

**ДИНАМИКА ЗАТОРМОЖЕННОГО CF₃-РОТОРА В АНИОН-РАДИКАЛЕ
2,5-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)НИТРОБЕНЗОЛА В БЕЗВОДНОМ ДМФА.
ВАРИАНТ ТЕМПЕРАТУРНО-АКТИВАЦИОННОЙ ТЕОРИИ
ОБРАТИМЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ СТС-СПЕКТРА ЭПР**

Е.А. Поленов, профессор, П.В. Мельников[@], доцент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: melnikovsoft@mail.ru

Исследована температурная зависимость спектра ЭПР анион-радикала 2,5-бис(трифторметил)нитробензола в безводном ДМФА. Динамическая модуляция СТС-спектра вызвана заторможенным внутренним движением CF₃-группы в орто-положении к NO₂-группе. Для объяснения наблюдаемых температурно-зависимых трансформаций взамен традиционного спектрально-кинетического представления комплексной спектральной плотности предложено оригинальное температурно-активационное. С его помощью создана единая феноменологическая модель, позволяющая реконструировать спектральный контур на всем температурном интервале. Найдены константы ИСТВ и вклады в ширины спектральных линий. Энергия активации заторможенного вращения CF₃-группы экстремальна и составляет 37 кДж/моль.

Ключевые слова: анион-радикал, реконструкция спектров, динамическая модуляция, спектральная плотность.

**DYNAMICS OF HINDERED CF₃-ROTOR IN 2,5-BIS(TRIFLUOROMETHYL)-
NITROBENZENE RADICAL-ANION IN ANHYDROUS DMF. A TEMPERATURE-
ACTIVATION THEORY OF REVERSIBLE HFS TRANSFORMATIONS
OF EPR SPECTRUM**

E.A. Polenov, P.V. Melnikov[@]

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: melnikovsoft@mail.ru

The temperature dependence of EPR spectrum of 2,5-bis(trifluoromethyl)nitrobenzene radical anion in anhydrous DMF was investigated. Internal dynamics of hindered rotation of the CF₃-group in ortho-position to NO₂-group causes HFS modulation. The spectrum changes are reversible and temperature-dependent. An original temperature-activation representation of complex spectral density was proposed instead of the traditional spectral-kinetics representation to explain the observed transformation. The change resulted in a new convenient phenomenological reconstruction model, which allowed simulating the spectra in the whole temperature range. Splitting constants and contributions to the spectral widths of the spectral lines were found. The activation energy of the CF₃-group hindered rotation is significant and amounts to 37 kJ/mol.

Keywords: radical-anion, spectra simulation, dynamic modulation, spectral density.

Введение

Температурно-обратимые трансформации спектра ЭПР свободного радикала (СР) представляют практически единственный источник экспериментальной информации о его низкочастотных ($\sim 10^6$ – 10^8 с⁻¹) внутренних движениях.

Благодаря особенностям стереоспецифических сверхтонких взаимодействий (СТВ) в π -радикалах, содержащих фторалкильные заместители, анион-радикалы (АР) являются оптимальными объектами для исследования температурно-зависимой сверхтонкой структуры (СТС), поскольку наблюдаемые константы СТВ являются наибольшими из возможных в зарядовой триаде [1, 2].

Ранее нами были исследованы спектры анион-радикалов *орто*-нитробензотрифторида 2-CF₃-C₆H₄-NO₂• (АР I) в N,N'-диметилформамиде (ДМФА) и ацетонитриле [3, 4] и 2,5-бис(трифторметил)нитробензола 2,5-(CF₃)₂-C₆H₃-NO₂• (АР II) в ацетонитриле [5]. У обоих АР наблюдается сильная динамическая модуляция (ДМ) СТС-спектра ЭПР, вызванная связанными заторможенными торсионно-деформационными движениями CF₃- и NO₂-групп с экстремальным барьером активации (~ 34.7 кДж/моль) в апротонных растворителях. Обратимо трансформирующийся спектральный контур сохраняет очень высокую характеристичность при сканировании температуры. От АР I его аналог АР II отличается лишь второй CF₃-группой, свободно вращающейся в *мета*-положении и представленной в спектре ЭПР биномиальным кваттетом с малой константой расщепления.

