

Связь между молекулярной и химической динамикой для элементарных радикальных реакций в вязких средах

Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев

*Институт химии им. В.И.Никитина академии наук Республики Таджикистан
734063 Душанбе, ул. Айни, 299*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135-5085*

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938-2156*

Проведен анализ экспериментальных данных по влиянию вязкости на кинетику элементарных химических реакций свободных радикалов в твердых матрицах и вязких растворах. Динамические эффекты в спектроскопии ЭПР использованы для параллельного исследования молекулярной и химической динамики. Рассмотрены внутримолекулярные превращения в свободных радикалах и спиновый обмен в бирадикалах. Показано, что скорость таких внутримолекулярных реакций контролируется молекулярной динамикой кинетической клетки.

Библиография – 58 ссылок.

Оглавление

I. Введение	547
II. Влияние молекулярной подвижности на кинетику бимолекулярных реакций свободных радикалов	548
III. Влияние подвижности среды на кинетику реакций внутримолекулярного радикального замещения	549
IV. Исследование конформационных переходов в свободных радикалах. Связь внутримолекулярной подвижности с подвижностью среды	559
V. Связь вращательной подвижности с динамикой спинного обмена в нитроксильных бирадикалах	561
VI. Заключение	564

I. Введение

Влияние вязкости среды на скорость химических реакций относится к числу «классических» эффектов физико-химической кинетики. Однако в последние годы в этой области получен ряд новых результатов, существенно дополняющих и меняющих сложившиеся представления. Эти представления относятся к диффузионно-контролируемым реакциям. Если непосредственный химический акт осуществляется быстро, то скорость бимолекулярной реакции определяется частотой диффузионных встреч реагентов в «клетке», а скорость мономолекулярного распада – частотой выхода продуктов из клетки. Сравнительно недавно показано, что медленные бимолекулярные реакции, для которых продолжительность химического акта на много порядков больше времени диффузионного сближения, могут также контролироваться вязкостью среды. Наиболее просто это можно объяснить, рассматривая вращательную диффузию молекул, уже встретившихся в клетке, как лимитирующую стадию процесса: в этом случае скорость реакции будет

пропорциональна коэффициенту вращательной диффузии (так же, как в обычных диффузионно-контролируемых процессах скорость пропорциональна коэффициенту поступательной диффузии) и будет однозначно определяться вязкостью среды. В последние годы экспериментально обнаружено влияние вязкости среды на ряд внутримолекулярных процессов, которые не могут контролироваться вращательной подвижностью, что заставляет говорить о микроскопической (на уровне внутримолекулярной динамики) взаимосвязи вязкости среды и скорости химических превращений. При этом оказалось, что вязкость влияет на такие внутримолекулярные процессы, которые, на первый взгляд, не требуют никаких внутримолекулярных перестроек (например, спиновый обмен или перенос электрона в неполярных средах).

В настоящем обзоре не затрагиваются «классические» диффузионно-контролируемые реакции, а рассматриваются только медленные бимолекулярные реакции свободных радикалов и их внутримолекулярные превращения. Как будет показано, именно в случае свободных радикалов метод ЭПР позволяет одновременно изучать скорость реакций и молекулярную подвижность реагентов, т.е. сопоставлять частоты молекулярных движений, связь которых с вязкостью среды очевидна, с частотами химических актов. Основное внимание будет уделено анализу экспериментальных результатов, полученных в последние годы.

Р.Р.Рахимов. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХ АН Республики Таджикистан.

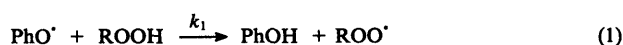
А.И.Прокофьев. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИНЭОС РАН.

Я.С.Лебедев. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом кинетики и катализа ИХФ РАН.

Дата поступления 18 января 1993 г.

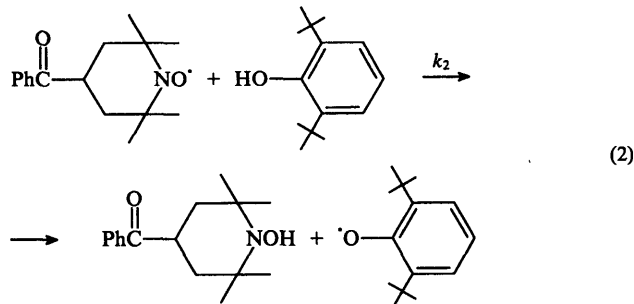
II. Влияние молекулярной подвижности на кинетику бимолекулярных реакций свободных радикалов

Для радикальных реакций в твердых матрицах наряду с обычным эффектом клетки, заключающимся в том, что малоподвижные частицы среды препятствуют выходу радикалов в объем, существует так называемый косвенный клеточный эффект, приводящий к замедлению собственно бимолекулярной химической реакции.¹ Его нельзя объяснить диффузионными ограничениями, так как наблюдаемые константы скорости бимолекулярных реакций на несколько порядков ниже констант скоростей встреч реагентов. Первые эффекты влияния подвижности среды на кинетику медленных бимолекулярных реакций в полимерах были обнаружены в работах Рогинского с соавт.²⁻⁴ и Денисова с соавт.⁵⁻⁹ Изменение молекулярной подвижности в полимерах происходило за счет изменения внешнего давления и пластификации полимера химически инертными растворителями. В работе² изучено взаимодействие феноксильного радикала PhO^\bullet с полимерным гидропероксидом

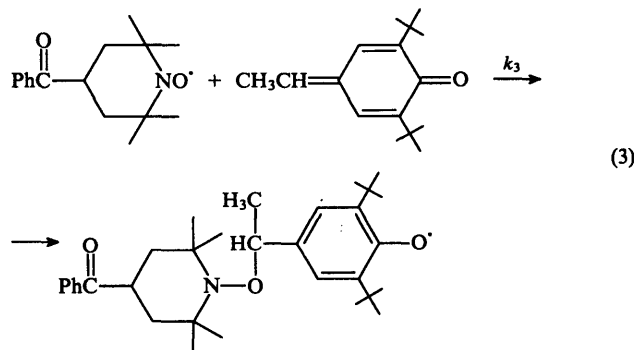


и показано, что в полипропилене реакция ускоряется при пластификации. Рост константы скорости k_1 в полимере сопровождается снижением энергии активации и уменьшением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

В работах^{5,8} показано, что константы скорости бимолекулярных реакций отрыва атома водорода нитроксильным радикалом от 2,6-ди-*трет*-бутилфенола



и присоединения этого же радикала к двойной связи α -метил-2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона



в пластифицированных полимерах однозначно определяются молекулярной подвижностью — частотой вращения нитроксильного радикала, вступающего в реакцию.

Другой характерной особенностью радикальных реакций в полимерах является нивелировка реакционной способности, т.е. быстрые реакции при переходе в твердую фазу замедляются значительно резче. Количественно нивелировка проявляется в том, что для одних и тех же химических

реакций (протекающих в кинетической области) константы скорости в твердой фазе k_s отличаются значительно меньше, чем в жидкой фазе k_f , причем приближенно выполняется¹⁰ соотношение $k_s \sim k_f^{1/2}$. Если в тех же матрицах измеряется частота вращения спиновое зонда, то в диапазоне частот вращательной подвижности $\nu_c = 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$ отмечается зависимость $k_s \sim \nu_c$. При более высоких частотах такой зависимости не наблюдается.

Если использовать косвенные данные, то корреляцию между константой скорости и подвижностью среды можно найти в гораздо большем числе экспериментов. Например, в работах¹¹⁻¹³ обнаружена линейная связь между $\ln k_s$ и долей флуктуационного объема f . Изучение вращательной подвижности спиновых зондов показывает, что такая же связь существует между $\ln \nu_c$ и f (см.¹⁴), поэтому можно утверждать, что и в этих случаях наблюдается корреляция между константой скорости химической реакции и частотой молекулярных реориентаций. Аналогичным образом можно сравнить данные, свидетельствующие о зависимостях k_s и ν_c от давления.¹⁴⁻¹⁶ Эти зависимости однотипны:

$$\ln k_s, \ln \nu_c \sim -p/c,$$

где p — давление, c — коэффициент, характеризующий изменение модуля объемного сжатия с ростом давления. Отсюда также следует, что $k_s \sim \nu_c^m$.

Таким образом, уже ранние эксперименты по изучению влияния молекулярной подвижности на кинетику элементарных химических реакций показали эффективность использования метода спиновое зонда для понимания кинетических особенностей реакций в полимерах.

Бимолекулярные реакции замещения в твердых матрицах (ингибирование, продолжение окислительной цепи и др.) представляют особый интерес для исследователей, изучающих строение и стабилизацию полимеров.¹⁷ При этом возникает необходимость разработки надежных методов прогнозирования реакционной способности для твердофазных реакций, элементарные константы скорости которых в жидкой фазе известны. На примере реакции замещения (2) в работе¹⁸ показано, что измерение молекулярной подвижности спиновое зонда в твердом полимере и знание константы скорости реакции в жидкой фазе k_f позволяют предсказать константу скорости реакции в твердом теле k_s . Соответствующие экспериментальные данные удобно представить в виде зависимости обратной величины константы скорости от времени корреляции вращательной подвижности $\tau_c = 1/\nu_c$. Для рассмотренных в обзоре элементарных реакций эту зависимость феноменологически можно представить в виде

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_f} + \alpha \tau_c, \quad (4)$$

где α — эмпирический коэффициент, k_f — константа скорости в условиях неограниченной молекулярной подвижности ($\tau_c \rightarrow 0$), т.е. в невязком растворе.

Очевидно, влияние молекулярной подвижности на кинетику элементарных химических реакций удобно исследовать именно в случае свободных радикалов, по спектрам ЭПР которых параллельно можно следить за кинетикой химических превращений и молекулярной подвижностью. Для процессов (2) и (3) измерялась частота движений того же радикала, который вступал в химическую реакцию, поэтому можно считать, что полученные параметры τ_c характеризуют молекулярную динамику кинетической клетки, ответственную за протекание в ней элементарной реакции (реагенты + окружающие молекулы среды). Как видно из рис. 1, зависимость константы скорости реакции (2) удовлетворительно спрямляется в координатах $1/k - \tau_c$. Аналогичная зависимость наблюдается и для реакции (3), при этом $1/k_f \approx 0$, значит зависимость k от ν_c линейна.

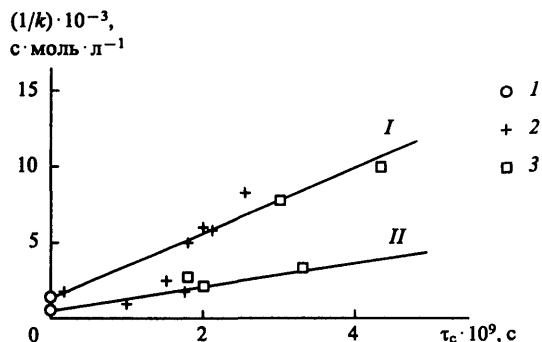


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции нитроксильного радикала с фенолом от молекулярной подвижности в координатах уравнения (4) по экспериментальным данным.⁷

I – бензол, 2 – полиэтилен, 3 – полипропилен; I – 40, II – 50°C

Очевидно, рассмотренные особенности кинетики элементарных химических реакций обусловлены именно спецификой фазового состояния полимера как среды с ограниченной молекулярной подвижностью. Такие особенности характерны и для элементарных химических реакций в твердых матрицах и вязких средах.¹⁹ В связи с этим представляется разумным найти аналогичный экспериментальный подход к изучению особенностей кинетики элементарных биохимических процессов, наиболее важным из которых является перенос электрона.

В работе²⁰ исследована зависимость между скоростью химической реакции и вращательной подвижностью для модельной реакции окисления нитроксильного радикала тетранитрометаном (ТНМ). Реакцию проводили в гомогенном растворе вода – *трет*-бутанол (3:1) и в мицеллярных системах на основе неионогенных поверхностно-активных веществ – тритона X 100 и WR 1339, вязкостные характеристики которых сильно различаются. Мицеллярные системы на основе тритонов имеют высокую степень молекулярной организации и могут рассматриваться в качестве упрощенных моделей биологических мембран. В качестве спинового зонда, по интенсивности спектра ЭПР которого

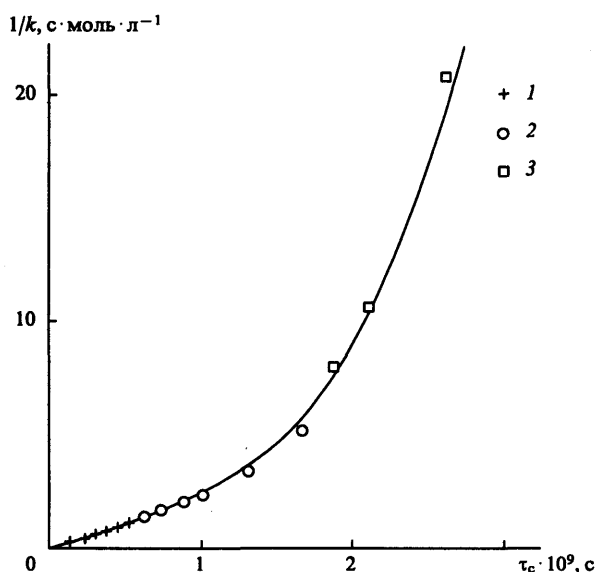
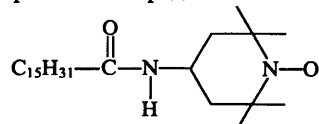


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции (5) от молекулярной подвижности.²⁰

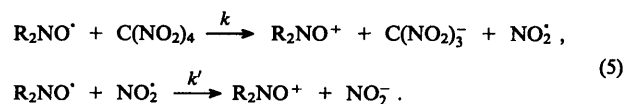
1 – вода – *трет*-бутанол (3:1), 2 – мицеллярный раствор тритона X 100, 3 – WR 1339

одновременно изучалась кинетика реакции, использовали нитроксильный радикал



Этот радикал широко применяется в исследовании биологических мембран, липосомных и мицеллярных систем. Длинная гидрофобная углеводородная цепь радикала позволяет ему хорошо интегрироваться в мицеллы. Для определения места локализации нитроксильного радикала в мицеллярном растворе была использована зависимость от полярности среды изотропной константы СТВ от ядра азота $2A_{\text{изо}}$. Оказалось, что эта величина в мицеллярных растворах совпадает со значением в чистых поверхностно-активных веществах, что свидетельствует о локализации радикалов внутри мицеллы.

Изучение вращательной подвижности нитроксильного радикала показало, что при переходе от водно-спиртового к мицеллярным растворам тритона X 100 и WR 1339 при постоянной температуре происходит резкое увеличение времени корреляции вращения τ_c . При этом оказалось, что истинная константа скорости, вычисленная с учетом коэффициента распределения ТНМ между водной фазой и мицеллами, заметно уменьшается. Изученную реакцию можно представить в виде



k гораздо меньше k' , поэтому лимитирующей является стадия переноса электрона между нитроксильным радикалом и молекулой ТНМ. На рис. 2 представлена зависимость $1/k$ от τ_c . При этом разные значения τ_c при одинаковой температуре соответствуют водно-спиртовому и мицеллярным растворам. В одной и той же среде величина τ_c варьировалась за счет изменения температуры в диапазоне 0–50°C. Нелинейность кривой на рис. 2 может быть связана с температурной зависимостью коэффициента α в уравнении (4).

