследования электронных взаимодействий в активированном комплексе.

Применение метода основано на уширении сигналов ЯМР от ядер в молекулах, которые участвуют в реакциях обмена электронов или атомов водорода:



где P — парамагнитная частица (ион или радикал), D — диамагнитный ион или молекула. Каждый элементарный акт такой реакции приводит к изменению магнитного поля, действующего на резонансные ядра соответствующих молекул, ибо в результате такой реакции эти ядра оказы-

ваются, то в парамагнитной частице, когда на них действует поле неспаренного электрона, то в диамагнитной молекуле. Таким образом, на ядра действуют парамагнитные «импульсы», интенсивность и частота которых влияют на форму и ширину линий ЯМР. Для изучения кинетики таких реакций можно использовать ширину линии любого ядра участвующей в реакции молекулы, с которым имеется изотропное СТВ.

В общем случае при наличии реакции (9) выражение для парамагнитного уширения линий ЯМР можно получить либо из решения кинетических уравнений Блоха для намагниченности, либо с помощью аппарата релаксационных матриц⁵²

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{f_P \tau_P a^2/4}{1 + f_D \tau_P^2 a^2/4 + 2 \tau_P T_{1e}^{-1}} \quad (10)$$

Здесь ΔT_2^{-1} — парамагнитное уширение; $\Delta T_2^{-1} = T_{2,PD}^{-1} - T_{2,D}^{-1}$, где $T_{2,PD}^{-1}$ и $T_{2,D}^{-1}$ — ширина линий ЯМР в присутствии парамагнитных частиц Р и без них; f_P и f_D — молярные доли Р и D, τ_P — время жизни парамагнитной частицы, T_{1e} — время электронной продольной релаксации, a — константа изотропного СТВ на ядрах, резонанс которых наблюдается. Экспериментально можно реализовать такие условия, когда уравнение (10) упрощается. Известны два случая, которые в литературе обозначаются терминами «сильный импульс» и «слабый импульс» (strong pulse и weak pulse).

Рассмотрим первый случай — сильный импульс. Для его осуществления необходимы следующие условия.

Во-первых, время жизни парамагнитной частицы должно быть значительно короче времени жизни диамагнитной частицы, т. е. $\tau_P \ll \tau_D$. Так как $\tau_D = 1/k(P)$, а $\tau_P = 1/k(D)$, это условие требует, чтобы $(P) \ll (D)$; оно легко выполнимо, при этом $f_D \approx 1$.

Во-вторых, необходимо, чтобы $\tau_P^2 a^2 \gg 1$. Поскольку частота прецессии ядра в поле неспаренного электрона равна $a/2$, это ядро выйдет из фазы с другими ядрами в молекуле D, если парамагнитный «импульс» длится дольше одного периода, соответствующего частоте прецессии a , т. е. если $\tau_P \gg 1/a$. Это означает, что либо a , либо τ_P должно быть достаточно большим, чтобы за время пребывания в молекуле неспаренного электрона ядра успели полностью расфазироваться; при этом парамагнитное уширение на них будет одинаковым и не зависящим от a . По этой же причине необходимо, чтобы время электронной релаксации или электронного обмена $T_{1e} \gg 1/a$, т. е. $T_{1e}^2 a^2 \gg 1$, чтобы все ядра успели расфазироваться, прежде чем электрон изменит свою ориентацию. В этом случае ни релаксация электронного спина, ни электронный обмен не влияют на уширение. Последние два условия можно объединить в одно, а именно $a^2 \tau^2 \gg 1$, где $1/\tau = 1/\tau_P + 1/T_{1e}$. В случае сильного «импульса» время поперечной релаксации определяется по существу τ_D , так как $\tau_D \gg \tau_P$ и по истечении времени τ_D (после того, как D превращается в Р) ядра практически сразу расфазировуются. Поскольку $a^2 \tau^2 \gg 1$, экспериментальным критерием осуществления случая сильного «импульса» является сохранение сверхтонкой структуры ЭПР спектра парамагнитных частиц.

Условие $a^2 \tau^2 \gg 1$ может выполняться, хотя сверхтонкая структура не наблюдается, если $T_{1e} > T_{2e}$, где T_{1e} и T_{2e} — времена продольной и поперечной электронной релаксации. Это объясняется тем, что ширина линий ЭПР, определяемая T_{2e} , может стать больше, чем расщепление.