В жидкой смеси ДМФА–вода у АР I мы наблюдали зависимость спектрально-кинетического режима и барьеров внутреннего заторможенного вращения CF₃-ротора и ротационной диффузии от состава смешанного растворителя. Благодаря СТС, сохраняющей высокую характеристичность в смесях, АР проявил свойства эффективного спинового зонда, позволив обнаружить признаки стехиометрического структурирования у смешанной сольватной клетки [6].

Результаты работ [3, 4, 6] позволили исправить ряд принципиальных ошибок, допущенных ранее исследователями при интерпретации спектров ЭПР АР I [7, 8], причиной которых были несовершенство прежней приборной базы, отсутствие теории СТВ, малый объем полученной первичной информации и отсутствие планового эксперимента с последовательным сканированием температуры. Вид СТС не согласуется с гипотезой об эквивалентности ядер ¹⁹F, и ее параметры, приводимые в работах [7, 8], без выяснения режима динамической модуляции не обоснованы, включая даже саму константу фторного расщепления.

В настоящей работе изучена обратимая транс-

формация спектра ЭПР АР II в ДМФА, а также с участием ранее полученных данных предложен вариант теории обратимых трансформаций СТС, позволяющий построить единую феноменологическую модель для реконструкции спектрального контура во всем экспериментально достижимом диапазоне температурно-обратимой динамической трансформации спектрального контура, моделируемого суперпозицией лоренцевых резонансных линий.

Экспериментальная часть

ДМФА марки «осч» хранился в склянке БПК (с двумя шлифами) над молекулярными ситами с порами 3 Å и перегонялся под вакуумом непосредственно перед измерениями.

2,5-Бис(трифторметил)нитробензол очищался перед измерениями методом вакуумной дистилляции. Его раствор в безводном ДМФА подвергался нескольким циклам процедур дегазации под вакуумом 10⁻³ торр, и ячейка с готовым анаэробным раствором заполнялась спектрально чистым инертным газом.

АР II получали по реакции одноэлектронного переноса от *трет*-бутилата калия C₄H₉OK.

Запись спектров ЭПР выполнялась в диапазоне 207 < T < 290 К на модернизированном оцифрованном радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-В с температурной приставкой. Каждый спектр представляет числовой массив из 4096 точек, обработка проводилась в созданном нами программном комплексе [9]. Процедура подбора модели реконструкции и нахождения ее оптимальных параметров подробно описана ранее в работах [3–5]. Для реконструкции использована феноменологическая модель СТС в виде суперпозиции невырожденных лоренцевых линий отдельных резонансных переходов, построенная на основе низкотемпературной предельной формы (ПФ), в которой предусмотрены сдвиги и уширения невырожденных компонент фторного ферми-контактного мультиплета (ФКМ) СТС в процессе температурного сканирования.

Примеры зарегистрированных спектров ЭПР (слева) и их реконструкции (справа) представлены на рис. 1. В модели СТС учтены дипольное уширение компонент азотного триплета и обменное уширение компонент фторного мультиплета CF₃-группы в *орто*-положении. Рассчитанные параметры СТС приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Модельные контуры СТС находятся в очень хорошем соответствии с экспериментальными. Природа минимальных отличий приборная и связана с очень малым запаздыванием регистрации численного массива, образующего контур поглощения, относительно скорости его сканирования.

