

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

=====

Кафедра химической кинетики

Утверждено методической
комиссией кафедры
химической кинетики

В.И. Пергунов

АНАЛИЗ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ИЗОТРОПНЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ СПЕКТРОВ
ЭПР
(Методическая разработка)

Под редакцией
ст.н.сотр. Гурмана В.С.

Москва - 1983

В методической разработке рассмотрены вопросы, касающиеся расшифровки изотропных жидкофазных спектров ЭПР ; разобран ряд примеров и приведены задачи для самостоятельного решения. Разработка предназначена для научных сотрудников, аспирантов и студентов, приступающих к исследованиям с использованием метода ЭПР.

Метод ЭПР в настоящее время широко используется при исследовании механизма и кинетики различных химических процессов, протекающих с участием парамагнитных частиц (радикалов, ион-радикалов и т.д.)^{*}). Важнейшим этапом такого исследования является установление химической природы участвующих в процессе парамагнитных центров (ПЦ). Главным источником информации о природе ПЦ является сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР;

СТС спектра ЭПР (число линий, их положение в спектре и соотношение их интенсивностей) определяется двумя факторами: 1. природой и числом парамагнитных ядер, с которыми взаимодействует неспаренный электрон; 2. энергией взаимодействия неспаренного электрона с каждым парамагнитным ядром, которая отражается в величине константы СТС. Простота изложенных выше факторов, определяющих СТС спектра, может привести к ложному выводу, что интерпретация экспериментальных спектров ЭПР индивидуальных ПЦ представляет несложную задачу. Действительно, основываясь на разумных соображениях, для конкретной химической системы можно предположить конечный и часто не очень большой набор ПЦ, принимающих участие в химическом процессе. Для каждого предполагаемого ПЦ может быть построен теоретический спектр ЭПР. Сравнение теоретических спектров с экспериментальным позволит установить истинную природу ПЦ. Реально на этом пути возникает ряд осложнений. Первое из них заключается в том, что неспаренный электрон чаще всего взаимодействует далеко не со всеми парамагнитными ядрами, входящими в состав ПЦ. Второе осложнение связано с тем, что мы не всегда располагаем надежными данными о величинах констант СТС.

На пути преодоления перечисленных трудностей к настоящему времени удалось сформулировать ряд полуэмпирических и эмпирических правил, позволяющих во многих случаях сделать достаточно обоснованные предположения как о взаимодействующих с неспаренным электроном ядрах, так и о величинах констант СТС, хотя по поводу последних обычно остается достаточный простор для фан-

^{*}) Парамагнитные центры со спином более $1/2$ и комплексы металлов переменной валентности в разработке не рассматриваются.

тазии интерпретатора. Нередко полезными оказываются квантово-химические расчеты распределения плотности неспаренного электрона в Ц.

Таким образом, можно отметить, что первое, чему должен научиться химик, сталкивающийся с анализом СТС спектров ЭПР, это на основе предположенных числа и природы парамагнитных ядер, взаимодействующих с неспаренным электроном, и величин констант СТС уметь построить теоретический спектр ЭПР. Такую задачу можно назвать прямой и она решается однозначно. Значительная часть примеров и задач разработки посвящены решению прямой задачи. Однако при интерпретации реальных спектров в связи с изложенными выше осложнениями, особенно с недостатком сведений о точных значениях величин констант СТС, число возможных вариантов оказывается достаточно большим. При этом оказывается полезным умение на основе предварительного анализа спектра сделать предположения о числе и природе взаимодействующих с неспаренным электроном ядер и оценить величины констант СТС. В результате такого анализа число вариантов, для которых приходится решать прямую задачу, заметно уменьшается. Решение этой задачи, которую можно условно назвать обратной, тоже отражено в руководстве.

Предполагается, что читатель настоящей методической разработки знаком с элементарными основами теории метода ЭПР в объеме IX главы учебного пособия "Экспериментальные методы химической кинетики." М., "Высшая школа", 1980 год.

Основными литературными источниками при написании настоящей методической разработки служили следующие книги :

1. Дж.Вертц, Дж.Болтон, "Теория и практические приложения метода ЭПР", Москва, "Мир", 1975 год,

2. А.Керрингтон, Э.Мак-Лечлан, "Магнитный резонанс и его применение в химии", Москва, "Мир", 1970 год,

3. Ф.Герсон, "Спектроскопия ЭПР высокого разрешения", Москва, "Мир", 1973 год.

Введение

Напомним кратко те сведения из теории ЭПР, которые будут необходимы нам для успешного решения поставленной задачи.

В постоянном внешнем магнитном поле неспаренные электроны парамагнитных частиц разделятся на две группы таким образом, что проекция величины магнитного момента электрона на направление внешнего магнитного поля S будет равна либо $+1/2$, либо $-1/2$, т.е. $S = \pm 1/2$. Электроны этих двух групп будут обладать разной энергией; разность энергий между двумя уровнями равна $\Delta E = g\beta H$, где H — напряженность постоянного внешнего магнитного поля, β — магнетон Бора, величина g для электрона равна 2,0023.

Ядра, обладающие магнитными моментами и спином равным J , будут ориентироваться в постоянном внешнем магнитном поле таким образом, чтобы проекция магнитного момента ядра на направление постоянного магнитного поля изменялась от $+J$ до $-J$, отдичаясь друг от друга на целое число. Каждая из $2J + 1$ различных ориентаций магнитного момента ядра создает в месте расположения электронного спина $2J + 1$ разных локальных магнитных полей, имеющих разные проекции вдоль направления внешнего магнитного поля. Величины этих локальных полей будут $J\alpha, (J-1)\alpha, \dots, (-J+1)\alpha, (-J)\alpha$, где α — величина изменения локального магнитного поля, создаваемого магнитным моментом ядра, при изменении проекции магнитного момента ядра на единицу. В результате, общее магнитное поле, действующее на электронный спин, будет иметь одно из $2J + 1$ значений, зависящее от ориентации ядра. Энергии различных ядерных ориентаций при наиболее часто встречающихся условиях эксперимента ($T \gtrsim 77$ К, $H \sim 3000$ Гс) практически не различаются и, следовательно, число электронов, испытывающих действие каждого из $2J + 1$ разных по величине магнитных полей, будет одинаковым.

Если на такую систему направить поток переменного электромагнитного поля постоянной частоты ν , то для каждого из $2J + 1$ значений поля можно будет наблюдать линии резонансного поглощения. Эти линии резонансного поглощения будут наблюдаться при значениях внешнего магнитного поля равных $H_p - J\alpha$,

$H_p - (J - 1) \cdot a, \dots, H_p - (-J + 1) \cdot a, H_p - (-J) \cdot a$, где величина H_p определяется из соотношения $H_p = h\nu / g\beta$ (h - постоянная Планка).

Таким образом, СТС спектра ЭПР системы, в которой неспаренные электроны взаимодействуют с одним типом ядер, обладающих спином J , причем каждый неспаренный электрон взаимодействует только с одним ядром, будет состоять из $2J + 1$ равноотстоящих компонент равной интенсивности. Как легко видеть из изложенного выше, расстояние между компонентами, т.е. константа сверхтонкого взаимодействия, есть величина a .

Построение схем спектров ЭПР

В этой части разработки будет решаться главным образом прямая задача, т.е. каково должно быть число компонент, их интенсивность и взаимное расположение если известны (или предполагаются известными) константы СТС на каждом типе ядер, принимающих участие в образовании СТС спектра ЭПР.

Пример 1. Простейшей системой, в которой обнаруживается сверхтонкое взаимодействие, является атом водорода. Поскольку для ядра атома водорода $J = 1/2$ (здесь и далее величины J , магнитных моментов μ и природное содержание изотопа смотрите в таблице 1 приложения), для него возможны две ориентации относительно внешнего магнитного поля с $M_J = \pm 1/2$. Каждая из таких ориентаций будет давать свой вклад в величину постоянного магнитного поля, действующего на неспаренный электрон, и поэтому резонансное поглощение будет наблюдаться не при $H_p = \Delta E / g\beta = h\nu / g\beta$, как было бы в отсутствие магнитного ядра, а при $H' = H_p - 1/2 \cdot a$ и при $H'' = H_p + 1/2 \cdot a$, т.е. в спектре атомов водорода будут наблюдаться две линии резонансного поглощения равной интенсивности. Сказанное выше проиллюстрировано рисунком 1, на котором схематически показана зависимость энергетических уровней неспаренного электрона в постоянном магнитном поле H при постоянной частоте ν микроволнового излучения в отсутствие обладающего магнитным моментом ядра (пунктир) и в присутствии ядра с $J = 1/2$ (сплошные линии).

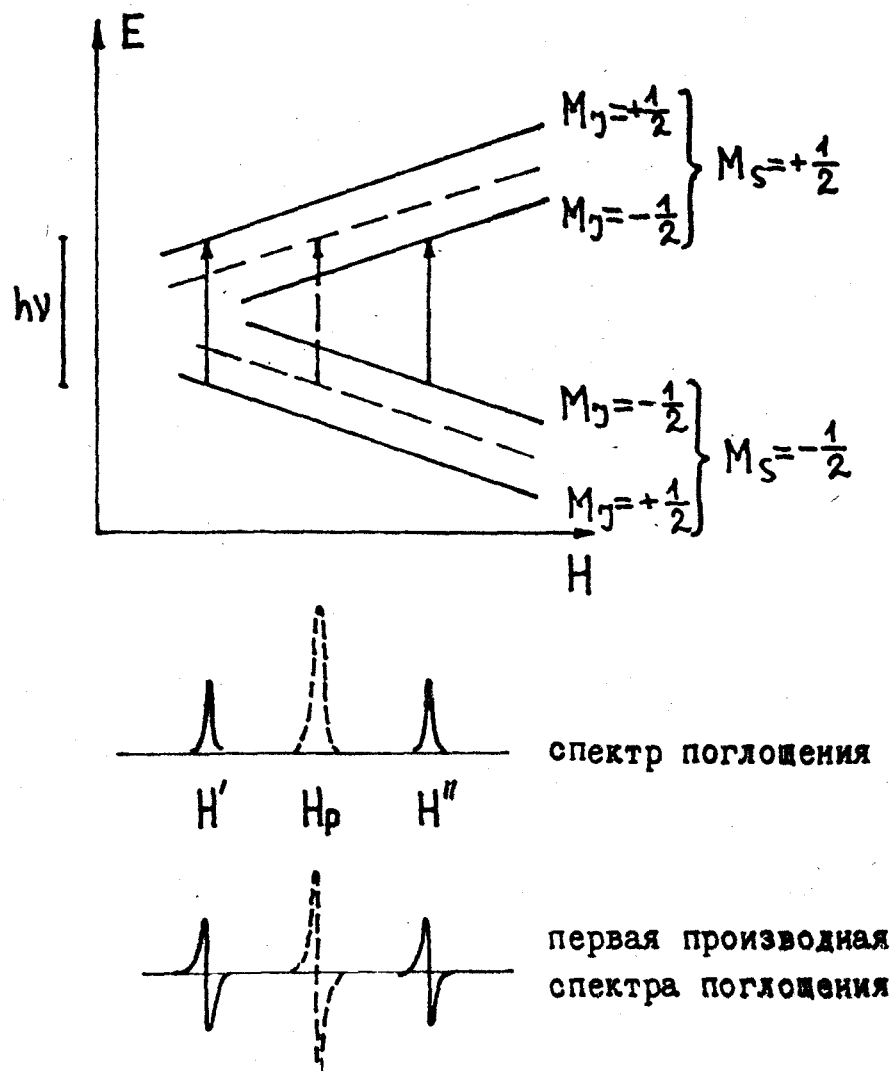


Рис. I.

Пример 2. В качестве более сложного примера рассмотрим возникновение СТС спектра ионов $^{55}\text{Mn}^{2+}$ в растворе. Спин ядра ^{55}Mn равен $5/2$, следовательно для этого ядра во внешнем магнитном поле возможны ориентации с $M_J = +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2$; каждая ориентация ядра будет давать свой вклад в величину магнитного поля, действующего на неспаренный электрон. В результате каждый энергетический уровень электрона расщепится на шесть подуровней, соответствующих шести возможным ориентациям ядра ^{55}Mn . Из сказанного выше нетрудно заключить, что спектр ЭПР ионов $^{55}\text{Mn}^{2+}$ в растворе

оудет состоять из шести равноотстоящих линий одинаковой интенсивности. На рисунке 2а представлена схема, поясняющая возникновение СТС при взаимодействии неспаренного электрона с ядром ^{55}Mn .

