

УДК 538.113

Р. З. Сагдеев и Ю. Н. Молин

РЕГИСТРАЦИЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ С ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Методом спин-эхо проведено исследование времен релаксации T_1 и T_2 в растворах дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в органических растворителях, обладающих хорошими донорными или акцепторными свойствами. Найдено значительное отклонение величины T_1/T_2 от 1, что указывает на делокализацию неспаренного электрона с ДФПГ на исследуемые молекулы. Дополнительные доказательства такой делокализации получены при исследовании химических сдвигов в спектрах ЯМР высокого разрешения и при измерении констант сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР в тех же системах. Полученные результаты объясняются образованием комплексов с переносом заряда между ДФПГ и органическими молекулами.

Явление делокализации неспаренного электрона (точнее спиновой плотности) по радикалу является твердо установленным фактом и хорошо изучено методом ЭПР. Наблюдать этим методом делокализацию на соседние молекулы, однако, не удастся. Влияние растворителей на сверхтонкую структуру спектров ЭПР свободных радикалов [1—9] может служить лишь косвенным указанием на возможность такого явления.

Однозначным доказательством существования делокализации спиновой плотности на соседние молекулы могла бы служить аномалия в отношении времен ядерной магнитной релаксации T_1/T_2 в растворах свободных радикалов (T_1 — время спин-решеточной релаксации, T_2 — время спин-спиновой релаксации). Несмотря на множество работ по исследованию протонной релаксации в водных и некоторых безводных растворах парамагнитных ионов, аналогичные работы по растворам свободных радикалов начаты лишь в самое последнее время. Гутовский и Тай [10] сообщили результаты исследования релаксации протонов и ядер фтора растворителя в растворах радикалов α, α -дифенил- β -пикрилгидразила (ДФПГ) и дитрет-бутилнитрооксида. Эти авторы получили доказательства делокализации неспаренного электрона на фторароматические молекулы, исследуя релаксацию ядер фтора. Однако по релаксации протонов эффекта практически не наблюдалось. В работе Самитова и Ибраимова установлена делокализация неспаренного электрона с радикала окиси тетраметилпентаметиленамина на гидроксильный водород этилового спирта [11].

Как известно, свободные радикалы обладают повышенным сродством к электрону и сравнительно низким потенциалом ионизации, и, следовательно, должны обладать склонностью к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) с хорошими донорами и акцепторами электронов. В литературе имеются экспериментальные данные, которые допускают возможность образования комплекса молекула — радикал [12]. В работе [13] делается попытка теоретического обоснования такой возможности на примере фенол — феноксил.

При образовании КПЗ условия для наблюдения делокализации неспаренного электрона должны быть наилучшими. Поэтому мы предприняли попытку зарегистрировать делокализацию неспаренного электрона с радикала ДФПГ на соединения, обладающие низким потенциалом ионизации или повышенным сродством к электрону.

Времена протонной магнитной релаксации измерялись методом спин-эхо на ядерном магнитном релаксметре Казанского завода электронно-вычислительных машин при комнатной температуре на частоте 17 мгу. Все растворы готовили на воздухе.

Влиянием растворенного кислорода на времена релаксации можно было пренебречь, поскольку концентрация ДФПГ значительно превышала концентрацию растворенного кислорода, а эффективный магнитный момент кислорода [14] меньше, чем у ДФПГ. Применяемые образцы были марки «х.ч.».

Результаты измерений T_1 и T_2 для протонов исследованных нами веществ в присутствии ДФПГ собраны в табл. 1. Для первых четырех соединений T_1 заметно превышает T_2 , что указывает на значительную делокализацию неспаренного электрона с радикала на протоны растворителя.

Интересно сравнить наши данные с результатами, полученными в работе [10]. В табл. 2 собраны значения T_1/T_2 для различных растворителей, а также потенциалы ионизации молекул растворителя, которые могут служить мерой способности к образованию КПЗ. Для нитрометана и нитробензола, которые являются типичными акцепторами электрона, потенциалы ионизации не приведены. Сродство к электрону этих молекул нам не известно.

