

УДК 535.34.083.2 : 538.56

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ***

Дж. Лакхарст

В обзоре описаны свойства жидких кристаллов и их применение в качестве растворителей в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Библиография — 54 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	572
2. Жидкие кристаллы	574
3. Анизотропные спектры	577
4. Знак константы изотропного сверхтонкого взаимодействия	579
5. Знак спиновой плотности	581
6. Геометрия радикалов	582
7. Сдвиг <i>g</i> -фактора	584
8. Полирадикалы	585

I. ВВЕДЕНИЕ

Магнитное поле снимает вырождение спиновых состояний электрона. Простейший опыт по ЭПР состоит в том, что индуцируются переходы между двумя спиновыми уровнями и наблюдается поглощение энергии в виде синглетной линии спектра ЭПР. Если неспаренный электрон взаимодействует с ядром, которое имеет спин *I*, то спектр ЭПР состоит из нескольких линий. Расщепление синглетной линии обусловлено тем, что ядро создает небольшое магнитное поле, которое уменьшает или увеличивает приложенное поле. Если такое ядро только одно, и имеет спин *I*, то спектр состоит из $(2I+1)$ равностоящих линий одинаковой интенсивности. Расстояние между соседними линиями называется константой сверхтонкого взаимодействия. За сверхтонкое расщепление ответственны два механизма. Во-первых, это контактное взаимодействие Ферми, возникающее в том случае, когда электрон имеет конечную вероятность находиться в точке ядра. Такое взаимодействие изотропно и имеет место лишь для орбит *s*-типа. Во-вторых это анизотропное диполь-дипольное взаимодействие между электронным и ядерным спином. Контактное взаимодействие Ферми не имеет классического аналога, тогда как дипольное взаимодействие можно сравнить с взаимодействием двух магнитных стержней¹.

Измерение обоих типов взаимодействия весьма важно, так как оно ведет к определению деталей молекулярной структуры. Изотропное взаимодействие позволяет оценить вклад *s*-состояния в молекулярную орбиталь неспаренного электрона, а анизотропное взаимодействие определяется средним расстоянием между электроном и ядром. Если радикал

* Перевод с англ. М. Г. Гольдфельда; препринт, основанный на Meldola Medal lecture, 1969.

ввести в кристаллическую матрицу, то можно оценить одновременно обе компоненты сверхтонкого взаимодействия. В таком эксперименте измеряют расстояния между линиями сверхтонкой структуры в зависимости от относительной ориентации кристалла и магнитного поля. Однако выращивание магниторазбавленных монокристаллов большинства свободных радикалов представляет собой довольно трудную задачу и их удается изучать только в жидких растворах.

В обычных растворителях, таких как бензол, дипольное или анизотропное взаимодействие усредняется до нуля благодаря быстрой вращательной диффузии в растворе. Анализ положения линий в спектре ЭПР раствора позволяет оценить только изотропное взаимодействие. Конечно, знак этого взаимодействия определить непосредственно невозможно. Таким образом, при исследовании растворов теряется важная часть информации о структуре молекулы, особенно, если и другие магнитные взаимодействия внутри радикала также анизотропны. Если же молекулярное движение замедленно, то о деталях анизотропного взаимодействия можно судить на основании анализа ширины линий^{2, 3}. Однако такой подход не всегда возможен и более предпочтителен метод, позволяющий оценить анизотропное взаимодействие из положения линий спектра.

Жидкости отличаются от кристаллов в двух важных отношениях. В кристалле молекулярное движение обычно полностью подавлено и молекулы макроскопически упорядочены. В противоположность этому, жидкости характеризуются быстрым молекулярным движением и отсутствием упорядоченности в расположении частиц. Очевидно, возможны различные промежуточные состояния между этими двумя крайними случаями. Например, в поликристаллическом образце нет молекулярного движения, которое бы усредняло анизотропные взаимодействия, но молекулы все же распределяются изотропно. В результате линии ЭПР в спектре очень широки, и компоненты сверхтонкого взаимодействия могут быть оценены лишь в том случае, если они достаточно велики⁴. Другой случай состоит в том, что сохраняется быстрое молекулярное движение, обеспечивающее получение узких линий сверхтонкой структуры, но изотропный характер движения нарушается. В результате частичной ориентации радикала сохраняется некоторая зависимость положения линий спектра ЭПР от анизотропного взаимодействия.

Первое исследование частично ориентированных радикалов в жидкости выполнили Ониши и Мак-Коннелл⁵. Пропуская раствор через тонкую трубку, установленную в резонаторе радиоспектрометра, они получили спектр ЭПР катион-радикала хлорпромазина, связанного с молекулой ДНК, ориентированной в потоке. Было обнаружено, что спектр ЭПР зависит от ориентации трубы относительно магнитного поля. Это обусловлено частичным ориентированием радикалов, связанных с большими молекулами ДНК. Как ни интересны эти опыты сами по себе, ясно, что применимость такого подхода довольно ограничена.

Проблема частичного ориентирования встречается в опытах по ЯМР, когда анизотропные взаимодействия включают ядерное дипольное и квадрупольное взаимодействия⁶. Молекула, имеющая электрический дипольный момент, может быть ориентирована в электрическом поле. Однако степень ориентации даже в максимально достижимых полях остается очень незначительной, и обнаружение ориентационных эффектов в некоторых спектрах объясняется тем, что анизотропные взаимодействия очень велики по сравнению с изотропными^{7, 8}. В ЭПР анизотропные взаимодействия сравнимы по величине с изотропным вкладом. Поэтому ориентирование электрическим полем не может заметным образом изме-

нить положение линий в спектрах ЭПР. Применение жидкокристаллических растворителей⁹ дает исследователям возможность более общего решения проблемы ориентирования молекул растворенного вещества в экспериментах по спектроскопии магнитного резонанса^{10, 11}.

2. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Тенденция молекул бензола располагаться таким образом, чтобы плоскости кольца были параллельны, распространяется лишь на несколько молекул. Такое положение имеет место для большинства жидкостей. Можно сказать, что локальная упорядоченность или угловая корреляция в обычных жидкостях весьма мала. Однако существует класс соединений, известных под названием жидких кристаллов, в которых угловая корреляция распространяется на многие тысячи молекул. Жидкие кристаллы обычно представляют собой при комнатной температуре твердые вещества. При нагревании они четко плавятся, переходя в жидкокристаллическое состояние. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению локальной упорядоченности до тех пор, пока не наступает другой фазовый переход первого рода, при котором получается изотропная жидкость. Различают три типа термотропных жидких кристаллов, каждый из которых характеризуется определенным типом организации молекул в жидкокристаллической мезофазе. В некоторых случаях вещество проходит не один, а несколько типов молекулярной организации, прежде чем перейти в изотропную жидкость.

Фазовый переход от упорядоченного к неупорядоченному состоянию в жидкокристаллических системах — это результат анизотропии потенциала межмолекулярного взаимодействия¹². Температура, при которой наблюдается переход в изотропное состояние, увеличивается с ростом анизотропии потенциала. В соответствии с этим, любое вещество, молекулы которого отклоняются от сферической симметрии, должно было бы обнаружить жидкокристаллические свойства. Очевидно, большинство соединений не являются жидкими кристаллами потому, что при охлаждении изотропная жидкость затвердевает раньше, чем мог бы иметь место переход к упорядоченной жидкой фазе.

Из трех жидкокристаллических форм в качестве растворителя в экспериментах по магнитному резонансу наиболее часто используют нематическую мезофазу. Молекулы соединений, дающих нематические жидккие кристаллы, бывают обычно цилиндрической формы и имеют таким образом сильно анизотропный потенциал межмолекулярного взаимодействия. Например, желтые кристаллы 4,4'-диметоксиазоксибензола плавятся при 118° и обнаруживают переход в изотропную область при 135°. В нематической мезофазе между 118 и 135° длинные оси молекул имеют тенденцию располагаться параллельно, как показано на рис. 1. Даже при высокой степени локальной упорядоченности мезофазы, угловые корреляции существуют (в данной области) лишь кратковременно, так что скорость молекулярного движения сравнима с таковой в обычных жидкостях. Если нет каких-либо факторов, затрудняющих движение, то области с высокой степенью упорядоченности, распределены хаотически по отношению к соседним участкам, так что система в целом с макроскопической точки зрения все еще остается изотропной. В магнитном поле, превышающем 1 килогаусс¹³ длинные оси молекул ориентируются параллельно направлению поля. Это ориентирование — результат анизотропии магнитной восприимчивости, усиленной высокой степенью локальной упорядоченности. Магнитное поле — обязательный участник эксперимента в области магнитного резонанса и естественно использо-

вать его поэтому для ориентации жидкокристаллического растворителя. Такой подход накладывает известные ограничения, так как направление ориентирования нельзя изменять. Однако и электрическое поле тоже можно использовать для ориентирования молекул так, чтобы длинные оси были параллельны направлению электрического поля. При совместном наложении полей обоих типов напряженность электрического поля ~ 5 кв/см оказывается достаточной, чтобы преодолеть влияние магнитного поля в 3 килогаусса, которое обычно применяется в радиоспектрометрах ЭПР в 3-см диапазоне^{14, 15}. Применение электрического поля позволяет снять ограничения, связанные с неизменяемой ориентацией в магнитном поле.