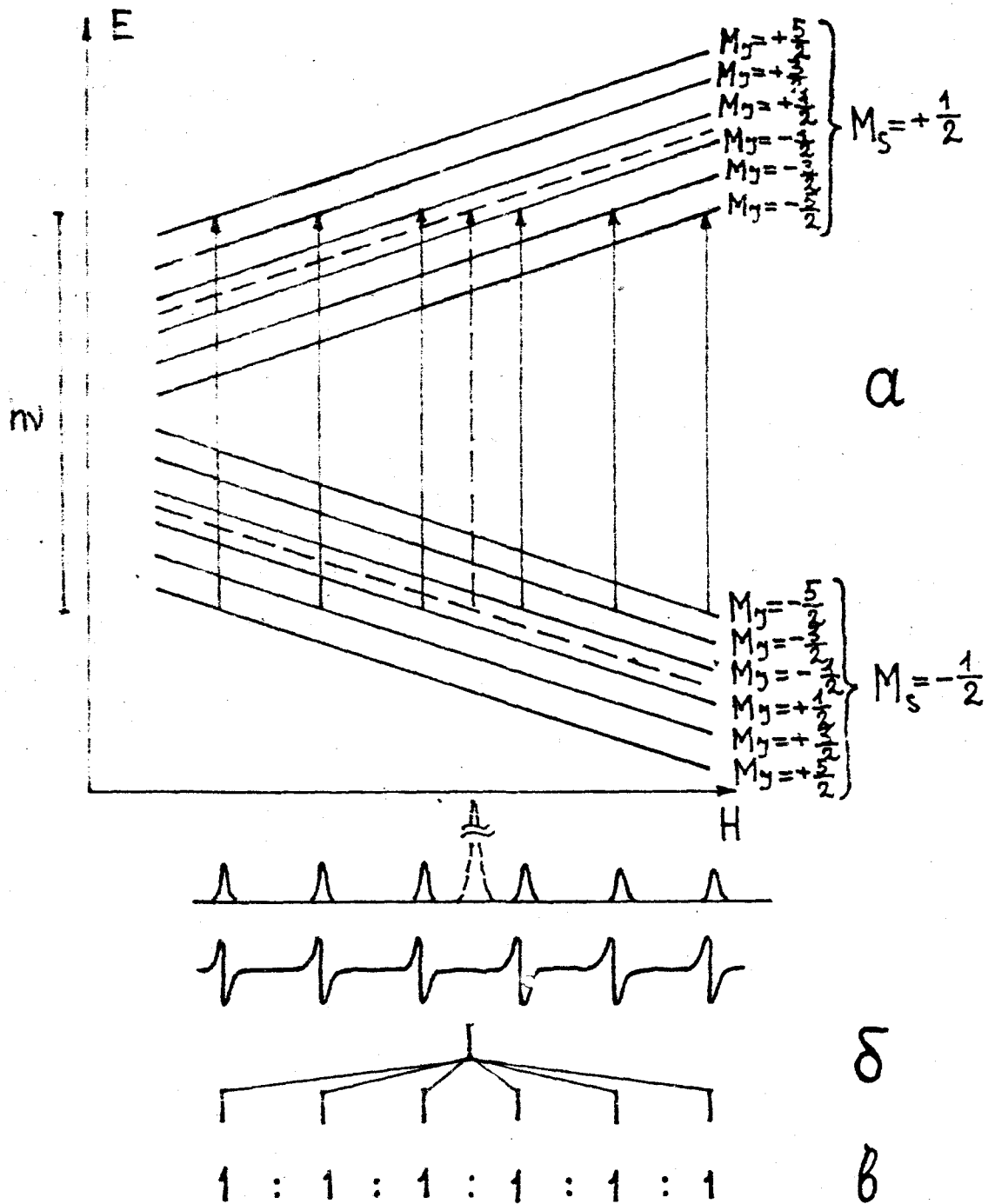


Рис. 2.

Способ, изображенный на рисунке 2а, для построения схемы спектра ЭПР, как мы видим, становится достаточно громоздким даже для случая парамагнитной частицы, имеющей всего лишь одно ядро, обладающее магнитным моментом. Для построения спектров ЭПР более сложных частиц он становится непригодным и поэтому часто используются другие способы представления спектра (рис. 2б, в). Как видно из сравнения рисунка 2а с рисунками 2б и в, схема спектра ЭПР получается, если представить расщепление только уровня с $M_S = +1/2$ (или $-1/2$). Варианты б и в различаются лишь тем, что кратности вырождения уровней (как мы увидим позже кратность вырождения не всегда равна единице) на рисунке 2в обозначены цифрами, а не высотой "палочек" как на рисунке 2б. Рациональность такого перехода будет наглядно видна из дальнейшего изложения. В дальнейшем мы перейдем к изображению схем спектров ЭПР только по способу 2в.

Ниже предлагается несколько задач для самостоятельного решения. При решении этих задач необходимо принимать во внимание, что величина изотропной константы СТС пропорциональна величине $g_N \beta_N$, а магнитный момент ядра равен $\mu = g_N \beta_N J$, где g_N — g-фактор ядра, β_N — ядерный магнетон.

Задача 1. Как будет выглядеть спектр ЭПР ионов $^{63}\text{Cu}^{2+}$? Как будет выглядеть спектр природной смеси изотопов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{65}\text{Cu}^{2+}$? (Природное содержание изотопов смотрите в таблице I приложения.)

Задача 2. Изобразите схематически спектры ЭПР атомов D и N. В чем сходство и различие спектров этих частиц?

Задача 3. Рассчитайте величину изотропной константы СТС (a_i) в спектре ЭПР атомов D, если известно, что для атомов H величина $a_i = 501$ Гс. (Недостающие данные необходимо взять из таблицы I приложения.)

Задача 4. На рисунке 3 приведены спектры ЭПР радикалов I и II в CCl_4 . Какие ядра в этих радикалах обладают магнитными моментами, т.е. могут принимать участие в образовании СТС? Какие ядра участвуют в образовании СТС? Чем объяснить различие в спектрах?

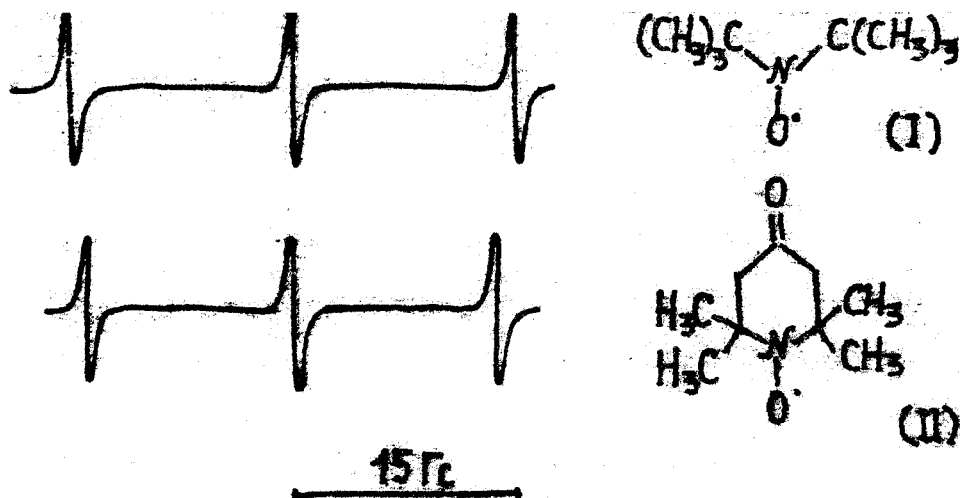


Рис.3

Спектры ЭПР радикалов, содержащих одну группу магнитоэквивалентных ядер

Как правильно в свободных радикалах непаренный электрон взаимодействует с несколькими парамагнитными ядрами. В этом разделе будет рассмотрено построение схем спектров ЭПР для частиц, содержащих только одну группу магнитоэквивалентных ядер, т.е. ядер с равными константами сверхтонкого взаимодействия и имеющих одинаковый спин $\frac{1}{2}$.

Схему спектра ЭПР для частиц, содержащих одну группу магнитоэквивалентных ядер, можно получить путем последовательного расщепления электронных уровней на каждом из ядер, учитывая их эквивалентность в магнитном отношении, т.е. с одинаковыми величинами констант СТС. Ясно, что проведение такой операции для двух или более эквивалентных ядер приведет к тому, что все линии спектра ЭПР кроме самых крайних будут являться результатом наложения двух или более линий, т.е. спектр ЭПР будет состоять из ряда равноотстоящих компонент с максимальной интенсивностью в центре и симметрично убывающими интенсивностями по краям.

Пример 3. Рассмотрим построение схемы спектра ЭПР частицы, в которой непаренный электрон взаимодействует с двумя экви-

валентными между собой протонами.

Из рассмотренного нами ранее примера I было видно, что взаимодействие неспаренного электрона с одним протоном приводит к расщеплению каждого уровня электрона на два. Взаимодействие со вторым протоном приводит в свою очередь к расщеплению каждого из этих уровней еще на два (см. рис. 4).

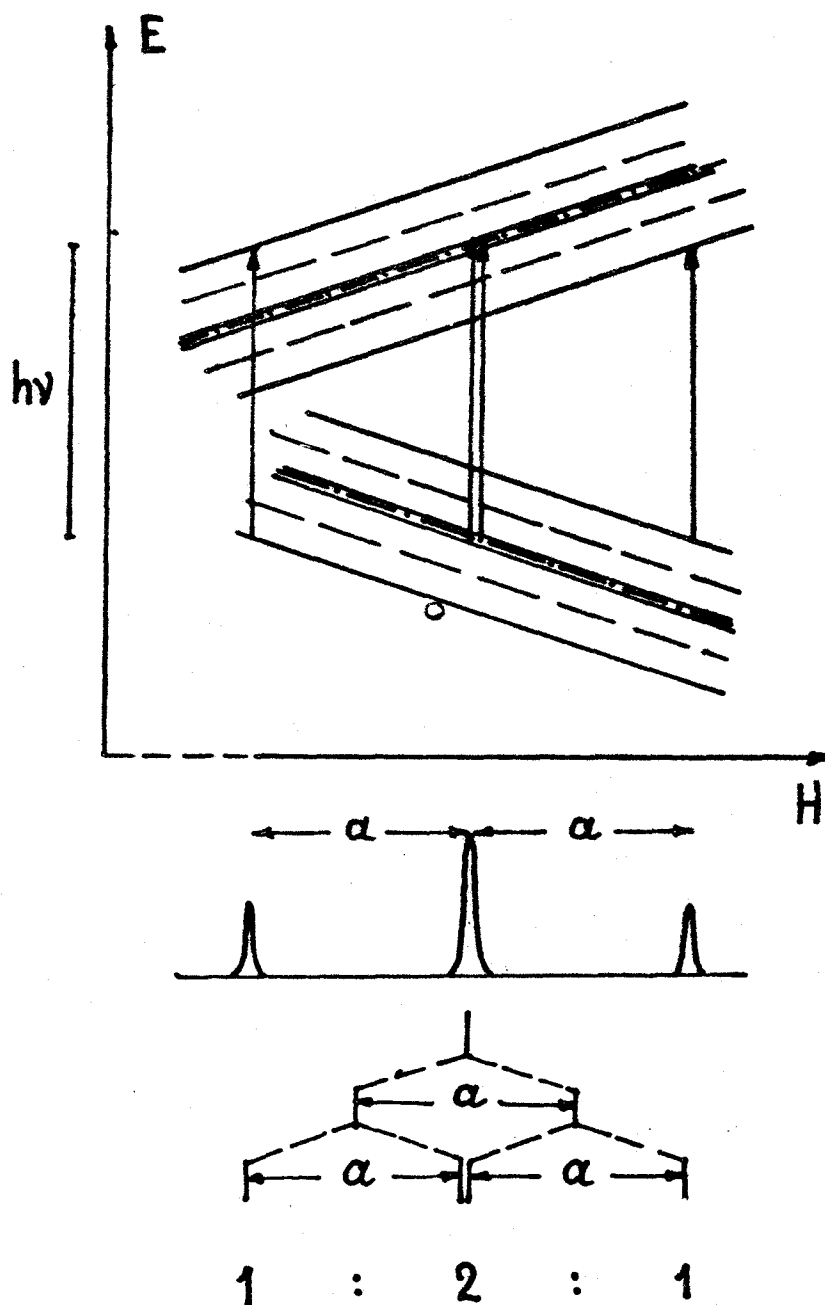


Рис. 4

Таким образом можно получить, что спектр ЭПР частицы, в которой неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными протонами, будет состоять из трех эквидистантных линий с расщеплением между ними равным a и относительным распределением интенсивностей 1:2:1.

