

СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ АНИОН-РАДИКАЛА  
1,2,3-ТРИФТОРБЕНЗОЛА. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ  
КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ОД ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ© 2005 г. М. М. Вьюшкова, И. В. Береговая, В. П. Высоцкий, Л. Н. Щеголева,  
В. А. Багрянский, академик Ю. Н. Молин

Поступила 07.04.2005 г.

Постоянный интерес к ион-радикалам (ИР) фторзамещенных бензолов связан с особенностями их электронного и пространственного строения [1–4]. Сильное возмущение  $\sigma$ -системы бензола атомами фтора приводит к нарушению плоской структуры анион-радикалов (АР) (псевдоэффект Яна–Теллера) [1], что отражается в больших величинах констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$ . Из-за слабого возмущения атомами фтора  $\pi$ -системы бензола для ИР низкосимметричных частично фторированных бензолов существует два близких по энергии  $\pi$ -состояния, термы которых могут пересекаться [5,6]. Обход пересечения приводит к сложной структуре поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которая приобретает вид поверхности псевдовращения.

В данной работе методами квантовой химии и оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) исследован анион-радикал 1,2,3-трифторбензола (ТФБ), для которого расщепление уровней  $\pi$ -МО минимально в ряду фторбензолов, и можно ожидать, что барьеры на пути псевдовращения невелики.

Расчеты ППЭ ТФБ $^{\cdot-}$  проводили методами UMP2 и UB3LYP с базисными наборами 6-31 + G\* и aug-cc-pVDZ, а также CBS-QB3 [7]. Константы СТВ рассчитывали методом UB3LYP с базисными наборами 6-31 + G\* и EPRIII. Использовали программы GAMESS [8] и GAUSSIAN-94 [9].

Расчеты показали, что адиабатическая ППЭ ТФБ $^{\cdot-}$  является поверхностью псевдовращения, образованной неплоскими стационарными структурами. На всех уровнях расчетов на ППЭ ТФБ $^{\cdot-}$

обнаружено четыре типа стационарных структур (табл. 1) – два минимума (структуры  $C_s$  и  $C_1(B)$ ) и две седловые точки (структуры  $C_2$  и  $C_1(A)$ ), которые являются переходными состояниями (ПС) псевдовращения (рис. 1).

В UMP2 расчетах, как и на хартри-фоковском уровне [5], наиболее выгодна энергетически

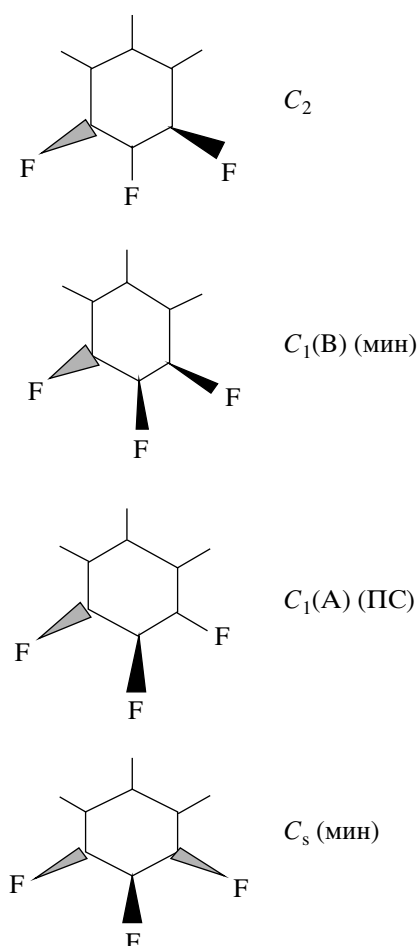


Рис. 1. Стационарные структуры на ППЭ анион-радикала ТФБ.

Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск  
Новосибирский государственный университет  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской Академии наук

**Таблица 1.** Стационарные структуры ППЭ анион-радикала ТФБ

Метод расчета	Структура			
	$C_s$ (мин)	$C_1(A)$ , ПС	$C_1(B)$ (мин)	$C_2$ , ПС
UMP2/6-31 + G*	1.92	2.41	0 (-528.505075)	4.34
PUMP2/6-31 + G*/UMP2/6-31 + G*	0 (-528.511886)	0.69	0.80	3.69
UB3LYP/6-31 + G*	0 (-529.709613)	2.31	1.76	3.92
UB3LYP/aug-cc-pVDZ	0 (-530.003792)	2.30	1.85	3.67
CBS-QB3	0 (-529.335392)	2.32	1.60	3.12

Примечание. Приведены относительные энергии стационарных структур в ккал/моль. Для структуры с наименьшей энергией дана также полная энергия в а.е.