Следует особо отметить, что переход от гомогенной системы вода – *трет*-бутанол к мицеллярным системам, обладающим молекулярной организацией, проявляется лишь в изменении реориентационной подвижности реагентов. Другими словами, реакционная способность однозначно определяется молекулярной подвижностью, измерение которой позволяет предсказать скорости элементарных реакций даже в таких сложных системах, как мицеллярные растворы.

III. Влияние подвижности среды на кинетику реакций внутримолекулярного радикального замещения

Выше мы рассматривали корреляцию между кинетикой реакций и молекулярной подвижностью реагентов для бимолекулярных процессов, в которых характерное время реакции на несколько порядков превышает характерное время вращения реагентов. Факт влияния подвижности среды на кинетику медленных бимолекулярных реакций представляется сравнительно очевидным из-за высокой стереоспецифичности этих реакций и необходимости приобретения благоприятной взаимной ориентации реагентов в ходе процесса. Кинетика таких реакций свободных радикалов изучается по изменениям интенсивности спектров ЭПР во времени. Использование при этом стабильных нитроксильных радикалов, для которых хорошо развита методика измерения времен корреляции вращательной подвижности, позволяет найти связь между кинетикой реакций и подвиж-

ностью среды. Для анализа молекулярной подвижности используют эффекты модуляции анизотропных магнитных параметров (констант СТВ и g -фактора), приводящие к уширению линий. В области быстрых вращений радикала ($\gamma b_{\text{ан}} \tau_c \ll 1$, где $b_{\text{ан}}$ – параметр анизотропии спектра ЭПР, γ – гиромагнитное отношение для электрона) ширина линии, зависящая от молекулярных реориентаций, определяется соотношением

$$\delta_m = d \gamma b_{\text{ан}}^2 \tau_c, \quad (6)$$

где d – коэффициент ($d \approx 1$). Параметр $b_{\text{ан}}$ включает в себя анизотропию g -фактора и константы СТВ

$$b_{\text{ан}} = H_0 \frac{\Delta g}{g} + \Delta B m, \quad (7)$$

где H_0 – внешнее магнитное поле, Δg – анизотропия g -фактора, ΔB – анизотропия СТВ, m – суммарная проекция ядерного спина. Компоненты спектра ЭПР радикала с разными величинами m имеют различные значения $b_{\text{ан}}$, так что уширения δ_m , вызванные вращением радикала, для различных компонент СТС отличаются.

В действительности наблюдаемая ширина линии Γ_m всегда включает в себя и некоторую собственную ширину δ_0 , не зависящую от молекулярных движений

$$\Gamma_m = \delta_0 + \delta_m.$$

Вклад в уширение линии за счет вращения δ_m можно измерить, если $\delta_m > 0.1 \delta_0$, тогда минимальное, поддающееся измерению значение τ_c можно определить так:

$$\tau_c > 0.1 \frac{\delta}{\gamma \delta b_{\text{ан}}^2}.$$

Для стабильных нитроксильных радикалов параметры анизотропии $b_{\text{ан}}$ достаточно велики и могут быть измерены в обычном трехсантиметровом диапазоне ЭПР. По-видимому, этот факт является одной из основных причин широкого использования нитроксильных радикалов в исследовании молекулярной динамики, в частности, при изучении связи между молекулярной динамикой и реакционной способностью.

Для выявления такой связи необходимо при получении экспериментальных результатов расширить диапазон измеряемых величин констант скоростей химических реакций и разнообразить типы модельных объектов. В частности, важное значение имеет выяснение реакционной способности феноксильных радикалов в полимерах в связи с широким применением замещенных фенолов в качестве антиоксидантов.²¹ Например, для процесса (1) обнаружена² чисто качественная корреляция между скоростью реакции и частотой вращения феноксильного радикала по изменению формы линии спектра ЭПР при переходе от медленного движения к быстрому. Для радикала PhO^\bullet из спектров ЭПР трехсантиметрового диапазона не удается определить величину $b_{\text{ан}}$, поэтому нельзя получить значения τ_c и сопоставить их с экспериментальными константами скорости, как это сделано, например, для реакций нитроксильных радикалов (2), (3) и (5).

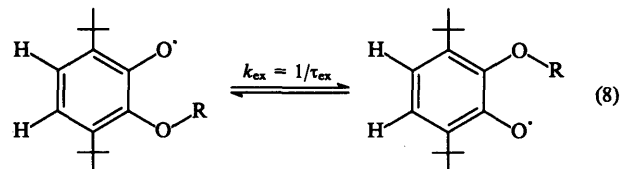
С развитием ЭПР-спектроскопии двухмиллиметрового диапазона появилась возможность измерять параметры анизотропии для широкого круга органических радикалов, в частности для радикалов типа феноксильного.²² Это дает возможность исследовать связь молекулярной динамики и реакционной способности таких радикалов. Кроме того, они представляют собой уникальный класс свободных радикалов, вступающих в различные химические реакции, элементарные константы скорости которых в зависимости от типа реакции и строения радикала изменяются в широком диапазоне.²³ В частности, для радикалов такого типа характерны быстрые процессы обмена, которые так же, как и быстрые вращательные движения радикалов, приводят к

динамическим эффектам в спектрах ЭПР. Однако, в отличие от процессов вращения, эффекты химического уширения линий основаны на модуляции изотропных магнитных параметров свободных радикалов.²³ Такие эффекты позволяют получать информацию о кинетике и термодинамике быстрых обратимых химических процессов, протекающих с характерными временами $\tau = 1/k = 10^{-9} \div 10^{-6}$ с. Времена вращательной подвижности τ_c в жидкостях и вязких растворах попадают примерно в тот же диапазон. Это дает уникальную возможность, используя одновременно оба типа динамических эффектов в спектрах ЭПР свободных радикалов, в сопоставимых условиях получать информацию о кинетике элементарной химической реакции и молекулярной подвижности, когда характерные времена τ и τ_c сравнимы по порядку величины.

В работах^{24–32} впервые показано влияние подвижности среды на кинетику ряда внутримолекулярных обменных реакций радикалов феноксильного или o -семихинонного типа, представляющих собой реакции внутримолекулярного радикального замещения. На примере оловосодержащих замещенных 2- R -оксифеноксилов рассмотрим более детально методические особенности, связанные с проведением соответствующих ЭПР-экспериментов. Для других систем обсудим лишь кинетические особенности внутримолекулярных реакций в вязких средах.

1. Исследование молекулярной и химической динамики свободных радикалов методом ЭПР в двухмиллиметровом и трехсантиметровом диапазонах

Для параллельного исследования молекулярной и химической динамики свободных радикалов удобными оказались 3,6-ди-*трет*-бутил-2- R -оксифеноксила, для которых характерна вырожденная таутомерия, заключающаяся в обратной миграции элементоорганического фрагмента R между двумя атомами кислорода и представляющая собой реакцию внутримолекулярного радикального замещения³³



Быстрая внутримолекулярная миграция фрагмента R при высоких температурах приводит к эквивалентности двух кольцевых протонов и триплетному спектру ЭПР. При низких температурах в отсутствие химического обмена спектр представляет собой дублет дублетов, обусловленный двумя неэквивалентными протонами. В промежуточной области температур наблюдаются динамические эффекты, приводящие к обменному уширению внутренних компонент квадруплета, что позволяет находить константу скорости или характерное время химического обмена $k_{\text{ex}} = 1/\tau_{\text{ex}}$. Рассмотрим возможности метода ЭПР для параллельного изучения молекулярной и химической динамики радикалов указанного типа и проанализируем связь между величинами τ_{ex} и τ_c .

Как отмечено выше, для расчета времен корреляции вращательной подвижности τ_c необходимо знать параметры анизотропии радикалов. В оригинальных работах^{24–32} измерение величин τ_c для радикалов проводили на основе грубых оценок параметров анизотропии из плохо разрешенных спектров ЭПР трехсантиметрового диапазона. Использование спектроскопии двухмиллиметрового диапазона для более точного измерения величин τ_c представляется весьма важным при количественном анализе влияния молекулярной подвижности на химическую реакционную способность. Связь величин τ_{ex} и τ_c изучена в работе³⁴ с использованием

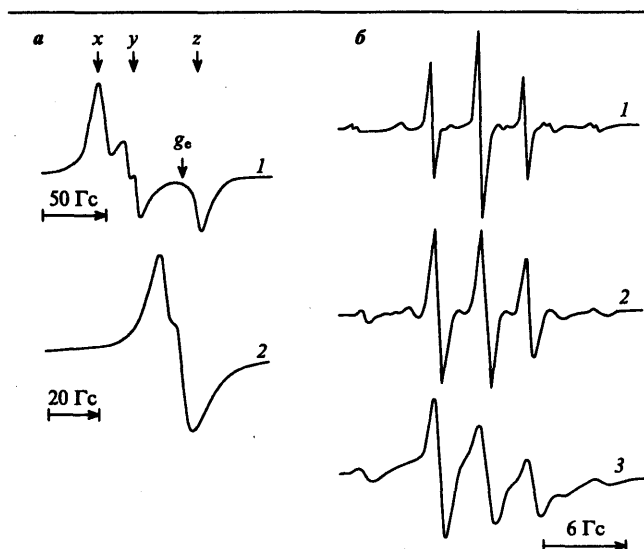


Рис. 3. Спектры ЭПР радикала 1.

a – спектры замороженных толуольных растворов радикала 1 в двухмиллиметровом (1) и трехсантиметровом (2) диапазонах; *b* – спектры в трехсантиметровом диапазоне при 20°C в смеси гексан + вазелиновое масло в отношении 1:2 (1), 1:10 (2) и в вазелиновом масле (3); спутанные линии обусловлены изотопами ^{117}Sn и ^{119}Sn

данных ЭПР двухмиллиметрового диапазона для оловосодержащих 3,6-ди-*трет*-бутил-2-*R*-оксифеноксильных радикалов, где $R = \text{SnPh}_3$ (1), SnClMe_2 (2).

На рис. 3, *a* представлены спектры ЭПР замороженных толуольных растворов радикала 1 в трехсантиметровом и двухмиллиметровом диапазонах. Видно, что в первом случае невозможно получить значения параметров анизотропии, в то время как во втором достаточно четко проявляются канонические компоненты (g_x, g_y, g_z) *g*-тензора. Кроме того, в *y*-ориентации проявляется соответствующая компонента тензора СТВ B_y . Очевидно, дублетное расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с протоном ароматического кольца в пара-положении относительно некоординированного атома кислорода, которому соответствует наибольшее значение спиновой плотности. Два других значения тензора СТВ (B_x и B_z) оценены с помощью моделирования на ЭВМ, исходя из экспериментальных ширины линий канонических компонент с учетом того, что изотропная константа СТВ ($a_{\text{H}}^{\text{пара}} = (B_x + B_y + B_z)/3$) известна из спектров ЭПР в растворе. Найденные таким образом значения параметров анизотропии для радикала 1 составляют

$$\Delta g_x = 1.88 \cdot 10^{-3}, \Delta g_y = 0.44 \cdot 10^{-3}, \Delta g_z = -2.32 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta B_x = 2.6, \Delta B_y = -2.6, \Delta B_z = 0.0 \text{ Гс}.$$

Вклад в уширение линии компоненты СТС с суммарным ядерным спином m можно представить в виде³⁵

$$\delta_m = \frac{2}{15} \gamma \tau_c \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\Delta g_i H_0}{g} + \Delta B_i m \right)^2.$$

Суммарная ширина линии для компоненты СТС

$$\Gamma_m = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{15} \gamma \tau_c \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\Delta g_i H_0}{g} + \Delta B_i m \right)^2 \right] + \delta_0. \quad (9)$$

При этом предполагается, что линии компонент СТС имеют лоренцеву форму и, поскольку ширины линий измеряются между точками максимального наклона (первая производная линии поглощения), то $\Gamma_m = (2/3)^{1/2} (T_2)^{-1}$.

На рис. 3, *b* показаны спектры ЭПР радикала 1 в средах различной вязкости, которую варьировали, используя смеси гексан – вазелиновое масло с различным соотношением

компонентов. В условиях быстрого химического обмена спектр этого радикала остается триплетным с константой СТС $a = (1/2)(a_{\text{H}}^{\text{пара}} + a_{\text{H}}^{\text{мета}})$, однако увеличение вязкости среды приводит к неравномерному уширению компонент СТС, соответствующих суммарной проекции ядерного спина $m = -1, 0, +1$. Обозначим ширины этих компонент через Γ_{-1} , Γ_0 и Γ_{+1} соответственно. Поскольку константа СТС на протонах в пара- и мета-положениях ароматического кольца радикала отрицательна, ширина линии Γ_{-1} соответствует низкопольной компоненте ($m = -1$). Из соотношения (9) в этом случае можно получить следующие выражения для ширины линий компонент СТС:

$$\begin{aligned} \Gamma_{-1} &= \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{15} \gamma \tau_c \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\Delta g_i H}{g_0} - \Delta B_i \right)^2 \right] + \delta_0, \\ \Gamma_0 &= \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{15} \gamma \tau_c \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\Delta g_i H}{g_0} \right)^2 \right] + \delta_0, \\ \Gamma_{+1} &= \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{15} \gamma \tau_c \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\Delta g_i H}{g_0} + \Delta B_i \right)^2 \right] + \delta_0, \end{aligned} \quad (10)$$

где δ_0 – собственная ширина линии, g_0 – значение изотропного *g*-фактора радикала.

Измерение ширины линии показывает, что центральная компонента с $m = 0$ уширяется значительно сильнее, чем предсказывает соотношение (10). Это связано с тем, что для нее необходимо учесть вклад в уширение за счет торможения внутримолекулярной миграции группы SnPh_3 в радикале 1. Вклад в уширение линии (только для компоненты с $m = 0$) за счет химического обмена определяется соотношением³⁵

$$\delta_{\text{ex}} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \gamma \tau_{\text{ex}} \left(\frac{\Delta a^2}{8} \right), \quad (11)$$

где $\Delta a = (a_{\text{H}}^{\text{пара}} - a_{\text{H}}^{\text{мета}})$ – разность констант СТС от протонов в пара- и мета-положениях, т.е.

$$\Gamma_0 = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{15} \gamma \tau_c \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\Delta g_i H}{g_0} \right)^2 \right] + \delta_0 + \delta_{\text{ex}}. \quad (12)$$

Из соотношений (10)–(12) с учетом найденных значений анизотропии магнитных параметров можно получить следующие выражения, связывающие ширины линий трех компонент с величинами τ_c и τ_{ex} :

$$\Gamma_{+1} - \Gamma_{-1} = 1.47 \gamma \tau_c, \quad (13)$$

$$\Gamma_0 - \Gamma_{-1} = 1.16 \gamma \tau_c + 1.39 \gamma \tau_{\text{ex}},$$

числовые коэффициенты при τ_c и τ_{ex} имеют размерность $(\text{Гс})^2$.