Аналогичная процедура построения схемы спектра для частицы с тремя эквивалентными протонами приводит к спектру, состоящему из четырех эквидистантных линий с распределением интенсивностей 1:3:3:1. Примером такой частицы может служить радикал CN_2 , спектр которого приведен на рисунке 5.



Рис. 5

Такое же рассмотрение можно провести и для частиц, содержащих группу из четырех, пяти и т.д. эквивалентных протонов (ядер с $J = 1/2$).

Из анализа таких рассмотрений можно сделать следующее заключение. Взаимодействие неспаренного электрона с n эквивалентными ядрами с $J = 1/2$ приводит к спектру, представляющего собой мультиплет, состоящий из $n + 1$ ($2nJa + 1 = n + 1$) компонент с биномиальным распределением интенсивностей. Коэффициенты распределения можно рассчитать с помощью треугольника Паскаля (таблица 2 приложения) или по формуле $C_{n+1}^m = (n + 1)! / [m!(n - m + 1)!]$, где C_{n+1}^m - интенсивность компоненты с номером m мультиплета, состоящего из $n + 1$ компонент. Общая ширина спектра в предположении, что линии имеют нулевую собственную ширину, равна $2nJa = na$, где a -

константа сверхтонкого взаимодействия с одним ядром.

В случае n эквивалентных ядер с $J > 1$ для $n > 3$ расчет соотношения интенсивностей достаточно затруднителен, поэтому целесообразно пользоваться следующим приемом. Можно показать, что если известно распределение интенсивностей для случая $n - 1$ эквивалентных ядер, то распределение для n ядер может быть получено простым суммированием $2J + 1$ рядов, смещенных по отношению друг к другу на один шаг.

Пример 4. Рассчитать соотношение интенсивностей линий спектра ЭПР для трех эквивалентных ядер ($n = 3$) со спином $J = 3/2$.

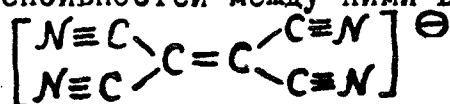
Из изложенного выше (см. пример 2) известно, что в случае взаимодействия неспаренного электрона с одним ядром спектр ЭПР будет состоять из четырех ($2nJ + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 3/2 + 1 = 4$) равноотстоящих компонент одинаковой интенсивности. Для двух эквивалентных ядер с $J = 3/2$ соотношение между компонентами можно получить суммированием $2J + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$ рядов, смещенных на один шаг :

$$\begin{array}{cccc}
 1 & : & 1 & : & 1 & : & 1 \\
 & & 1 & : & 1 & : & 1 & : & 1 \\
 & & & & 1 & : & 1 & : & 1 & : & 1 \\
 & & & & & & 1 & : & 1 & : & 1 & : & 1 \\
 \hline
 1 & : & 2 & : & 3 & : & 4 & : & 3 & : & 2 & : & 1
 \end{array}$$

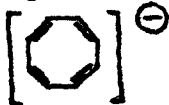
Аналогичным образом рассчитаем соотношение интенсивностей для $n = 3$:

$$\begin{array}{cccccccc}
 1 & : & 2 & : & 3 & : & 4 & : & 3 & : & 2 & : & 1 \\
 & & 1 & : & 2 & : & 3 & : & 4 & : & 3 & : & 2 & : & 1 \\
 & & & & 1 & : & 2 & : & 3 & : & 4 & : & 3 & : & 2 & : & 1 \\
 & & & & & & 1 & : & 2 & : & 3 & : & 4 & : & 3 & : & 2 & : & 1 \\
 \hline
 1 & : & 3 & : & 6 & : & 10 & : & 12 & : & 12 & : & 10 & : & 6 & : & 3 & : & 1
 \end{array}$$

Задача 5. Рассчитайте число компонент и ожидаемое распределение интенсивностей между ними в анион-радикале тетрациан-этилена:



Задача 6. Постройте схему спектра анион-радикала циклооктатетраена : $[\text{C}_8\text{H}_8]^\ominus$



Задача 7. На рисунке 6 приведен спектр анион-радикала пара-бензосемихинона. Можно ли считать протоны анион-радикала эквивалентными? Можно ли правильно ответить на поставленный вопрос не имея экспериментального спектра?

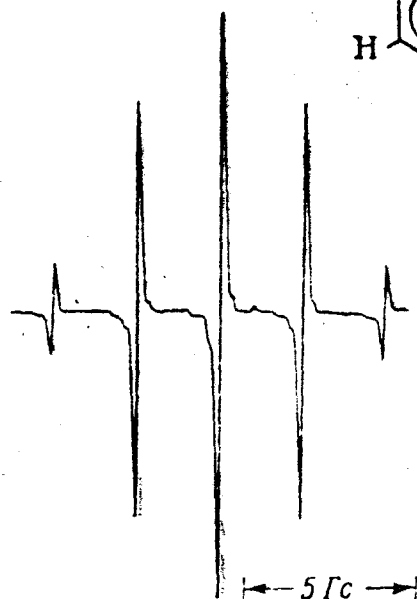
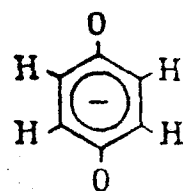


Рис. 6

Задача 8. На рисунке 7 представлен спектр ЭПР замещенного нитронилнитроксильного радикала. На каких ядрах наблюдается сверхтонкое расщепление? Поясните.

Задача 9. Сверхтонкая структура спектра ЭПР раствора α, α' -дифенил- β -пикрилгидразильного радикала (ДФПГ) состоит из пяти равноотстоящих компонент с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1. Какие ядра участвуют в образовании СТС?

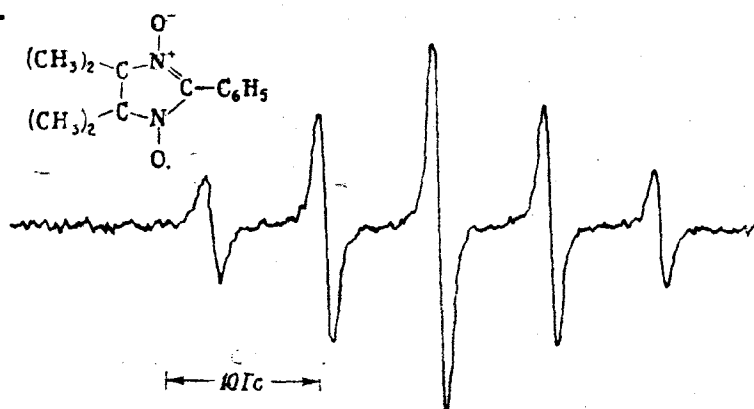


Рис. 7

Изменится ли спектр ЭПР, если одну нитрогруппу заменить в радикале на сульфогруппу? Если спектр изменится, то сколько будет линий и какова будет их относительная интенсивность?

Задача 10. На рисунке 8 приведен спектр ЭПР γ -облученного образца, содержащего в качестве примеси препарат серы, обогащенной изотопом ^{33}S до 60%. Спектр ЭПР приписывается иону S_2^- . Какое максимальное число линий можно ожидать для каждой изотопной формы S_2^- , учитывая возможные комбинации изотопов?

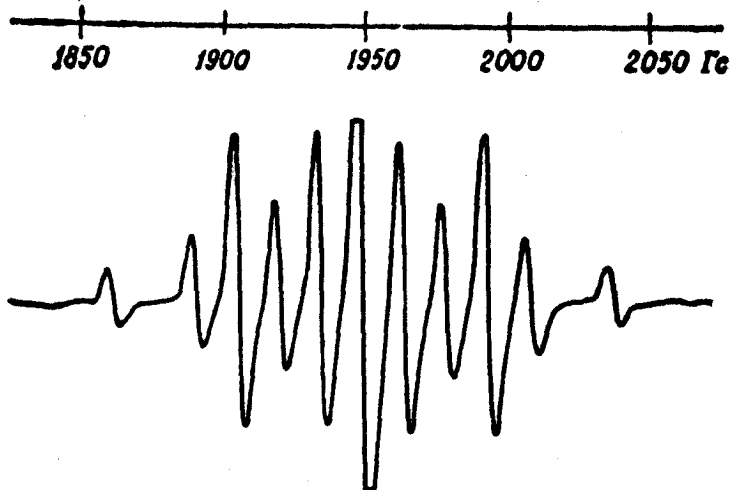


Рис. 8

Определите из спектра величину расщепления на ^{33}S .

Спектры ЭПР радикалов, содержащих несколько групп магнитноэквивалентных ядер

Выше мы рассмотрели построение схем спектров ЭПР для парамагнитных частиц, содержащих только одну группу магнитноэквивалентных ядер. Однако наиболее часто встречающийся вариант, случай парамагнитных частиц с несколькими группами магнитноэквивалентных ядер. Построение схемы спектра ЭПР такой частицы необходимо начинать с определения групп магнитноэквивалентных ядер (в некоторых случаях об эквивалентности ядер можно судить исходя из симметрии парамагнитной частицы). Как известно из предыдущего раздела, схему СТС спектра ЭПР, образующуюся при взаимодействии неспаренного электрона с одной группой магнитноэквивалентных ядер можно получить путем последовательного расщепления электронных уровней на каждом из ядер группы с одинаковыми константами сверхтонкого расщепления. Поскольку магнитнонеэквивалентные ядра характеризуются различными величинами спина и константы сверхтонкого расщепления, дальнейшее построение схемы спектра ЭПР проводится как расщепление каждой линии СТС от первой группы магнитноэквивалентных ядер на

группу линий, соответствующих взаимодействию со второй группой магнитноэквивалентных ядер, естественно со своей константой сверхтонкого взаимодействия и т.д. Можно легко показать, что при составлении схемы спектра ЭПР последовательность рассмотрения взаимодействия неспаренного электрона с группами магнитноэквивалентных ядер не имеет значения, однако удобнее начинать построение схемы спектра ЭПР с рассмотрения взаимодействия неспаренного электрона с группой магнитноэквивалентных ядер, обладающей максимальной константой сверхтонкого расщепления. (Рассмотрите самостоятельно случай, когда неспаренный электрон взаимодействует с группой из двух эквивалентных протонов, $a_H = 1$ Гс, и ядром атома азота $a_N = 4$ Гс.) Нужно обязательно помнить, что при построении схем необходимо достаточно строго соблюдать масштаб расщеплений, в противном случае можно получить схему весьма далекую от реального спектра ЭПР.

Пример 5. Построим схематический спектр ЭПР парамагнитной частицы, в которой неспаренный электрон взаимодействует с двумя группами ядер с $J = 1/2$, одна из которых состоит из одного ядра, другая - из двух эквивалентных ядер. Константы сверхтонких расщеплений для этих двух групп равны соответственно a_1 и a_2 .

Спектр ЭПР такой частицы будет состоять из шести линий

(3x2) с соотношением интенсивностей между линиями в триплете 1:2:1 (два эквивалентных ядра с $J = 1/2$) и соотношением между триплетами 1:1 (одно ядро с $J = 1/2$). Конкретный вид спектра (1:2:1:1:2:1 или 1:1:2:2:1:1) зави-

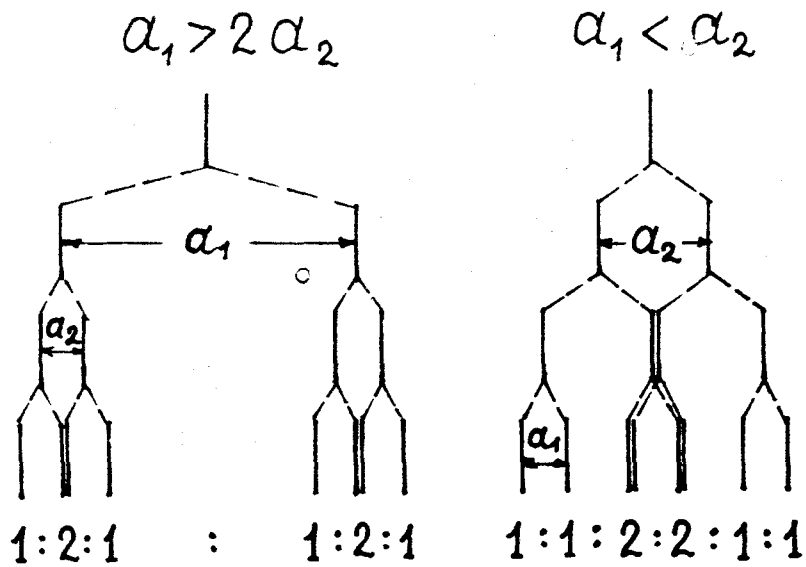


Рис. 9

сит от соотношения констант сверхтонкого расщепления a_1 и a_2 (см. рис.9).