$C_1(B)$ -структура AP. Однако аннигиляция примеси квартетной компоненты в волновой функции (PUMP2) приводит к стабилизации более симметричной  $C_s$ -структуры, которая отвечает глобальному минимуму ППЭ и по данным методов UB3LYP и CBS-QB3. Оцененная на разных уровнях расчета высота барьеров, разделяющих локальные минимумы ППЭ (~2–4 ккал/моль, табл. 1), указывает на структурную нежесткость ТФБ<sup>•-</sup> по отношению к координате псевдовращения.

Рассчитанные методом UB3LYP константы СТВ  $a_F$  с ядрами <sup>19</sup>F для стационарных структур ТФБ (табл. 2) слабо зависят от базисного набора и демонстрируют существенное перераспределение плотности неспаренного электрона в процессе псевдовращения. Можно ожидать, что структурная нежесткость ТФБ<sup>•-</sup> и значительные изменения констант СТВ в процессе псевдовращения будут проявляться в виде температурной зависимости сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР этого анион-радикала. Нам удалось методом оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР [10]) впервые зарегистрировать спектр ЭПР AP 1,2,3-

трифторбензола в растворе и измерить его температурную зависимость.

Измерения проводили с помощью ОД ЭПР – спектрометра [11], сконструированного на базе ЭПР-спектрометра “Bruker ER-200D”, оснащенного источником ионизирующего излучения (рентгеновской трубкой) и фотоумножителем, измеряющим интенсивность флуоресценции. Спектры регистрировали при СВЧ мощности 5 Вт и амплитуде модуляции 0.9 мТл. Для определения констант СТВ зарегистрированные ЭПР-спектры симулировали с помощью программы “WinSim-2002”.

На рис. 2 показаны спектры ОД ЭПР раствора 10<sup>-2</sup> М ТФБ в сквалане, содержащего 1.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л люминесцирующей добавки – *para*-терфенила-*d*<sub>14</sub> (ПТФ). Центральная интенсивная линия в спектре принадлежит ион-радикалам ПТФ. Кроме нее, присутствуют дублет триплетов, относящийся к ТФБ<sup>•-</sup> (константы СТВ при  $T = 243$  К  $a_{F(2)} = 29$  мТл,  $a_{2F(1,3)} = 7.6$  мТл), и неразрешенная линия шириной 2.45 мТл в центре, по-видимому, относящаяся к катион-радикалу ТФБ. Значения расщеплений в мультиплете близки к расчетным значениям констант СТВ для наиболее выгодной энергетически  $C_s$ -структуры AP (табл. 2).

При повышении температуры (рис. 2) происходит существенный сдвиг линий ТФБ<sup>•-</sup> без их уширения. Такое поведение характерно для быстрого спектрального обмена между конформациями, при котором положение обменно-суженной линии определяется заселенностью различных конформаций. Это предположение согласуется с малой высотой рассчитанного энергетического барьера между структурами  $C_s$  и  $C_1(B)$  (табл. 1).

Для интерпретации наблюдаемых температурных изменений в спектре использовали результаты расчетов ППЭ и констант СТВ методом UB3LYP/6–31 + G\*. Изменения величин  $a_F$  при движении по пути минимальной энергии показаны на рис. 3 вместе с соответствующим энергетическим

**Таблица 2.** Рассчитанные константы СТВ с ядрами <sup>19</sup>F для стационарных структур анион-радикала ТФБ (UB3LYP)

Базисный набор	Ядро <sup>19</sup> F	Структура			
		$C_s$	$C_1(A)$	$C_1(B)$	$C_2$
6–31 + G*	F <sub>1</sub>	8.33	20.49	25.55	16.51
	F <sub>2</sub>	30.29	20.66	12.38	16.20
	F <sub>3</sub>	8.33	9.18	6.31	16.51
EPRIII	F <sub>1</sub>	8.40	21.43	26.71	17.13
	F <sub>2</sub>	31.92	21.73	12.94	16.56
	F <sub>3</sub>	8.40	9.19	6.37	17.13