При выполнении этих условий уравнение (10) принимает вид:

$$\Delta T_2^{-1} = k(P)(D) \quad (11)$$

откуда из величины уширения и известных концентраций (Р) и (D) легко найти k . Поскольку условие $\tau_p^2 a^2 \gg 1$ легче всего выполняется при длинных τ_p , или малых k , случай сильного «импульса» соответствует медленной реакции. Впервые он был проанализирован Мак-Коннеллом⁵⁸.

Рассмотрим теперь второй случай — слабый «импульс», который реализуется при следующих условиях.

Во-первых, по-прежнему $\tau_D \gg \tau_p$. Во-вторых, $\tau_p^2 a^2 \ll 1$ или $\tau_p \ll 1/a$, т. е. время жизни парамагнитной частицы, в течение которого ядра чувствуют локальное поле неспаренного электрона, меньше периода ларморовской прецессии ядра в этом поле, что приводит к его усреднению и появлению парамагнитного сдвига. Результатом реакции является модуляция константы СТВ и обусловленная этим скалярная релаксация, о которой говорилось выше.

Здесь необходимо выполнение условия $\tau_p \ll T_{1e}$, ибо в случае $\tau_p \gg T_{1e}$ временем корреляции изотропного СТВ становится время релаксации электронного спина T_{1e} , не связанное с реакцией и исследование кинетики самой реакции станет бессмысленным.

Если $T_{1e} \approx \tau_p$, необходимо знание T_{1e} для изучения кинетики реакции. Поскольку за время τ_p ядра, имеющие разные значения констант a_i изотропного СТВ, успеют расфазироваться в различной степени, парамагнитное уширение неодинаково для всех ядер и определяется величиной a_i^2 . В этом случае $f_D \tau_p^2 a^2 / 4 + 2 \tau_p T_{1e}^{-1} \ll 1$ и уравнение (10) принимает вид:

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{1}{4} \frac{(P)}{(D)^2} a^2 k^{-1} \quad (12)$$

откуда можно найти k , если известно a на ядрах, резонанс которых наблюдается. В отличие от предыдущего случая, уширение уменьшается с ростом температуры, поскольку оно обратно пропорционально константе скорости k . Условие $\tau_p^2 a^2 \ll 1$ легко выполняется при малых τ_p , т. е. при больших k , поэтому такой режим соответствует быстрой реакции, или быстрому обмену; впервые он был рассмотрен Бломбергенем²⁹.

Таковы условия и основные особенности двух крайних пределов — их можно было бы назвать соответственно пределами глубокой низкочастотной модуляции и неглубокой высокочастотной модуляции.

Парамагнитный сдвиг, вызываемый реакцией (9), имеет вид:

$$\Delta H = -a f_P (\gamma_e / \gamma_n) (\gamma_e H / 4kT) \left(1 + \frac{f_D \tau_p^2 a^2}{4} \right) \quad (13)$$

При $\tau_p^2 a^2 \ll 1$ (слабый «импульс»)

$$\Delta H = -a f_P (\gamma_e / \gamma_n) (\gamma_e H / 4kT) \quad (14)$$

и это совпадает с выражением для парамагнитного сдвига в поликристаллах радикалов, где $f_P = 1$ [уравнение (5)]. Уравнение (14) используется также для определения констант a из парамагнитных сдвигов растворителя в присутствии радикалов, образующих комплексы с растворителем (см. раздел II).

Первое сообщение о применении ЯМР в кинетике органических реакций появилось в 1956 г. Брус, Норберг и Вейсман⁵⁴ измерили константу скорости переноса электрона с тетраметилпарафенилендиамин на соответствующий ему катион-радикал Вюрстера в уксусной кислоте при pH 3,2. В присутствии катиона Вюрстера линии ЯМР растворителя (вода, ацетат-ион) уширялись очень мало, тогда как линии кольцевых

и метильных протонов реагирующего диамина уширялись одинаково сильно и пропорционально концентрации катиона; это показывает, что здесь реализуется случай сильного «импульса» и константа, вычисленная по уравнению (11), оказалась равной $2,5 \cdot 10^4$ л/моль·сек.

Недавно кинетика этой реакции была подробно изучена методом ЯМР в широком интервале рН⁵⁵ в D₂O. Исходный амин был взят в виде соли — дигидрохлорида, поэтому в реакционной смеси присутствовали равновесные количества дигидрохлорида, моногидрохлорида и свободного основания. Уширение линий метильных и кольцевых протонов амина было одинаково (сильный «импульс»). Константы скорости сильно зависели от рН — они уменьшались при понижении рН; это показывает, что способность к переносу электрона амина — основания и его солей — моно- и гидрохлорида — сильно отличается. Если предположить, что в реакции электронного обмена с катион-радикалом участвует лишь свободное основание, можно рассчитать истинную константу скорости этой бимолекулярной реакции; оказалось, что в широком интервале рН 2,7—6,1 эта константа действительно сохраняется постоянной и равной $(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^8$ л/моль·сек (при 20°).