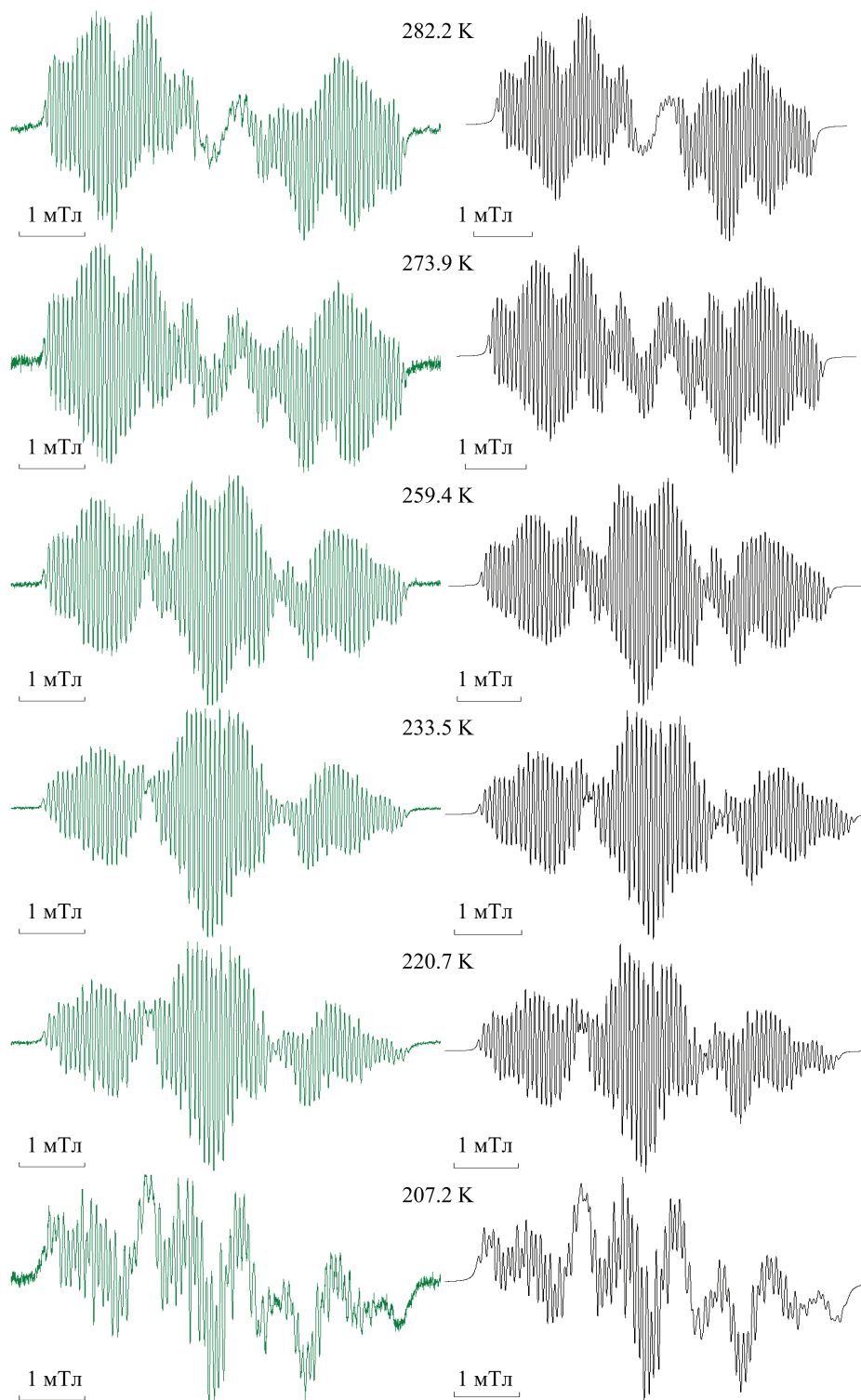


Рис. 1. Примеры спектров ЭПР АР 2,5-(CF₃)₂-C₆H₃-NO₂• (слева) и их реконструкции (справа) в безводном ДМФА.

Качественная картина температурно-зависимых трансформаций спектров ЭПР АР II подобна ранее установленной нами для АР I [3], поскольку порождается общим структурным фрагментом. Первый, основной, механизм связан с торсионным движением CF₃-ротора, соседнего с нитрогруппой, и проявляется в сдвигах и уширении шести из восьми компонент фторного ФКМ [4]. Второй механизм

температурных изменений СТС, как и в растворах АР всех нитроаренов, вызван ротационной диффузией и проявляется в асимметричной деформации линий азотного триплета ¹⁴N. Для его описания вполне достаточной оказалась простейшая модель сферической ротационной диффузии.

Интерпретация СТС, как правило, связана с круговой частотой ω и временем корреляции τ дви-

Константы сверхтонких расщеплений и динамические вклады в ширины линий (мТл)
в спектре ЭПР АР II при различных температурах