В качестве примера такой частицы можно привести радикал $\dot{C}H_2OH$. В этом радикале константы сверхтонкого расщепления на протонах равны $a(CH_2) = 17,4$ Гс и $a(OH) = 1,15$ Гс ; реальный спектр ЭПР этого радикала представляет собой триплет дублетов (см. рис.10).

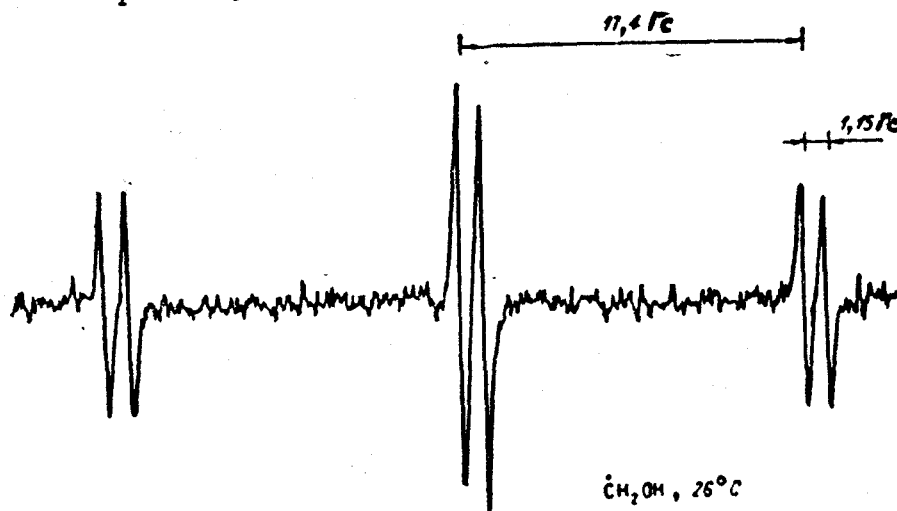


Рис. 10

Пример 6. Дайте описание спектра ЭПР парамагнитной частицы, в которой неспаренный электрон взаимодействует с двумя группами из четырех эквивалентных протонов в каждой.

Как нетрудно показать, спектр такой частицы будет состоять из двадцати пяти линий : взаимодействие с одной группой из четырех эквивалентных протонов приводит к квинтету с соотношением интенсивностей между линиями 1:4:6:4:1, а взаимодействие со второй группой из четырех эквивалентных протонов приводит к дополнительному расщеплению каждой из пяти компонент ещё на пять с соотношением интенсивностей между компонентами 1:4:6:4:1 внутри каждой группы. Внешний вид спектра существенным образом будет зависеть от соотношения констант сверхтонкого расщепления в каждой группе : константы сверхтонкого расщепления сильно различаются (примером может служить анион-радикал бифенилена, для которого $a_1 = 2,82$ Гс, $a_2 = 0,18$ Гс ; см, рис.11а) ; константы сверхтонкого расщепления различаются,

но не столь сильно (примером может служить анион-радикал нафталина, для которого $a_1 = 4,90$ Гс и $a_2 = 1,83$ Гс ; см. рис. IIб).

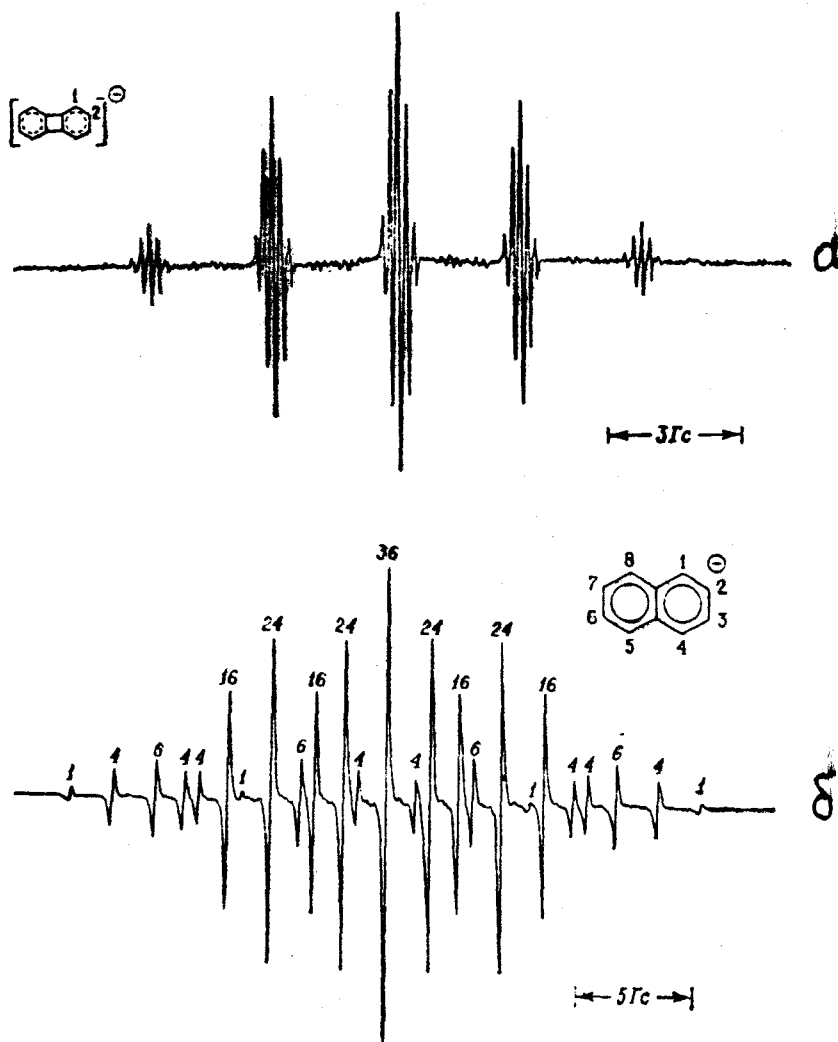
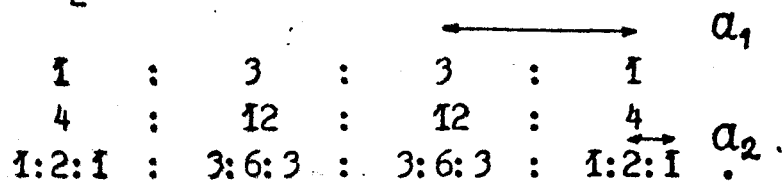


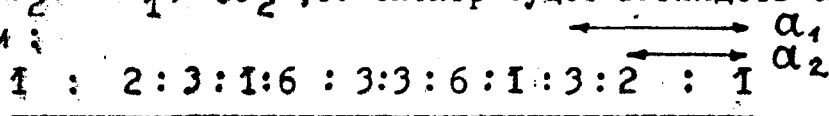
Рис. II

Пример 7. Рассмотрим возможные варианты спектра ЭПР радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$. В нем можно выделить две группы эквивалентных протонов : первая состоит из трех, а вторая - из двух протонов. Спектр ЭПР такой частицы должен состоять из двенадцати линий. Распределение интенсивностей и расстояние между линиями должно определяться соотношением величин a_1 (константа сверхтонкого расщепления на группе из трех протонов) и a_2 (константа сверхтонкого расщепления на группе из двух протонов). Ес-

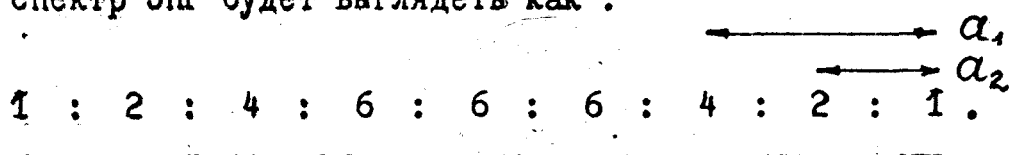
ли $a_1 > 2a_2$, тогда спектр ЭПР будет выглядеть следующим образом :



Если $2a_2 > a_1 > a_2$, то спектр будет выглядеть следующим образом :



И наконец, если $a_1 = 2a_2$ (это уже случай кратных расщеплений), то спектр ЭПР будет выглядеть как :



Реальный случай аналогичен второму, т.е. когда $2a_2 > a_1 > a_2$ ($a_1 = 26,9$ Гс, $a_2 = 22,2$ Гс). На рисунке 12 приведен экспериментальный спектр ЭПР этильного радикала (спектр записан в виде второй производной).

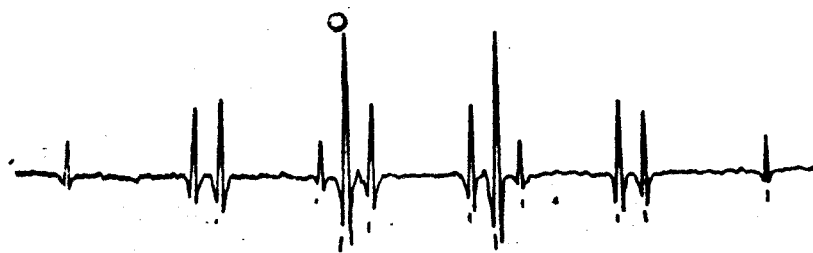


Рис. 12

Пример 8. Рассчитаем максимально возможное число линий в спектре ЭПР бензильного радикала c1ccccc1C[CH2].

Вследствие сопряжения с π -системой ароматического кольца неспаренный электрон вступает во взаимодействие со всеми протонами в радикале. Протоны бензильного радикала можно разделить на четыре группы : первая - протоны CH_2 -группы, вторая - два протона в орто-положении по отношению к заместителю, третья - два протона в мета-положении и четвертая группа состоит из одного протона в пара-положении. Считая расщепления на каж-

дой группе эквивалентных протонов различными (так как только в этом случае мы будем иметь максимально возможное число линий), что имеет место в действительности ($\alpha(\text{CH}_2) = 16,30$, $\alpha(\text{H-орто}) = 5,15$, $\alpha(\text{H-пара}) = 6,18$ и $\alpha(\text{H-мета}) = 1,77$ Гс), можно получить, что максимально возможное число линий для бензильного радикала будет $3 \times 3 \times 3 \times 2 = 54$, так как на каждой группе из двух эквивалентных протонов каждая линия спектра расщепляется на три, а на одном протоне каждая линия спектра расщепляется на две.

Пример 9. Проанализируем спектры радикалов $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NOH}$ и $(\text{CF}_3)_2\dot{\text{N}}\text{O}$.
Радикал $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NOH}$.

В этом радикале можно выделить три группы эквивалентных протонов: протоны групп CH_3 , CH и OH . Ожидаемое максимальное число линий равно $4 \times 2 \times 2 = 16$, что совпадает с числом линий, наблюдаемых в экспериментальном спектре, приведенном на рисунке 13 (стрелками указаны линии, принадлежащие другому радикалу). Следовательно, в рассматриваемом случае наложе-