С методической точки зрения более удобным является измерение амплитуды линии, а не ее ширины. Отношение интегральных интенсивностей компонент с $m = -1, 0, +1$ равно 1:2:1, т.е. $2I_{-1}\Gamma_{-1}^2 = I_0\Gamma_0^2 = 2I_{+1}\Gamma_{+1}^2$, где I_{-1}, I_0, I_{+1} – соответствующие амплитуды. В этом случае для расчета величин τ_c и τ_{ex} необходимо измерить амплитуды линий I_{-1}, I_0, I_{+1} и ширины лишь низкопольной компоненты Γ_{-1} :

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{I_{-1}}{I_{+1}} \right)^{1/2} - 1 \right] \Gamma_{-1} &= 1.47 \gamma \tau_c, \\ \left[\left(\frac{2I_{-1}}{I_0} \right)^{1/2} - 1 \right] \Gamma_{-1} &= 1.16 \gamma \tau_c + 1.39 \gamma \tau_{\text{ex}}. \end{aligned} \quad (14)$$

На рис. 4 приведена зависимость τ_{ex} от τ_c для радикала 1. Линейная корреляция $\tau_{\text{ex}} = \alpha \tau_c$ сохраняется, однако коэффициент α , который по данным работы²⁸ составлял 3–4, по более точным оценкам³⁴ равен 0.5–1.0.

Для радикалов 1 и 2 спектры замороженных растворов в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР аналогичны, однако

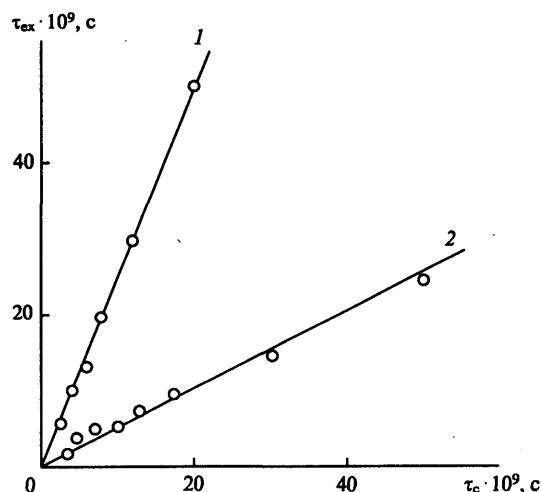


Рис. 4. Зависимость $\tau_{сх}$ от τ_c для радикала 1.

1 – по данным работы²⁸; 2 – расчет по соотношению (14) с использованием результатов ЭПР двухмиллиметрового диапазона³⁴ (величину τ_c изменяли, повышая температуру от 0 до 50°C в вазелиновом масле)

для радикала 2 регистрируется несколько иная спектральная картина. В сопоставимых условиях (температура, вязкость) частота химического обмена в радикале 2 (внутримолекулярная миграция группы SnClMe_2) на 3–4 порядка меньше, чем в радикале 1. Это приводит к тому, что спектры ЭПР радикала 2 представляют собой квадруплеты, соответствующие условиям медленного и промежуточного обмена, когда две внутренние компоненты квадруплета обменно уширены (рис. 5, а). Увеличение вязкости среды приводит к замедлению скорости химического обмена (увеличению $\tau_{сх}$). При этом так же, как и для радикала 1, крайние компоненты спектра уширены неравномерно, что позволяет оценить величину τ_c . В работе²⁹ получена следующая экспериментальная зависимость, связывающая величины $\tau_{сх}$ и τ_c :

$$\tau_{сх} = \tau_f + 8900\tau_c,$$

где τ_f – время реакции в невязкой среде ($\tau_c \rightarrow 0$). С помощью точных значений параметров анизотропии для радикала 2 найдены величины $\tau_{сх}$ и τ_c (рис. 5, б), которые описываются соотношением

$$\tau_{сх} = \tau_f + 2400\tau_c.$$

Реакция внутримолекулярного радикального замещения (8) приводит к изменению направления магнитных осей в пространстве (в частности, ось у радикалов 1 и 2 совпадает с осью, проходящей через связь $\text{C}-\text{O}'$ с некоординированным атомом кислорода²²). В связи с этим нельзя исключить возможности прямого влияния химического обмена на эффекты модуляции анизотропных параметров, приводящие к уширению крайних компонент спектров ЭПР радикалов рассматриваемого типа (с $m = -1, +1$). В случае радикала 2 наблюдаемую корреляцию между $\tau_{сх}$ и τ_c невозможно объяснить прямым влиянием химического обмена на измеряемую величину τ_c , так как характерное время последнего на 3 порядка больше характерного времени молекулярных реориентаций.

Совершенно иная ситуация имеет место для радикала 1. Как показано выше, характерные времена химического обмена и вращательных движений для этого радикала сопоставимы ($\tau_{сх} \approx \tau_c$), поэтому в данном случае необходимо рассмотреть возможность прямого влияния химического обмена на измеряемую величину τ_c .

Для выяснения этого вопроса проведено³⁶ количественное сравнение вращательной подвижности радикала 1 и соответствующего изомерного радикала – 3,5-ди-*трет*-бутил-2-трифенилстанилоксифеноксила (1А).

На рис. 6 представлены спектры ЭПР радикалов 1 и 1А в сопоставимых условиях. В отличие от 1, в 1А отсутствуют внутримолекулярные переходы SnPh_3 -группы (благодаря различию в экранировании атомов кислорода) и его спектр ЭПР представляет собой дублет, обусловленный протоном в мета-положении относительно некоординированного атома кислорода. Неравномерное уширение компонент дублета, очевидно, обусловлено только эффектами, связанными с модуляцией анизотропных магнитных параметров радикала 1А за счет вращательных движений. В работе²² методом ЭПР двухмиллиметрового диапазона найдены анизотропные параметры радикала 1А, позволяющие рассчитывать величины τ_c для радикала, в котором химический обмен отсутствует. Характерное время корреля-

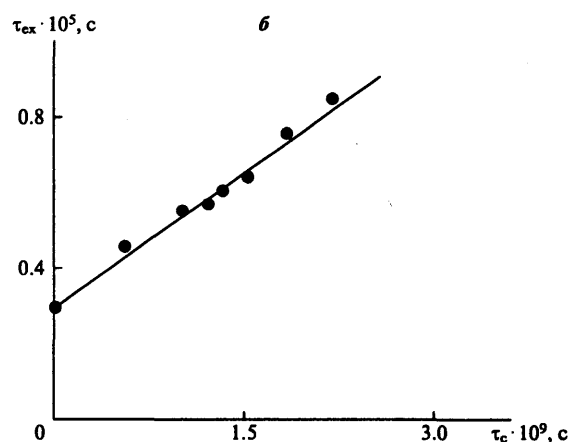
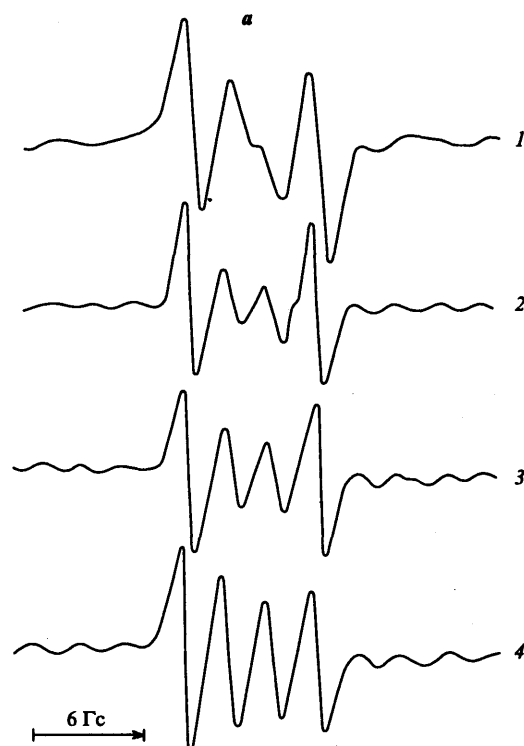


Рис. 5. Спектральные характеристики радикала 2.

а – спектры ЭПР в трехсантиметровом диапазоне при 30°C в гексане (1), смеси гексан + вазелиновое масло 1:1 (2), 1:10 (3) и в вазелиновом масле (4); б – зависимость $\tau_{сх}$ от τ_c , полученная при варьировании вязкости и температуры от 20 до 30°C

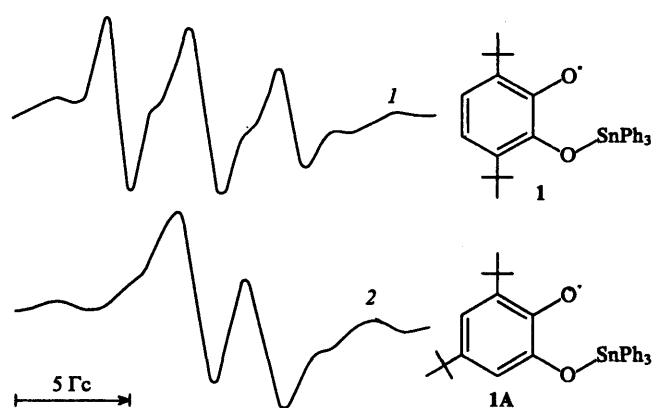


Рис. 6. Спектры ЭПР радикалов 1 (1) и 1А (2) в вазелиновом масле при 20°C

ции вращения для радикала без химического обмена (т.е. для радикала 1А) обозначим через τ'_c . На рис. 7 приведены значения времен корреляции вращения для радикалов 1 и 1А τ'_c в сопоставимых условиях. В первую очередь необходимо отметить, что зависимость τ_c от τ'_c линейная: $\tau_c = b\tau'_c$. Это означает, что в любом случае для радикала 1 наблюдается линейная связь характерного времени химического обмена τ_{ex} и «истинного» времени корреляции молекулярных движений. В вазелиновом масле в интервале от 15 до 50°C $b = 0.4$, а в толуоле в существенно более низкотемпературной области (–100 ÷ –75°C) $b = 0.75$.

Таким образом, время корреляции вращательной подвижности τ'_c для радикала без химического обмена больше, чем для радикала с химическим обменом. Это может быть объяснено прямым влиянием последнего на измеряемую величину τ_c для радикала 1, т.е. если считать, что τ'_c является «истинным» временем корреляции вращательной подвижности радикала, то измеряемая величина τ_c для радикала с химическим обменом будет занижена в сравнении с τ'_c . Как и следовало ожидать, при высоких температурах, когда вклад химического обмена возрастает, разница в величинах τ_c и τ'_c становится больше.

Рассмотренные примеры внутримолекулярных реакций для радикалов 1 и 2 представляют собой процесс химического обмена между вырожденными состояниями (прямая и обратная реакции идентичны). В замещенных оловосодержащих оксифеноксильных радикалах с несимметрично расположенными заместителями можно

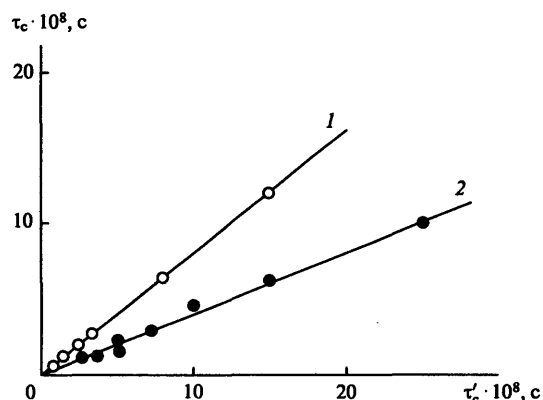
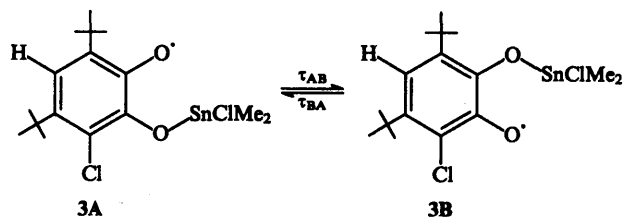


Рис. 7. Времена корреляции вращательной подвижности для радикала 1 и 1А в толуоле при изменении температуры в диапазоне –100 ÷ –75°C (1) и вазелиновом масле при изменении температуры в диапазоне 15–50°C (2)

наблюдать обратимые внутримолекулярные процессы, представляющие собой невырожденную таутомерию свободных радикалов.³⁷ Изучено³⁰ влияние подвижности среды на динамику оловотропии 3,5-ди-*трет*-бутил-2-(хлордиметил-станнил)-оксифеноксила (3). Процесс химического обмена в этом случае можно представить в виде



Спектр ЭПР радикала 3 в отсутствие обмена при низких температурах представляет собой суперпозицию спектров двух форм 3А и 3В, отличающихся величиной константы СТВ с протоном ароматического кольца. В А-форме кольцевой протон находится в мета-положении относительно некоординированного атома кислорода с $a_H^A = 2.3$ Гс, в В-форме кольцевой протон расположен в пара-положении с $a_H^B = 4.9$ Гс (см.³⁷). При высоких скоростях обмена с повышением температуры в спектрах ЭПР наблюдаются динамические эффекты, обусловленные переходами между двумя формами радикала 3. Из отношения интегральных интенсивностей можно определить константу равновесия

$$K = \frac{I_B}{I_A} = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{\tau_{BA}}{\tau_{AB}},$$

а анализ уширения линий позволяет определить частоту химического обмена

$$\nu_{ex} = k_{AB} + k_{BA} = \frac{\tau_{AB}\tau_{BA}}{\tau_{AB} + \tau_{BA}},$$

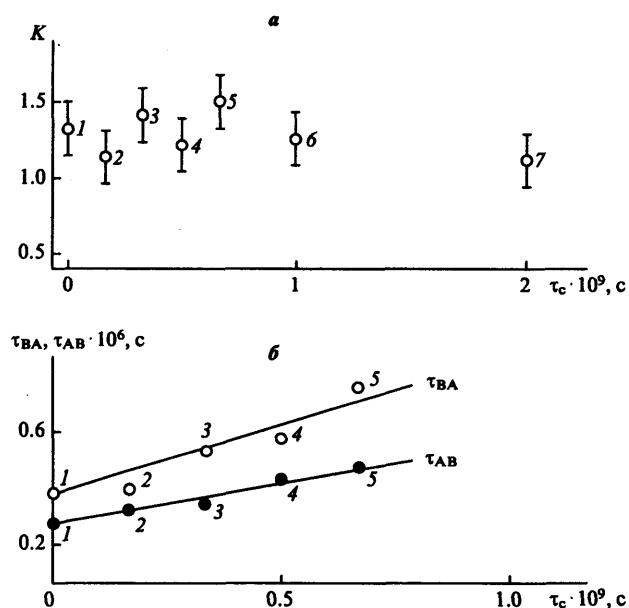


Рис. 8. Зависимость константы равновесия (а), характерного времени прямой (τ_{AB}) и обратной (τ_{BA}) реакций (б) от времени корреляции вращательной подвижности τ_c при 15°C.

