

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФИЛИППОВ, Ю. М. РЫЖМАНОВ
член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

Э.П.Р. В РАСТВОРАХ ДФПГ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Изучение изменений констант сверхтонкого взаимодействия, ширины линий и g -факторов в спектрах э.п.р., происходящих при наложении внешнего гидростатического давления на образец, дает возможность получать сведения о динамике взаимодействий парамагнитных частиц друг с другом и со средой. Так, результаты по исследованию растворов комплексов ряда ионов переходных групп выявили особенности в спектрах э.п.р., которые связаны с макро- и микровязкостью среды⁽¹⁾. В этом плане представляло интерес провести аналогичные исследования в растворах стабильных свободных радикалов. Известны лишь две публикации, в которых сообщалось об изучении влияния давления на спектры э.п.р. в растворе ди-трет.-бутилнитроксида⁽²⁾. Авторы показали, что наблюдаемую зависимость ширины линии (δH) от внешнего давления в трехкомпонентном спектре (с.т.с. от одного ядра $N^{14}C$ $I=1$) можно описать в рамках теории Кивелсона⁽³⁾. О возможных причинах наблюдавшегося при этом изменения констант с.т.с. с давлением не сообщается.

Для измерений нами был выбран достаточно хорошо изученный стабильный радикал ДФПГ, концентрация которого в растворе толуола и

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. растворов ДФПГ при различных давлениях

P , ат.	$A_1 \pm 0,2$, э	$A_2 \pm 0,2$, э	$(\delta H) \pm 0,2$, э	A_1/A_2	T/η_1 град·сп ⁻¹ *
В толуоле					
1	7,79	9,86	6,54	0,79	579
950	7,88	9,84	6,40	0,80	308
2600	8,05	9,82	6,10	0,82	156
4100	8,24	9,80	5,76	0,84	73
5000	8,43	9,59	5,80	0,88	53
6000	8,79	9,16	5,94	0,96	37
В бензоле					
1	7,7	9,74	6,52	0,79	535
950	7,82	9,77	6,22	0,80	245

* Взяты из⁽⁹⁾ и приведены к 303° К.

Таблица 2

Параметры спектров э.п.р. растворов ДФПГ при различных температурах*

T -ра, °С	$A_1 \pm 0,05$, э	$A_2 \pm 0,05$, э	$(\delta H) \pm 0,05$, э,	A_1/A_2	T/η_1 град·сп ⁻¹
В толуоле					
40	7,75	9,88	6,18	0,78	894
20	7,85	9,8	6,10	0,8	419
-5	7,89	9,9	5,77	0,8	233
В бензоле					
40	7,85	9,75	5,55	0,81	626
20	7,90	9,75	5,50	0,81	451

* Измерения выполнены на э.п.р. спектрометре «Bruker».

бензола (без предварительного вакуумирования) не превышала $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Измерения выполнены при комнатной температуре на спектрометре РЭ1301, оборудованном специальной приставкой⁽⁴⁾. Обработка экспериментальных спектров проводилась на ЭВМ. Результаты представлены в табл. 1. A_1 и A_2 — константы фермиевского AIS -взаимодействия, относящиеся соответственно к N_a и N_b атомам азота гидрази-

нового фрагмента молекулы ДФПГ. Для сравнения в табл. 2 при различных температурах приведены соответствующие параметры для ДФПГ в толуольном и бензольном растворах, вакуумированных до $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

Исследования, проведенные методом э.п.р. на большом количестве свободных радикалов производных гидразинового ряда, показали, что всякое изменение спиновой плотности на центральных атомах азота гидразинового фрагмента является следствием уменьшения или увеличения акцепторных свойств пиррильной группы. Такие изменения могут быть вызваны как влиянием заместителей, участвующих в сопряжении (5), так и конформациями остатка молекулы (6). Другой причиной является межмолекулярное взаимодействие между молекулами радикала и растворителя: образование комплексов с контактным переносом заряда (к.п.з.) между молекулой радикала (акцептор) и молекулой растворителя (донар) (7, 8). Так в (8) при изучении температурной зависимости констант с.т.с. и δH в различных растворителях было показано, что взаимодействие типа к.п.з. обусловлено термическим возбуждением в результате теплового движения молекул в растворе.