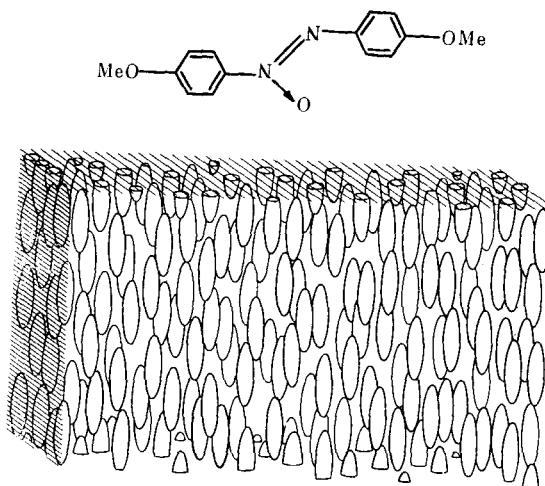


Рис. 1. Строение нематической мезофазы, например, 4,4'-диметоксиазоксибензола

Если притяжение между концами соседних молекул велико, то высокая степень локальной упорядоченности характерна для двух направлений. Два возможных типа молекулярной организации показаны на рис. 2. Такая мезофаза называется смектической и тоже образуется из молекул цилиндрического типа. Кристаллоподобная структура смектических мезофаз предполагает высокое значение вязкости. Молекулярное движение при этом сильно подавлено. В результате молекулы в смектической мезофазе не ориентируются магнитным полем, хотя и сообщалось, что ориентированное смектическое состояние может быть получено при охлаждении в магнитном поле изотропной жидкости ниже точки перехода между смектическим и изотропным состоянием^{16, 17}. Напротив, если соединение, например, 4,4'-ди-*n*-гептилазоксибензол, дает нематическую фазу раньше смектической, то можно ориентировать молекулы магнитным полем в нематическом состоянии, а затем «заморозить» эту ориентацию при переходе в смектическое состояние¹⁸. Этот метод имеет важное значение, так как позволяет изменять направление ориентации относительно магнитного поля простым вращением трубки с образцом, охлажденным до смектического состояния.

Третий тип термотропных жидкких кристаллов, известный под названием холестерического, образуют эфиры холестерина (сам холестерин не обладает жидкокристаллическими свойствами). Молекулы в холестерических жидкких кристаллах так же, как и в нематических располагаются

параллельно своими длинными осями. Однако при переходе от одного молекулярного слоя к другому имеется непрерывное и постоянное изменение направления ориентации. Получается спиральное расположение,

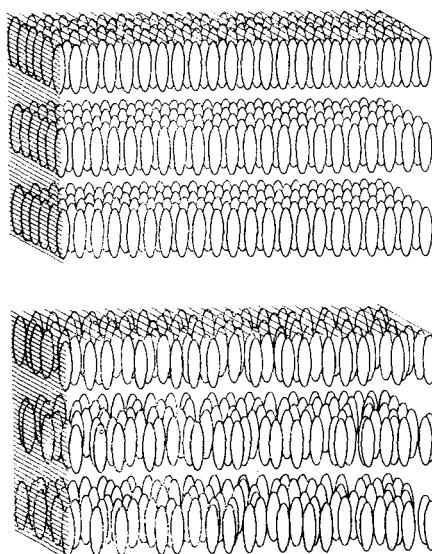
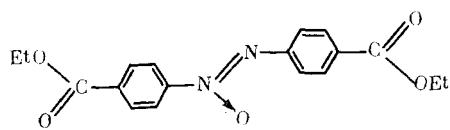


Рис. 2. Предполагаемая структура смектической мезофазы, например этил-4-азоксибензоата

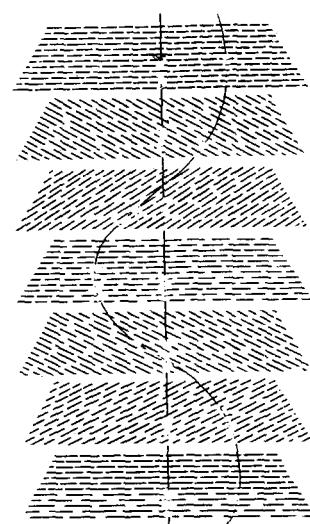
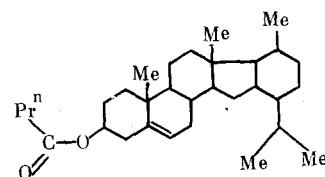


Рис. 3. Спиральная структура холестерической мезофазы, например холестериолпропионата

показанное на рис. 3, которое и определяет необычные и важные для технологии оптические свойства холестерической мезофазы. Спиральное закручивание связано с наличием асимметрических центров в эфирах холестерина. Разумеется, если асимметрический центр имеется в нематогенном соединении, то, хотя рацемат образует нематическую фазу, *d*-

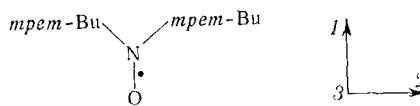


Рис. 4. Молекулярная система координат для ди-*трит*-бутилазотокси

и *l*-энантиомеры должны дать холестерические жидкые кристаллы¹⁹. Спирализация уменьшает анизотропию диамагнетизма, так что магнитное поле порядка нескольких килогаусс не ориентирует холестерические кристаллы. Однако в высоких полях спирали раскручиваются, образуя нематическую мезофазу, которая затем ориентируется в поле. Если скомбинировать две холестерические жидкости с противоположными знаками оптического вращения так, чтобы смесь была оптически неактивна, то получается нематическая фаза, ориентируемая в магнитном поле²⁰. Та-

кие смеси применяли для ориентирования молекул растворенного вещества в опытах по ЯМР, но не ЭПР.

Добавление растворимых веществ в нематические жидккие кристаллы может влиять на свойства мезофазы. Действительно, в присутствии добавки точка перехода от нематического в изотропное состояние часто оказывается ниже точки плавления, так как изменения энтропии в этих двух фазовых переходах весьма различны. Хотя интервал существования мезофазы может быть уменьшен в присутствии добавки, ориентирующие свойства растворов и чистых жидких кристаллов вполне сравнимы²¹. Молекулы растворенного вещества также будут ориентироваться в магнитном поле, но это не связано с анизотропией их собственной магнитной восприимчивости. Макроскопически ориентированный растворитель создает анизотропный потенциал, который воздействуя на молекулы растворенного вещества, приводит к их ориентированию. Характер взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя часто удается оценить исходя из формы молекул растворенного вещества, которая может подсказать наиболее благоприятную ориентацию молекул. Например, цилиндрические молекулы растворителя будут ориентировать плоские молекулы добавки так, чтобы плоскости молекул были параллельны длинной оси цилиндра, и, следовательно, параллельны направлению магнитного поля.

3. АНИЗОТРОПНЫЕ СПЕКТРЫ

Спектр ЭПР частично ориентированных радикалов, который в дальнейшем именуется «анизотропным спектром» можно полностью охарактеризовать в том случае, если известен спин-гамильтониан системы. Наиболее изящный вывод спин-гамильтониан основан на использовании матриц вращения Вигнера^{14, 22, 23} для трансформации гамильтониана, записанного с помощью операторов неприводимых тензоров взаимодействия. Можно, однако, упростить полученные уравнения, необходимые для понимания анизотропных спектров, используя некоторые простые физические соображения. Рассмотрение характерных примеров облегчит дальнейшее рассуждение.