1 – гексан, 2–6 – гексан + вазелиновое масло в отношении 1:1 (2), 1:3 (3), 1:5 (4), 1:7 (5), 1:10 (6); 7 – вазелиновое масло; значения τ_{AB} и τ_{BA} получены в условиях промежуточного обмена; для точек 6 и 7 спектральная картина соответствовала условиям медленного обмена, поэтому τ_{AB} и τ_{BA} не рассчитаны

где $k_{AB} = 1/\tau_{AB}$ и $k_{BA} = 1/\tau_{BA}$ – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно. Таким образом, константы скорости прямой и обратной реакций или времена τ_{AB} и τ_{BA} могут быть определены раздельно.

Аналогичные динамические эффекты наблюдаются при варьировании вязкости среды: частота обмена уменьшается при переходе в более вязкие среды. Времена корреляции вращательной подвижности из спектров ЭПР радикала 3 определить не удастся, поскольку уширение, вызванное химическим обменом, значительно больше эффектов модуляции анизотропного СТВ. Поэтому в качестве параметра τ_c взяты значения, измеренные в тех же средах для радикала 2. На рис. 8 представлены зависимости констант равновесия, τ_{AB} и τ_{BA} от τ_c . Видно, что между временами химического обмена и вращательной подвижности наблюдается зависимость, близкая к линейной, а константа равновесия в пределах точности измерения не зависит от молекулярной подвижности.

2. Другие реакции внутримолекулярного радикального замещения

Представленные выше данные свидетельствуют о связи между молекулярной и химической динамикой и для быстрых обратимых внутримолекулярных реакций свободных радикалов, причем для них также выполняется зависимость (4), которую в случае мономолекулярных реакций удобнее представить в виде

$$\tau = \tau_f + \alpha \tau_c, \quad (15)$$

где $\tau = 1/k$, $\tau_f = 1/k_f$.

В последние годы исследовано влияние молекулярной подвижности на ряд реакций внутримолекулярного радикального замещения типа (8) и с другими элементоорганическими фрагментами R в 3,6-ди-*трет*-бутил-2-R-оксифеноксильных радикалах, например, R = ZnAcac (4), CdAcac (5),

ZnS(S)COBu (6), PbPh₃ (7), H (8), NH(*t*-Bu)₃ (9), NH₂Bu₂ (10). Для радикалов 4–10 характерны аналогичные особенности в спектрах ЭПР в вязких средах (в условиях быстрого химического обмена), поэтому, не касаясь деталей ЭПР-эксперимента, обсудим некоторые феноменологические особенности взаимосвязи τ_{ex} и τ_c .

Исследование элементарных реакций в конденсированных средах полезно проводить в рамках формально-кинетического подхода.¹⁹ Для температурных зависимостей констант скоростей реакций в конденсированных средах, особенно реакций в твердой фазе, характерно отклонение в некоторых случаях от аррениусовской зависимости

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (16)$$

Более того, часто это отклонение «маскируется», проявляясь лишь в аномальных значениях кинетических параметров – предэкспоненциального множителя k_0 и энергии активации

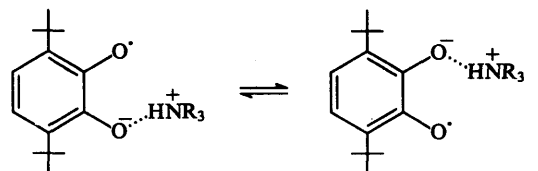
Таблица 1. Значения E_{ex} и τ_{ex}^0 для процесса миграции водородной связи в радикале 10 в различных средах

Среда ^a	T, °C	E_{ex} , ккал/моль	τ_{ex}^0 , с
BM	5 ÷ 20	3.5	$5.5 \cdot 10^{-10}$
Г + BM (1:5)	–10 ÷ 20	5.5	$2.4 \cdot 10^{-11}$
Г + BM (1:3)	–10 ÷ 10	6.3	$1.3 \cdot 10^{-12}$
Г + BM (1:1)	–10 ÷ 0	10.7	$1.4 \cdot 10^{-16}$
Г + BM (1:1)	–60 ÷ –40	2.5	$0.8 \cdot 10^{-9}$

^a Г – гексан, BM – вазелиновое масло.

Е. При этом экспериментальные значения $\ln k_0$ и E для однотипных реакций изменяются синхронно, т.е. наблюдается так называемый компенсационный эффект.¹⁹

В работе²⁶ изучено влияние подвижности среды на кинетику внутримолекулярной миграции атома водорода в радикале 8 и кинетику миграции водородной связи в соответствующем 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинонном анион-радикале с алкиламмониевыми катионами



где NR₃ – три-*трет*-бутиламин и ди-*трет*-бутиламин (радикалы 9 и 10 соответственно).

Соответствующие аррениусовские зависимости величин τ_{ex} от температуры для сред различной вязкости представляют собой прямые, т.е. время химической реакции τ_{ex} можно представить в виде

$$\tau_{ex} = \tau_{ex}^0 \exp\left(\frac{E_{ex}}{RT}\right), \quad (17)$$

где $\tau_{ex}^0 = 1/k_0$ в соответствии с (16), E_{ex} – энергия активации реакции.

В табл. 1 представлены значения E_{ex} и τ_{ex}^0 для процесса миграции водородной связи в радикале 10 в средах различной вязкости. Видно, что при увеличении вязкости среды величина E_{ex} уменьшается, но при этом τ_{ex}^0 увеличивается. Кроме того, такие же изменения обнаруживаются для среды одного и того же состава, но при более низких температурах. На рис. 9 представлена зависимость $\ln \tau_{ex}^0$ от E_{ex} . Линейный характер этой зависимости свидетельствует о компенсационном эффекте, поэтому найденные значения E_{ex} и τ_{ex}^0 не имеют прямого физического смысла.

Наблюдение компенсационной зависимости между E_{ex} и τ_{ex}^0 может свидетельствовать о том, что соотношение Аррениуса в форме (16) или (17) в действительности не выполняется. Это подтверждается, в частности, температурной зависимостью τ_{ex} в аррениусовских координатах (рис. 10). Таким образом, уравнение (17) нельзя использовать для оценки элементарных констант скорости.

Очевидно, резкое изменение кинетических параметров реакции связано с резким изменением состояния среды (фазовый или структурный переход и т.п.). При этом скачкообразно меняется также характер движения радикала, т.е. наблюдается симбатное изменение величин τ_{ex} и τ_c с температурой (см. рис. 10). Следовательно, корреляция

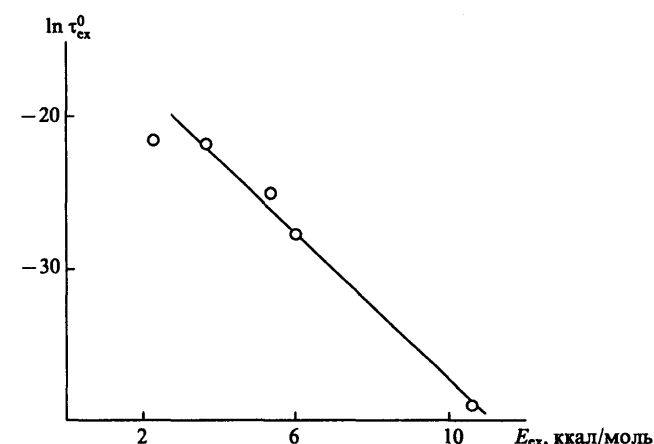


Рис. 9. Зависимость $\ln \tau_{ex}^0$ от E_{ex} для радикала 10

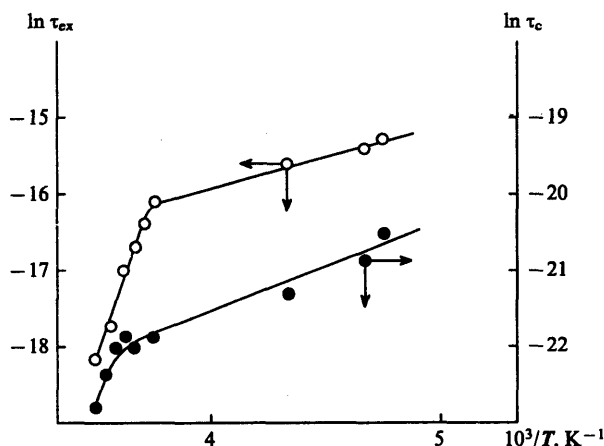


Рис. 10. Температурная зависимость τ_{ex} и τ_c в аррениусовских координатах для радикала 10 в смеси гексан + вазелиновое масло, взятых в отношении 1:1

между молекулярными движениями и реакционной способностью существует и до и после фазового или структурного перехода. Несмотря на то, что рассматриваемая реакция представляет собой весьма простой химический процесс, протекающий в неполярной среде (гексан + вазелиновое масло), вязкость среды оказывает существенное влияние на скорость реакции. Анализ зависимости τ_{ex} от τ_c для радикала 10 показывает, что τ_{ex} на ~ 2 порядка больше τ_c . Для реакции внутримолекулярного переноса атома водорода в радикале 8

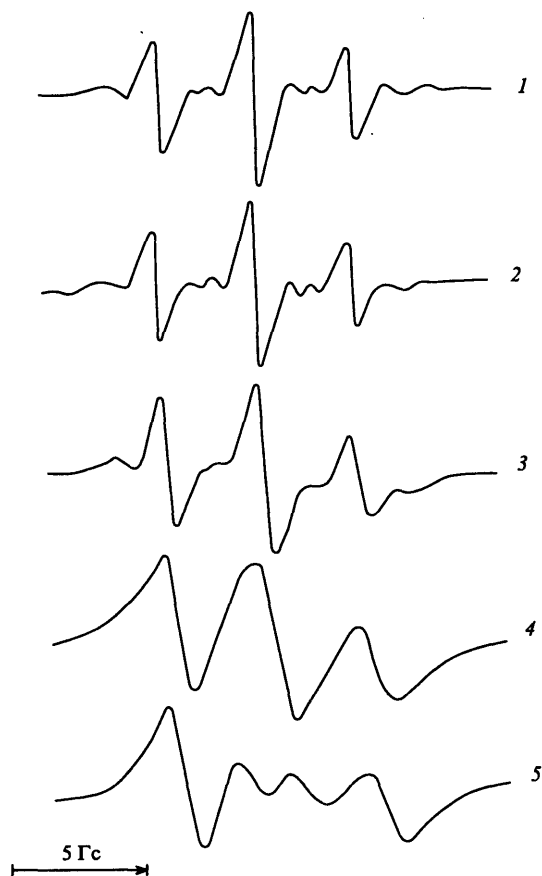


Рис. 11. Спектры ЭПР радикала 7 при 20°C. Гептан + вазелиновое масло в отношении 1:1 (1), 1:5 (2), 1:10 (3), 4 – вазелиновое масло, 5 – пентан при -134°C ; спутательные линии обусловлены изотопом ^{207}Pb

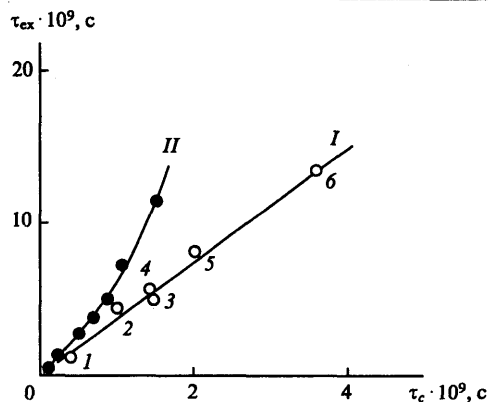


Рис. 12. Зависимость τ_{ex} от τ_c для радикала 7.

I – варьирование состава среды при 20°C с помощью смеси гептан + вазелиновое масло в отношении 1:1 (1), 1:3 (2), 1:5 (3), 1:7 (4), 1:10 (5); 6 – вазелиновое масло; II – варьирование температуры в диапазоне $-85 \div -20^\circ\text{C}$ в гептане

также наблюдается линейная зависимость между τ_{ex} и τ_c , однако эти параметры близки по порядку величины, так что необходимо учитывать возможное прямое влияние миграции атома водорода на измеряемую величину τ_c .

Линейная зависимость между τ_{ex} и τ_c для радикала 10 наблюдается при варьировании как температуры, так и вязкости среды, что можно объяснить слабой температурной зависимостью коэффициента α в уравнении (15). В некоторых случаях для радикалов рассматриваемого типа удалось обнаружить такую зависимость. В качестве примера рассмотрим данные, полученные для радикала 7.

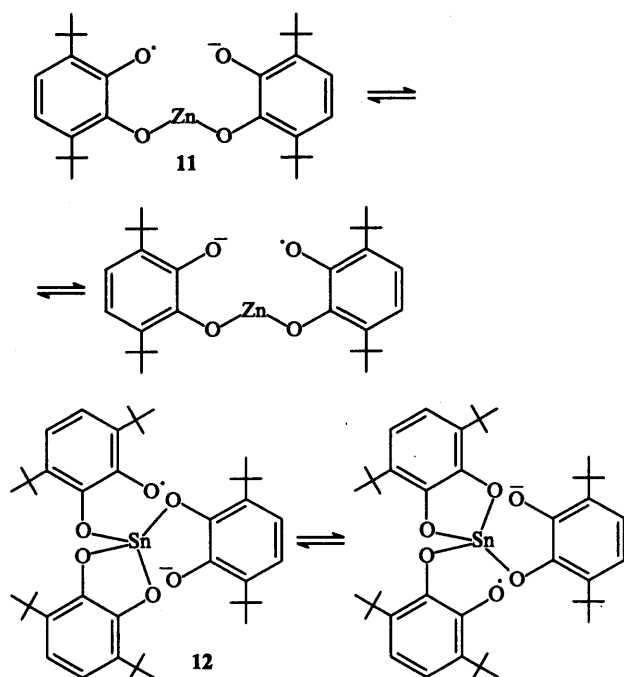
В условиях, когда $\tau_c = 0$ (ширины линий крайних компонент триплетного спектра ЭПР совпадают) отношение амплитуд компонент протонной СТС всегда равно 1:2:1. Это означает, что $\tau_f = 0$, поэтому коэффициент α есть отношение времен химического обмена τ_{ex} и корреляции вращательной подвижности τ_c .

На рис. 11 представлены спектры ЭПР радикала 7. Видно, что уменьшение скорости вращения радикала приводит к торможению химической реакции как при увеличении вязкости среды, так и при уменьшении температуры. Однако при сравнении спектров 4 и 5 можно увидеть, что они соответствуют примерно одному и тому же значению τ_c радикала, но при низкой температуре (-134°C , пентан) центральная линия расщеплена, что свидетельствует о медленном химическом обмене. Это означает, что при одном и том же значении τ_c имеет место неравенство $\tau_{ex}(-134^\circ\text{C}) > \tau_{ex}(20^\circ\text{C})$. Данный пример свидетельствует об увеличении коэффициента α с понижением температуры. На рис. 12 представлена зависимость τ_{ex} от τ_c для радикала 7. Изменение τ_c при варьировании температуры и состава (вязкости) среды приводит к качественно различной связи между τ_{ex} и τ_c . Удовлетворительная линейная корреляция между τ_{ex} и τ_c наблюдается лишь при изотермическом изменении вязкости среды. Если τ_c меняется при изменении температуры в широком диапазоне, зависимость между τ_{ex} и τ_c становится нелинейной, причем понижение температуры, как и следовало ожидать, замедляет не только молекулярную подвижность, но и собственно химическую реакцию, поэтому зависимость между τ_{ex} и τ_c становится более крутой.