T, K	aF1	aF2	aF3	aN	aH _p	aH _o	aH _m	aF _m -CF ₃	Γ ₀	WN ⁽⁺¹⁾ ·10 ³	WN ⁽⁻¹⁾ ·10 ³	jF(mi) ·10 ³
290.0	1.4359	1.4359	0.1831	0.6267	0.4933	0.2723	0.1412	0.0674	0.0345	1.0	1.7	64.7
282.3	1.4528	1.4528	0.1528	0.6294	0.4918	0.2740	0.1405	0.0692	0.0354	-0.1	1.1	44.2
278.2	1.4670	1.4670	0.1212	0.6295	0.4932	0.2756	0.1402	0.0693	0.0301	0.5	1.9	22.3
273.9	1.4713	1.4713	0.1158	0.6333	0.4948	0.2775	0.1394	0.0705	0.0293	0.1	1.9	15.8
273.9*	1.4723	1.4723	0.1092	0.6345	0.4935	0.2781	0.1381	0.0728	0.0317	-1.6	-0.7	11.6
267.5	1.4729	1.4729	0.1110	0.6341	0.4948	0.2780	0.1380	0.0728	0.0298	-1.1	1.3	11.8
263.4	1.4747	1.4747	0.1083	0.6357	0.4936	0.2790	0.1372	0.0735	0.0301	-2.4	0.4	6.7
259.4	1.4766	1.4766	0.1072	0.6364	0.4938	0.2793	0.1365	0.0734	0.0304	-2.2	0.9	3.9
255.6	1.4781	1.4781	0.1065	0.6373	0.4936	0.2803	0.1367	0.0742	0.0309	-2.4	1.0	1.5
251.9	1.4783	1.4783	0.1046	0.6381	0.4935	0.2809	0.1365	0.0763	0.0312	-2.5	1.6	0.8
247.7	1.4778	1.4778	0.1030	0.6387	0.4923	0.2812	0.1364	0.0770	0.0326	-2.9	1.7	0.6
237.7	1.4776	1.4776	0.1015	0.6393	0.4917	0.2816	0.1367	0.0779	0.0309	-2.5	3.1	-0.5
233.5	1.4783	1.4783	0.1009	0.6395	0.4920	0.2821	0.1366	0.0786	0.0319	-2.5	3.8	-0.4
230.2	1.4803	1.4803	0.1002	0.6405	0.4931	0.2829	0.1364	0.0791	0.0343	-3.6	3.5	-0.3
226.5	1.4805	1.4805	0.0983	0.6419	0.4907	0.2831	0.1363	0.0798	0.0330	-2.3	6.2	-0.3
220.7	1.4822	1.4822	0.0973	0.6435	0.4914	0.2836	0.1363	0.0806	0.0335	-1.9	7.9	0.5
216.1	1.4836	1.4836	0.0958	0.6436	0.4915	0.2844	0.1380	0.0816	0.0368	-2.8	8.4	-0.3
211.7	1.4844	1.4844	0.0967	0.6430	0.4917	0.2848	0.1356	0.0823	0.0438	-5.1	7.1	0.0
207.2	1.4828	1.4828	0.0923	0.6442	0.4881	0.2850	0.1390	0.0839	0.0484	-1.8	13.8	0.8

* После резкого подъема из области низких температур (проверка воспроизводимости - обратимости).

жения, играющих роль спектрально-кинетической (СК) пары аргументов в спектральном отображении упрощенной кинетической модели динамики стационарного случайного процесса. Роль температуры в организации физико-химического лабораторного эксперимента центральная, но она вводится через активационное уравнение Аррениуса в составе времени корреляции τ и оказывается неявной переменной. В итоге аналитическое представление данных спектральных измерений подменяется температурными корреляциями. Эта ситуация неуместна и подлежит коррекции.

ДМ ферми-контактной СТС проявляется в уширении и сдвигах резонансных линий мультиплета от ядер подвижной группы химически эквивалентных атомов (ГХЭА). Это один из ярких механизмов температурных изменений спектра ЭПР свободного радикала в растворе. На границах идеального (в целом не достижимого) интервала температур мультиплет от ядер ГХЭА, и спектр в целом, принимают одну из ПФ. Равновесная (Е) ПФ отвечает «статической» ориентации ядер и предельно длинному времени корреляции движения ($\omega\tau \gg 1$). Динамическая ПФ (R) возникает при достижении сверхбыстрого движения при $\omega\tau \ll 1$. Изменения условий возмущают ПФ, и возникает цепь динамических фаз (ДФ). Мысленный эксперимент позволяет выделить основные

ДФ, порождаемые встречными тепловыми возмущениями обеих ПФ.