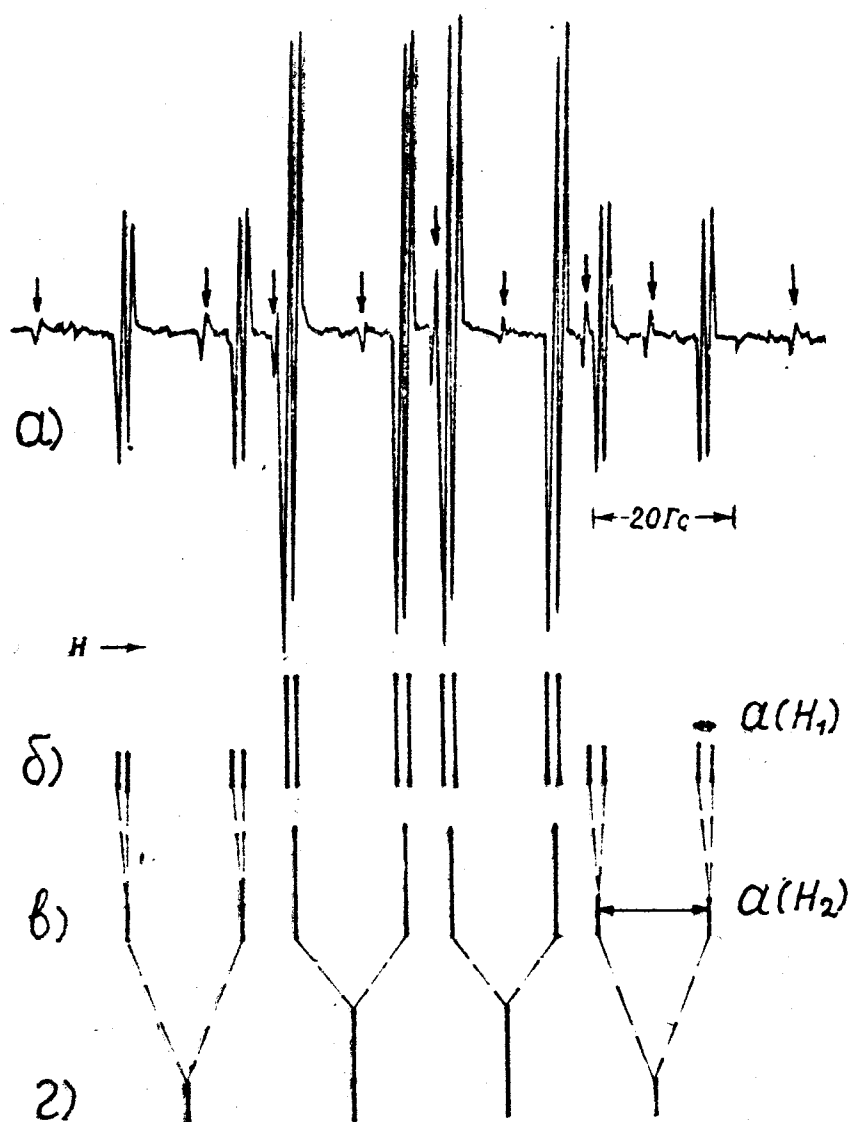


Рис. 13

ния линий СТС не наблюдается. Для удобства дальнейших рассуждений представим экспериментальный спектр в виде "палочек", каждая из которых несет в себе информацию о положении и интенсивности линии (см. рис. 13б). В этом спектре четко видно дублетное расщепление $A(H_1)$ (указано стрелками) между линиями одинаковой интенсивности, которое может быть отнесено к взаимодействию неспаренного электрона с протоном СН- либо ОН-группы. Для определенности предположим, что это расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с протоном ОН-группы. Далее "уберем" из рассмотрения дублетное расщепление $A(H_1)$ (см. рис. 13в). На схеме спектра, изображенного на рисунке 13в видно дублетное расщепление $A(H_2)$ между линиями одинаковой интенсивности (указано стрелками), которое можно отнести теперь уже к взаимодействию неспаренного электрона с протоном группы СН. Если теперь повторить операцию, аналогичную той, которая была проведена при переходе от "б" к "в", то можно получить вариант "г". Схема спектра, изображенного на рисунке 13г представляет собой четыре эквидистантные линии с относительными интенсивностями 1:3:3:1. Расщепление между линиями этого квартета есть расщепление обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с тремя протонами метильной группы рассматриваемого радикала.

Таким образом, чтобы дать интерпретацию спектра нужно упростить его по пути "б" → "в" → "г", определив величины расщеплений на группах эквивалентных ядер, а затем замкнуть цикл рассуждений переходом "г" → "а" и отметить на экспериментальном спектре найденные величины расщеплений. Однако на основе проделанного анализа мы не можем сделать конкретного отнесения констант $A(H_1)$ и $A(H_2)$ к протонам групп СН и ОН; для такого отнесения необходимо привлечение дополнительных данных.

Радикал $(CF_3)_2NO^\cdot$.

Ядрами, обладающими магнитными моментами, в этом радикале являются ^{19}F (природное содержание 100%, $J = 1/2$) и ^{14}N (природное содержание > 99%, $J = 1$). Можно предполагать, что все шесть ядер фтора эквивалентны между собой и, следовательно, спектр ЭПР такого радикала должен состоять из триплета (расщепление на ядре с $J = 1$) септетов (расщепление на шести яд-

рах с $J = 1/2$) ; соотношение между интенсивностями линий в триплете 1:1:1, а в септете - 1:6:15:20:15:6:1, а общее ожидаемое число линий должно быть равно двадцати одной (7×3). На рисунке 14а приведен спектр ЭПР этого радикала, действительно состоящего из двадцати одной линии, однако предполагаемые группы линий не столь очевидны, как в предыдущем случае. В этом случае нужно воспользоваться правилом, которое может существенно облегчить интерпретацию спектра и с которым мы в неявном виде уже сталкивались ранее. Это правило говорит о том, что расстояние между двумя наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине сверхтонкого расщепления. Таким образом становится известной одна из констант СТС, используя которую можно выделить группы линий, так как расстояние между линиями внутри группы должно быть одинаковым. Ясно, что наименьшее расщепление в септете, а не в триплете, так как соотношение интенсивностей двух крайних линий равно 1:6, а не 1:1. Далее уже легко определить все три группы из семи линий. (см. рис. 14б)

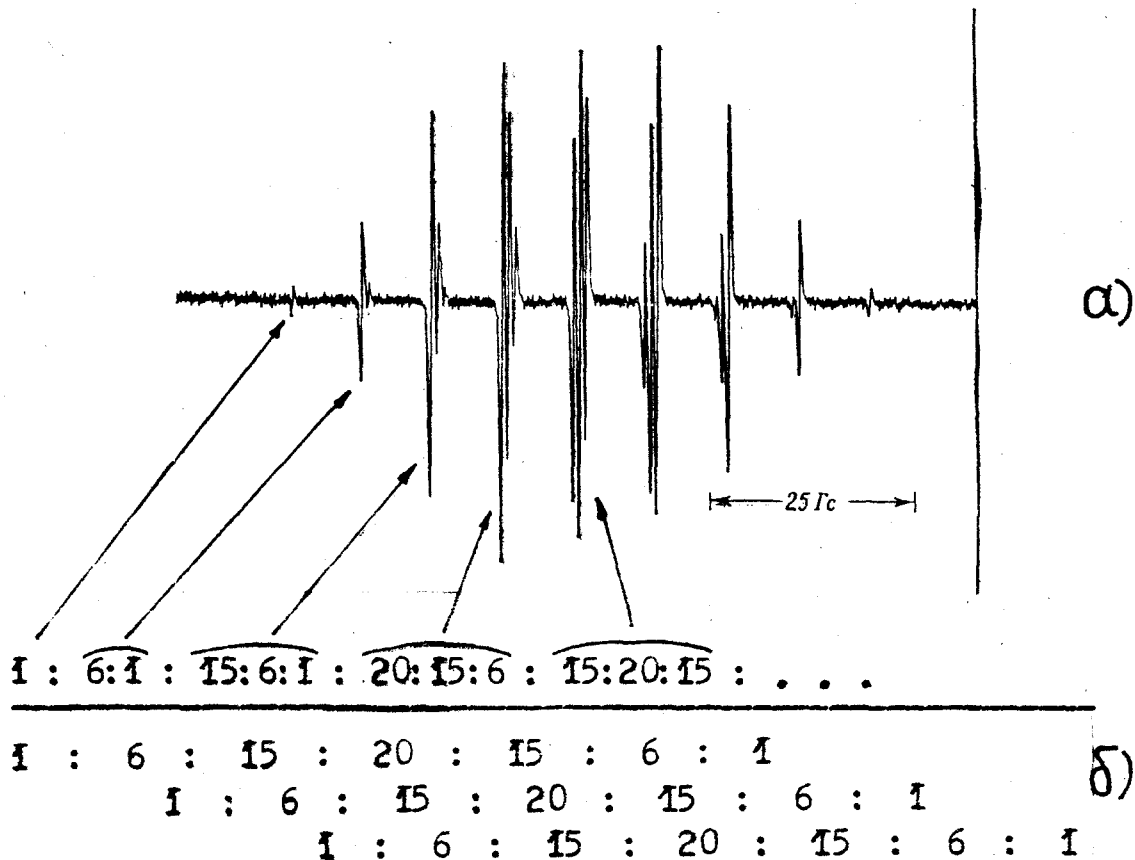


Рис. 14

Пример 10.*) Дайте интерпретацию спектра ЭПР анион-радикала 2,5-диокси-пара-бензосемихинона.

При записи на обычном усилении спектр анион-радикала выглядит как триплет с соотношением интенсивностей между компонентами 1:2:1 (см. рис. 15а). Этот триплет получается при взаимодействии не-

спаренного электрона с двумя эквивалентными протонами ароматического ядра. Спектр, изображенный на рисунке 15б, записан на большем усилении (в центре три линии существенно выходят за пределы шкалы).

Линии по краям в спектре "б" - сателлитные линии, образующиеся из-за того, что в 1% молекул одно ядро ^{12}C заменено на ядро ^{13}C (природное содержание

изотопа ^{13}C равно 1,1%, а его спин $J = 1/2$). Вероятность того, что анион-радикал содержит одновременно два ядра ^{13}C равна $\sim 0,01\%$, то есть вклад анион-радикалов, содержащих два или более ядер ^{13}C в общий спектр ЭПР можно не рассматривать. В таком случае спектр анион-радикалов с одним ядром ^{13}C будет состоять из дублета (взаимодействие неспаренного электрона с

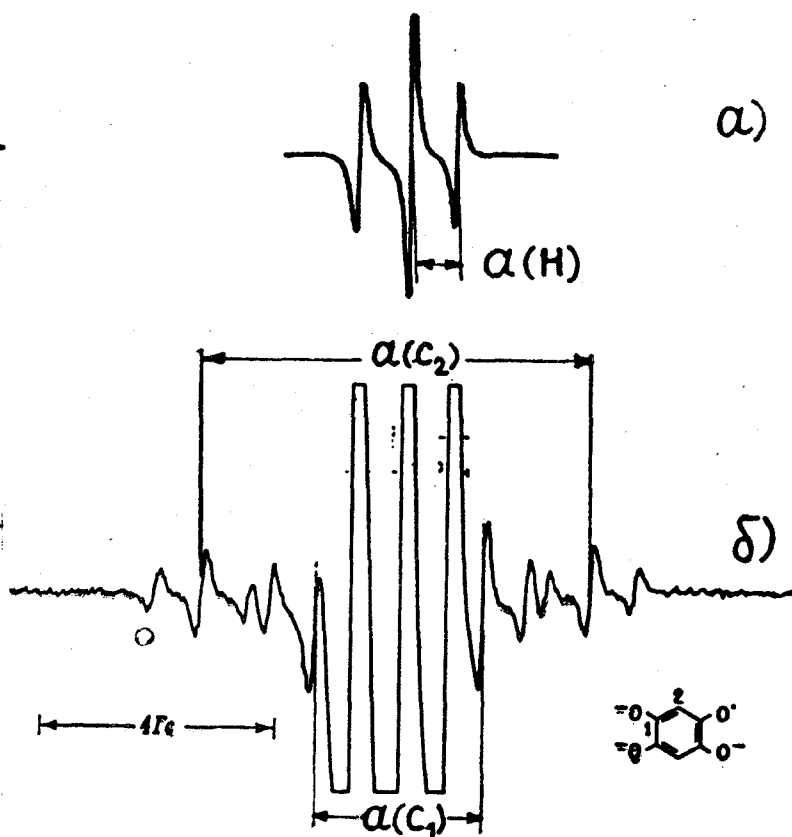


Рис. 15

*)

Взаимодействие неспаренного электрона с ядром ^{13}C в предлагаемых ниже задачах, кроме специально оговоренных случаев, не учитывается.

с ядром ^{13}C) триплетов (взаимодействие неспаренного электрона с двумя протонами). Нужно ещё учесть, что ядро изотопа ^{13}C может быть в двух разных положениях ароматического ядра (в положении 1 или 2), причем очевидно, что вероятность нахождения изотопа в положении 1 в два раза больше, чем в положении 2. В результате, относительное распределение интенсивностей линий позволяет полностью интерпретировать спектр: триплетное расщепление $\alpha(\text{H})$ обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами ароматического кольца, большее дублетное расщепление $\alpha(\text{C}_2)$ обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{13}C в положении 2, так как интенсивность линий внешнего дублета в два раза меньше интенсивности линий внутреннего дублета (из-за наложения на интенсивные линии центрального триплета видны только "половинки" триплета), меньшее дублетное расщепление $\alpha(\text{C}_1)$ обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{13}C в положении 1.

Выше нами рассматривались примеры и задачи анализа спектров ЭПР частиц с несколькими, как правило двумя, группами магнитноэквивалентных ядер, причем все линии в спектрах были разрешены. Однако возможны случаи, когда происходит перекрывание линий либо из-за наличия кратных расщеплений на группах магнитноэквивалентных ядер, либо когда разность двух констант сверхтонкого расщепления равна (или примерно равна) или кратна некоторой другой константе. В таком случае в спектре ЭПР частицы будет меньше линий, чем можно ожидать, и с иным соотношением относительных интенсивностей.

В качестве иллюстрации к вышесказанному рассмотрим следующий пример.

Пример 11. Рассмотрим интерпретацию спектра ЭПР анион-радикала дифенила (рис. 16).