Вывод о том, что в реакции переноса электрона участвует лишь свободное основание, подтверждается также данными Джонсона, который исследовал эту же реакцию в ацетонитриле, где весь амин находится в виде основания⁵⁶. В отличие от предыдущих работ, где реализовался случай сильного «импульса», в ацетонитриле уширение метильных и кольцевых протонов амина было пропорционально квадрату констант СТВ на этих протонах (6,76 и 1,97 э) и константа скорости, определенная по уравнению (12), составляла $\sim 2 \cdot 10^8$ л/моль·сек; это совпадает с истинной константой скорости, определенной в предыдущей работе. Таким образом, в ацетонитриле, где электронный обмен происходит быстро, реализуется случай слабого «импульса». Такое же неодинаковое уширение линий ЯМР разных протонов наблюдалось и в диэтилпарафенилендиаминах в апротонных растворителях, а также в дикатионах этил- и метилвиологена в присутствии их парамагнитных монокатионов; здесь везде реализуется случай быстрого обмена (слабый «импульс») ⁵⁶.

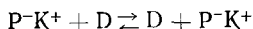
Интересный случай наблюдается при исследовании кинетики переноса электрона в *p*-ксилоле²¹ в присутствии его анион-радикалов, полученных при реакции *p*-ксилола с калием. Поскольку, константы СТВ *a* в анионе для кольцевых и метильных протонов сильно отличаются (5,34 и 0,08 э соответственно), то при электронном обмене реализуются оба случая — сильный «импульс» для кольцевых протонов и слабый — для метильных. Уширение кольцевых протонов растет с ростом температуры, уширение метильных — уменьшается [в соответствии с уравнениями (11) и (12)]. Для такого особого случая Джонсон⁵⁶ предложил метод определения *k*, который не требует знания концентрации парамагнитных частиц Р. В самом деле, комбинируя уравнения (11) и (12) для уширения линий разных протонов, легко получить сразу *k* и концентрацию парамагнитных частиц (Р).

Для константы скорости переноса электрона в системе *p*-ксилол-анион *p*-ксилола получено следующее выражение²¹:

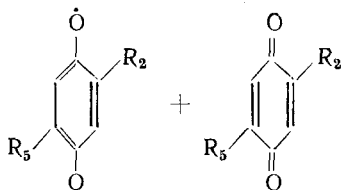
$$k = 10^{12} \exp(-6200/RT) \text{ л/моль·сек}$$

Эти константы значительно меньше, чем константы, полученные в этой же реакции, но в отсутствие калия (когда анионы получают электролитически). Это показывает, что приведенные выше константы

относятся к более медленной реакции обмена *p*-ксилола с ионной парой:



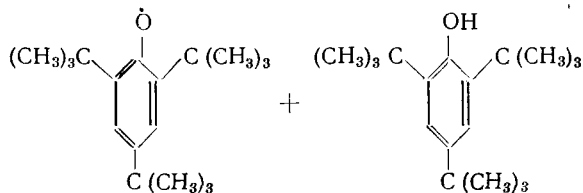
Константы скорости реакций переноса электрона в системе хинон — семихинон



где $R_2 = -CH(CH_3)_2$, $-OC_2H_5$; $R_5 = H$, OC_2H_5 , оказались близкими к 10^8 л/моль · сек.

При этом на α -протоне в $CH(CH_3)_2$ и на метиленовых протонах в $-OC_2H_5$ наблюдается аномальное отношение $T_1/T_2 > 100$; такая аномалия может появиться в случае слабого «импульса», причем временем корреляции изотропного СТВ [уравнение (7)] становится τ_r ⁵⁷.