На низкотемпературном фланге цепи представлены ПФ Е и затем ДФ медленного (S – slow) движения. На высокотемпературном фланге ПФ R и ДФ быстрого (F – fast) движения (в ЯМР-«обмене»), так что мультиплет на флангах меняется в виде (E ↔ S) либо (F ↔ R), и эти схемы неизменны до переходного (I) диапазона ($\omega\tau \sim 1$). В центре интервала сдвигающиеся линии максимально уширены, а весь в целом он разделяется на диапазоны в виде E ↔ S ↔ I ↔ F ↔ R, и по необходимости его можно описать с любой степенью детализации. К примеру, возникает фрагмент ... ↔ (S)I ↔ I ↔ I(F) ↔ ... около центра цепи фаз, и детализованная цепь фаз ДМ (ФДМ) примет вид:



выделяя все характерные трансформы СТС в виде ФДМ. В диапазонах E ↔ S и F ↔ R эффективны упрощенные схемы реконструкции СТС на основе возмущенных ПФ, но в области I они уже неадекватны. Для большинства углеводородных радикалов предельных схем достаточно, но для фторорганических систем желательно дополнить теорию.

Выполним переход к температурно-активационному (ТА) представлению параметров СТС, ис-

пользуя минимум симметризирующих преобразований действительной $j(\omega\tau)$ и мнимой $k(\omega\tau)$ компонент комплексной спектральной плотности (КСП), в которых безразмерное произведение резонансной круговой частоты ω и времени корреляции τ принято в качестве единого спектрально-кинетического аргумента Y :

$$Y = \omega\tau. \quad (2)$$

$$j(Y) = (g_0/\omega) \cdot Y/[1+Y^2], \quad (3)$$

$$2j_0 = g_0/\omega, \quad (4)$$

$$k(Y) = Y \cdot j(Y). \quad (5)$$

Примем во внимание активационное уравнение Аррениуса для времени корреляции:

$$\tau = \tau_\infty \cdot \exp(E \cdot T^{-1}), \quad (6)$$

запишем:

$$Y = (\omega\tau_\infty) \cdot \exp(E \cdot T^{-1}). \quad (7)$$

Введем безразмерную подстановку:

$$\omega\tau_\infty = \exp(-E \cdot T_0^{-1}). \quad (8)$$

Представим обратную температуру суммой:

$$T^{-1} = \theta + \theta_0, \quad (9)$$

выделяя точку отсчета температурного аргумента $\theta_0 = T_0^{-1}$, и выражение (2) превращается в равенство (10), обеспечивая замену аргументов посредством подстановки:

$$Y = \omega\tau = \exp(E \cdot \theta). \quad (10)$$

Выражения (3) и (5) приобрели компактную форму на основе гиперболических функций:

$$j(Y) = 2j_0 \cdot Y^2 \cdot (Y^2 + 1)^{-1} = j_0 \cdot \text{ch}(E \cdot \theta)^{-1}, \quad (11)$$

$$k(E \cdot \theta) = j_0 \theta \exp(E \cdot \theta) \cdot \text{ch}(E \cdot \theta)^{-1} = j_0 \cdot [1 + \text{th}(E \cdot \theta)]. \quad (12)$$

Мнимую компоненту комплексной спектральной плотности (12), содержащую два слагаемых, целесообразно представить скалярным произведением пары двухкомпонентных векторов:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \{1, 1\}, \\ \mathbf{T} &= \{1, \text{th}(E \cdot \theta)\}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$k(E \cdot \theta) = j_0 \cdot (\mathbf{E} \cdot \mathbf{T}) = j_0 \cdot (\{1, 1\} \cdot \{1, \text{th}(E \cdot \theta)\}).$$

В дальнейшем простая замена единичного вектора $\mathbf{E}$ масштабнo-калибровочным вектором $\mathbf{A}$ приводит к температурной функции констант расщепления (34), теоретически последовательно выводимой на основе стационарной кинетики активационного обеспечения теплового поддержания равновесия.

Логарифм действительной компоненты спектральной плотности (11) образует иллюстрацию температурных изменений спектральной плотности. Асимптоты его флангов – два бесконечно расходящихся луча (рис. 2) (для $\lambda=0$), и предельные абсолютные значения их угловых коэффициентов равны энергии активации:

$$\lim_{\theta \rightarrow \pm\infty} d(\ln j(E \cdot \theta)) / d\theta = \pm E. \quad (14)$$

Однако, в спектре ЭПР АР II в ДМФА уже при 250 К ярко выражено полное торможение CF_3 -ротора, соседнего с NO_2 -группой, порождающее плато в подножии кривой $\ln j_F(T^{-1})$ (рис. 3), ранее не наблюдавшееся у АР I. Эффект легко имитировать с помощью малого возмущения λ .