Спектр ЭПР ди-*трег.-бутилиминоксила*, структура которого изображена на рис. 4, состоит из трех линий одинаковой интенсивности, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота ($I = 1$). При условии быстрого хаотического движения радикала в растворе расстояние между соседними линиями сверхтонкой структуры в точности равно константе изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядром азота, $a^{(N)}$. Если же радикал внедрен в кристалл, и магнитное поле, как показано на рис. 4, направлено по оси 3, то расстояние между линиями равно теперь сумме изотропного и анизотропного сверхтонкого взаимодействия $A_{33}^{(N)}$, соответствующего этой оси. Аналогично, если поле направлено вдоль оси 2, то расщепление равно $a^{(N)} + A_{22}^{(N)}$. При этом оказывается, что в магнитном поле, направленном по оси 1, расщепление $a^{(N)} + A_{11}^{(N)}$ такое же, как и во втором случае, т. е. $A_{11}^{(N)} = A_{22}^{(N)}$. В таком случае говорят, что анизотропное взаимодействие имеет цилиндрическую симметрию относительно оси 3. В нематической мезофазе ди-*трег.-бутилиминоксил* имеет тенденцию ориентироваться таким образом, чтобы молекулярная плоскость 1—2 была параллельна магнитному полю. Константа анизотропного взаимодействия при полном ориентировании была бы равна $a^{(N)} + A_{11}^{(N)}$. Однако тепловое движение оказывает разупорядочивающее действие, поэтому наблюдаемое расщепление состоит из $a^{(N)}$ и некоторой доли анизотропного взаимодействия $A_{11}^{(N)}$. Не-

трудно оценить эту долю. Если магнитное поле составляет с осью молекулы произвольный угол, то расстояние между линиями сверхтонкой структуры

$$a^{(N)}(l_3) = a^{(N)} - 2A'_{II} \frac{3l_3l_3 - 1}{2} \quad (1)$$

где l_3 — косинус угла между осью симметрии \mathcal{Z} и направлением магнитного поля. Если радикал быстро изменяет ориентацию, то наблюдаемое расщепление получается путем усреднения (1) по всем ориентациям. Таким образом в нематической метафазе константа анизотропного сверхтонкого взаимодействия с ядром азота $\overline{a}^{(N)}$ определена как

$$\overline{a^{(N)}} = a^{(N)} - 2A'_{II} \frac{3l_3l_3 - 1}{2} \quad (2)$$

где черта сверху означает усреднение. Обозначим статистический вес символом \mathfrak{S}_{33} , где индекс 3 повторяется дважды, так как он встречается у обоих направляющих косинусов l_3 . Хотя среднее значение $\overline{l_3l_3}$ является мерой ориентации молекулярной оси \mathcal{Z} относительно магнитного поля, \mathfrak{S}_{33} — более строгая характеристика упорядоченности. Например, если движение изотропно, то все значения l_3 равновероятны и \mathfrak{S}_{33} обращается в нуль. Если же \mathcal{Z} идеально ориентирована вдоль магнитного поля, то $\mathfrak{S}_{33}=1$. Значения для \mathfrak{S}_{11} и \mathfrak{S}_{22} даются выражениями того же типа. Можно ввести величины, включающие направляющие косинусы различных осей, так что в общем случае

$$\mathfrak{S}_{ij} = \frac{3l_i l_j - \delta_{ij}}{2} \quad (3)$$

Значения \mathfrak{S} можно расположить в квадратную таблицу, которая, очевидно, представляет собой матрицу ориентирования²⁴. Свойства направляющих косинусов приводят к тому, что сумма диагональных элементов матрицы (ее след) равна нулю.

Матричную символику можно включить в уравнение (2)

$$\overline{a^{(N)}} = a^{(N)} - 2A'_{II} \mathfrak{S}_{33} \quad (4)$$

или, в более симметричном виде²⁵:

$$\overline{a^{(N)}} = a^{(N)} + A'_{33}^{(N)} \mathfrak{S}_{33} \quad (5)$$

поскольку след матрицы анизотропного сверхтонкого взаимодействия равен нулю:

$$\sum_{i,j} A'_{ij}^{(N)} = 0 \quad (6)$$

Уравнение (5) было получено для тензора сверхтонкого взаимодействия цилиндрической симметрии. В общем случае сдвиг величины константы $a - \overline{a}$ дается выражением:

$$\delta a = \frac{2}{3} \sum_{i,j} A'_{ij} \mathfrak{S}_{ij} \quad (7)$$

где i, j — обозначения молекулярных осей. Если радикал имеет цилиндрическую симметрию, как например перинафтенил, то ориентации любых осей, расположенных в плоскости молекулы будут эквивалентны.

Поэтому элементы матрицы \mathfrak{S}_{11} и \mathfrak{S}_{22} также совпадают и след матрицы равен нулю:

$$\mathfrak{S}_{11} = \mathfrak{S}_{22} = -\mathfrak{S}_{33}/2 \quad (8)$$

Подставив этот результат в уравнение (7), получим выражение, совпадающее с (5):

$$\delta a = A'_{33} \mathfrak{S}_{33} \quad (9)$$

Сдвиг константы взаимодействия δa экспериментально получают из спектров ЭПР растворенного в жидким кристалле радикала, записанных при температурах выше и ниже точки перехода между нематическим и изотропным состояниями. Как мы увидим далее, этот сдвиг можно использовать для получения информации о тензоре сверхтонкого взаимодействия^{26, 27}. С другой стороны, если компоненты A' известны, то из величин сдвига можно определить элементы матрицы ориентирования. Это весьма существенно, поскольку из \mathfrak{S} можно получить форму анизотропного потенциала взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя^{28, 29}, который определяет степень упорядоченности. Можно, конечно, исследовать и свойства чистых жидких кристаллов, основываясь на матрице ориентирования для раствора^{29, 30}.

Ниже мы покажем на трех примерах, какую информацию относительно структур можно извлечь из сдвигов констант взаимодействия.

4. ЗНАК КОНСТАНТЫ ИЗОТРОПНОГО СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим сначала спектры ЭПР дифенилазотокси, структура которой, а также система молекулярных осей координат, показаны на рис. 5. Изотропный спектр ЭПР радикала, растворенного в 4,4'-диметоксиазоксибензоле, состоит из трех групп линий, расстояние между ко-

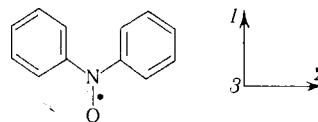


Рис. 5. Структура и система координат дифенилазотокси

торыми равно константе взаимодействия с ядром азота (28, 17 МГц). При переходе в нематическую мезофазу (область температур ниже 135°) спектр ЭПР существенно изменяется²³, как показано на рис. 6. Константа взаимодействия с ядром азота уменьшается до 18,18 МГц, откуда совершенно отчетливо следует частичное ориентирование радикала. В анизотропном спектре наблюдаются и изменения ширины линий, которые проявляются более наглядно в различиях амплитуд первой производной резонансного поглощения на рис. 6. Изменения ширины линий содержат важную информацию о динамической структуре мезофазы, но этот аспект в нашем обзоре не рассматривается^{31, 32}. Хотя расстояние между линиями сверхтонкой структуры дает величину константы сверхтонкого взаимодействия, знак ее остается неизвестным. Из сдвига $\delta a^{(N)}$ можно, однако, найти и эту характеристику. Но прежде чем мы сможем это осуществить, придется рассмотреть некоторые теоретические выражения для тензора сверхтонкого взаимодействия.