Таблица 1

Растворитель	Концентрация ДФПГ, M	$T_1 \times 10^4$, сек	$T_2 \times 10^4$, сек
Нитробензол	0,07	8,2	3,6
Нитрометан	0,05	19,6	7,6
CCl ₄ + нафталин (1,77 M)	0,05	11,9	5,5
CCl ₄ + дифенил (1,14 M)	0,04	13,6	9,7
Диоксан	0,11	7,0	7,0

Таблица 2

Растворитель	T_1/T_2	Потенциалы ионизации молекул растворителя ** I, эв [15]	Растворитель	T_1/T_2	Потенциалы ионизации молекул растворителя ** I, эв [15]
Хлороформ *	1,12	11,42	1,3,5-Трифторбензол *	1,18	≤ 9,15
Ацетонитрил *	1,13	11,96	CCl ₄ + дифенил (1,14 M)	1,42	8,3
1,1-Дихлорэтан *	1,13	≤ 11,1	CCl ₄ + нафталин (1,77 M)	2,15	8,1
Диоксан *	1,15	9,52	Нитробензол	2,3	—
Бензол *	1,16	9,24	Нитрометан	2,6	—

* Результаты, полученные в [10].

** Для хлорэтана I = 11,1 эв, для фторбензола I = 9,15 эв.

Из табл. 2 видно, что значения потенциала ионизации молекул растворителя коррелируют с протонным отношением T_1/T_2 (при уменьшении потенциала ионизации отношение T_1/T_2 растет). Отметим, что наши данные для раствора ДФПГ в диоксане совпадают в пределах точности измерений (около 10%) с результатами работы [10]. Необходимо отметить, что в случае нитробензола, нафталина и дифенила измеренные T_1 и T_2 являются некоторыми эффективными величинами, так как протоны этих молекул неэквивалентны. Для того, чтобы доказать, что аномалия в отношении T_1/T_2 не связана с этой неэквивалентностью, мы заменили в нит-

робензоле радикал ДФПГ на парамагнитные ионы $Fe^{3+}(FeCl_3)$. В такой системе, как можно ожидать, контактное взаимодействие и обусловленная им аномалия должны отсутствовать. Найденное на опыте отношение T_1/T_2 в этом случае действительно оказалось близким к единице ($T_1/T_2 = 1,3$).

Для получения дополнительных сведений о делокализации спиновой плотности на растворитель мы воспользовались еще одним методом — измерением парамагнитных сдвигов в спектрах протонного резонанса. Изме-

Таблица 3

Растворитель	Концентрация ДФПГ, M	Сдвиг $\Delta\nu$, гу	A/\hbar , гу	$\tau_h \times 10^6$, сек
Нитрометан	0,03	$5,4 \pm 2$	$3,5 \cdot 10^6$	0,48
Нитробензол	0,07	$7,0 \pm 2$	$1,1 \cdot 10^6$	3,8
CCl_4 + нафталин (1M)	0,02	$7,3 \pm 3$	$> 3,3 \cdot 10^6$	$< 6,3$
CCl_4 + дифенил (1M)	0,02	$2,8 \pm 1$	$> 1,5 \cdot 10^6$	< 8

рение сдвигов проводилось на спектрометре ЯМР высокого разрешения JNM-364-H на частоте 40 мгу. В качестве внутреннего стандарта был использован циклогексан. Было установлено, что во всех системах, в которых отношение T_1/T_2 значительно отличалось от единицы, сигналы ЯМР

Таблица 4

Растворитель	Спиновая плотность на протонах растворителя, %	Спиновая плотность на молекулах растворителя, %	$\Delta a_N \pm 0,4$, с	Изменение спиновой плотности на ядрах азота ДФПГ, %
Нитрометан	0,5	> 10	1,4	3,9
Нитробензол	0,2	4	0,5	1,4
CCl_4 + нафталин (1M)	0,16	4	1,0	2,7
CCl_4 + дифенил (1M)	0,09	2	0	0

растворителя сдвинуты в сторону сильного поля (в системе ДФПГ — диоксан сдвига не обнаружено). Величины сдвигов приведены в табл. 3. Из этих данных можно найти значения констант сверхтонкого взаимодействия A , используя известное соотношение для сдвига, обусловленного контактным взаимодействием [16]

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{3kT} (\gamma_s/\gamma_H) S(S+1)n \frac{N}{N_0} A. \quad (6)$$

Здесь N и N_0 — число радикалов и протонсодержащих молекул в 1 мл, n — координационное число. Вычисленные значения A при $n = 2$ приведены в табл. 3. В двух последних системах расчет по формуле (1) дает нижнюю границу для величины константы A , поскольку в комплекс с ДФПГ наряду с молекулами нафталина и дифенила могут войти молекулы CCl_4 . Результаты расчета показывают, что значения A в исследованных системах близки к соответствующим значениям для гидратированных парамагнитных ионов группы железа.