Обозначим возмущенную функцию действительной спектральной плотности $j_1(\theta)$:

$$j_1(\theta) = \text{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + \lambda \quad (15)$$

и сравним логарифмы:

$$\ln j_0(\theta) = \ln[\text{ch}^{-1}(E \cdot \theta)], \quad (16)$$

$$\ln j_1(\theta) = \ln[\text{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + \lambda]. \quad (17)$$

Отсюда получается асимптотический предел возмущенной спектральной плотности на низкотемпературном фланге, равный:

$$\lim_{\theta \rightarrow +\infty} \ln j_1(\theta) = \ln \lambda. \quad (18)$$

Компенсируя возмущение, вычтем (18) из (17) и получим выражения $\ln j_2(\theta)$ и $j_2(\theta)$, эквивалентные $\ln j_1(\theta)$ и $j_1(\theta)$, но смещенные на графике вдоль оси ординат:

$$\ln j_2(\theta) = \ln[\text{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + \lambda] - \ln \lambda; \quad (19)$$

$$j_2(\theta) = \lambda^{-1} \text{ch}^{-1}(E \cdot \theta) + 1. \quad (20)$$

Модельные кривые $\ln j$ и $\ln j_1$ для разных значений $\lambda \cdot 10^4 = 0, 1, 2, \dots, 8$ приведены на рис. 2. В диапазоне $\mathbf{F} \leftrightarrow \mathbf{I} \leftrightarrow \mathbf{S}$ они не отличимы, но в регионе $\mathbf{S} \leftrightarrow \mathbf{E}$ возникают отличия, и кривая $\ln j_1(\theta)$ приобретает вид «хоккейной клюшки», с подножием, чувствительным к параметру λ (рис. 2), что позволяет выделить точку перехода в «статический» регион $\mathbf{E}$, природа которого может быть различной. Функции

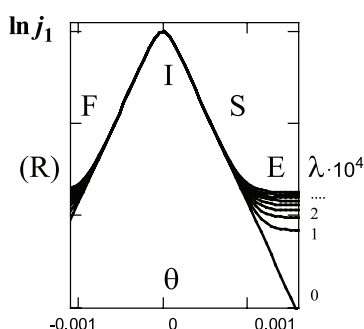


Рис. 2. Моделирование действительной компоненты комплексной спектральной плотности j (уширения) при возмущении малым параметром λ и области динамической модуляции.

(15) и (20) более реалистичны, чем привычная (11), но являясь наглядной иллюстрацией классификации спектрально-кинетических диапазонов (1) температурного интервала, они ограничены условиями эксперимента. При $\theta > 0$ (низкие температуры) граница диапазона – точка заморозки раствора, при $\theta < 0$ (высокие температуры) возникает кинетический предел, если исследуемая радикальная частица утрачивает стабильность. Более дальний, неизбежный термодинамический предел совпадает с точкой кипения раствора.

В исследованной серии спектров ЭПР АР II наблюдается переход от ПФ **E** к ДФ **S**, но при повышении температуры не удается достичь точки бифуркации ($\omega\tau \sim 1$) в центре переходного (**I**) спектрально-кинетического диапазона (рис. 3). Предсказываемый ход дальнейших трансформаций компонент спектральной плотности показан пунктирной линией.

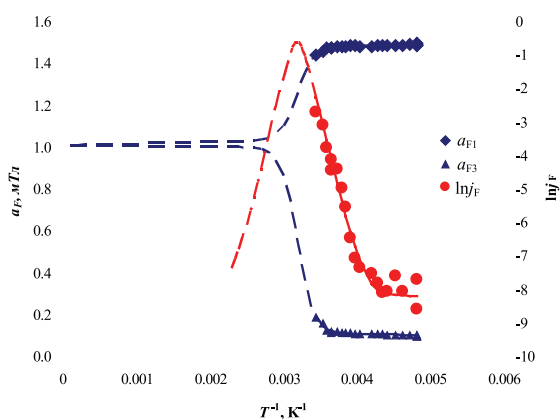


Рис. 3. Температурные зависимости констант ИСТВ и уширения центральных компонент мультиплета CF₃-группы в *орто*-положении.

Приведем теоретический вывод формулы (13) из активационных соображений кинетики. Температурно-обратимым спектральным превращением **E** ↔ **R** отображается тепловой процесс, поддерживающий термодинамическое равновесие.