Анион-радикал дифенила имеет три группы эквивалентных протонов: первая группа - протоны в положениях 2, 2', 6, 6', вторая группа - протоны в положениях 3, 3', 5, 5' и третья группа - протоны в положениях 4 и 4'. Такое количество групп протонов должно дать $5 \times 5 \times 3 = 75$ линий, а в действительности экспериментально наблюдаемое число линий равно 45. Спектр хорошо разре-

шен, и такое несовпадение ожидаемого и экспериментально наблюдаемого числа линий СТС связано с наличием кратных расщеплений на группах эквивалентных протонов. Разрешенная структура квинтета говорит о

том, что константа сверхтонкого расщепления одной из групп из четырех эквивалентных протонов сильно отличается от других констант и её можно считать установленной. Константы сверхтонкого расщепления другой группы из четырех эквивалентных про-

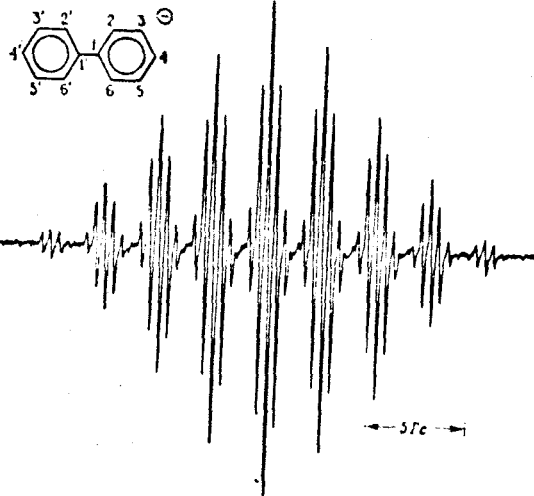


Рис. 16

тонов и группы из двух эквивалентных протонов должны быть кратны между собой, так как никаким другим способом при таком достаточно хорошем разрешении эти две группы эквивалентных протонов не могут дать систему из девяти групп линий. Предположим, что константа сверхтонкого расщепления для двух эквивалентных протонов равна константе сверхтонкого расщепления для одной из групп из четырех эквивалентных протонов. Если исходить из такого предположения, то можно получить, что спектр должен состоять из одиннадцати групп :

1	:	4	:	6	:	4	:	1												
4	:	16	:	24	:	16	:	4												
1	:	2	:	1																
		4	:	8	:	4														
				6	:	12	:	6												
						4	:	8	:	4										
								1	:	2	:	1								
1	:	2	:	5	:	8	:	10	:	12	:	10	:	8	:	5	:	2	:	1

Этот результат не согласуется с экспериментальными данными.

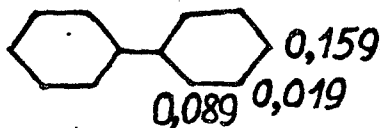
Примем следующее допущение, что расщепление для четырех эквивалентных протонов равно половине расщепления для двух эквивалентных протонов. Аналогично имеем :

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 & & & & 1 & : & & & 2 & : & & & 1 \\
 & & & & 16 & : & & & 32 & : & & & 16 \\
 1 & : & 4 & : & 6 & : & 4 & : & 1 & & & & \\
 & & & & 2 & : & 8 & : & 12 & : & 8 & : & 2 \\
 & & & & & & & & 1 & : & 4 & : & 6 & : & 4 & : & 1 \\
 \hline
 1 & : & 4 & : & 8 & : & 12 & : & 14 & : & 12 & : & 8 & : & 4 & : & 1
 \end{array}$$

Результат проведенного анализа правильно предсказывает наличие в спектре девяти групп линий и их относительные интенсивности.

Итак, интерпретация спектра анион-радикала дифенила свелась к тому, что для одной из групп из четырех эквивалентных протонов константа сверхтонкого расщепления равна 0,39 Гс (масштаб горизонтальной оси известен), для другой группы из четырех эквивалентных протонов константа равна 2,70 Гс, а для группы из двух эквивалентных протонов константа равна 5,40 Гс. Для получения окончательного результата необходимо отнести расщепления 0,39 и 2,70 Гс к конкретным группам из четырех эквивалентных протонов. Один из путей - дейтерирование молекулы в строго определенное положение. По изменению спектра ЭПР можно решить поставленную задачу. Другой путь, который сравнительно прост, для ароматических π -радикалов, - расчет распределения плотности неспаренного электрона по π -электронной системе радикала. В первом приближении для такого рода оценок может служить метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Зная распределение электронной плотности по π -системе и используя полученное ранее Мак-Коннелом эмпирическое соотношение между константой сверхтонкого расщепления на протоне $a(H)$ и плотностью неспаренного электрона на атоме углерода ρ , с которым связан этот протон, $a(H) = Q \cdot \rho$ (Q - постоянная величина) можно однозначно отнести полученные расщепления определенным группам эквивалентных протонов. Например, для анион-радикала дифенила было получено следующее распределение плотнос-

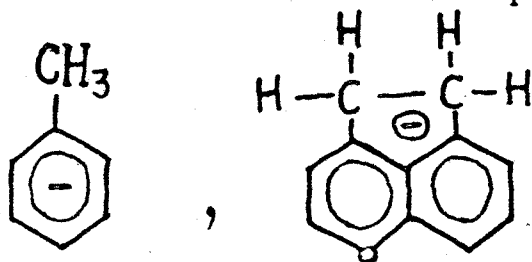
ти неспаренного электрона :



Следовательно, константу сверхтонкого расщепления 0,39 Гс необходимо отнести к группе протонов в 3,3',5,5' положениях, а константу 2,70 Гс - к группе протонов в 2,2',6,6' положениях.

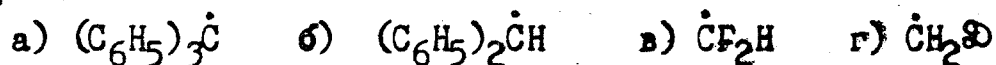
Задача 11. Выведите формулу максимально возможного числа линий СТС в спектре ЭПР парамагнитной частицы, содержащей 1, 2, 3, ..., k однородных групп, каждая из которых содержит $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ эквивалентных ядер со спиновыми квантовыми числами $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_k$.

Задача 12. Какое максимальное число линий СТС можно ожидать в спектре анион-радикалов в жидком растворе (считать, что расщепление имеет место на всех протонах) :



(в анион-радикале ацетата все четыре метиленовых протона эквивалентны)

Задача 13. Какое максимальное число линий СТС можно ожидать при полном разрешении для жидких растворов следующих радикалов (при условии взаимодействия со всеми магнитными ядрами) :



Задача 14. Можно ли оценить величину $\alpha(D)$ в свободном радикале, если известна константа $\alpha(H)$ для недеийтерированного радикала, учитывая, что замена H на D не приводит к изменению распределения электронной плотности в радикале. Схематически изобразите изменение СТС, возникающей при постепенном замещении четырех эквивалентных протонов дейтерием.

Задача 15. Как изменится общая ширина спектра ЭПР ароматического анион-радикала при полном его дейтерировании? Рассмотрите анион-радикал бензола.

Задача 16. Как будет выглядеть спектр ЭПР радикала $\dot{C}H_3$ в жидкой фазе при чувствительности в 100 раз превышающей чувст-

вительность уверенной записи спектра ЭПР ? Необходимо учесть, что природное содержание изотопа ^{13}C ($\gamma = 1/2$) составляет $\sim 1\%$.

Задача 17. На рисунке 17 приведена схема СТС радикала $^{13}\text{C}\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Определите константу сверхтонкого расщепления, если известно, что константа

$a(\text{H})$ сверхтонкого расщепления на протоне метильного радикала составляет 23 Гс.

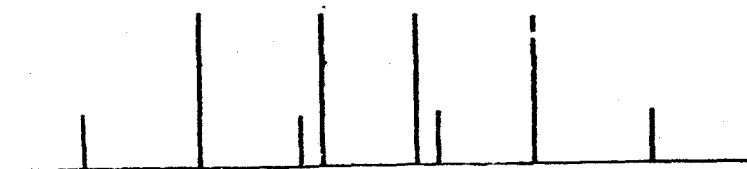


Рис. 17

Задача 18. На рисунке 18 приведен спектр ЭПР (вторая производная линии поглощения) смеси радикалов $\text{CH}_2\dot{\text{O}}$ и $\text{C}\dot{\text{O}}_2\text{H}$. Идентифицируйте линии, принадлежащие каждому из радикалов.

Рассчитайте отношение $a(\text{H})/a(\text{O})$.

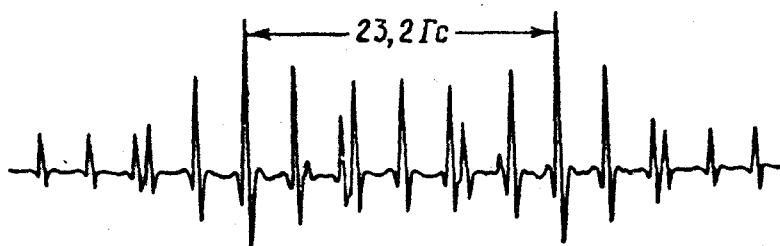


Рис. 18

Задача 19. Как будет выглядеть спектр ЭПР анион-радикала CO_2^- ? Рассчитайте интенсивность сателлитной линии в спектре, учитывая, что природное содержание изотопа ^{13}C составляет $\sim 1\%$.

Задача 20. На рисунке 19 приведен спектр ЭПР радикалов $^-\text{O}_2\text{CNO}_2^-$. Спектр содержит восемь сателлитных линий (указаны стрелками). Объясните их происхождение.

Задача 21. На рисунке 20 изображен спектр ЭПР радикала (структура его показана в левой части рисунка), образующегося при фотолизе раствора $\text{C}_5\text{H}_5\text{PbPh}_3$ и биацетила в толуоле при -8°C . Часть ли-

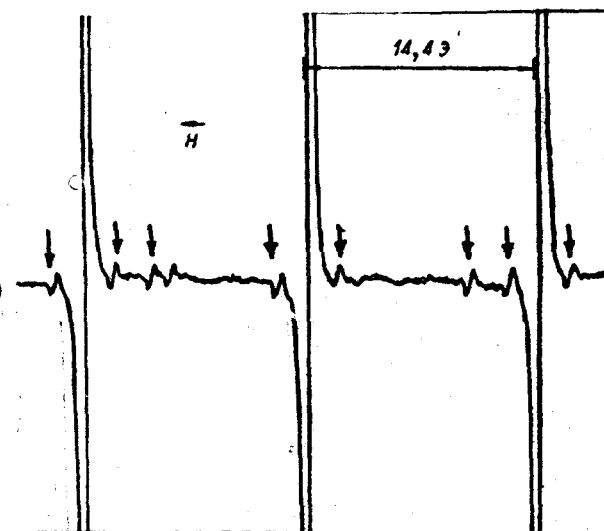


Рис. 19

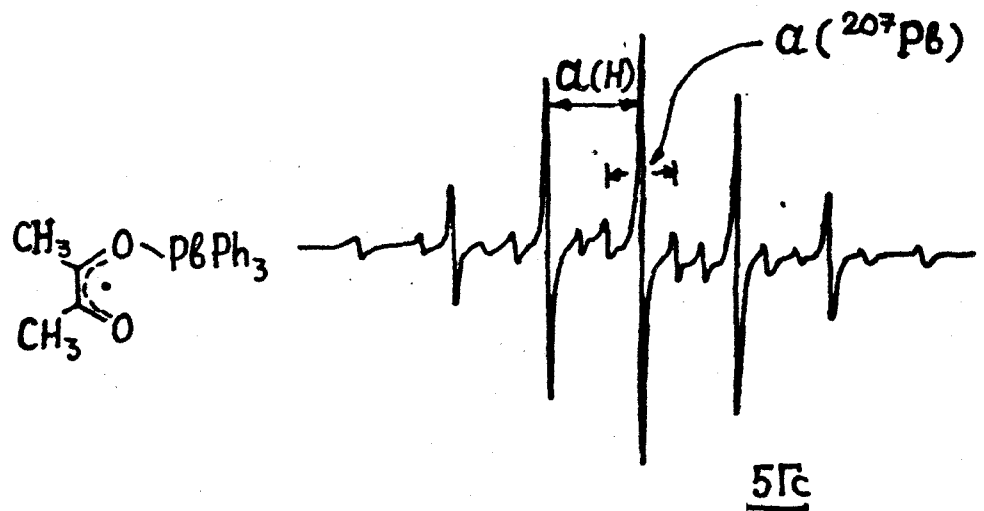


Рис. 20

ний из-за своей малой интенсивности в экспериментальном спектре не наблюдаются. Укажите, где должны быть еще линии. Считая ширины всех линий одинаковыми, рассчитайте природное содержание изотопа ^{207}Pb ($\gamma = 1/2$), если известно, что остальные изотопы свинца не обладают ядерным спином.