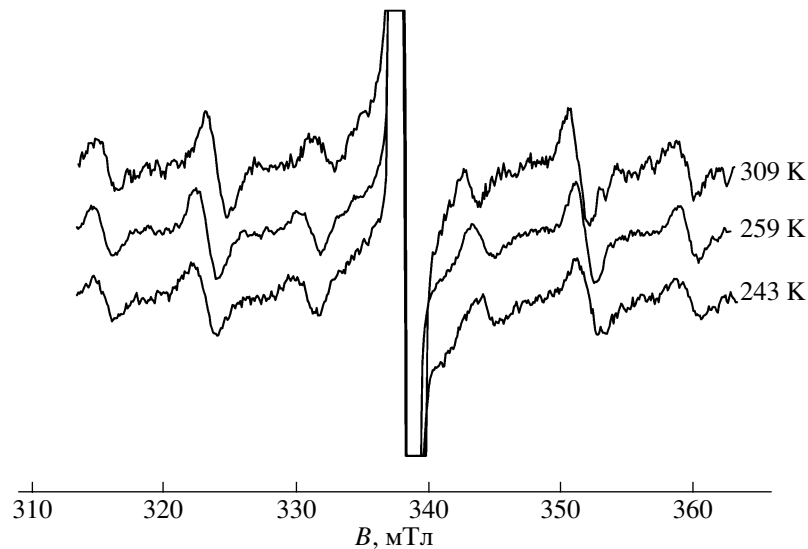


Рис. 2. Спектр ОД ЭПР раствора  $1.5 \cdot 10^{-3}$  М ПТФ +  $10^{-2}$  М ТФБ в сквалане при различных температурах.

ческим профилем. Отметим, что при быстром обмене ядра  $^{19}\text{F}(1)$  и  $^{19}\text{F}(3)$  магнитно эквивалентны с константой СТВ  $a_{2\text{F}(1,3)}$ , равной среднему арифметическому  $a_{\text{F}(1)}$  и  $a_{\text{F}(3)}$ . Константы СТВ с ядрами  $^1\text{H}$  малы ( $< 0.6$  мТл) и не могут быть обнаружены методом ОД ЭПР в условиях наших экспериментов.

Температурную зависимость констант СТВ рассматривали в модели быстрого движения вдоль координаты псевдовращения  $Q$ . Для получения усредненных значений констант СТВ  $a_{\text{cp}}$  использовали классическое распределение Больцмана

$$a_{\text{cp}} = \frac{\int e^{-\frac{E(Q)}{kT}} a(Q) dQ}{\int e^{-\frac{E(Q)}{kT}} dQ}. \quad (1)$$

Результаты этих расчетов приведены на рис. 4 вместе с экспериментальными величинами констант СТВ при разных температурах. Во всем диапазоне рассчитанные значения констант несколько превышают экспериментальные. Однако для обеих констант  $a_{\text{F}(2)}$  и  $a_{2\text{F}(1,3)}$  расчет хорошо

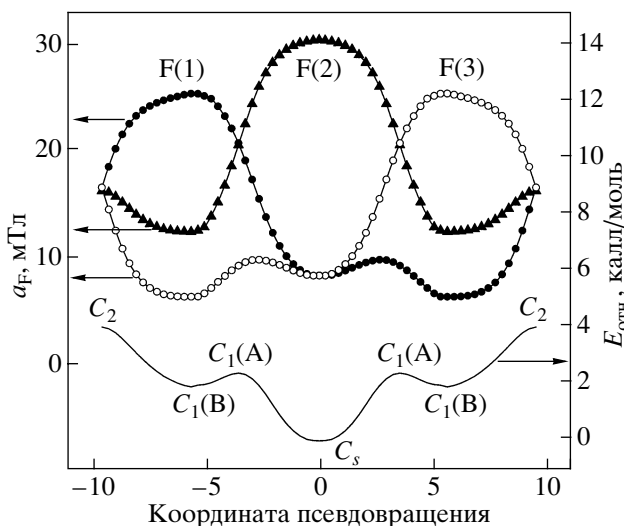


Рис. 3. Путь минимальной энергии и изменения констант СТВ с ядрами  $^{19}\text{F}$  в анион-радикале 1,2,3-трифторбензола при движении по координате псевдовращения от переходных состояний  $C_2$  к минимуму  $C_s$  (данные UB3LYP/6-31 + G\*).