Представим его суперпозицией встречных процессов активации (а) и дезактивации (д), т.е. $(E \rightarrow \dots)_a$ и $(\dots \leftarrow R)_d$. Такая тепловая схема легко моделируется с помощью стационарной двусторонней кинетики. Символами (E, R) обозначены молярные количества взаимно-превращающихся ПФ $E \leftrightarrow R$. Составим баланс скоростей с учетом констант скоростей активации и дезактивации ($\bar{k}$, $\bar{k}$).

Введем переменную времени t и представим скорости взаимно обратных процессов активации и дезактивации системой из двух кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dE}{dt} = -\bar{k}E + \bar{k}R, \\ \frac{dR}{dt} = -\bar{k}R + \bar{k}E. \end{cases} \quad (21)$$

Из их линейных комбинаций следуют простые и выразительные результаты:

$$\begin{cases} \frac{d(E+R)}{dt} = -(\bar{k} - \bar{k})(E+R), \\ \frac{d(E-R)}{dt} = -(\bar{k} + \bar{k})(E-R) \end{cases} \quad (22)$$

Молярные количества связаны материальным балансом, т.е.

$$(E+R) = \text{const}, \quad (23)$$

из которого следует первое условие стационарности динамической системы

$$(\dot{E} + \dot{R}) = 0. \quad (24)$$

Наблюдаемый контур СТС остается неизменным в процессе измерения, а потому возникает второе условие стационарности – уже для разности скоростей, т.е.

$$(\dot{E} - \dot{R}) = 0. \quad (25)$$

Решение системы (22) сводится к алгебраическому разделению концентрационных и активационных переменных:

$$\begin{cases} +(\bar{k} - \bar{k})(E+R) + (\bar{k} + \bar{k})(E-R) = 0, \\ -(\bar{k} - \bar{k})(E+R) + (\bar{k} + \bar{k})(E-R) = 0. \end{cases} \quad (26)$$

Из уравнений (26) следует связь текущих молярных долей двух ПФ от констант скоростей:

$$\frac{(E-R)}{(E+R)} = x_E - x_R = \mp \frac{(\bar{k} - \bar{k})}{(\bar{k} + \bar{k})}. \quad (27)$$

Дальнейшие преобразования лишь уточняют полученную картину.

Константа скорости есть величина, обратная времени корреляции:

$$\begin{cases} \bar{\tau} = \bar{\tau}_\infty \exp(\bar{\varepsilon} T^{-1}) = (\bar{k})^{-1}, \\ \bar{\tau} = \bar{\tau}_\infty \exp(\bar{\varepsilon} T^{-1}) = (\bar{k})^{-1}. \end{cases} \quad (28)$$

Заменим T^{-1} , используя (9), а в двух активационных уравнениях (28) положим равными предэкспонентные множители и модули энергий активации, но их знаки различными. Благодаря этому безразмерное отношение разности и суммы констант скоростей в формуле (27) подстановкой (10) преобразуется в анти-симметризованную функцию в виде гиперболического тангенса:

$$-\frac{(\bar{k} - \bar{k})}{(\bar{k} + \bar{k})} = \frac{\exp(+\varepsilon\theta) - \exp(-\varepsilon\theta)}{\exp(+\varepsilon\theta) + \exp(-\varepsilon\theta)} = \text{th}(\varepsilon\theta). \quad (29)$$

Мольные доли ПФ связаны с константами скоростей прямой и обратной стадий, и потому также выражаются через гиперболический тангенс:

$$\begin{cases} x_E + x_R = 1, \\ x_E - x_R = \mp \text{th}(\varepsilon\theta). \end{cases} \quad (30)$$

Далее получаем:

$$\begin{cases} x_E = \frac{1}{2} [1 \pm \text{th}(\varepsilon\theta)], \\ x_R = \frac{1}{2} [1 \mp \text{th}(\varepsilon\theta)]. \end{cases} \quad (31)$$

Знак перед дробью в формулах (31) зависит от того, какая из равновесных констант расщепления изменяется до единого равновесного значения (см. рис. 3).