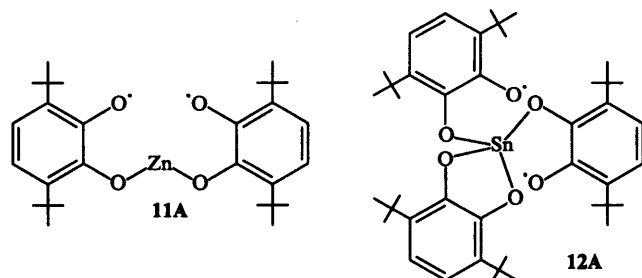
До сих пор мы рассматривали реакции внутримолекулярного радикального замещения, в которых неспаренный электрон менял локализацию в результате внутримолекулярного переноса атома или группы атомов (обмен неспаренного электрона и связи внутри одного лиганда). Другой тип реакций внутримолекулярного химического обмена можно наблюдать для радикальных комплексов металлов с двумя и тремя лигандами, между которыми

осуществляется обмен неспаренного электрона (межлигандный обмен).

В работах ^{38,39} методом ЭПР обнаружен подобный межлигандный обмен неспаренного электрона (и заряда) в анион-радикальных комплексах цинка и олова



При низких температурах неспаренный электрон локализован на одном лиганде, это приводит к триплетному спектру ЭПР, обусловленному СТВ с двумя эквивалентными протонами (внутри одного лиганда неспаренный электрон либо быстро мигрирует между двумя атомами кислорода, либо распределен симметрично). При высоких температурах неспаренный электрон обегает все лиганды и в спектрах ЭПР наблюдается расщепление от всех протонов лигандов (четыре протона в комплексе 11 и шесть в комплексе 12). В промежуточной области температур наблюдается альтернирование ширины линий, анализ которых позволяет определить величину τ_{ex} . В спектрах ЭПР анион-радикальных комплексов не обнаружены специфические уширения линий, обусловленные эффектами модуляции анизотропных магнитных параметров. Это может быть связано с отсутствием заметной анизотропии g -фактора и константы СТВ. Поэтому для определения τ_c в работе ³¹ использованы спектры ЭПР соответствующих бирадикалов



Спектры ЭПР бирадикалов 11А и 12А в растворе представляют собой широкие синглетные линии. Для определения времени корреляции вращения τ_c по ширине линии спектров ЭПР бирадикалов следует воспользоваться формулой ³⁵

$$T_2^{-1} = \frac{D^2}{20} \left(6\tau_c + \frac{10\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + \Delta\omega^2\tau_c^2} \right), \quad (18)$$

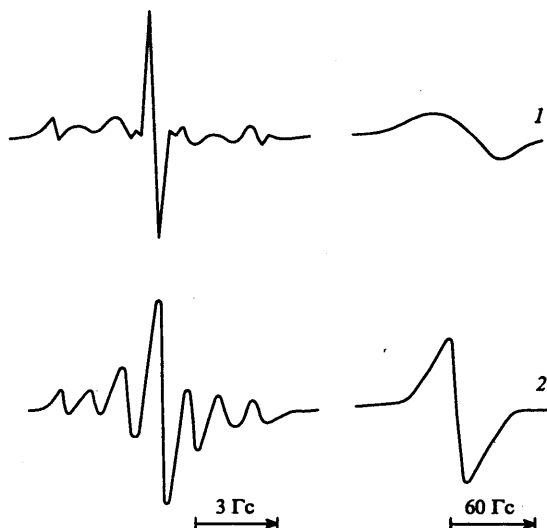


Рис. 13. Спектры ЭПР комплекса 12 и бирадикала 12А в ТГФ при -50 (1) и 0°C (2)

где $D^2 = D_x^2 + D_y^2 + D_z^2$; D_x , D_y и D_z – главные значения тензора диполь-дипольного взаимодействия в единицах частоты. В нашем случае $\tau_c \approx 10^{-9}$ с, так что $\omega\tau_c \gg 1$ и можно ограничиться только первым слагаемым в формуле (18). Выразив D_x , D_y и D_z в единицах магнитной индукции, получим

$$\tau_c = \frac{5\delta H}{\sqrt{3}\gamma D^2},$$

где δH – ширина линии ЭПР бирадикала, измеряемая между точками максимального наклона.

На рис. 13 представлены спектры ЭПР анион-радикального комплекса 12 и соответствующего бирадикала 12А. Видно, что при увеличении времени вращательной корреляции (увеличении ширины линии бирадикала в спектре ЭПР) время химического обмена τ_{ex} также увеличивается (уширение компонент СТС с $m = \pm 2, \pm 1$). Зависимость между τ_{ex} и τ_c для анион-радикальных комплексов 11 и 12 удовлетворительно описывается соотношением (15). Измерение величин τ_{ex} и τ_c проводили в интервале температур $-50 \div 0^\circ\text{C}$ в растворе ТГФ, причем температурная зависимость τ_{ex} и τ_c удовлетворяла аррениусовской. Кинетические

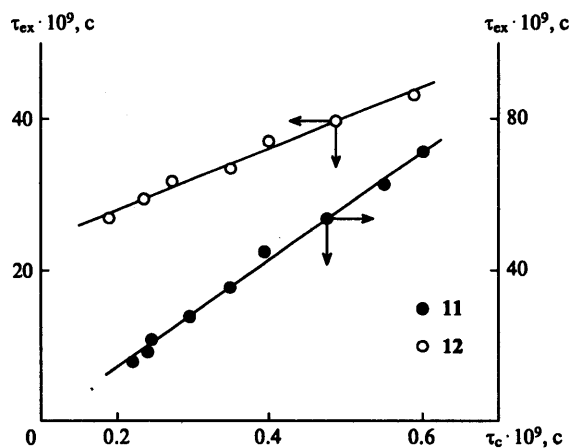
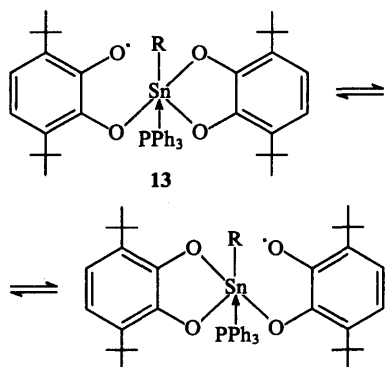


Рис. 14. Корреляция между τ_{ex} и τ_c для анион-радикальных комплексов 11 и 12

параметры химического обмена и вращательной подвижности для анион-радикального комплекса 11 и бирадикала 11А оказались следующими: $E_{ex} = 4.5$ ккал/моль, $\tau_{ex}^0 = 3.9 \cdot 10^{-12}$ с, $E_c = 4.0$ ккал/моль, $\tau_c^0 = 1.1 \cdot 10^{-13}$ с; для 12 и 12А соответственно: $E_{ex} = 1.9$ ккал/моль, $\tau_{ex}^0 = 7.0 \cdot 10^{-10}$ с, $E_c = 4.6$ ккал/моль, $\tau_c^0 = 2.5 \cdot 10^{-14}$ с (точность определения E_{ex} и E_c составляет 0.3 ккал/моль). Заметим, что величины E_c для бирадикалов 11А и 12А фактически совпадают, т.е. в сопоставимых условиях $\tau_c(11А) = b\tau_c(12А)$, где $b = 4$, что подтверждает корреляцию между частотами вращения радикалов-зондов разного типа в одной и той же матрице. Величины E_{ex} и E_c для 11 и 11А близки, и это соответствует полученной зависимости между τ_{ex} и τ_c . Для анион-радикального комплекса 12 величина E_{ex} заметно меньше E_c , однако τ_{ex}^0 на 4 порядка больше, чем τ_c^0 . Здесь опять мы имеем дело с компенсационным эффектом, поэтому обсуждать абсолютные значения E и τ^0 нет смысла, однако корреляционное соотношение (15) при этом все равно выполняется.

В дальнейшем удалось обнаружить связь между τ_{ex} и τ_c для случая межлигандного обмена при изменении τ_c с помощью варьирования как температуры, так и вязкости среды. В работе³² изучены корреляции между вращательной подвижностью и динамикой межлигандного обмена неспаренного электрона и связи в радикале 13 ($R = 3,6$ -ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил)



Из анализа спектров ЭПР этого радикала следует, что увеличение вязкости среды приводит к уширению компонент с $m = -1$ и $+1$, т.е. скорость межлигандного обмена падает. При этом также происходит неравномерное уширение крайних компонент СТС, что позволило для радикала 13 одновременно оценить и величину τ_c . При изменении τ_c варьированием состава среды в сравнительно узком температурном интервале 0–20°C значения τ_r и α соответственно составляют 0 и 8. При изменении τ_c в широком интервале температур (–90÷0°C) коэффициент α становится равным 25. Экстраполяция соответствующей прямой к значению $\tau_c = 0$ дает отрицательное значение τ_r . Это означает, что на самом деле функция τ_{ex} от τ_c в этом случае нелинейна вследствие зависимости α от температуры.

3. Молекулярная подвижность и химическая реакционная способность. Интерпретация экспериментальных результатов

В табл. 2 приведены параметры феноменологического уравнения (15) для радикалов 1–13. Для радикалов 4–10, 13 величины τ_c вычислены в предположении, что спектры ЭПР замороженных растворов радикалов аксиально симметричны и параметры анизотропии составляют ~ 1 Гс, поэтому параметры α для этих радикалов, в соответствии с уточненными данными для 1 и 2, могут отличаться, однако такие различия не превышают порядка величины.

Очевидно, феноменологическое соотношение (4), найденное для бимолекулярных реакций (2), (3) и (5) нитроксильных

Таблица 2. Параметры уравнения (15) для реакций внутримолекулярного радикального замещения

Радикал	$\tau_r \cdot 10^9, c$	α	$T, ^\circ C$	Среда	Ссылка
1	0	0.5 ± 1	0 ÷ 50	ВМ	34
2	3000	2400	20 ÷ 30	Г + ВМ	34
3А	400	600	15	Г + ВМ	30
3В	300	300	15	Г + ВМ	30
4, 5	0	7 ÷ 8	–90 ÷ –10	Толуол	24
6	0.03	0.6 ± 1	0 ÷ 20	Г + ВМ	24
7	0	4	20	Гептан + ВМ	27
8	0.8	1	20	Г + ВМ	26
9	0	240	–60 ÷ 20	Г + ВМ	26
10	0	230	–60 ÷ 20	Г + ВМ	26
11	0	160	–50 ÷ 0	ТГФ	31
12	20	40	–50 ÷ 0	ТГФ	31
13	0	8	0 ÷ 20	Толуол + ВМ	29
13	< 0	25	–90 ÷ 0	Толуол	29

радикалов, можно привести к соотношению (15), если в качестве кинетического параметра использовать характерное время бимолекулярных реакций $\tau_r \sim 1/k$. Кинетика этих реакций изучалась путем измерения спада интенсивности спектров ЭПР реагирующих радикалов во времени в условиях, когда начальная концентрация свободных радикалов была много меньше концентрации молекул $[M]$, с которыми свободные радикалы вступали в реакцию, так что реакция протекала в псевдомономолекулярном режиме и характерное ее время составляло $\tau_r = (k[M])^{-1}$.

Для рассмотренных бимолекулярных реакций экспериментальные значения констант скорости k лежат в диапазоне 10^{-4} – 10 л/(моль · с), что на 10–15 порядков ниже констант скорости для диффузионно-контролируемых реакций (10^{10} – 10^{11} л/(моль · с)). Это фактически означает, что реакция протекает в контактной паре радикал – молекула $R' \dots M$, окруженной молекулами среды. Поэтому величину τ_r можно рассматривать как аналог τ_{ex} , несмотря на то, что перенос электрона или атома происходит между радикалом и молекулой. По экспериментальным данным, полученным для реакций (2), (3) и (5), составлена таблица значений параметров α и τ_r для бимолекулярных реакций (табл. 3). При этом использовалось приближенное соотношение¹⁹

$$\tau_{ex} = \frac{v^*}{k},$$

где v^* – объем клетки (обычно ~ 5 л/моль).

Таким образом, метод ЭПР является весьма эффективным для изучения особенностей кинетики элементарных реакций в вязких средах. Полученные в настоящее время результаты убедительно показывают наличие связи между молекулярной подвижностью (характеризуемой величиной τ_c) и химической реакционной способностью (характеризуемой величинами τ_{ex} или τ_r) как для быстрых внутримолекулярных обратимых реакций, так и для межмолекулярных

Таблица 3. Параметры уравнения (15) для бимолекулярных реакций

Реакция	τ_r, c	α	$T, ^\circ C$	Среда	Ссылка
(2)	10^3	10^{13}	40	Полипропилен (или полиэтилен) + бензол	7
(3)	$\ll 10^3$	10^5	28.5	То же	8
(5)	0	10^{10}	0 ÷ 50	Вода + <i>трет</i> -бутанол (3:1)	20
(5)	0	$3 \cdot 10^{10}$	0 ÷ 50	Тритон X 100 (мицеллярный раствор)	20

медленных необратимых химических процессов. В связи с этим возникает необходимость разработки общего подхода для адекватного объяснения зависимости (15) и интерпретации экспериментальных значений параметров этой зависимости.

Очевидно, классическая теория диффузионно-контролируемых реакций, а также теория переходного состояния непригодны даже для качественного объяснения полученных результатов. В обзоре¹⁹ обобщены известные модели элементарных химических реакций в конденсированных средах и показано, что некоторые из них могут быть привлечены для объяснения зависимости между элементарными константами скорости химических реакций и частотами молекулярных движений. Одна из таких моделей — модель Крамерса (см.¹⁴), в которой элементарный химический акт рассматривается как диффузионное прохождение потенциального барьера в вязкой среде. При этом известное выражение для константы скорости химической реакции, справедливое в невязкой среде,

$$\frac{1}{\tau_f} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

в вязких растворах приобретает вид

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{\beta}{\eta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где η — кинематическая вязкость растворителя, β — параметр, зависящий от частоты нулевых колебаний и размеров реагирующих молекул.