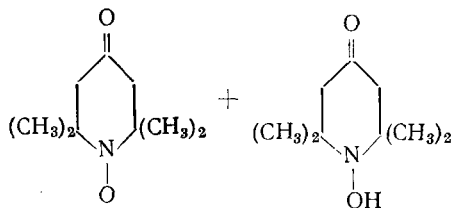
Реакциям радикального замещения посвящена всего лишь одна работа Крейлика и Вейсмана⁵⁸, в которой изучалась кинетика переноса атома водорода от тритретбутилфенола к тритретбутилфеноксилу:



Реакцию проводили в CCl_4 в присутствии $Si(CH_3)_4$ в качестве внутреннего эталона. ЯМР раствора фенола в CCl_4 дает четыре линии: две — от протонов неэквивалентных орто- и пара-трет-бутильных групп и две от мета-протонов и протона гидроксила. При увеличении концентрации радикала линии трет-бутильных и мета-протонов уширяются в одинаковой степени пропорционально концентрации радикалов (сильный «импульс»). Поправка на диполь-дипольное электрон-ядерное уширение определялась из уширения протонов тетраметилсилана; величина ее была незначительной. Константа k , определенная по уравнению (11), составляла 300 л/моль · сек при 30°, энергия активации реакции равна $1,0 \pm 0,5$ ккал/моль.

В этой работе поправка на диполь-дипольное уширение введена некорректно (это отмечают и сами авторы), поскольку времена корреляции τ_c диполь-дипольного взаимодействия протонов тетраметилсилана и фенола с неспаренным электроном радикала должны быть различными. В нашей работе⁵⁹, в которой исследовалась та же самая реакция, диполь-дипольная поправка определялась из уширения линий тритретбутилбензола, для которого τ_c должны быть очень близкими к τ_c тритретбутилфенола; константа k при 25° оказалась равной 400 л/моль · сек, т. е. очень близка к константе, полученной Крейликом и Вейсманом. Кроме того, нами была определена константа скорости аналогичной

реакции



лю уширению линий метильных протонов; $k = 130$ л/моль · сек при 25° ; диполь-дипольную поправку определяли здесь 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 этого протона не изменяется: он всегда остается в диамагнитной молекуле, за исключением активированного комплекса. Тогда для уширения его линии ЯМР можно использовать уравнение (10), в котором $f_P = f_{act}$ (молярная доля активированных комплексов; легко показать, что $f_{act} = k(P)\tau_{act}$), τ_P становится временем жизни активированного комплекса τ_{act} , а равняется константе СТВ в этом комплексе a_{act} . Тогда при $\tau_{act}T_{1e}^{-1} \ll 1$ имеем

$$\Delta T_2^{-1} = k(P) \frac{\tau_{act}^2 a_{act}^2 / 4}{1 + \tau_{act}^2 a_{act}^2 / 4} \quad (15)$$

В работе Крейлика и Вейссмана это уравнение использовалось для определения τ_{act} при произвольных допущениях о величине a_{act} (20 э). Такие оценки τ_{act} ($\sim 10^{-9}$ сек.) вряд ли имеют смысл; целесообразно, задавшись определенным разумным значением τ_{act} , определять a_{act} .

Конечно, на этом пути имеются принципиальные трудности. Необходимо прежде всего, чтобы константа скорости k была достаточно высокой (быстрые реакции). Кроме того, активированному комплексу может предшествовать образование обычных донорно-акцепторных комплексов (например с водородной связью) и тогда вклад в ΔT_2^{-1} будут создавать не только состояния вблизи вершины потенциального барьера реакции, но и эти донорно-акцепторные комплексы (по-видимому, именно этот случай наблюдался в работе Крейлика и Вейссмана⁵⁸). Кроме того, формула (15) не учитывает анизотропное СТВ, хотя само это взаимодействие будет создавать дополнительное уширение в состояниях, находящихся вблизи вершины барьера. Все эти трудности делают пока определение констант СТВ в активированном комплексе практически трудно выполнимым.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. McConnell, C. Heller, T. Cole, R. Fessenden, J. Am. Chem. Soc., **82**, 766 (1960).
2. G. Freed, G. Frankel, J. Chem. Phys., **39**, 326 (1963).
3. C. Townes, C. Herring, W. Knight, Phys. Rev., **77**, 852 (1950).
4. H. Gutowsky, H. Kusumoto, T. Brown, J. Chem. Phys., **30**, 860 (1959).
5. M. Anderson, G. Pake, T. Tuttle, Там же, **33**, 11581 (1960).
6. Ю. С. Каримов, И. Ф. Щеголев, ЖЭТФ, **40**, 3 (1961).
7. H. McConnell, D. Chesnut, J. Chem. Phys., **28**, 107 (1958).
8. H. Karplus, G. Fraenkel, Там же, **35**, 1312 (1961).
9. M. Anderson Dissertation, Stanford Univ., 1963.