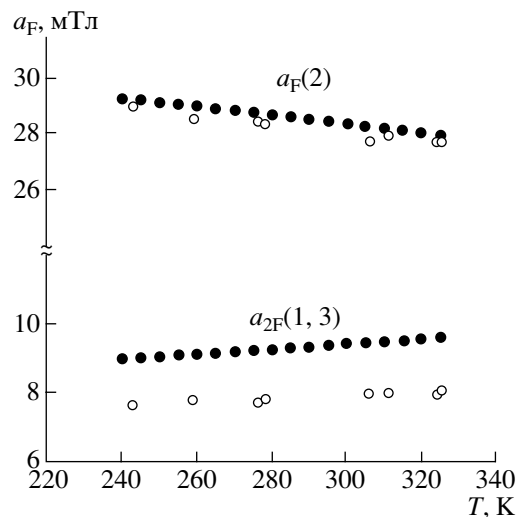


Рис. 4. Зависимость от температуры констант СТВ, экспериментально измеренных (пустые кружки) и расчетных в рамках классической модели (черные кружки) с константами СТВ и энергией, приведенными на рис. 3.

воспроизводит наклон и практически линейный характер наблюдаемых температурных зависимостей. Это говорит о правильном предсказании расчета формы желоба псевдовращения.

Уравнение (1) предполагает классический характер движения ядер, что справедливо, если расстояние между колебательными уровнями энергии молекулы существенно меньше энергии теплового движения  $kT$ . Заметим, что рассчитанные для структур  $C_s$  и  $C_1(V)$  частоты колебаний вдоль координаты псевдовращения (185.1 и 181.1  $\text{см}^{-1}$ ) сравнимы с  $kT$ . Более строгий расчет температурной зависимости констант СТВ должен проводиться в рамках квантово-механического подхода [12]. Тем не менее классический подход часто используется для расчета температурной зависимости констант СТВ и приводит к хорошим результатам (см., например, [13]).

Таким образом, нам удалось экспериментально зарегистрировать предсказанное квантово-химическими расчетами проявление структурной нежесткости АР ТФБ в виде температурной зависимости положения линий в спектре ЭПР этой частицы. В рамках классической модели движения вдоль координаты псевдовращения наблюдаемая температурная зависимость сверхтонких расщеплений в спектре хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов ППЭ и констант СТВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-03-32161а и 04-03-32459а), и программы поддержки ведущих научных школ (грант № 84.2003.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Счастнев П.В., Шеголева Л.Н.* Структурные искажения молекул в ионных и возбужденных состояниях. Новосибирск: Наука, 1992. 221 с.
2. *Штейнгарц В. Д., Кобрин Л. С., Билькус И. И., Стариченко В. Ф.* Химия полифтораренов: механизм реакций, интермедиаты. Новосибирск: Наука, 1991. 272 с.
3. *Hasegawa A., Shiotani M., Hama Y.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1834–1839.
4. *Hasegawa A., Itagaki Y., Shiotani M.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt. II. 1997. P. 1629–1631.
5. *Beregova I.V., Shchegoleva L.N.* // Intern. J. Quant. Chem. 2002. V. 88. P. 481–488.
6. *Vysotsky V.P., Salnikov G.E., Shchegoleva L.N.* // Intern. J. Quant. Chem. 2004. V. 100. P. 469–476.
7. *Montgomery J.A., Jr., Frisch M.A., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 2822–2826.
8. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
9. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M. A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 94. Revis. D.4. Pittsburgh (Pa): Gaussian, Inc., 1995.
10. *Молин Ю.Н., Анисимов О.А., Сагдеев Р.З.* // ЖСХ. 1987. Т. 28. № 3. С. 3–14.
11. *Анисимов О.А., Григорянц В.М., Корсунский В.И. и др.* // ДАН. 1981. Т. 260. С. 1151–12254.
12. *Ellinger Y., Pauzat F., Barone V. et al.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 6390–6397.
13. *Tachikawa H., Igarashi M., Ishibashi T.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 352. P. 113–119.