Поскольку $\tau_c \sim \eta$, для характерного времени химической реакции можно получить

$$\tau_r = b\tau_c \exp\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Таким образом, модель Крамерса качественно предсказывает линейную корреляцию между τ_r (или τ_{ex}) и τ_c . Насколько эта модель приемлема для количественной (в пределах порядка величин) интерпретации экспериментальных результатов? Очевидно, если $E=0$, $\tau_r \approx \tau_c$ и $b \approx 1$ (в действительности этот коэффициент может изменяться от 0.1 до 10), то

$$\tau_r = \tau_c \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (19)$$

Для проверки этого соотношения можно использовать экспериментальные результаты, полученные, например, для радикала 2 (см. рис. 5). Эффекты химического уширения линий для этого радикала наблюдаются и в пределе быстрых молекулярных реориентаций ($\tau_c \rightarrow 0$), поэтому $\tau_{ex} = \tau_f$, и можно изучать температурную зависимость времени химической реакции в пределе неограниченной молекулярной подвижности.²⁹ При этом оказалось, что зависимость τ_f от температуры удовлетворительно описывается законом Аррениуса

$$\tau_f = \tau_f^0 \exp\left(\frac{E_f}{RT}\right),$$

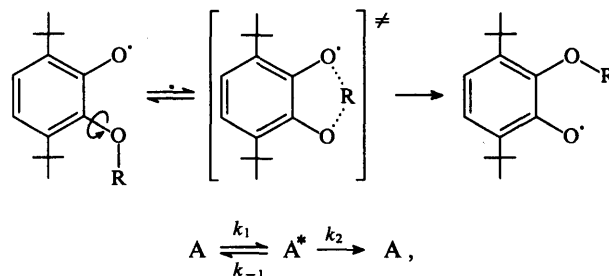
$\tau_f^0 = 0.8 \cdot 10^{-13}$ с, $E_f = E = 10.6$ ккал/моль. Нормальное значение предэкспоненциального множителя τ_f^0 позволяет сделать вывод, что полученное значение энергии активации близко к истинному.¹⁹ Оценка отношения τ_{ex}/τ_c при 300 К по уравнению (19) дает значение $\sim 10^7$. Однако из анализа спектральных характеристик следует $\tau_{ex}/\tau_c \approx 10^3 \div 10^4$ (см. рис. 5).

Модель Крамерса не может объяснить и незначительное различие констант скоростей химических реакций при разных температурах, что отражается в слабой зависимости

коэффициента α от температуры (см. табл. 2). Эта модель не объясняет также эффекта нивелировки реакционной способности, обнаруженного для ряда бимолекулярных реакций в вязких средах.¹⁰

Более поздняя теория реакций переноса электрона в конденсированных средах, разработанная Маркусом,⁴⁰ тоже включает время корреляции молекулярной подвижности в конечное выражение для константы скорости, однако эта модель рассматривает лишь реакции электронного переноса в полярных средах, в то время как в настоящей работе речь идет о чисто гомолитических процессах в неполярных средах. Тем не менее можно принять главную идею этой теории о необходимости реорганизации молекул растворителя для протекания элементарного химического акта. Такой подход был использован в дальнейшем для создания более общей модели косвенного клеточного эффекта.¹⁸ Главная мысль, положенная в основу этой модели, заключается в том, что даже в случае гомолитических реакций в неполярной среде для формирования переходного состояния необходимо изменение положения атомов и групп в молекулах, окружающих реагенты. Такие молекулярные смещения можно охарактеризовать временем корреляции τ_c .

Предположим, что элементарная химическая реакция в вязкой среде протекает через промежуточное метастабильное состояние, которое соответствует строению активированного комплекса в невязкой среде (свободном пространстве), но достигается через дополнительный энергетический барьер E_c , связанный с необходимостью реорганизации клетки. Для рассматриваемых реакций внутримолекулярного радикального замещения эту схему можно представить в виде



где A^* соответствует симметричному расположению элементоорганического фрагмента R между двумя атомами кислорода. Такая структура радикала реализуется в результате внутреннего вращения вокруг связи C—O, характеризующегося барьером E_c . Очевидно, энергия активации собственно химической реакции E_f соответствует барьеру смещения фрагмента R между двумя атомами кислорода в симметричной структуре, который необходимо преодолеть независимо от того, находится радикал в плотном окружении молекул растворителя или в свободном пространстве. В приближении метода стационарных концентраций A^* для константы скорости можно получить выражение

$$\frac{1}{\tau_r} = k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}(1 + k_2/k_{-1})}.$$

Барьер E_c можно оценить аналогично тому, как это сделано в работе,⁴⁰ как высоту точки пересечения двух параболических кривых. Тогда

$$E_c = \frac{(E_r + E_f)^2}{4E_r},$$

где E_r — энергия реорганизации клетки.¹⁸ Обычно $E_f < E_r$, поэтому можно считать, что

$$E_c \approx \frac{E_r}{4} + \frac{E_f}{2}.$$

Если $E_f \rightarrow 0$, константа скорости соответствует частоте вращательных движений, так что

$$\frac{1}{\tau_c} = \nu_0 \exp\left(\frac{E_f}{4RT}\right).$$

Для константы скорости химической реакции в свободном пространстве

$$k_f = \frac{1}{\tau_f} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right),$$

где ν_0 – универсальный предэкспоненциальный множитель.

Из полученных выше уравнений можно найти¹⁸

$$\frac{1}{\tau_{ex}} = \frac{k_f}{1 + (\nu_0 k_f)^{1/2} \tau_c} \quad (20)$$

или

$$\tau_{ex} = \tau_f + (\nu_0 \tau_f)^{1/2} \tau_c. \quad (21)$$

Уравнение (21) точно соответствует феноменологическому соотношению (15), где

$$\alpha = (\nu_0 \tau_f)^{1/2} = \exp\left(\frac{E_f}{2RT}\right).$$

Рассматриваемая модель так же, как и модель Крамерса, предсказывает линейную связь между τ_{ex} и τ_c , однако в случае сильновязких сред (т.е. $\tau_c \gg (\tau_f/\nu_0)^{1/2}$) в отличие от соотношения (19) получим

$$\tau_{ex} = \tau_c \exp\left(\frac{E_f}{2RT}\right), \quad (22)$$

т.е. модель косвенного клеточного эффекта объясняет экспериментальные значения τ_{ex}/τ_c , эффект нивелировки реакционной способности и слабую температурную зависимость коэффициента α . Значения E_f могут быть найдены из экспериментальных зависимостей τ_{ex} от τ_c при изменении температуры в широком диапазоне.^{27,28}

Таким образом, рассмотренная выше модель «реорганизации клетки», несмотря на ее приближенный характер, хорошо описывает феноменологическую зависимость (15). Поэтому экспериментально найденные соотношения позволяют оценивать химическую реакционную способность по данным о молекулярной подвижности.

IV. Исследование конформационных переходов в свободных радикалах. Связь внутримолекулярной подвижности с подвижностью среды

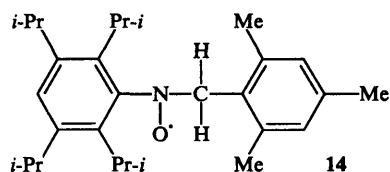
Время корреляции вращательной подвижности τ_c является не единственным параметром, характеризующим молекулярную подвижность. Молекулярные движения радикалов, приводящие к усреднению магнитной анизотропии, могут отличаться от движений, ответственных за протекание элементарного химического акта. Измеряемая величина τ_c , очевидно, является усредненной по различным типам движений спиновых зонда (движения вокруг различных молекулярных осей, вращение отдельных групп в радикале, молекулярные смещения, ответственные за релаксацию клетки и т.д.). Поэтому в выражение для коэффициента α в соотношении (15) необходимо ввести поправочный множитель

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E_f}{2RT}\right). \quad (23)$$

Коэффициент α_0 учитывает соответствие молекулярных движений, среднее время корреляции которых измеряется экспериментально, движениям, приводящим к протеканию реакции. Поэтому параметр α_0 можно рассматривать как отношение частот молекулярных движений вдоль координаты реакции и движений, приводящих к модуляции анизотропных магнитных взаимодействий радикала-зонда. Необходимость учета коэффициентов α_0 в соотношениях (4) и (15) приводит к необходимости накопления данных о молекулярной подвижности спиновых зондов и о связи между молекулярными движениями разного типа.

Благодаря развитию ЭПР-спектроскопии двухмиллиметрового диапазона для ряда нитроксильных радикалов удалось раздельно определить характерные частоты вращения вокруг разных молекулярных осей.⁴¹ При этом оказалось, что отношение времен корреляции вращения слабо зависит от их абсолютных величин, т.е. не зависит от вязкости среды.

Анализ имеющихся в литературе данных по внутримолекулярной подвижности или динамике конформационных переходов показывает, что и эти процессы контролируются молекулярной динамикой среды. В качестве примера можно рассмотреть нитроксильный радикал следующей структуры:



Спектры ЭПР радикала 14 свидетельствуют о внутримолекулярном вращении бензильной группы, проявляющемся в модуляции СТВ, обусловленного двумя β -протонами этой группы.⁴² В результате анализа ширины линий были оценены кинетические параметры внутримолекулярного вращения и показано, что значение энергии активации внутримолекулярных движений зависит от вязкости растворителя. На рис. 15 приведены кинетические параметры внутримолекулярных движений в радикале 14. Видно, что между энергиями активации внутримолекулярных движений и вязкостью растворителя существует определенная связь. Изучение динамики реориентационных движений спиновых зондов в полимерах также показало, что энергии активации вращения радикалов близки к энергиям активации сегментальных

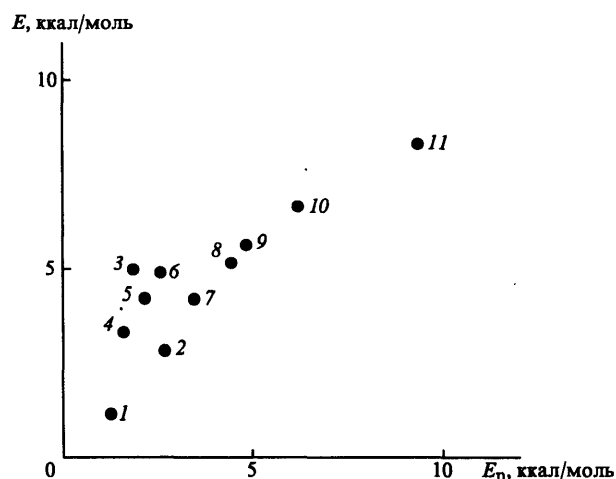
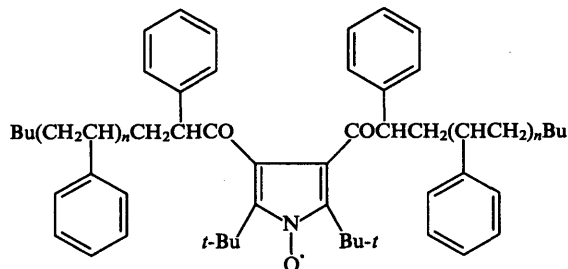


Рис. 15. Связь энергии активации внутримолекулярных вращений в радикале 14 с энергией активации вязкости растворителя E_η (по данным работы⁴²).

1 – сероуглерод, 2 – тетрагидрофуран, 3 – мезитилен, 4 – *n*-гексан, 5 – *n*-октан, 6 – *n*-декан, 7 – этанол, 8 – *n*-пропанол, 9 – *n*-бутанол, 10 – *n*-октанол, 11 – циклогексанол

движений, определенных методом ЯМР,^{43,44} однако частоты вращения радикалов были на 2–3 порядка больше частот сегментальных движений. Таким образом, для этих движений тоже существует линейная корреляция типа $\tau = \alpha\tau_c$, где $\alpha \sim 10^2 \div 10^3$.

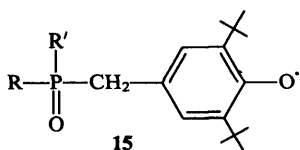
В работе⁴⁵ методом ЭПР исследована динамика конформационных переходов в спин-меченой макромолекуле.



Оказалось, что экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках модели Крамерса.

В работе⁴⁶ по релаксационным изменениям в спектрах ЭПР спин-меченого поливинилпиридина удалось разделить охарактеризовать движения макромолекулы как целого и относительные движения нитроксильной метки, т.е. внутримолекулярные движения. В диапазоне частот $10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ эти движения характеризуются одинаковой энергией активации, т.е. в обоих случаях подвижность определяется вязкостью растворителя вблизи границы макромолекулы. Другими словами, молекулярная подвижность реагентов (вращательная, трансляционная, конформационная и т.д.) полностью определяется динамическими свойствами кинетической клетки в целом, включающей молекулы окружающей среды.

Рассмотренные выше примеры, свидетельствующие о связи между молекулярными движениями разного типа, основывались лишь на симбатном ходе температурных зависимостей частот этих движений. В работе⁴⁷ показано прямое влияние подвижности среды на динамику внутримолекулярных вращательных переходов в фосфорсодержащих феноксильных радикалах следующего строения:



где $R = R' = \text{Ph}$; $R = \text{Ph}$, $R' = \text{EtO}$; $R = R' = \text{EtO}$.

В спектрах ЭПР радикалов **15** при высоких температурах проявляется СТВ неспаренного электрона с ядром ^{31}P , двумя эквивалентными протонами CH_2 -группы пара-заместителя и двумя эквивалентными протонами в мета-положениях ароматического кольца. При понижении температуры в спектрах ЭПР радикалов **15** наблюдается уширение центральной компоненты триплета, обусловленного протонами CH_2 -группы пара-заместителя. При более низких температурах эти протоны становятся неэквивалентными. Такие изменения в спектрах полностью обратимы при изменении температуры, что указывает на существование внутримолекулярных процессов в радикалах **15**, обусловленных заторможенным вращением пара-заместителя вокруг $\text{C}-\text{C}$ -связи относительно плоскости ароматического кольца. В радикалах такого типа СТВ с ядрами пара-заместителя осуществляется по механизму сверхсопряжения²³ и константы СТВ описываются соотношением

$$a = \rho_c^\pi (B_0 + B_2 \cos^2 \Theta),$$

где B_0 и B_2 – параметры, которые для протонов составляют соответственно 0 и 43.5 Гс, а для фосфора – 62 и 136 Гс,⁴⁸ $\rho_c^\pi = 0.4$ – спиновая плотность в пара-положении феноксиль-

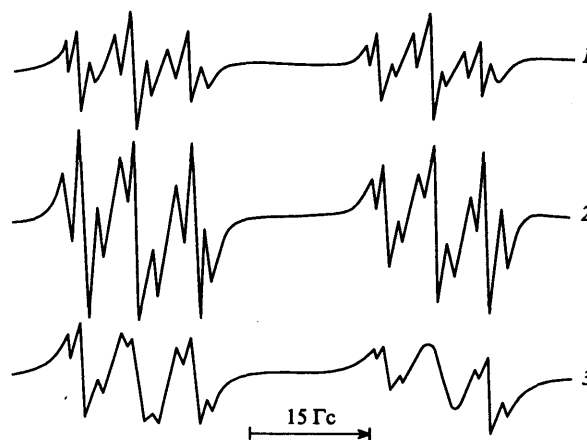


Рис. 16. Спектры ЭПР радикала **15** при 0°C в толуоле (1), смеси толуол + вазелиновое масло в отношении 1:3 (2) и 1:7 (3)

ного радикала,²³ Θ – угол между p -орбиталью атома углерода в пара-положении ароматического кольца и направлением $\text{C}-\text{H}$ - или $\text{C}-\text{P}$ -связи. Разность констант СТВ протонов CH_2 -группы пара-заместителя при низких температурах обусловлена различием углов Θ для этих протонов. Анализ ширины линии позволяет найти характерное время τ внутримолекулярных переходов.