Мы обсудим в этой статье только случай π-радикалов. Выражения для тензоров анизотропного сверхтонкого взаимодействия таких систем

были получены Мак-Коннеллом и Стрэтди³³. Они вычислили тензор сверхтонкого взаимодействия, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием между ядром Y и электроном на слейтеровской $2p_z$ — орбитали

около ядра X. Система координат для фрагмента X—Y дана на рис. 7. Главные компоненты тензора таковы:

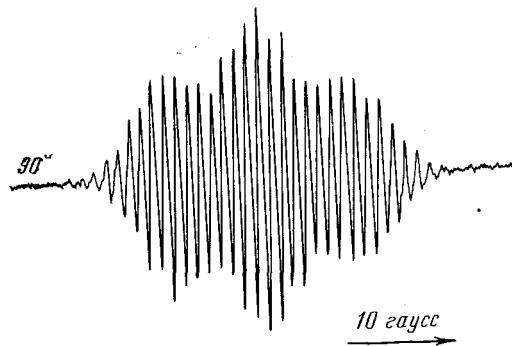
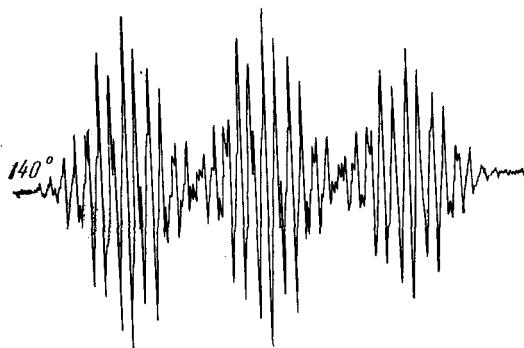


Рис. 6. Изотропный и анизотропный спектры ЭПР дифенилазотоксици, растворенной в 4,4'-диметоксиазоксибензоле

$$\left. \begin{aligned} A'_{11} &= \rho(Q - P) \\ A'_{22} &= 2\rho P \\ A'_{33} &= -\rho(P + Q) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

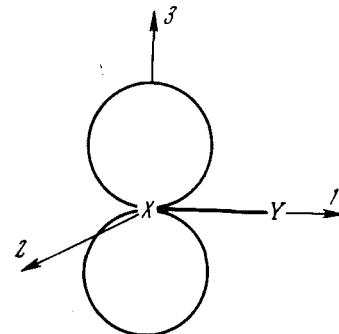


Рис. 7. Система координат для X—Y фрагмента

где ρ — спиновая плотность на атоме X. Величины P и Q связаны между ядерным расстоянием r и эффективным зарядом ядра Z (для атома X) следующим образом:

$$P = \frac{g\beta\gamma_Y}{r^3} \left\{ 1 - \frac{9}{a^2} + \left(a^3 + 4a^2 + 10a + 17 + \frac{18}{a} + \frac{9}{a^2} \right) \cdot \exp(-2a) \right\} \quad (11)$$

$$Q = \frac{g\beta\gamma_Y}{r^3} \left\{ \frac{9}{2a^2} - \left(a^3 + 3a^2 + 6a + 9 + \frac{9}{a} + \frac{9}{2a^2} \right) \exp(-2a) \right\} \quad (12)$$

Здесь γ_Y — гиромагнитное отношение для ядра Y, $a = \frac{Zr}{1,058}$. Эти результаты можно использовать также и для оценки тензора сверхтонкого взаимодействия для ядра Y с электроном на $2p_z$ -орбитали около ядра Y, если найти предел выражения (10) при r , стремящемся к нулю. Окончательные выражения для компонентов тензора сверхтонкого взаимодействия таковы:

$$\begin{aligned} A'_{11} &= A'_{22} = -\rho g \beta \gamma_Y Z^3 / 4,737 \\ A'_{33} &= \rho g \beta \gamma_Y Z^3 / 9,474 \end{aligned} \quad (13)$$

Спиновая плотность на атоме азота в дифенилазотоксици, рассчитанная методом молекулярных орбит, положительна и весьма велика. В со-

ответствии с уравнением (13) тензор сверхтонкого взаимодействия точно соответствует случаю цилиндрической симметрии относительно оси 3, перпендикулярной плоскости молекулы. Таким образом, сдвиг на атоме азота дается выражением (5)

$$\delta_a^{(N)} = A'_{33} \mathfrak{S}_{33}.$$

Компонента тензора $A'_{33}^{(N)}$ положительна, так как положителен знак спиновой плотности на ядре азота, и, следовательно, чтобы определить знак сдвига, необходимо знать знак \mathfrak{S}_{33} . Так как молекулы дифенилазотоксис плоские, то ось 3 будет стремиться ориентироваться перпендикулярно направлению магнитного поля. Среднее значение l_3^2 будет уменьшаться, \mathfrak{S}_{33} станет отрицательным и сдвиг на азоте должен быть поэто-му отрицательным. В эксперименте константа изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядром азота оказывается больше, чем константа ани-зотропного взаимодействия $|a^{(N)}| > |\overline{a^{(N)}}|$. Так как обе константы имеют один и тот же знак, то $\overline{a^{(N)}} - a^{(N)}$ может быть отрицательно только в том случае, если изотропная константа положительна. Таким образом опыты с жидкокристаллическими растворителями подтверждают предсказания теории о положительном знаке константы взаимодействия с ядром азота.

Прежде чем закончить рассмотрение этого примера, имеет смысл обсудить предположение об одинаковом знаке констант изотропного и анизотропного взаимодействий. Экспериментальные значения a и \overline{a} обычно оказываются близкими по порядку величины. Но чтобы сверхтонкое взаимодействие изменило знак, сдвиг должен в два раза превышать изотропное расщепление. Теоретически сдвиг равен $\sum_{ij} A'_{ij} \mathfrak{S}_{ij}$ и даже для полностью ориентированного радикала эта сумма едва ли равна $2a$. Далее мы принимаем, что знак константы взаимодействия сохраняется и при частичном ориентировании.

5. ЗНАК СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ

Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия с протонами в ароматических радикалах пропорциональна π -электронной плотности на соседнем атоме углерода

$$a^{(i)} = Q \rho^{(i)} \quad (14)$$

Коэффициент пропорциональности Q в выражении Макконелла³⁴, удобном для нахождения π -орбитальных волновых функций, равен примерно — 80 Мгц для нейтрального радикала. Поскольку теория молекулярных орбит позволяет вычислить абсолютное значение спиновой плотности, важно иметь возможность экспериментально измерить эту величину, чтобы окончательно проверить выводы теории. Но так как из изотропного спектра не получаются абсолютные значения констант взаимодействия, то уравнение (14) нельзя использовать и для определения знаков спиновых плотностей. Анизотропные спектры, как мы увидим дальше, позволяют подойти к определению знаков.

Первый такой анализ был сделан для радикала перинафтенила, спектр которого был получен при температуре выше и ниже температуры перехода из нематической в изотропно-жидкую фазу 4,4'-диметоксиазоксибензола³⁵. Структура радикала и молекулярная система координат показаны на рис. 8.

Анализ обоих спектров нетрудно провести, исходя из большого септетного расщепления на шести эквивалентных β -протонах, и меньшего квадруплетного расщепления на трех эквивалентных α -протонах. Кон-

станты изотропного взаимодействия равны $5,10 \text{ МГц}$ для α -протонов и $17,6 \text{ МГц}$ для β -протонов, тогда как соответствующие значения для анизотропного взаимодействия равны соответственно $5,75$ и $17,6 \text{ МГц}$. При ориентировании только α -протоны обнаруживают существенный сдвиг $\delta a^{(\alpha)}$. Матрица ориентирования для перинафтенила должна быть цилиндрически симметричной, в силу круговой формы радикала. Сдвиги протонов поэтому даются выражением (9).

Определение знака спиновой плотности основано на том, что можно независимым путем найти обе части этого уравнения. С одной стороны,

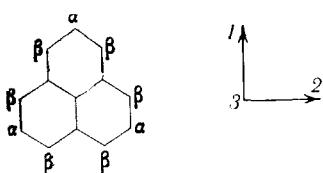


Рис. 8. Структура радикала перинафтенила

δ_a можно измерить из изотропного и анизотропного спектров, а с другой — можно вычислить тензор сверхтонкого взаимодействия A' и оценить степень ориентирования \mathfrak{S} . Для определения знака спиновой плотности обе части уравнения вычисляются при произвольном предположении о знаке. Затем одна из возможностей отбрасывается, если знаки, полученные для δ_a и $A'_{33} \mathfrak{S}_{33}$ — противоположны. Ясно, что если и δ_a , и A'_{33}

одинаковым образом зависят от спиновой плотности, то этот метод должен оказаться неприемлемым. Однако знак константы изотропного сверхтонкого взаимодействия, а, следовательно, и δ_a , зависит только от спиновой плотности на соседнем атоме углерода, тогда как тензор анизотропного взаимодействия определяется суммой вкладов от всех спиновых плотностей в радикале.