10. M. Anderson, P. Zandstra, T. Tuttle, J. Chem. Phys., **33**, 1591 (1960).
11. D. Thomas, H. Keller, H. McConnell, Там же, **39**, 2321 (1963).
12. K. Hausser, H. Brunner, J. Jochims, Mol. Phys., **10**, 253 (1966).
13. Н. А. Сысоева, В. И. Шейченко, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, **9**, 312 (1968).
14. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Теор. эксп. химия, **1**, 253 (1967).
15. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, «Наука», М., 1963.
16. Р. Сагдеев, Ю. Н. Молин, Ж. структ. химии, **8**, 697 (1967).
17. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, В. И. Шейченко, В. Ф. Быстров, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Там же, **8**, 1094 (1967).
18. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Там же, **8**, 27 (1967).
19. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Там же, **7**, 674 (1966).
20. E. de Boer, C. MacLean, Mol. Phys., **9**, 191 (1965).
21. E. de Boer, C. MacLean, J. Chem. Phys., **44**, 1334 (1966).
22. E. de Boer, C. MacLean, J. Phys. Chem., **71**, 21 (1967).
23. J. Bolton, A. Carrington, A. Forman, L. Orgel, Mol. Phys., **5**, 43 (1962).
24. W. Hobly, J. Chem. Phys., **43**, 2187 (1965).
25. А. Л. Бучаченко, О. П. Ткачева, Усп. химии, **36**, 475 (1967).
26. R. Dwek, J. Kenworthy, D. Natusch, R. Richards, I. Shields, Proc. Roy. Soc., A **291**, 487 (1966).
27. Н. А. Сысоева, А. У. Степанянц, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, **9**, 311 (1968).
28. N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
29. N. Bloembergen, J. Chem. Phys., **27**, 572 (1957).
30. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
31. H. Gutowsky, J. Tai, J. Chem. Phys., **39**, 208 (1963).
32. Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, Ж. структ. химии, **7**, 38 (1966).
33. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Там же, **6**, 32 (1965).
34. Н. А. Сысоева, О. Д. Ветров, А. Л. Бучаченко, Сб. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, «Наука», М., 1967, стр. 239.
35. Ю. Самитов, Д. Ибрагимов, Теор. эксп. химия, **1**, 387 (1965).
36. M. Mirhej, Canad. J. Chem., **43**, 1130 (1965).
37. Г. Р. Хуцишвили, Усп. физ. наук, **71**, 9 (1960).
38. R. Richards, J. White, Proc. Roy. Soc., A **283**, 459 (1965).
39. T. Carrer, C. Slichter, Phys. Rev., **102**, 975 (1956).
40. R. Dwek, J. Kenworthy, R. Richards, Mol. Phys., **10**, 529 (1966).
41. D. Natusch, R. Richards, Chem. Comm., **1966**, 579.
42. А. П. Степанов, Р. О. Матевосян, Л. В. Холевинская, Теор. эксп. химия, **2**, 37 (1966).
43. R. Dwek, J. Kenworthy, R. Richards, Chem. Comm., **1966**, 74.
44. R. Dwek, R. Richards, Там же, **1966**, 581.
45. D. Kramer, Naturforsch., **20a**, 1331 (1965).
46. D. Kramer, W. Müller-Warmuth, J. Schidler, J. Chem. Phys., **43**, 31 (1965).
47. G. Feher, Phys. Rev., **114**, 1219 (1959).
48. J. Hyde, A. Maki, J. Chem. Phys., **40**, 3117 (1964).
49. J. Hyde, Там же, **43**, 1806 (1965).
50. J. Hyde, J. Phys. Chem., **71**, 68 (1967).
51. R. Cook, D. Whiffen, J. Chem. Phys., **43**, 2908 (1965).
52. S. Alexander, Там же, **37**, 974 (1962).
53. H. McConnell, S. Berger, Там же, **27**, 230 (1957).
54. C. Bruce, R. Norberg, S. Weissman, Там же, **24**, 473 (1956).
55. A. Britt, Там же, **41**, 3069 (1964).
56. C. Johnson, Там же, **39**, 2111 (1963).
57. C. Johnson, J. Tully, Там же, **40**, 1744 (1964).
58. R. Kreilick, S. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 306 (1962).
59. А. Л. Бучаченко, Докт. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1968.
60. H. Fischer и др., Naturforsch., **22a**, 1551, 1556 (1967).
61. H. Ward, R. Lawler, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5519 (1967).

Институт химической физики
АН СССР, Москва