На рис. 16 приведены спектры ЭПР радикала **15** при одной и той же температуре, но в растворах разной вязкости (вязкость изменяли добавлением в толуол вазелинового масла). Видно, что с увеличением вязкости среды происходит уширение центральной компоненты триплета от протонов CH_2 -группы, это свидетельствует о торможении внутримолекулярных переходов. При увеличении вязкости среды также происходит неравномерное уширение компонент СТС, в частности компонент, обусловленных СТВ с ядром ^{31}P . Это позволяет, используя анизотропные магнитные параметры радикала **15**, определить среднее время вращательной корреляции τ_c , характеризующее вращение радикала как целого.⁴⁷ На рис. 17 представлена зависимость τ от τ_c , полученная при изменении состава среды и температуры. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются соотношением (15) при $\tau_f \ll \tau$, причем, с изменением вязкости среды коэффициент $\alpha = 400$ остается постоянным, а с изменением температуры в широком диапазоне α изменяется в соответствии с уравнением (23) ($\alpha_0 \approx 30$,

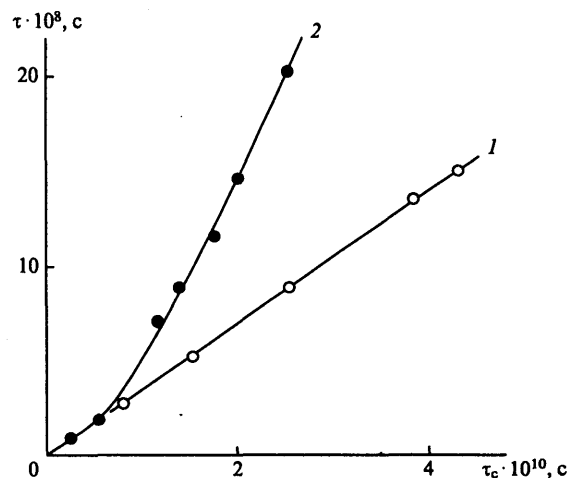


Рис. 17. Зависимость τ от τ_c для радикала **15**.

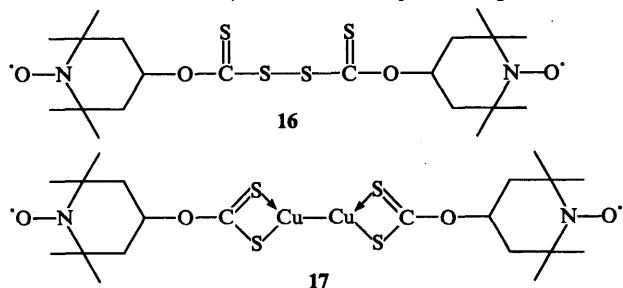
1 – варьирование вязкости среды при 0°C , 2 – варьирование температуры в толуоле от -70 до 20°C

$E_f \approx 2.8$ ккал/моль). Значение α_0 по порядку величины совпадает с полученными ранее параметрами анизотропии вращательных движений нитроксильных радикалов сложной формы.

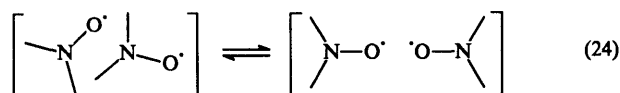
V. Связь вращательной подвижности с динамикой спинового обмена в нитроксильных бирадикалах

Спиновый обмен можно рассматривать как модель реакции переноса электрона, имеющей важное значение в химических и биохимических процессах. В настоящее время достаточно хорошо развита теория и методические подходы к изучению спинового обмена в нитроксильных бирадикалах.⁴⁹ Нитроксильные радикалы и бирадикалы являются наиболее удобными объектами для изучения молекулярной подвижности. Поэтому нам представлялось очевидным, что нитроксильные бирадикалы также окажутся подходящими объектами, позволяющими проследить связь между молекулярной и химической динамикой, в данном случае связь между молекулярной подвижностью и динамикой внутримолекулярного спинового обмена.

В работах^{50, 51} изучено влияние подвижности среды на динамику спинового обмена в бирадикалах на основе спин-меченого ксантогената, имеющих следующее строение:



Бирадикалы 16 и 17 имеют квинтиплетные спектры ЭПР с альтернированно уширенными бирадикальными компонентами.⁵² Они существуют в растворе в виде по крайней мере трех конформаций: «вытянутой конформации» с константой обменного взаимодействия $J=0$ и двух конформаций со сближенными радикальными фрагментами, для одной $J=0$, для другой $J \gg a_N$, где a_N – константы СТВ на ядрах азота. Взаимные переходы между конформациями описываются в рамках клеточной модели.⁴⁹ Согласно представлениям «клеточного» механизма обменных взаимодействий в длинноцепочечных бирадикалах, две последние конформации образуются в результате сближения радикальных фрагментов, попадающих в общую «клетку», в которой они могут взаимодействовать. При этом элементарный акт спинового обмена происходит в результате непосредственного столкновения радикальных фрагментов.



Альтернирование ширины линии бирадикальных компонент спектра ЭПР обусловлено изменением условий модуляции обменного интеграла внутри клетки.⁴⁹ Измерение ширины линии бирадикальных компонент позволяет рассчитывать эффективное время спинового обмена τ_{ex}

$$\tau_{ex} = \frac{4(3)^{1/2}(\Delta H_2 - \Delta H_1)}{\gamma a_N^2}, \quad (25)$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – ширины линий первой и второй компонент спектра ЭПР бирадикала, измеряемые между точками максимального наклона.

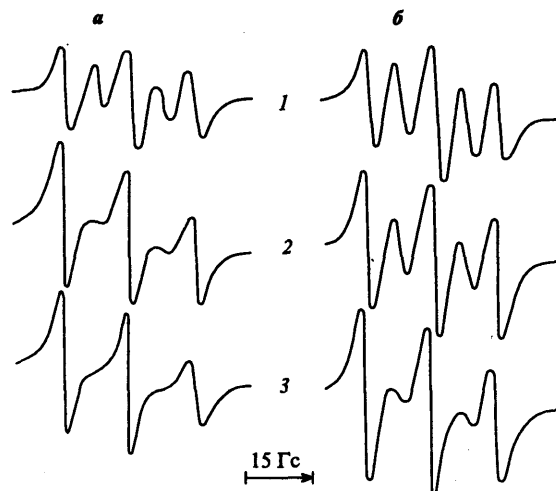


Рис. 18. Спектры ЭПР бирадикала 16 при 20 (а) и 60°C (б) в средах различной вязкости.

Гексан + вазелиновое масло в отношении 1:1 (1), 1:10 (2), 3 – вазелиновое масло

Поскольку спектры ЭПР бирадикалов 16 и 17 являются суперпозицией спектров триплета и квинтиплета, то для определения τ_c радикальных фрагментов необходимо воспользоваться формулой²³

$$\tau_c = 6.6 \cdot 10^{-10} \Delta H_1 \left[\left(\frac{I_1}{I_1'} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (26)$$

где I_1 и I_1' – амплитуды крайних компонент (низкопольной и высокопольной) спектра ЭПР бирадикала. Как будет видно ниже, $\tau_{ex} \gg \tau_c$, и амплитуды бирадикальных компонент, а следовательно, и их ширины остаются одинаковыми. Поэтому для определения τ_{ex} можно использовать соотношение (25), пренебрегая при этом уширением бирадикальных компонент, связанным с эффектами модуляции анизотропных магнитных взаимодействий за счет вращательных движений.

Анализ спектров ЭПР бирадикала 16 в средах различной вязкости показывает (рис. 18), что при увеличении τ_c происходит уширение бирадикальных компонент, τ_{ex} также увеличивается. Зависимость τ_{ex} от τ_c для бирадикала 16 может быть выражена в виде $\tau_{ex} = \alpha \tau_c$, причем в интервале температур 0–60°C коэффициент α не изменяется. Это позволяет сделать вывод о низком барьере активации спинового обмена $E_f < 2RT \approx 1$ ккал/моль и считать $\alpha = \alpha_0$. Для бирадикалов 16 и 17 в среде гексан + вазелиновое масло параметр α_0 составляет 150–170.⁵⁰ Сравнительно большие значения α_0 можно интерпретировать таким образом: на 150–170 актов реориентации радикальных фрагментов происходит только один акт спинового обмена, однако дополнительный множитель α_0 входит в константу скорости k_{ex} в виде стерического фактора. Другими словами, коэффициент α_0 можно интерпретировать как параметр, связывающий частоты молекулярных движений разного типа. Например, вращение радикальных фрагментов вокруг оси, проходящей через связь N–O, не приведет к столкновению радикальных фрагментов, как это показано на схеме (24).

На характер движения радикалов-зондов существенное влияние могут оказывать специфические взаимодействия с молекулами растворителя, поэтому по аналогии с параметрами анизотропии вращения нитроксильных радикалов⁴¹ можно ожидать изменения параметров α_0 для бирадикалов 16 и 17 в различных растворителях. На рис. 19 приведены зависимости τ_{ex} от τ_c для бирадикала 16 в различных

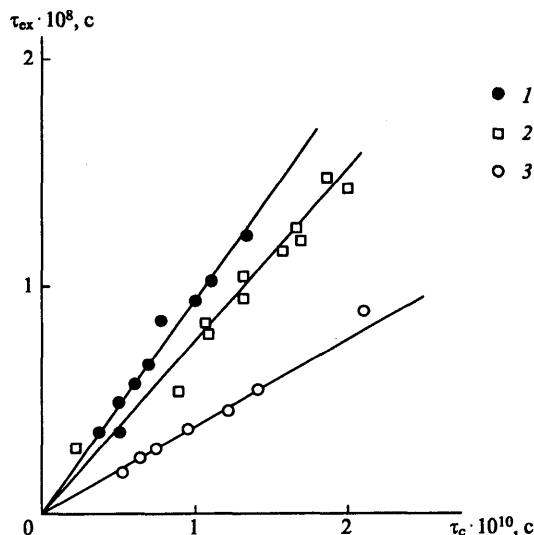


Рис. 19. Зависимость τ_{ex} от τ_c для бирадикала 16 при изменении температуры в ДМСО (1), *n*-бутаноле (2) и ТГФ (3)

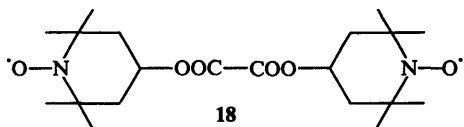
растворителях (величина τ_c варьировалась изменением температуры в широком диапазоне). Видно, что линейная корреляция между τ_{ex} и τ_c удовлетворительно выполняется, но коэффициент пропорциональности α_0 зависит от растворителя. В табл. 4 приведены значения α_0 для различных растворителей, а также предэкспоненциальных множителей τ_c^0 и энергий активации вращения радикального фрагмента в бирадикале E_c . Во всех изученных растворителях температурный ход τ_{ex} и τ_c удовлетворительно описывается аррениусовской зависимостью. В соответствии с полученной линейной корреляцией между τ_{ex} и τ_c находим

$$\tau_{ex}^0 = \alpha_0 \tau_c^0 \quad \text{и} \quad E_{ex} = E_c.$$

Таким образом, в вязкой среде энергия активации внутримолекулярного спинового обмена для бирадикала совпадает с барьером вращения радикального фрагмента.

Как видим, равенство энергий активации для разных молекулярных процессов часто имеет место в исследованиях методом спинового зонда. Некоторые из этих данных были обсуждены выше. Здесь же можно привести еще один пример, иллюстрирующий связь между динамикой внутримолекулярного спинового обмена и вращательной подвижностью.

В работах ^{53, 54} методом двойного электрон-электронного резонанса (ДЭЭР) исследовали спиновый обмен в бирадикале следующего строения:



Метод ДЭЭР позволяет наблюдать процессы с меньшими частотами, чем это возможно в ЭПР. В спектрах ЭПР бирадикала 18, исследованного в вазелиновом масле при температурах $-30 \div +40^\circ\text{C}$, наблюдается СТВ только с одним ядром азота, т.е. во временной шкале ЭПР внутримолекулярный спиновый обмен не проявляется. Эффект ДЭЭР в бирадикале 18 обусловлен внутримолекулярным обменным взаимодействием неспаренных электронов. Температурная зависимость частоты ν_{ex} этого взаимодействия описывается законом Аррениуса с $\nu_{ex}^0 = 10^8 \text{ c}^{-1}$, $E_{ex} = 3.5 \pm 0.7 \text{ ккал/моль}$. Частота вращения бирадикала ν_c , оцененная из спектров ЭПР как для монадирадикала, также удовлетворительно описывается аррениусовской зависимостью с $\nu_c^0 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$,

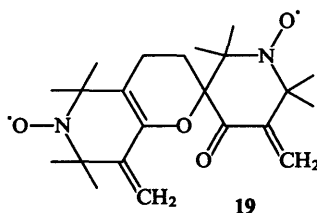
Таблица 4. Параметры α_0 , E_c и τ_c^0 для бирадикала 16 в различных растворителях

Растворитель	α_0	E_c , ккал/моль	τ_c^0 , с	T , $^\circ\text{C}$
Толуол	105 ± 11	1.6 ± 0.2	$2.6 \cdot 10^{-12}$	$-80 \div 10$
Ацетон	100 ± 10	2.2 ± 0.4	$7.7 \cdot 10^{-13}$	$-60 \div -5$
ДМФА	85 ± 8	4.5 ± 1.0	$3.4 \cdot 10^{-14}$	$-30 \div 60$
ДМСО	96 ± 8	5.0 ± 1.0	$2.8 \cdot 10^{-14}$	$10 \div 80$
Ацетофенон	80 ± 7	4.3 ± 0.9	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$30 \div 90$
Гептанол	75 ± 15	7.9 ± 1.0	$1.1 \cdot 10^{-15}$	$30 \div 70$
Бутанол	78 ± 9	3.3 ± 0.5	$6.8 \cdot 10^{-13}$	$0 \div 60$
Метанол	50 ± 7	3.7 ± 0.5	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$-50 \div 10$
ТГФ	38 ± 4	2.8 ± 0.5	$4.4 \cdot 10^{-13}$	$-70 \div 20$

$E_c = 3.9 \pm 1.0 \text{ ккал/моль}$. Измеряемые для бирадикала 18 значения ν_{ex} соответствуют, очевидно, частоте редких столкновений радикальных фрагментов. При этом близость значений энергий активации для ν_{ex} и ν_c свидетельствует о связи вращательного и конформационного движений бирадикала. Следовательно, для бирадикала 18 также выполняется найденная ранее для 16 и 17 зависимость $\tau_{ex} = \alpha_0 \tau_c$, причем для 18 $\alpha_0 \approx 1000$, что на порядок величины превышает соответствующие значения для 16 и 17.