Интересно отметить, что регистрация парамагнитных сдвигов оказалась возможной, несмотря на сравнительно большое время релаксации электронного спина ДФПГ. Очевидно время корреляции контактного взаимодействия определяется не этим процессом, а более быстрым процессом распада комплекса радикал-растворитель. Время такого распада τ_h можно оценить — зная A , T_1 и T_2 , если воспользоваться формулой

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{1}{3} S(S+1) \frac{Nn}{N_0} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \tau_h, \quad (2)$$

которая вытекает из уравнений Соломона — Бломбергера [17]. Результаты таких оценок приведены в последнем столбце табл. 3. Из этих оценок следует, что время жизни комплексов действительно много меньше типичных времен спин-решеточной релаксации свободных радикалов в растворах (10^{-6} — 10^{-7} сек).

Положительный знак парамагнитного сдвига, по нашему мнению, согласуется с представлениями о переносе заряда. В ароматических молекулах, за счет образования КПЗ, на ядрах углерода появляется положительная спиновая плотность, а на протонах — отрицательная, что и приводит к смещению сигнала протонов в сторону сильного поля. В случае нитрометана неспаренный электрон, по-видимому, локализован в π -системе нитрогруппы. Можно предположить, что распределение спиновой плотности в этом случае сходно с распределением спиновой плотности в аллильном радикале [18], т. е. на ядрах кислорода она положительна, а на ядре азота и протонах — отрицательна. Отметим, что в наших системах спиновая плотность делокализуется с ДФПГ сначала на орбиты углерода (нитробензол, нафталин, дифенил) или азота (нитрометан) и лишь затем, на орбиты водорода.

Вычислив из величины парамагнитных сдвигов спиновую плотность на протонах, мы оценим полную спиновую плотность на молекулах растворителя (табл. 4). Полный перенос спиновой плотности столь значителен, что мы предприняли попытку зарегистрировать его еще одним методом — по изменению сверхтонкого расщепления в спектре ЭПР. Оказалось, что расщепления на ядрах азота ДФПГ в наших системах действительно меньше, чем в инертном растворителе (CCl_4). Однако наблюдаемые изменения констант Δa_N значительно меньше ожидаемых. Возможно это расхождение связано с тем, что делокализация спиновой плотности на растворитель происходит не только с атомов азота, но и с других частей радикала. Другой причиной расхождения может служить то, что значительный вклад в делокализацию спиновой плотности вносит механизм спиновой поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Geske, A. H. Maki. J. Amer. Chem. Soc., 82, 2671 (1960).
2. E. W. Stone, A. H. Maki. J. Chem. Phys., 36, 1944 (1962).
3. M. Bruin, F. W. Heineken, F. Bruin. J. Chem. Phys., 37, 452 (1962).
4. I. Gendell, I. H. Freed, G. K. Frankel. J. Chem. Phys., 37, 2832 (1962).
5. Y. Deguchi. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 260 (1962).
6. I. Pannal. Mol. Phys., 5, 291 (1962).
7. I. Pannal. Mol. Phys., 7, 317 (1964).
8. P. Ludwig. J. Amer. Chem. Soc., 86, 4568 (1964).
9. А. В. Ильясов. Ж. структ. химии, 3, 95 (1962).
10. H. S. Gutowsky, J. Ch. Tai. J. Chem. Phys., 39, 208 (1963).
11. Ю. Ю. Самитов, Д. Ибраимов. Теор. и эксперим. химия, 1, 387 (1965).
12. R. Kreilich, S. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 84, 306 (1962).
13. А. М. Мелешина, Л. П. Залукаев. Ж. физ. химии, 38, 1434 (1964).
14. G. Chiarotti, L. Giulotto. Phys. Rev., 93, 1241 (1954).
15. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. Изд-во АН СССР, М., 1962.
16. N. Bloembergen. J. Chem. Phys., 27, 595 (1957).
17. I. Solomon, N. Bloembergen. J. Chem. Phys., 25, 261 (1956).
18. Д. Инграм. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. ИЛ, М., 1961.