Анализируя изменения констант с.т.с. от давления, нетрудно заметить, что характер этого изменения сходен с характером изменения этих констант от температуры (табл. 1 и 2); последнее, согласно (8), обусловлено образованием к.п.з. в растворе. Так, понижение температуры, ровно как и повышение давления до 4 кат., мало влияет на константу A_2 (всего до $\sim 1\%$ в сторону уменьшения) и достаточно сильно изменяет константу A_1 (до $\sim 6\%$ в сторону увеличения). Сужение δH (почти на $\sim 14\%$) с ростом давления до 4 кат. также коррелирует с

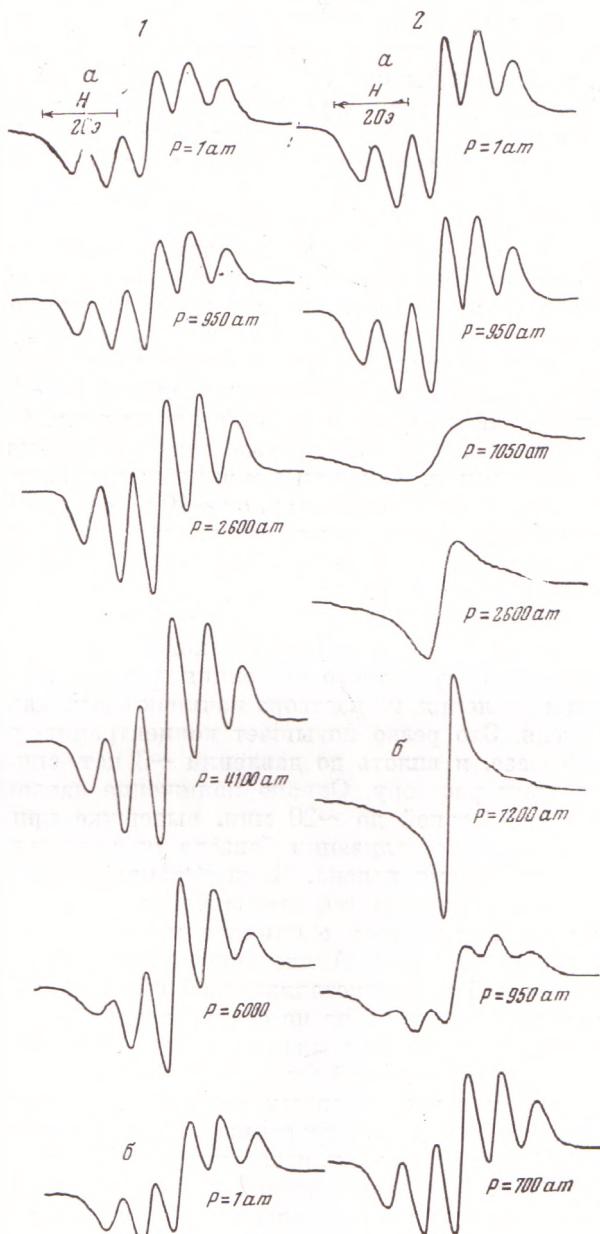


Рис. 1. Спектры э.п.р. растворов ДФПГ в толуоле (1) и в бензole (2): а – при повышении давления, б – при снятии давления

наблюдаемым уменьшением δH при понижении температуры. Сопоставляя приведенные экспериментальные факты, можно заключить, что наблюдаемое изменение в константах с.т.с. для ДФПГ вплоть до давлений ~4 кат., обусловлено увеличением вязкости среды. В этом случае заторможенное движение молекул в более вязком растворе (см. табл. 1) увеличивает время жизни к.п.з.

Повышение давления от 4 до 6 кат. приводит к более резкому изменению параметров спектров э.п.р. ДФПГ, а ширина линии начинает расти. Эти эффекты можно рассматривать как следствие более интенсивного проявления деформации связей в молекулах, которая возникает в результате уменьшения средних расстояний между ними. К такому выводу мы приходим, сопоставляя результаты работы ⁽⁶⁾, где было установлено, что поворот пикрильной группы вокруг связи N_b-C вызывает уширение линии э.п.р.

Характер изменения параметров спектров э.п.р. в бензольном растворе до давления ~950 ат. аналогичен рассмотренному выше для толуольного раствора. Дальнейшее повышение давления до 1050 ат. приводит к скачкообразному изменению вида спектра: вместо хорошо разрешенной с.т.с. наблюдается единичная дипольно-ужириренная линия с $\delta H \sim 20$ э, которая затем с повышением давления до 1,5 кат. (см. рис. 1) сужается в два раза. Дальнейшее повышение давления до ~3 кат. не вызывает видимых изменений в форме и ширине линии э.п.р. Обратный процесс восстановления с.т.с. при снятии давления не совпадает с прямым процессом, описанным выше. Так, при понижении давления от ~3 до ~1,2 кат. происходит сужение линии э.п.р. от ~10 до ~4 э, а форма оказывается обменно-суженной. Дальнейшее понижение давления приводит к плавному уменьшению амплитуды обменно-суженной линии, а на ее крыльях появляются пики с.т.с.