Практически расчет проводят следующим образом. Если $\rho^{(\alpha)}$ положительна, то константа изотропного сверхтонкого взаимодействия для α -протонов будет отрицательна и сдвиг тоже отрицателен, так как $|\overline{a^{(\alpha)}}| > |a^{(\alpha)}|$. Расщепление на β -протонах, равное $17,6 \text{ МГц}$ означает, что спиновая плотность $\rho^{(\beta)}$ должна быть положительна. Расчет элемента тензора сверхтонкого взаимодействия $A'_{33}^{(\alpha)}$ с учетом положительной спиновой плотности на α - и β -протонах дает значение $-2,76 \text{ МГц}$. Как и в случае дифенилазотоксиса, элемент матрицы ориентирования \mathfrak{S}_{33} будет отрицателен, а член $A'_{33}^{(\alpha)} \mathfrak{S}_{33}$ таким образом оказывается положительным. Такой результат несовместим со знаком $\delta a^{(\alpha)}$, и, следовательно, спиновая плотность на α -протонах не может быть положительной.

Ясно, что выбор отрицательного знака был бы в согласии со сдвигом на α -протонах. Если $\rho^{(\alpha)}$ отрицательна, то изотропное расщепление положительно и сдвиг тоже положителен. Элемент тензора $A'_{33}^{(\alpha)}$, рассчитанный исходя из отрицательной $\rho^{(\alpha)}$ и положительной $\rho^{(\beta)}$, остается отрицательным, хотя и равен $-2,17 \text{ МГц}$. Член $A'_{33}^{(\alpha)} \mathfrak{S}_{33}$ положителен и согласуется со знаком $\delta a^{(\alpha)}$. Спиновая плотность в α -положении, таким образом, отрицательна, в согласии с выводами расчетов по методу МОССП³⁶.

6. ГЕОМЕТРИЯ РАДИКАЛОВ

Применение жидкокристаллических растворителей в ЯМР дает ценный метод измерения длин связей и валентных углов в молекулах растворенных веществ^{6, 7}. Метод обладает большой точностью, так как анизотропное диполь-дипольное взаимодействие ядер может быть весьма точно вычислено из межъядерных расстояний. В принципе, такой анализ возможен и в ЭПР. Практически, однако, приближенный характер описания $2p_z$ -волновой функции, применяемой при расчете тензора сверхтонкого взаимодействия ограничивает применение сдвига константы

взаимодействия для определения геометрии радикала. Однако, исследование радикала трифенилметила в 4,4'-диметоксизоксибензола показало, что опыты с жидкими кристаллами в этом направлении имеют достаточно интересные перспективы.

Как обычно, анизотропный спектр ЭПР был получен в двух фазах, была исследована зависимость протонного сдвига от температуры. Радикал обладает цилиндрической симметрией и, таким образом, константы анизотропного взаимодействия с протонами выражаются уравнением (9):

$$\bar{a} = a + A'_{33} \mathfrak{S}_{33},$$

в котором ось 3 перпендикулярна плоскости молекулы. Анизотропное взаимодействие будет или увеличиваться, или уменьшаться при уменьшении температуры, в зависимости от относительных знаков a и $A'_{33} \mathfrak{S}_{33}$, поскольку степень ориентирования увеличивается при более низких температурах. Для большинства растворенных веществ температурная зависимость \mathfrak{S} оказалась лишь в качественном, но не в количественном согласии с теорией²⁹. Представленные в таблице результаты для трифенилметила не вполне согласуются с данными для других растворенных веществ. Анизотропное расщепление на мета-протонах увеличивается при уменьшении температуры, тогда как расщепление на орто- и пара-протонах сначала уменьшается, затем проходит через минимум и, наконец, снова увеличивается.

Предполагается, что структура трифенилметила представляет собой симметрично изогнутый пропеллер, в котором плоскость фенильных групп, составляют с горизонтальной плоскостью угол около 25°. В нематической мезофазе радикал находится в поле сильно анизотропного потенциала, величина которого увеличивается при уменьшении температуры²⁹. Можно ожидать, что по мере возрастания анизотропии, конфигурация радикала будет становиться более плоской. Такое изменение геометрии молекулы, вероятно, и обусловливает необычный температурный ход константы анизотропного взаимодействия. Небольшие искажения молекул тетраметилсилина и нео-пентана³⁷, растворенных в 4,4'-ди-*n*-гексилоксизоксибензоле, наблюдались недавно методом ЯМР.

Приближение структуры радикала к плоской должно влиять на \bar{a} как через константу изотропного взаимодействия, так и через компоненты тензора A'_{33} . Согласно теории молекулярных орбит спиновая плотность в орто- и пара-положениях будет увеличиваться, тогда как в мета-положении спиновая плотность становится более отрицательной при приближении радикала к плоской конформации²³. Три константы изотропного взаимодействия будут поэтому увеличиваться. Изменение распределения спиновой плотности и геометрии радикала будет сказываться и на $A'_{33} \mathfrak{S}_{33}$, поскольку меняется A'_{33} . Хотя количественные расчеты тензора сверхтонкого взаимодействия ненадежны^{22, 23}, несомненно, что A'_{33} отрицателен для всех трех протонов. Так как элемент \mathfrak{S}_{33} матрицы ориентирования также отрицателен, вклад анизотропных взаимодействий в \bar{a} положителен. Напротив, изотропный вклад a , отрицателен для орто- и пара-, но положителен для мета-протонов.

Температура, °C	Константа взаимо- действия, Мег		
	мета	орт	пара
125	3,187	7,18	7,78
изотропная фаза			
120	3,340	7,40	7,66
115	3,310	7,08	7,64
110	3,372	7,08	7,64
105	3,391	7,09	7,65
100	3,422	7,11	7,67
95	4,488	7,13	7,69

Константа изотропного взаимодействия в мета-положении представляет собой, таким образом, сумму двух положительных членов, каждый из которых может увеличиваться при уменьшении температуры. С другой стороны, для орто- и пара-протонов является суммой двух членов противоположного знака. Если оба члена по модулю возрастают при уменьшении температуры, константа анизотропного взаимодействия вполне может пройти через минимум. Таким образом, наблюдаемые изменения согласуются с моделью, основанной на деформации молекул анизотропным потенциалом, созданным жидкокристаллической средой.

7. СДВИГ *g*-ФАКТОРА

Напряженность магнитного поля, которой соответствует центр сигнала ЭПР, H_0 , определяется *g*-фактором радикала. Если частота клистрона радиоспектрометра γ , то

$$H_0 = \frac{h\gamma}{g\beta} \quad (15)$$

где h — константа Планка, β — магнетон Бора. Для свободного электрона, не имеющего орбитального углового момента, *g*-фактор изотропен и имеет значение 2,002319. В большинстве свободных органических радикалов орбитальный момент незначителен, и отчасти сохраняется лишь в силу некоторого спин-орбитального взаимодействия. Поэтому *g*-фактор обнаруживает небольшое отклонение от значения, свойственного свободному электрону. Кроме того, *g*-фактор для различных ориентаций радикала немного отличается. Компоненты такого анизотропного *g*-тензора могут служить еще одним источником информации о структуре радикала и системы в целом, но для органических радикалов нахождение их также непросто, как и определение тензора сверхтонкого взаимодействия. Применение жидкокристаллических растворителей помогает и в этой ситуации^{22, 23, 38}.

При ориентировании в магнитном поле анизотропный спектр зависит от полного *g*-тензора. Значение *g*, определяемое по уравнению (15), представляет теперь среднее значение, связанное с компонентами анизотропного тензора *g'* соотношением:

$$\bar{g} = g + \frac{2}{3} \sum_{i,j} g'_{ij} \mathfrak{S}_{ij} \quad (16)$$

Это выражение аналогично уравнению для сдвига константы сверхтонкого взаимодействия и также приводится к виду

$$\delta g = g'_{33} \mathfrak{S}_{33} \quad (17)$$

при условии, что *g*-тензор или матрица ориентирования имеет цилиндрическую симметрию относительно оси 3. Знак сдвига *g*-фактора можно непосредственно определить из опыта, поскольку *g*-фактор всегда положителен. Если известны компоненты *g*-тензора, то без всяких дополнительных предположений можно определить знак элементов матрицы ориентирования. Это весьма важное обстоятельство, поскольку оно позволяет проверить интуитивные соображения о направлении преимущественного ориентирования молекул растворенного вещества.