Как было отмечено выше, спиновый обмен в гибких длинноцепочечных бирадикалах, к которым относятся и бирадикалы 16–18, осуществляется в результате столкновения нитроксильных фрагментов. Поэтому линейная связь между характерным временем спинового обмена и временем корреляции вращательной подвижности отражает связь между молекулярными движениями разного типа. Специальный интерес представляет изучение связи между молекулярной подвижностью и динамикой спинового обмена в нитроксильных бирадикалах, для которых сближение и столкновение радикальных фрагментов невозможно и процесс спинового обмена осуществляется через остов по косвенному механизму. Такой механизм спинового обмена предполагается для жестких нитроксильных бирадикалов.⁴⁹

В работе ⁵⁵ исследовано влияние молекулярной подвижности на динамику спинового обмена в нитроксильном бирадикале следующей структуры:



Спектры ЭПР 19 изучены в работе.⁵⁶ В растворах низкой вязкости спектр представляет собой квинтет с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1 (при локализации спина на одном NO-фрагменте наблюдался бы триплет 1:1:1). Ширина бирадикальных компонент слабо зависела от температуры. Это позволило авторам сделать вывод о косвенном механизме обмена по цепочке σ - и π -связей.

Спектры ЭПР бирадикала 19 в вязких растворах вазелинового масла и длинноцепочечных алифатических спиртов исследованы в работе.⁵⁵ Из рис. 20 видно, что при изотермическом увеличении вязкости среды происходит заметное уширение бирадикальных компонент спектров ЭПР. Для спектров в вазелиновом масле наблюдается триплет, свидетельствующий об отсутствии во временной шкале ЭПР внутримолекулярного спинового обмена. При повышении температуры раствора бирадикала 19 в вазелиновом масле наблюдается появление и дальнейшее сужение бирадикаль-

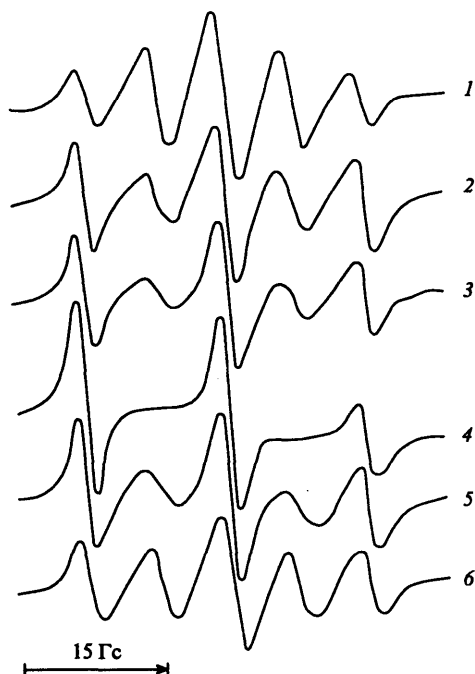


Рис. 20. Спектры ЭПР бирадикала 19 в гексане при 20°C (1), в смеси гексан + вазелиновое масло в соотношениях 1:3 при 20°C (2); 1:5 (3) и в вазелиновом масле при 20 (4), 40 (5), 60°C (6)

ных компонент, что отчетливо проявляется в возрастании их относительной амплитуды. При этом отношение интегральных интенсивностей всех компонент спектра всегда соответствует биномиальному. Аналогичные изменения наблюдаются при сравнении спектров ЭПР бирадикала 19 в этаноле, бутаноле, октаноле и деканоле. В указанном ряду скорость внутримолекулярного спинового обмена падает.

Таким образом, для бирадикала 19 также обнаружено торможение внутримолекулярного спинового обмена с

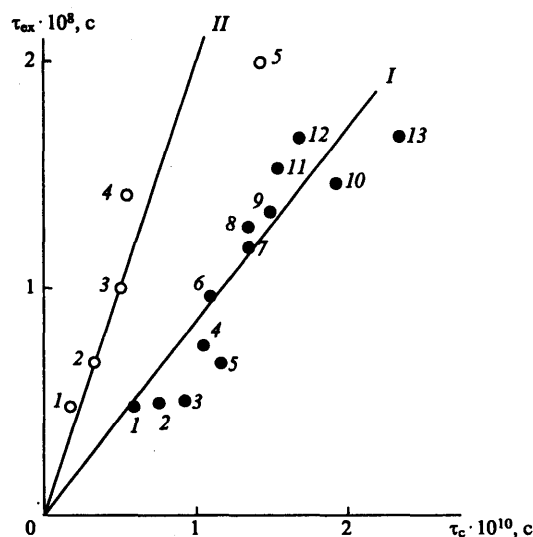


Рис. 21. Зависимость τ_{ex} от τ_c для бирадикала 19.

I – при варьировании состава среды (отношение концентраций гексана и вазелинового масла) и температуры (°C): 1 – 1:3, 60; 2 – 1:3, 50; 3 – 1:5, 60; 4 – 1:3, 40; 5 – 1:5, 50; 6 – вазелиновое масло, 60; 7 – 1:5, 40; 8 – 1:3, 30; 9 – 1:5, 30; 10 – вазелиновое масло, 50; 11 – 1:3, 20; 12 – 1:5, 20; 13 – вазелиновое масло, 40. II – в деканоле при 60 (1), 50 (2), 40 (3), 30 (4) и 20°C (5)

уменьшением подвижности среды, хотя трудно представить, какой тип движения бирадикала может быть ответственным за процесс спинового обмена между нитроксильными фрагментами. Несмотря на относительно жесткую структуру бирадикала 19, для осуществления элементарного акта спинового обмена, по-видимому, необходима определенная регибридизация молекулярных орбиталей, требующая относительных смещений атомов в молекуле. В этом случае малоподвижные частицы среды, образующие «стенки клетки», будут препятствовать этим смещениям, что в конечном счете приведет к замедлению внутримолекулярного спинового обмена. Таким образом, даже для осуществления столь простого акта спинового обмена необходима структурная реорганизация клетки (бирадикал + окружающие молекулы среды).

Зависимость между τ_{ex} и τ_c для бирадикала 19 имеет также линейный характер (рис. 21). В инертной среде $\alpha_0 = 85$, в спиртовой матрице $\alpha_0 = 200$. В растворителях с низкой вязкостью (этанол, гексан, толуол) спектр ЭПР бирадикала 19 остается квинтетным без заметного уширения бирадикальных компонент даже при низких температурах ($-60 \div -80^\circ\text{C}$), однако при этом амплитуды крайних компонент спектра также не отличаются, что свидетельствует о достаточно быстром вращении бирадикала. Этот факт, по-видимому, отражает особенности микроскопической организации клетки вокруг бирадикала 19, так как для «обычных» спиновых зондов, например для бирадикалов 16 и 17, в этих условиях наблюдается монотонное уменьшение вращательной подвижности нитроксильных фрагментов при понижении температуры. По-видимому, молекула 19 благодаря особенностям своей структуры в низкотемпературных растворителях может обеспечить молекулярную организацию ближайшего окружения с более низкой микроскопической вязкостью.

Приведенные выше данные свидетельствуют о необходимости рассмотрения молекулярной динамики кинетической клетки в целом, включающей вращательную подвижность зонда и локальные движения среды. В работе⁵⁷ в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР исследован стабильный радикал перхлортрифенилметила. Отсутствие сверхтонкой структуры существенно упрощает интерпретацию спектров ЭПР, а анизотропия g-фактора оказывается достаточной для получения необходимой информации как о вращении спинового зонда, так и о локальном движении среды. В этом случае также наблюдалась линейная связь между характерным временем локальных смещений и временем реориентации молекулы зонда на большие углы, что является еще одним примером корреляции между частотами разных процессов в одной матрице. Можно представить себе, что сложные молекулярные движения в конденсированной фазе осуществляются за счет диффузионного накопления и некоторых элементарных «квантов» движения.⁵⁸ Тогда частоты различных типов движений отличаются только коэффициентом n^2 и линейно коррелируют друг с другом. Локальные смещения среды, охарактеризованные в работе,⁵⁷ могут выступать в роли таких элементарных движений, лежащих в основе корреляции частот различных молекулярных процессов.

VI. Заключение

Конечной целью исследований в области химической физики является, в частности, выяснение связи между физическими и химическими свойствами молекул. Применительно к химическим процессам в конденсированных средах правильнее говорить не о физических свойствах отдельных молекул, а о свойствах кинетической клетки, включающей реагенты и окружающие молекулы среды, влияющие на реакционную способность. Одним из основных свойств такой клетки является молекулярная подвижность, количественное описание которой позволит предсказать

различия между реакционной способностью в идеальном растворе и реальной вязкой среде типа стекла, аморфных полимеров и биологических структур.

Представленные в настоящем обзоре экспериментальные результаты позволяют надеяться, что изучение молекулярной подвижности свободных радикалов может дать универсальный подход к предсказанию реакционной способности в вязких средах и аморфных твердых телах. Результаты изучения могут рассматриваться в качестве исходных для построения микроскопических моделей химических реакций в конденсированных средах.

Литература

- О.Е.Якимченко, Я.С.Лебедев. В кн. *Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле*. Черногловка, 1981. С.27
- В.А.Рогинский, В.Б.Миллер. *Докл. АН СССР*, **213**, 642 (1973)
- В.А.Рогинский, В.Б.Миллер. *Докл. АН СССР*, **215**, 1164 (1974)
- Е.Л.Шанина, В.А.Рогинский, В.Б.Миллер. *Высокомолекуляр. соединения*, **19Б**, 447 (1977)
- А.П.Грива, Л.Н.Денисова, Е.Т.Денисов. *Докл. АН СССР*, **232**, 1343 (1977)
- A.P.Griva, E.T.Denisov. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1051 (1976)
- А.П.Грива, Л.Н.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **19**, 309 (1978)
- А.П.Грива, Л.Н.Денисова, Е.Т.Денисов. *Высокомолекуляр. соединения*, **21А**, 849 (1979)
- А.П.Грива, Л.Н.Денисова, Е.Т.Денисов. *Высокомолекуляр. соединения*, **19А**, 219 (1977)
- О.Н.Карпукхин. *Успехи химии*, **47**, 1119 (1978)
- Ya.S.Lebedev, A.I.Burshtein. *Chem. Phys.*, **12**, 259 (1976)
- V.S.Gurman, V.I.Pergushov. *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 105 (1976)
- В.К.Милинчук, Э.Р.Клишпонт, С.Я.Пшежецкий. *Макроради. калы*. Химия, Москва, 1980
- А.М.Вассерман, А.А.Дадали, А.Л.Коварский. *Докл. АН СССР*, **237**, 130 (1977)
- Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1982
- А.Л.Коварский, И.И.Алиев. *Высокомолекуляр. соединения*, **25А**, 2293 (1983)
- Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
- Я.С.Лебедев. *Докл. АН СССР*, **281**, 636 (1985)
- Я.С.Лебедев. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы*. Химия, Москва, 1985. С.220
- Ya.S.Lebedev. *Pure and Appl. Chem.*, **62**, 261 (1990)
- В.А.Рогинский. *Феноксильные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность*. Наука, Москва, 1988
- А.Ю.Брезгунов, А.А.Дубинский, О.Г.Полужков. *Журн. структур. химии*, **33**, 69 (1992)
- А.Л.Бучаченко, А.М.Вассерман. *Стабильные радикалы*. Химия, Москва, 1973
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, М.И.Кабачник, Я.С.Лебедев. *Докл. АН СССР*, **302**, 889 (1988)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, М.И.Кабачник, Я.С.Лебедев. *Докл. АН СССР*, **306**, 138 (1989)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Хим. физика*, **8**, 1377 (1989)
- Р.Р.Рахимов, П.М.Соложенкин, Р.А.Жулиев. *Журн. физ. химии*, **64**, 2281 (1990)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 781 (1990)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1635 (1990)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 368 (1991)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Хим. физика*, **8**, 1265 (1989)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1663 (1990)
- Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, А.И.Прокофьев, М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **47**, 1048 (1978)
- Ya.S.Lebedev, R.R.Rakhimov, A.I.Prokofev, A.Yu.Bresgunov. *Pure and Appl. Chem.*, **64**, 873 (1992)
- А.Керрингтон, Э.Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии*. Мир, Москва, 1970
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **67** (1993)
- З.К.Касымбекова, А.И.Прокофьев, А.А.Ходак. *Хим. физика*, **2**, 401 (1983)
- А.И.Прокофьев, Н.А.Малышева, Н.Н.Бубнов. *Докл. АН СССР*, **252**, 370 (1980)
- А.И.Прокофьев, Т.И.Прокофьева, Н.Н.Бубнов. *Докл. АН СССР*, **245**, 1393 (1979)
- R.A.Marcus. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 641 (1972)
- О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **52**, 1490 (1983)
- L.Jonkman, J.Kommandeur. *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 579 (1970)
- В.Б.Стрюков, Г.В.Королев. *Высокомолекуляр. соединения*, **11А**, 419 (1969)
- А.М.Вассерман, А.Л.Бучаченко, А.Л.Коварский, М.Б.Нейман. *Высокомолекуляр. соединения*, **10А**, 1930 (1968)
- C.Friedrich, F.Laupretre, C.Noel, L.Monnerie. *Macromolecules*, **14**, 1119 (1981)
- О.Г.Полужков, А.А.Дубинский, О.Я.Гринберг, Я.С.Лебедев. *Хим. физика*, **2**, 182 (1983)
- Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Н.А.Карданов. *Хим. физика*, **8**, 1619 (1989)
- А.И.Прокофьев, Н.П.Провоторова, Н.А.Карданов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1865 (1981)
- В.Н.Пармон, А.И.Кокорин, Г.М.Жидомиров. *Стабильные бирадикалы*. Наука, Москва, 1980
- Р.Р.Рахимов, П.М.Соложенкин, Я.С.Лебедев. *Докл. АН СССР*, **303**, 1410 (1988)
- Р.Р.Рахимов, П.М.Соложенкин, Я.С.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **64**, 2057 (1990)
- А.В.Иванов, П.М.Соложенкин, Ф.А.Швенглер. *Докл. АН СССР*, **289**, 909 (1986)
- В.А.Бендерский, П.А.Стунжас, В.А.Соколов. *Оптика и спектроскопия*, **28**, 278 (1970)
- В.А.Бендерский, В.И.Гольданский, А.И.Ракоед. *Докл. АН СССР*, **204**, 1143 (1972)
- R.R.Rakhimov, A.I.Semikopny, Ya.S.Lebedev. *Mendeleev Compt.*, **2** (1992)
- А.Б.Шапиро, В.П.Иванов, О.М.Хвостач, Э.Г.Розанцев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1688 (1973)
- О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, О.Г.Полужков, Я.С.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **64**, 1568 (1990)
- Ya.S.Lebedev. In *Soviet Scientific Reviews Chemistry*. Acad. Publ., Harwood, 1987. P.67

THE CORRELATION BETWEEN MOLECULAR AND CHEMICAL DYNAMICS FOR ELEMENTARY RADICAL REACTIONS IN VISCOSE MEDIA

R.R.Rakhimov, A.I.Prokof'ev, Ya.S.Lebedev

V.I.Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences Republic of Tadjikistan

Aini St., 299, 734063 Dushanbe, Republic of Tadjikistan

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

Vavilov St., 28, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

Kosygin St., 4, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

The analysis of experimental data of the effect of viscosity on free radical elementary chemical reactions kinetics was made. The dynamics effects in EPR spectroscopy were used for parallel investigation of molecular and chemical dynamics. Intramolecular reactions of free radicals and spin exchange in biradicals are considered. It is shown that these intramolecular processes are controlled by molecular dynamics of the cage.

Bibliography – 58 references.

Received January 18, 1993