Известно, что при давлении ~1 кат. и комнатной температуре бензол кристаллизуется ⁽⁹⁾. При переходе бензола с растворенным в нем ДФПГ из одного агрегатного состояния в другое, которое наступает с увеличением давления, из раствора начинают выпадать кристаллы чистого растворителя. Это резко повышает концентрацию радикала в остаточной жидкой фазе, и вплоть до давлений ~3 кат. спектр соответствует высокомолярному раствору. Однако понижение давления от 3 до 1,2 кат. (даже при длительной до ~20 мин. выдержке при этом давлении) усиливает процесс кристаллизации бензола из раствора. Причина этого нам в настоящее время неясна. Концентрация радикала в оставшемся жидким бензоле увеличивается настолько, что радикал выпадает в осадок, и в этом случае фиксируется единичная узкая (~4 э) линия, характерная для твердого радикала. Аналогичное увеличение интенсивности сигнала э.п.р. от твердой поликристаллической фазы парамагнетика при снятии давления зарегистрировано на спектрах э.п.р. и в работе ⁽¹⁰⁾. Дальнейшее понижение давления приводит к плавлению бензола и растворению в нем поликристаллической фазы ДФПГ, что отмечается на спектрах э.п.р. появлением и затем полным восстановлением с.т.с. (см. рис. 1).

Перейдем к рассмотрению ширины линии. Асимметричное уширение линий в спектре э.п.р. отчетливо наблюдается для давлений 4 кат. и выше (см. рис. 1) и обусловлено вкладом анизотропных взаимодействий, которые проявляются при повышении вязкости среды ^{(3), (11)}. Заметим, что ширина отдельной компоненты — δH в спектре э.п.р. ДФПГ описывается суммой гауссовой функции распределения спиновых пакетов от неразрешенной с.т.с. ядер с неизвестным спином и лоренцевой функции, обязанной релаксационному механизму уширения ⁽¹²⁾.

Известно, что линейный член в выражении для ширины линии приводит к асимметричному уширению δH : крайняя линия — со стороны слабых полей уже, чем со стороны сильных ⁽³⁾. Используя выражение из ⁽³⁾, которое учитывает асимметричную часть уширения, а также результаты

работы ⁽¹²⁾, получаем выражение: $\Delta T_2^{-1} \approx 5 \cdot 10^{15} \tau_R$, где τ_R — время вращательной корреляции; ΔT_2^{-1} — разность в релаксационной невырожденной ширине между высокополевой и низкополевой компонентами в спектре ДФПГ, которая определяется из эксперимента.

Мы провели оценку τ_R для следующих давлений: $P=4100$ ат. $\tau_R=1 \cdot 10^{-10}$ сек.; $P=5000$ ат. $\tau_R=2 \cdot 10^{-10}$ сек.; $P=6000$ ат. $\tau_R=3 \cdot 10^{-10}$ сек.

Проведенное исследование показало, что в диапазоне давлений 1—6000 ат. наблюдаемое изменение в константах с.т.с. и ширине линии э.п.р. ДФПГ обусловлено в основном изменением вязкости среды. Достаточно крупные молекулы радикала с эффективным радиусом $\sim 6-7$ Å, образующие с растворителем ассоциации типа к.п.з., в значительной степени подвержены влиянию внешних воздействий. Особенно это заметно для давлений, когда происходит деформация молекул. Частота вращательного броуновского движения ($\sim 10^{-10}$ сек.) для давлений больших 4 кат. изменяется синхронно с макривязкостью среды.

Казанский физико-технический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
11 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Филиппов, И. С. Донская, Б. М. Козырев, ДАН, т. 205, 138 (1972); ЖФХ, т. 47, 1271 (1973). ² N. Edelstein, A. Kwok, A. H. Maki, J. Chem. Phys., v. 41, 179, 3473 (1964). ³ D. Kivelson, J. Chem. Phys., v. 33, 1094 (1960). ⁴ А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. эксп., № 6, 161 (1971). ⁵ Б. М. Козырев, Ю. В. Яблоков и др., Оптика и спектроскопия, т. 15, 625 (1963). ⁶ Ю. М. Рыжманов, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, т. 156, 106 (1964). ⁷ А. К. Чирков, Р. О. Матевосян и др., Строение молекул и квант. хим., Киев, 1970, стр. 106; Н. А. Сысоева, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1970. ⁸ Ю. М. Рыжманов, А. А. Егорова, ДАН, т. 191, 148 (1970). ⁹ П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., 1935. ¹⁰ А. И. Филиппов, ДАН, т. 212, 421 (1973). ¹¹ J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., v. 39, 326 (1963). ¹² V. A. Gubanov, A. K. Chirkov, Acta Phys. Polon., v. A43, 361 (1973).