Сдвиги *g*-факторов были определены для ряда радикалов, растворенных в жидких кристаллах. Вообще говоря, анализ сдвигов позволяет получить подробную информацию об анизотропном *g*-тензоре и часто удается определить все его компоненты. Например²², изотропный *g*-фак-

тор перинафтенила, растворенного в 4,4'-диметоксиазоксибензоле равен 2,00261 и при 100° сдвиг g -фактора составляет $10,9 \cdot 10^{-5}$. Как g , так и \mathfrak{G} имеют цилиндрическую симметрию, в соответствии с формой радикала. Если степень ориентирования \mathfrak{G}_{33} известна, то компоненты g_{33}' анизотропного g -тензора можно найти из сдвига g -фактора. Хотя \mathfrak{G}_{33} можно определить из сдвига для α -протонов, неточность теоретического значения элементов тензора сверхтонкого взаимодействия делает такой подход ненадежным. К счастью, тензор сверхтонкого взаимодействия для ^{13}C можно вычислить с большей точностью. Измерение сдвига для ^{13}C дает в случае перинафтенила²² значение $\mathfrak{G}_{33} = 0,31$ при 100°. Поэтому значение g_{33}' равно — $35,3 \cdot 10^{-5}$, а компонента тензора, перпендикулярная плоскости молекулы равна 2,00226. Теоретически компоненты g -тензора, лежащие в плоскости радикала должны меняться от одного радикала к другому, тогда как компоненты, перпендикулярные плоскости, должны быть одинаковыми, и равными значению для g -фактора свободного электрона^{39, 40}. Очевидно, что результаты, полученные для перинафтенила, находятся в хорошем соответствии с этими предсказаниями, но полного совпадения все же не наблюдается.

8. ПОЛИРАДИКАЛЫ

Выше мы сосредоточили внимание на радикалах, имеющих только один неспаренный электрон. Присутствие второго свободного электрона приводит к другим важным магнитным взаимодействиям. Два электрона могут взаимодействовать друг с другом так же, как со спинами магнитных ядер¹. Обсуждение таких электрон-электронных взаимодействий упрощается, если бирадикал не содержит магнитных ядер. Как и для других форм магнитного взаимодействия, и здесь имеются изотропная и анизотропная части. Изотропное взаимодействие, называемое обычно обменным J , разделяет четыре возможных ориентации электронных спинов по трем вырожденным уровням:

$$\left. \begin{array}{c} \alpha\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \beta\beta \end{array} \right\} \quad (18)$$

которые образуют триплетное и синглетное состояния

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (19)$$

Триплетное и синглетное состояния разделены энергетическим интервалом J . Если J положительно, то основное состояние системы представляет собой диамагнитный синглет, а если J отрицательно, то основное состояние — парамагнитный триплет. Мы не будем пока учитывать случай синглетного состояния.

Вырождение триплетного уровня снимается магнитным полем и можно индуцировать переходы ЭПР между электронными уровнями. Два разрешенных перехода, показанные на рис. 9, происходят при одном и том же значении поля, и, таким образом, спектр ЭПР состоит из одной линии. В изотропном растворителе единственным взаимодействием, которое из-за вращательной диффузии не усредняется до нуля, является изотропное взаимодействие, и, следовательно, спектр бирадикала в этом случае идентичен спектру монорадикала. В органических бирадикалах анизотропное электрон-электронное взаимодействие представляет собой диполь-дипольное взаимодействие между электронными спинами, извест-

ное как тензор расщепления в нулевом поле D , так как он частично снижает вырождение триплетных уровней при отсутствии магнитного поля. Например, если бирадикал ориентирован в нематической мезофазе, то относительные энергии триплетных уровней следующие:

$$\begin{array}{l} \alpha\alpha \\ \beta\beta \end{array} : 2 \sum_{i,j} D_{ij} \mathfrak{S}_{ij} \quad (20)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) : 0 \quad (21)$$

Новое расположение энергетических уровней при наложении на систему магнитного поля также показано на рис. 9. Наличие неусредненного расщепления в нулевом поле снимает вырождение двух разрешенных переходов и анизотропный спектр содержит две линии, разделенные интервалом $2 \sum_{i,j} D_{ij} \mathfrak{S}_{ij}$. Совершенно различный характер анизотропных спектров для моно- и бирадикалов позволяет легко различать эти два типа частиц.

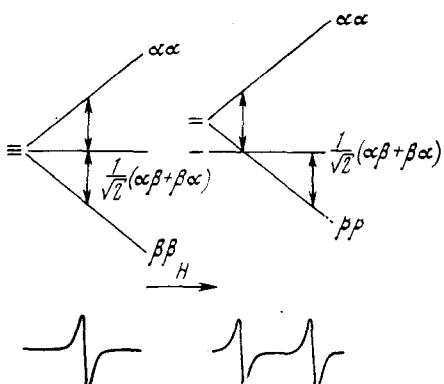
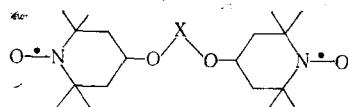


Рис. 9. Уровни энергии и разрешенные электронные переходы для триплетного состояния в растворах в изотропной и анизотропной жидкости

спектр монорадикала существенно не изменяется, тогда как линия бирадикала превращается в дублет с расщеплением 395 Мгц⁴². Эксперимент ясно показывает, что в одной молекуле продукта имеются два неспаренных электрона.

Списание спектров ЭПР бирадикалов более сложно, если в молекуле имеются магнитные ядра. Хорошо охарактеризованы иминоксильные радикалы вида⁴³



В дальнейшем мы ограничимся обсуждением этих соединений. Неспаренные электроны в основном взаимодействуют со спином ядра азота. Поэтому такую систему можно рассматривать как состоящую из двух электронов и только двух ядер.

Поскольку электроны могут теперь взаимодействовать как с ядрами азота, так и друг с другом, то имеется конкуренция этих двух взаимодействий и форма изотропного спектра ЭПР определяется результатом этой конкуренции. Если электроны сильнее взаимодействуют друг с другом, чем с ядром азота, т. е. когда $J \gg a^{(N)}$ спектр содержит 5 линий, рас-

тирующиеся симметрично относительно центра, то спектр содержит 3 линии, разделенные в соотношении 1:2:1. Для бисгальваноксила конкуренция между ядрами азота и между электронами неодинакова, поэтому спектр ЭПР содержит 5 линий.

щепленных на $a^{(N)}/2$ с распределением интенсивностей $1 : 2 : 3 : 2 : 1$. Другими словами, если $J \gg a^{(N)}$, то спектр отражает наличие двух эквивалентных ядер азота. Единственный эффект ориентирования в нематической мезофазе состоит в расщеплении каждой из пяти линий в дублет

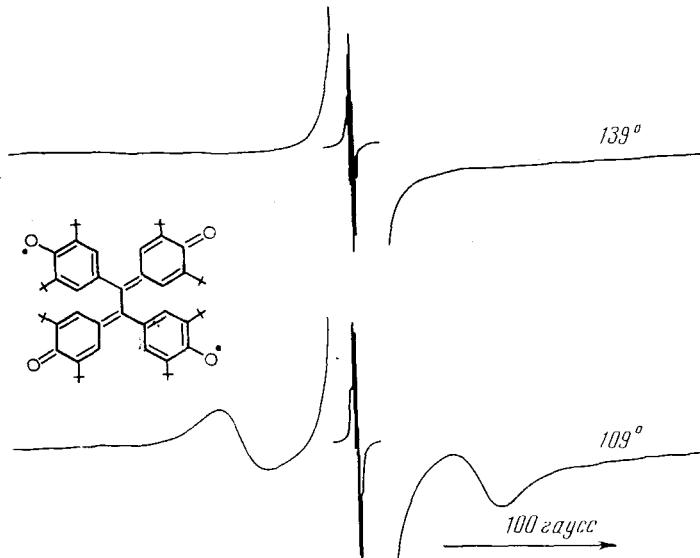


Рис. 10. Изотропный и анизотропный спектры бисгальваноксила, растворенного в 4,4'-диметоксиазоксибензоле

с расщеплением $2\sum_{ij} D_{ij} \mathbf{S}_{ij}$, как и в рассмотренном уже случае⁴⁴. *Bis-*(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол)глутарат (т. е. когда X означает $\text{OC}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$) дает пример именно такого поведения. Изотропный спектр, изображенный на рис. 11, состоит из пяти равноотстоящих линий.