Задача 22. Дайте интерпретацию спектра ЭПР анион-радикала $\text{M}^{\ominus}\text{M}$. Спектр представлен на рисунке 21.

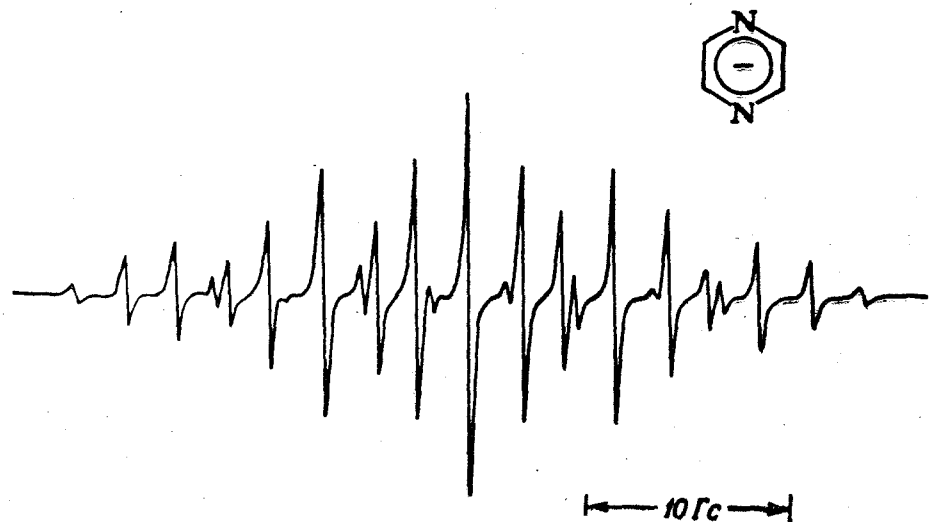


Рис. 21

Задача 23. Дайте интерпретацию спектра анион-радикала орто-бензосемихинона (рис. 22). Определите константы сверхтонкого расщепления. Предложите способ, дающий возможность конкретного отнесения констант группам эквивалентных протонов.

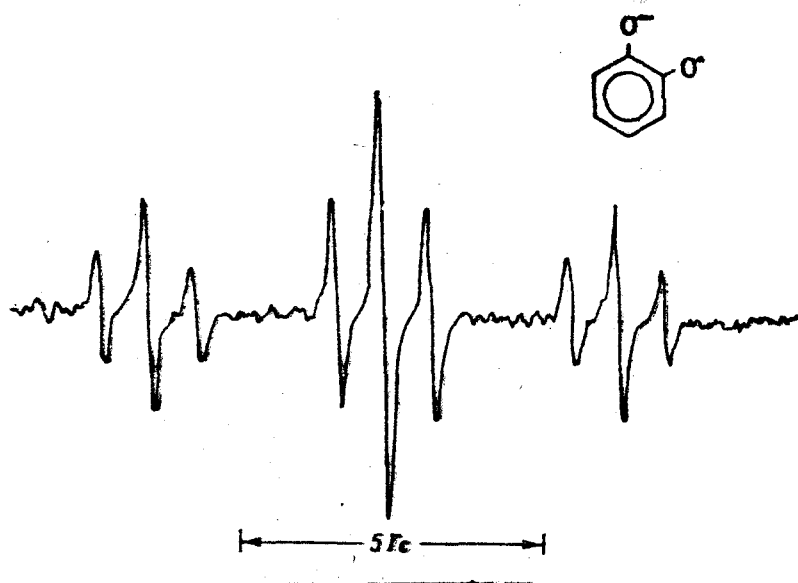


Рис. 22

Задача 24.
Проанализируйте спектр ЭПР нейтральной формы пара-бензосемихинона и определите константы СТС (рис.23).



Рис. 23

Задача 25. Какие величины констант сверхтонких расщеплений можно ожидать для отрицательных ионов 1,4,5,8-дейтеронафталина и 2,3,6,7-дейтеронафталина. Начертите схему СТС, считая известным распределение плотности неспаренного электрона в π -системе анион-радикала (см. задачу 27). Недостающие для решения задачи данные можно взять из приложения.

Задача 26. На рисунке 24 приведены спектры анион-радикалов нафталина и его 1,4,5,8-тетрадейтеропроизводного. Определите величины расщеплений для каждой из групп эквивалентных протонов в анион-радикале нафталина и его дейтеропроизводного, считая, что замена Н на D не приводит к изменению распределения электронной плотности в анион-радикале. (Рисунок 24 приведен на следующей странице.)

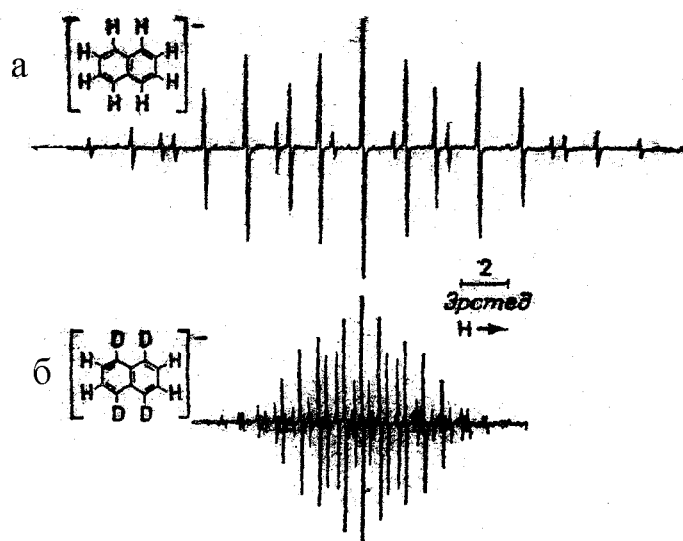
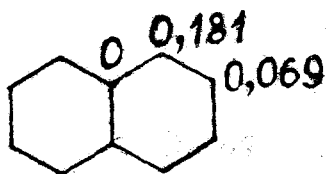


Рис. 24

Задача 27. Постройте теоретический спектр анион-радикала нафталина, если известно распределение плотности неспаренного электрона и значение константы в соотношении Мак-Коннелла ($Q = -24,2$ Гс); сравните полученный спектр с экспериментальным (см. рис. 24а).



Некоторые правила, применяемые при интерпретации изотропных жидкофазных спектров ЭПР

Сразу же нужно оговорить, что приведенные ниже правила применимы к спектрам, в которых линии имеют одинаковую ширину и достаточно хорошо разрешены. Изложенные ниже положения не претендуют на то, что их применение обязательно приведет к однозначной интерпретации спектра ЭПР, однако они могут существенно облегчить расшифровку спектра. И, конечно, главную роль при получении навыков, необходимых для интерпретации спектра, играет самостоятельная практическая работа с реальными спектрами.

Итак, правила.

I. Положения линий спектра индивидуальной парамагнитной частицы должны быть симметричны относительно некоторого центра спектра.

II. Расстояние между двумя соседними наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине сверхтонкого расщепления. (Необходимо обязательно помнить о малой интенсивности крайних линий и возможность "потери" их в шумах прибора.)

III. Реконструкция спектра (составление схемы спектра), если она верна, должна соответствовать экспериментальным положениям линий в особенности по краям спектра, поскольку вероятность искажения крайних линий спектра из-за наложения существенно меньше, чем в центре; относительные амплитуды линий реального спектра должны соответствовать кратностям вырождения линий в схеме спектра ЭПР.

IV. Максимально возможное число линий равно $\prod_i (2n_i J_i + 1)$, где n_i - число эквивалентных ядер со спином J_i .

V. Для ядер с $J = 1/2$ сумма абсолютных значений констант сверхтонкого расщепления для всех ядер должна быть равна расстоянию в Гс между крайними линиями, эта сумма равна $\sum n_i a_i$, где n_i - число ядер с константой сверхтонкого расщепления a_i .

В качестве иллюстрации по применению правил рассмотрим пример интерпретации спектра анион-радикала пирена (рис. 25).

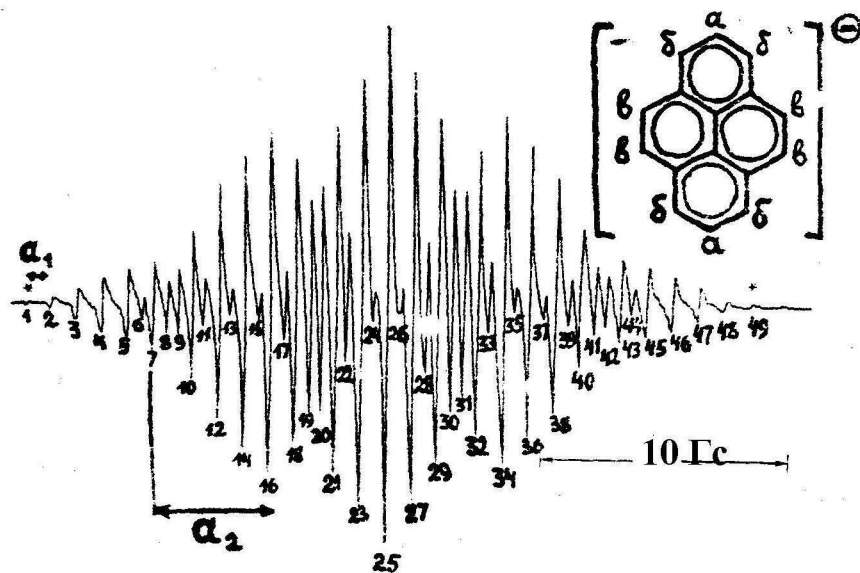


Рис. 25

Поскольку в условии задачи уже сказано о том, что этот спектр ЭПР является спектром индивидуальной частицы, то пока нет необходимости использовать первое правило. Если бы в условии задачи об этом не было сказано, то следовало бы проанализировать спектр с точки зрения первого правила.

В анион-радикале пирена можно выделить три группы эквивалентных протонов: два протона (типа "а") и две группы по четыре протона (типы "б" и "в"). Согласно четвертому правилу, максимальное число линий, которое можно ожидать, должно быть равно семидесяти пяти ($3 \times 5 \times 5$). Реальное число линий в спектре анион-радикала равно сорока девяти (для удобства компоненты спектра пронумерованы). По-видимому, мы имеем здесь случай кратных расщеплений, поскольку разрешенность спектра достаточно высокая. Согласно второму правилу наименьшее из сверхтонких расщеплений α_1 соответствует расстоянию между линиями 1 и 2. Откладывая при помощи измерителя это расстояние постепенно переходим $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 7$, далее интенсивность линий будет уменьшаться $7 \rightarrow 9 \rightarrow 11 \rightarrow 13 \rightarrow 15 \dots$, можно идти и далее по спектру, однако ясно, что центральной линией группы, состоящей из нечетного числа линий (в группе из четного числа линий в центре две линии с одинаковой максимальной интенсивностью), является линия 7. Линия 7 является шестой в группе и, следовательно, группа должна состоять из одиннадцати линий, то есть в группу должны входить линии 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17. Если использовать первое правило к отдельной группе (это можно делать) можно получить, что интенсивность линии 17 должна быть равна интенсивности линии 1, интенсивность линии 15 должна быть равна интенсивности линии 2 и т.д. Из спектра видно, что, по крайней мере для этих пар, это условие не выполняется. Причина этого будет ясна несколько позднее, однако уже на этом этапе можно сказать, что кроме кратных расщеплений в этом случае мы имеем еще и наложение линий, относящихся к различным группам, что и приводит к нарушению соотношения интенсивностей линий. Особенно это сказывается на центральной части спектра ЭПР, как это и было указано в третьем правиле.

Продолжим работу по интерпретации спектра ЭПР. Первой идентифицированной линией в спектре теперь является линия 6.

Повторив аналогичную только что описанную операцию, можно идентифицировать следующую группу из одиннадцати линий : 6, 8, 10, 12, 14, 16 (центральная), 18, 20, 22, 24, 26. Теперь уже становится достаточно ясным, что центральной линией следующей группы из одиннадцати линий является линия 25 и по пять линий, отстоящих на определенную нами величину наименьшего расщепления (расщепление между линиями 1 и 2), влево и вправо от линии 25 будут составлять эту группу, то есть две крайних линии этой группы будут также давать свой вклад в интенсивность линий 17 и 15. Это и приводит к несоответствию, о котором говорилось выше. Аналогично можно рассмотреть и правую часть спектра; она идентична левой.