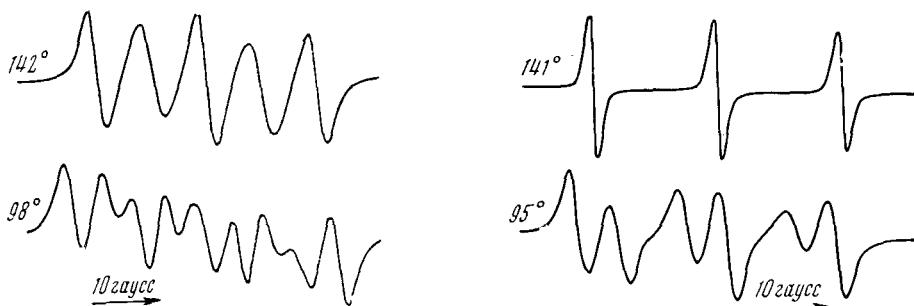


Рис. 11. Изотропный и анизотропный спектры ЭПР *bis*-(2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-4-ол)глутарата

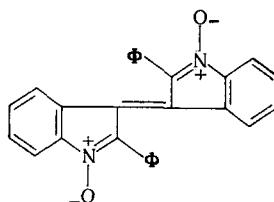
Рис. 12. Спектры ЭПР *bis*-(2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-4-ол)терефталата, растворенного в изотропной и нематической жидкостях

Высоты линий не подчиняются ожидаемому распределению $1 : 2 : 3 : 2 : 1$, так как внутримолекулярное движение модулирует значение J , что приводит к альтернированию ширины линий⁴⁵. При ориентировании в нематической мезофазе 4,4'-диметоксиазоксибензола каждая линия расщепляется в дублет⁴⁴, но вследствие перекрывания наблюдается только девять из ожидаемых десяти линий (рис. 11).

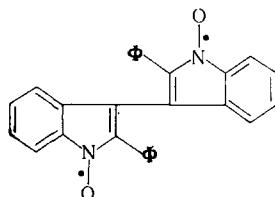
В другом предельном случае, когда $J \ll a^{(N)}$, каждый электрон остается «нечувствительным» к присутствию другого в бирадикале. Спектр ЭПР в этом случае неотличим от случая монорадикала и содержит три линии, разделенных на $a^{(N)}$. Например, изотропный спектр терефталат-иминоксила ($X=OC-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}$) состоит из трех линий и не отражает наличия в молекуле двух неспаренных электронов⁴⁴. Однако в нематической мезофазе 4,4'-диметоксиазоксибензола каждая из трех линий отчетливо расщепляется на дублет⁴⁴, как это показано на рис. 12. Таким образом, из дополнительного расщепления ясно следует, что анизотропный спектр принадлежит бирадикалу. В принципе, анизотропный сигнал должен был бы быть более сложным, но значительное уширение линий создает видимость сравнительно простого спектра⁴⁶.

Изотропный спектр ЭПР для промежуточного случая осложняется из-за смешивания синглетного и триплетного уровней в результате сверхтонкого взаимодействия. Однако эта сложность имеет определенную ценность, так как анализ спектра позволяет определить электрон-электронное взаимодействие J . В противоположность этому, анализ более простых предельных случаев позволяет только оценить границу значений J . Анализ спектра не дает знака J , который можно, однако, определить из анизотропного спектра. В нематической мезофазе некоторые линии расщепляются в дублет, разделенные интервалом $2\sum_{i,j} D_{ij} \mathfrak{S}_{ij}$, тогда как расстояние между другими линиями зависит теперь и от J , и от $\sum_{i,j} D_{ij} \mathfrak{S}_{ij}$. Знак компонент D можно получить, пользуясь моделью точечных зарядов для электронов, а знак \mathfrak{S} можно предсказать на основании формы бирадикала. Можно, следовательно, рассчитать знак суммы $\sum_{i,j} D_{ij} \mathfrak{S}_{ij}$ и найти знак J . Для карбоната ($X=CO$) J положительно, и следовательно, его основное состояние — синглетное, но разница энергии между этим и триплетным уровнем мала. Поэтому триплетный уровень оказывается заселенным при обычных температурах^{47, 48}.

Применение жидкокристаллических растворителей существенно также и в том случае когда точно не известно количество неспаренных электронов в парамагнитном соединении^{49, 50}. Формулы некоторых бинитронов могут быть записаны в виде диамагнитных или парамагнитных структур, например,



в виде бирадикала⁵¹



Наблюдение спектра ЭПР, интенсивность которого увеличивается с ростом температуры, казалось бы, подтверждает термическое возбуж-

дение триплетного состояния⁵¹. Изотропные и анизотропные спектры вещества, растворенного в 4,4'-диметоксиазоксибензоле (рис. 13) не дают, однако, подтверждения существования бирадикала⁵⁰. Единственный эффект, наблюдаемый при переходе в мезофазу, состоит в уменьшении расщепления на азоте. Наблюдаемый сдвиг на азоте, равный 2,8 Мэц

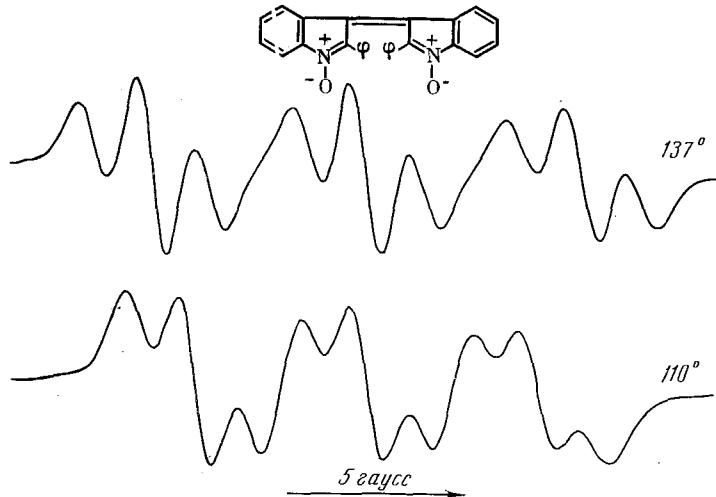
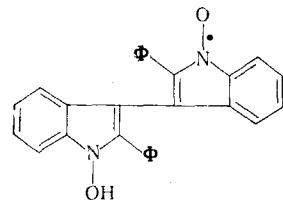


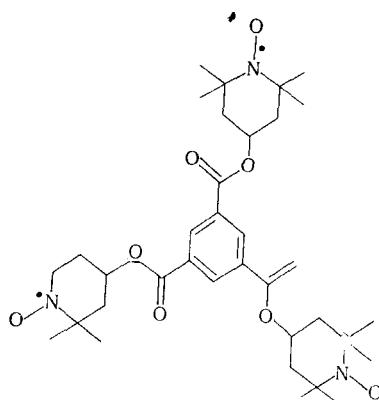
Рис. 13. Изотропный и анизотропный спектры ЭПР радикала производного бинитрона

важен, так как он показывает, что радикал ориентируется средой. Очевидно, отсутствие какого бы то ни было дополнительного расщепления означает, что радикал содержит только один неспаренный электрон. Повидимому, парамагнитное вещество имеет формулуmonoазотокси:



образованной из бинитрона при отрыве атома водорода, по всей вероятности, от растворителя⁵⁰.

Умение химиков связывать произвольное количество монорадикалов друг с другом с образованием полирадикальной частицы ставит задачу разработки методики для проверки успешности синтеза. Применение жидкокристаллических растворителей в спектроскопии ЭПР дает такой метод. Хотя форма анизотропного спектра полирадикала осложняется обычно наличием магнитных ядер, некоторые линии будут вести себя так же, как и в их отсутствие. Если полирадикал содержит n неспаренных электронов, то при ориентировании синглетная линия изотропного спектра будет расщепляться в мультиплет из n линий с биномиальным распределением интенсивностей. Такое поведение полностью аналогично тому, что наблюдается в опытах по ЯМР с растворенными веществами, содержащими n эквивалентных ядер со спином $1/2$ ⁶. Поясним это на примере трирадикала⁵²:



Ширины линий сверхтонкой структуры для трирадикала довольно велики и чтобы разрешить триплет, ожидаемый при ориентировании, в качестве растворителя был использован⁵³ жидко-кристаллический 4-(*p*-метоксибензилиден)-аминоазобензол со сравнительно высокой точкой перехода из нематического в изотропно-жидкое состояние (180°).

Изотропный спектр обнаруживает альтернирование ширин линий⁵⁴, свойственное иминоксильным бирадикалам; мы ограничимся анализом только трех интенсивных линий, показанных на рис. 14. Каждая из этих линий в анизотропном спектре распадается в триплет, расщепление в котором растет при уменьшении температуры вследствие повышения степени ориентированности. Таким образом, парамагнитная частица несомненно содержит три неспаренных электрона.