Итак, в результате проведенного анализа установлено, что анализируемый спектр можно разбить на пять групп линий, расщепление между которыми равно a_2 , с соотношением интенсивностей между группами (это можно сделать сравнивая интенсивности центральных линий каждой группы) приблизительно 1:4:6:4:1, а каждая группа состоит из одиннадцати линий. Ясно, что квинтетное расщепление a_2 можно отнести к одной из групп из четырех эквивалентных протонов. Для того, чтобы определить расщепление a_3 , соответствующее третьей группе эквивалентных протонов (мы уже знаем, что a_1 и a_3 должны быть кратны), нужно использовать пятое правило. Для удобства будем выражать величины a не в Гс, а в миллиметрах. Спектр на рисунке 25 приведен в качестве иллюстративного, а работа по расшифровке велась по увеличенному спектру, у которого расстояние между линиями 1 и 49 равно 155 мм, а величины $a_1 = 5,5$ мм и $a_2 = 25$ мм. Принимая во внимание пятое правило, можно записать, что $\Delta N(1-49) = \sum n_i a_i$. Если предположить, что a_3 есть константа триплетного расщепления, то есть на протонах типа "а", а a_1 есть константа квинтетного расщепления, то можно записать, что $155 = 25 \cdot 4 + 5,5 \cdot 4 + 5,5 \cdot k \cdot 2$, откуда $k = 3$. Это значит, что константа сверхтонкого расщепления в триплете в три раза больше, чем в квинтете. Учитывая это можно получить соотношение интенсивностей в группе из одиннадцати линий :

$$\begin{array}{ccccccccc}
1 & : & & 2 & : & & 1 \\
16 & : & & 32 & : & & 16 \\
1 & : & 4 & : & 6 & : & 4 & : & 1 \\
& & & & 2 & : & 8 & : & 12 & : & 8 & : & 2 \\
& & & & & & & & & & & 1 & : & 4 & : & 6 & : & 4 & : & 1
\end{array}$$

$$1 : 4 : 6 : 6 : 9 : 12 : \dots$$

Видно, что в таком предположении интенсивности линий 3 и 4 ° должны быть одинаковыми, что не соответствует экспериментально зарегистрированному спектру.

Сделаем другое предположение: константа $a_1 = 5,5$ мм есть константа триплетного расщепления, а константа $a_3 = k \cdot a_1$ есть константа квинтетного расщепления. Тогда $I_{55} = 25 \cdot 4 + 5,5 \cdot 2 + 5,5 \cdot k \cdot 4$, откуда $k = 2$. Аналогично предыдущему можно получить соотношение интенсивностей в группе из одиннадцати линий:

$$\begin{array}{ccccccccc}
1 & : & 4 & : & 6 & : & 4 & : & 1 \\
4 & : & 16 & : & 24 & : & 16 & : & 4 \\
1 & : & 2 & : & 1 & & & & \\
& & 4 & : & 8 & : & 4 & & \\
& & & & 6 & : & 12 & : & 6 \\
& & & & & & & & 4 & : & 8 & : & 4 \\
& & & & & & & & & & & & & 1 & : & 2 & : & 1
\end{array}$$

$$1 : 2 : 5 : 8 : 10 : 12 : \dots$$

Это соотношение хорошо согласуется с полученным экспериментально. Таким образом, определенные нами величины составили $a_1 = 5,5$ мм, $a_2 = 25$ мм, $a_3 = 11$ мм.

Теперь нам осталось выяснить, каково должно быть соотношение интенсивностей линий в спектре, состоящем из пяти групп (с соотношением интенсивностей между группами 1:4:6:4:1), каждая из которых состоит из одиннадцати линий с определенным нами соотношением между интенсивностями линий. Ответ на этот вопрос можно получить построив схему спектра строго соблюдая соотношения между определенными нами константами СТС, что и сделано на рисунке 26.

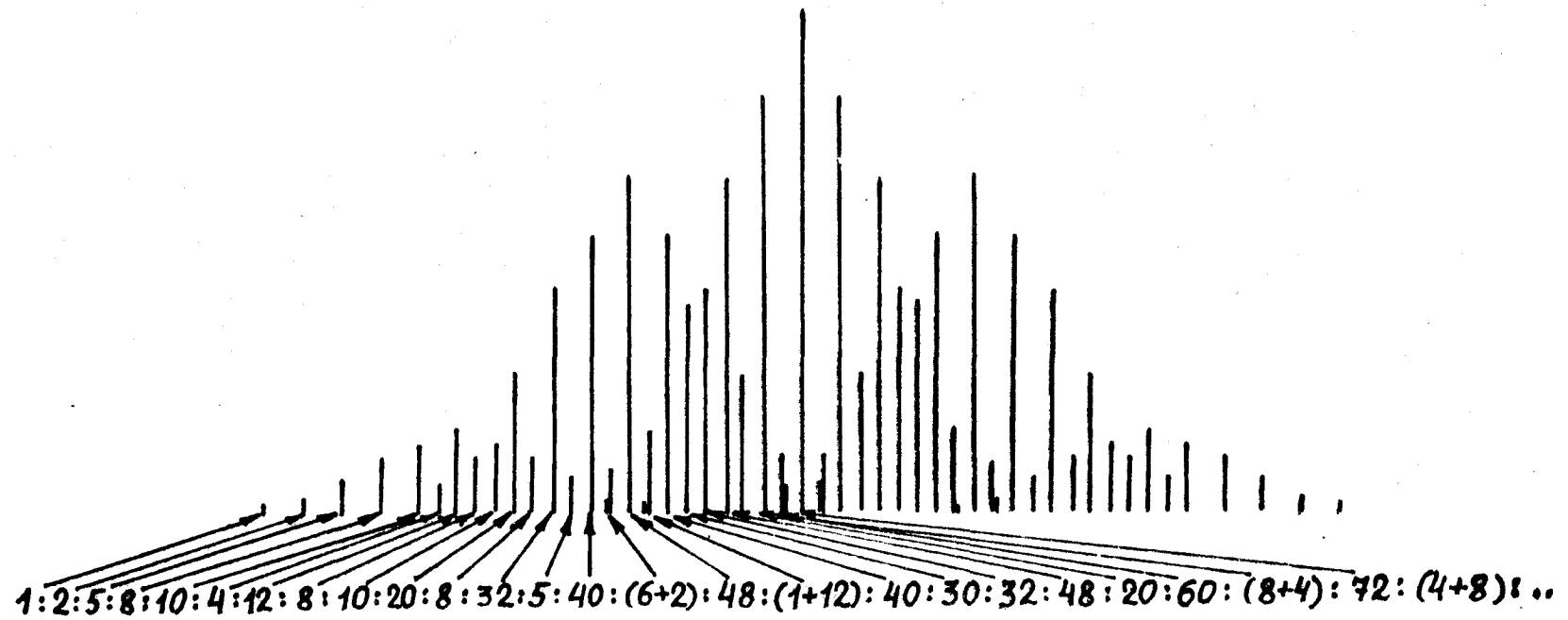


Рис. 26

Видно, что компоненты 15, 17, 24, 26, 33 и 35 являются результатом наложения двух близкорасположенных неразрешившихся линий. В итоге, используя все полученные нами данные, можно записать теоретическое соотношение между интенсивностями линий в спектре, которое хорошо описывает экспериментальный спектр (сравните рисунки 25 и 26).

С целью самостоятельного применения вышеуказанных правил предлагается провести аналогично тому, как это было сделано, для анион-радикала пирена, анализ спектра анион-радикала антрацена (на рисунке 27 приведена лишь половина спектра анион-радикала антрацена).

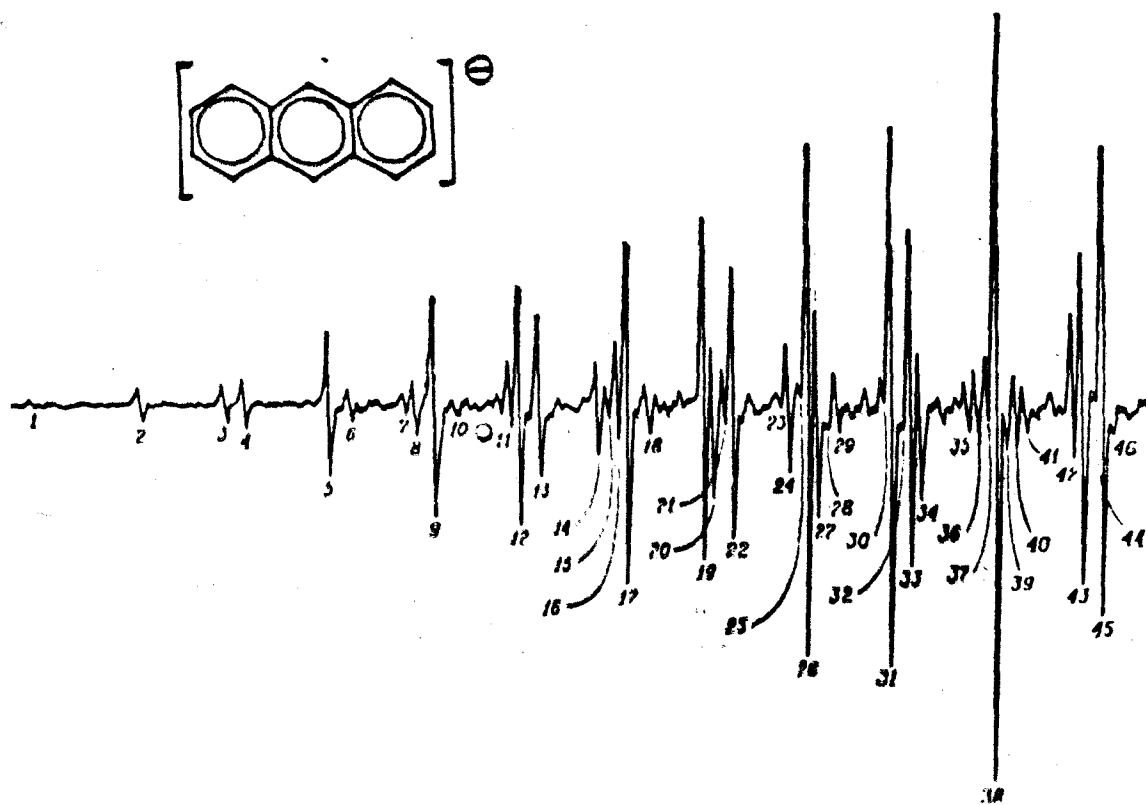


Рис. 27

Приложение

Таблица 1.

Характеристические константы некоторых стабильных ядер, обладающих магнитными моментами. *)

Изотоп	Природное содержание, % **)	Спин ядра	Дипольный магнитный момент ядра в едини- цах $\mu_{\text{яд}} \approx 5,051 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс **)
H	99,98	1/2	2,79
D	0,02	1	0,86
¹³ C	1,11	1/2	0,70
¹⁴ N	99,64	1	0,40
¹⁵ N	0,36	1/2	0,28
¹⁷ O	0,04	5/2	1,89
¹⁹ F	100	1/2	5,25
³¹ P	100	1/2	1,13
³³ S	0,74	3/2	0,64
³⁵ Cl	75,53	3/2	0,82
³⁷ Cl	24,47	3/2	0,68
⁷⁷ Se	7,58	1/2	0,53
⁷⁹ Br	50,53	3/2	2,11
⁸¹ Br	49,47	3/2	2,27
¹²⁷ I	100	5/2	2,81

*) Данные взяты из монографии С.В.Вонсовского "Магнетизм микрочастиц", "Наука", М., 1973 г., б.222, в таблице П которой приведен наиболее полный перечень данных для всех элементов с порядковым номером до 95.

**) Приведены значения, округленные до второй значащей цифры после запятой.

Таблица 2.

Треугольник Паскаля

ЭЛЕКТРОН												
1 протон				1								
2				1	1							
3				1	2	1						
4				1	3	3	1					
5				1	4	6	4	1				
6				1	5	10	10	5	1			
7				1	6	15	20	15	6	1		
8				1	7	21	35	35	21	7	1	
				1	8	28	56	70	56	28	8	1

Фундаментальные постоянные

Постоянная Планка

$$h = 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$$

$$\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$$

Магнетон Бора

$$\beta = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ эрг/Гс}$$

Ядерный магнетон

$$\beta_N = 5,051 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Гс}$$

g-фактор свободного электрона $g_e = 2,00232$

Скорость света

$$c = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$$

Оглавление

	стр.
Введение	5
Построение схем спектров ЭПР	6
Спектры ЭПР радикалов, содержащих одну группу магнитно-эквивалентных ядер	10
Спектры ЭПР радикалов, содержащих несколько групп магнитноэквивалентных ядер	15
Некоторые правила, применяемые при интерпретации изотропных жидкофазных спектров ЭПР	31
Приложение	38