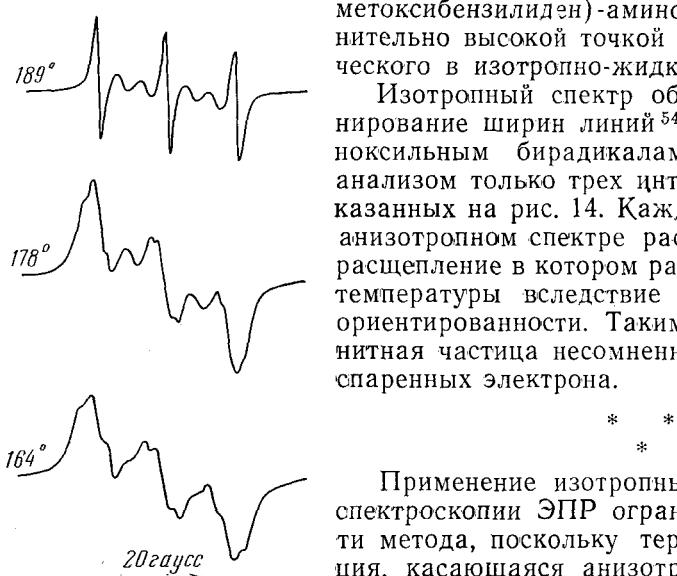


Рис. 14. Спектр ЭПР трирадикала, растворенного в изотропной и анизотропной фазах 4-(*p*-метоксибензилиден)аминоазобензола

Применение изотропных растворителей в спектроскопии ЭПР ограничивает возможности метода, поскольку теряется вся информация, касающаяся анизотропных взаимодействий. Это ограничение снимается применением жидко-кристаллических растворителей, которые могут частично ориентировать молекулы растворенного вещества. Анализ анизотропных спектров позволяет в этом случае находить знаки констант сверхтонкого взаимодействия, спиновых плотностей и обменных взаимодействий в бирадикалах, а также геометрию радикала, величину компонент *g*-тензора и число неспаренных электронов в молекуле. Открываются перспективы исследования более сложных анизотропных взаимодействий в радикалах различной структуры. Это, конечно, выходит за рамки настоящей работы. С другой стороны, анизотропные взаимодействия уже хорошо изучены для ряда веществ, и, следовательно, форма анизотропных спектров ЭПР может быть использована для изучения важных свойств и особенностей строения жидкокристаллического состояния.

* * *

Применение изотропных растворителей в спектроскопии ЭПР ограничивает возможности метода, поскольку теряется вся информация, касающаяся анизотропных взаимодействий. Это ограничение снимается применением жидко-кристаллических растворителей, которые могут частично ориентировать молекулы растворенного вещества. Анализ анизотропных спектров позволяет в этом случае находить знаки констант сверхтонкого взаимодействия, спиновых плотностей и обменных взаимодействий в бирадикалах, а также геометрию радикала, величину компонент *g*-тензора и число неспаренных электронов в молекуле. Открываются перспективы исследования более сложных анизотропных взаимодействий в радикалах различной структуры. Это, конечно, выходит за рамки настоящей работы. С другой стороны, анизотропные взаимодействия уже хорошо изучены для ряда веществ, и, следовательно, форма анизотропных спектров ЭПР может быть использована для изучения важных свойств и особенностей строения жидкокристаллического состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кэррингтон, А. Д. Мик-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
2. A. Hudson, A. Carrington, G. R. Luckhurst, Proc. Roy. Soc., **A284**, 582 (1965).
3. A. Hudson, G. R. Luckhurst, Chem. Rev., **69**, 191 (1969).
4. P. W. Atkins, M. C. R. Symons, The structure of inorganic radicals, Elsevier, 1967.
5. S. Ohnishi, H. M. McConnell, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2293 (1965).
6. G. R. Luckhurst, Quart. Rev. Chem. Soc., **22**, 179 (1968).
7. A. D. Buckingham, K. A. McLauchlan, Progress in NMR spectroscopy, под ред. J. W. Emsley, J. Feeney, L. N. Sutcliffe, Pergamon Press, 2.
8. C. W. Hilbers, C. Maclean, Molec. Phys., **16**, 275 (1969).
9. G. W. Gray, Molecular structure and the properties of liquid crystals, Acad. Press, London, N. Y., 1962.
10. A. Saupe, G. Englert, Phys. Rev. Letters, **11**, 462 (1963).
11. A. Carrington, G. R. Luckhurst, Molec. Phys., **8**, 401 (1964).
12. W. Maier, A. Saupe, Naturforsch., **149**, 882 (1959).
13. W. Maier, A. Saupe, Ztschr. Phys. Chem., **6**, 327 (1956).
14. D. H. Chen, G. R. Luckhurst, Molec. Phys., **16**, 91 (1969).
15. C. F. Schwerdtfeger, P. Dichi, Там же, **17**, 417 (1969).
16. G. Föex, Trans. Faraday Soc., **29**, 958 (1933).
17. C. S. Yannoni, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4611 (1969).
18. P. D. Francis, G. R. Luckhurst, Chem. Phys. Letters, **3**, 213 (1969).
19. G. W. Gray, Mol. Cryst., **7**, 127 (1969).
20. E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5981 (1967).
21. D. H. Chen, G. R. Luckhurst, Trans. Faraday Soc., **65**, 656 (1969).
22. S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., **44**, 2884 (1966).
23. H. R. Falle, G. R. Luckhurst (в печати).
24. A. Saupe, Naturforsch., **19a**, 161 (1964).
25. G. R. Luckhurst, Mol. Cryst., **2**, 363 (1967).
26. G. R. Luckhurst, Molec. Phys., **11**, 205 (1966).
27. H. R. Falle, G. R. Luckhurst, A. Horsfield, M. Ballester, J. Chem. Phys., **50**, 258 (1969).
28. A. Saupe, Mol. Cryst., **1**, 527 (1966).
29. D. H. Chen, P. G. James, G. R. Luckhurst, Molec. Cryst., **8**, 71 (1969).
30. H. C. Longuet-Higgins, G. R. Luckhurst, Molec. Phys., **8**, 613 (1964).
31. H. R. Falle, G. R. Luckhurst, Там же, **12**, 493 (1967).
32. S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., **46**, 55 (1967).
33. H. M. McConnell, J. Strathdee, Molec. Phys., **2**, 129 (1959).
34. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 764 (1956).
35. H. R. Falle, G. R. Luckhurst, Molec. Phys., **11**, 299 (1966).
36. L. C. Snyder, T. Amos, J. Chem. Phys., **42**, 3670 (1965).
37. L. C. Snyder, S. Meiboom, J. Chem. Phys., **44**, 4057 (1966).
38. K. Möbius, H. Haustein, M. Plato, Naturforsch., **23a**, 1626 (1968).
39. G. G. Hall, A. Hardisson, Proc. Roy. Soc., **A278**, 129 (1964).
40. A. J. Stone, Molec. Phys., **7**, 311 (1964).
41. E. A. Chandross, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1263 (1964).
42. H. R. Falle, G. R. Luckhurst (неопубликованные данные).
43. A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic chemistry of stable free radicals, Acad. Press, London, 1968.
44. H. R. Falle, G. R. Luckhurst, H. Lemaire, Y. Marechal, A. Rassat, P. Rey, Molec. Phys., **11**, 49 (1966).
45. G. R. Luckhurst, Там же, **10**, 543 (1966).
46. H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey, G. R. Luckhurst, Там же, **14**, 441 (1968).
47. H. Lemaire, J. Chim. Phys., **64**, 559 (1967).
48. S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., **47**, 1374 (1967).
49. I. Agranat, M. Rabinovitz, H. R. Falle, G. R. Luckhurst, J. N. Ockwell, J. Chem. Soc. (B) (в печати).
50. A. R. Forrester, R. H. Thomson, G. R. Luckhurst, Там же, **1968**, 1311.
51. Colonna, P. Brun, Gazzetta, **94**, 1448 (1964).
52. А. Л. Бучаченко, В. А. Голубев, М. В. Нейман, Э. Г. Розанцев, ДАН, **163**, 1416 (1965).
53. Дж. Лакхарст, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 1708.
54. A. Hudson, G. R. Luckhurst, Molec. Phys., **13**, 409 (1967).