Текущее значение изотермической константы расщепления $a(T)$ формируется как среднее значение, которое выразим, прибегая к двухкомпонентным векторам $\{x_E, x_R\}$ и $\{a_E, a_R\}$, компонентами которых являются мольные доли и константы расщеплений ПФ **E** и **R**. Образует из них скалярное произведение:

$$a(\theta) = (\{x_E, x_R\} \bullet \{a_E, a_R\}) = x_E \bullet a_E + x_R \bullet a_R, \quad (32)$$

представляющее собою искомую температурную зависимость констант расщеплений. Из них каждая изменяется от своего равновесного значения a_E до общего предела a_R . Окончательно получаем:

$$a(\theta) = \frac{1}{2} [(a_E + a_R) \pm (a_E - a_R) \text{th}(\varepsilon\theta)]. \quad (33)$$

Легко видеть, что формула (33) представляет собою скалярное произведение пары двухкомпонентных векторов аналогично (13):

$$\begin{aligned} a(\theta) &= (\mathbf{A} \bullet \mathbf{T}), \\ \mathbf{A} &= \left\{ \frac{1}{2}(a_E + a_R), \frac{1}{2}(a_E - a_R) \right\}, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\mathbf{T} = \{1, \text{th}(\varepsilon\theta)\}.$$

A-Вектор составлен из полусуммы и полуразности теоретически предписанных предельных значений константы расщеплений в идеальном температурном диапазоне ее изменения в равновесном тепловом процессе **E** ↔ **R**. **T**-Вектор составлен из слагаемых мнимой компоненты комплексной спектральной плотности.

Таким образом, независимый активационный анализ превращения **E** ↔ **R** подтверждает ключевую подстановку (8), кажущуюся и необычной, и даже экстравагантной.

Заключение

Впервые в явном аналитическом виде выведены температурные функции обеих компонент комплексной спектральной плотности и наблюдаемых констант изотропного сверхтонкого расщепления в динамически модулируемом мультиплете.

В целом, по сравнению с теорией микромеханических моделей релаксации, гиперболическая «тригонометрия» температурно-активационного представления допускает несложный учет реальных факторов и искажений через полуэмпирические модификации [(15) и (20)] идеализированных функций (11).

Показано, что эти функции хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволяя из уширения и констант расщеплений вычислить согласованные активационные параметры.

Найденный барьер активации заторможенного внутреннего движения AP II достигает экстремальной величины 37 кДж/моль, превышая значение у AP I [3]. Одной из вероятных причин может быть частичная синхронизация в AP II торсионных движений обоих CF₃-роторов, приводящая к увеличению их общего момента инерции и к повышению энергии активации. Это вызывает при низких температурах полное торможение CF₃-ротора в *орто*-положении, и равновесная ПФ **E** достигается уже при 250 К, т.е. на 50 К выше, чем у AP I [3]. Энергия активации броуновской ротационной диффузии у AP I и II не отличается, составляя 14.6 и 14.8 кДж/моль, соответственно.

Список литературы:

1. Поленов Е.А., Боженко К.В., Шундрин Л.А., Смекалкин Д.М. // Изв. АН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 1066–1069.
2. Смекалкин Д.М., Новосадов Б.К., Поленов Е.А. // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 5. С. 21–27.
3. Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В., Боженко К.В. // Изв. АН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1112–1115.
4. Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 6. С. 926–931.
5. Поленов Е.А., Шундрин Л.А., Мельников П.В., Платонов Д.В. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 2. С. 251–258.
6. Шундрин Л.А., Мельников П.В., Поленов Е.А. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1121–1131.
7. Janzen E.G., Gerlock J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 19. P. 4902–4910.
8. Rogers J.W., Watson W.H. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 68–74.
9. Мельников П.В., Поленов Е.А. Анализатор спектров. Реконструкция: Государственная регистрация программы для ЭВМ № 2014610483. Дата 10.01.2014 г.

References:

1. Polenov E.A., Bozhenko K.V., Shundrin L.A., Smekalkin D.M. // Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics. 2004. V. 68. № 7. P. 1206.
2. Smekalkin D.M., Novosadov B.K., Polenov E.A. // Vestnik MITKHT. 2007. V. 2. № 5. P. 21–27. (in Russ.)
3. Polenov E.A., Melnikov P.V., Shundrin L.A., Bozhenko K.V. // Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics. 2006. V. 70. № 8. P. 1268–1273.
4. Polenov E.A., Shundrin L.A., Melnikov P.V. // Rus. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 6. P. 961–967.
5. Polenov E.A., Melnikov P.V., Platonov D.V., Shundrin L.A. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. № 2. P. 245–252.
6. Shundrin L.A., Melnikov P.V., Polenov E.A. // J. Struct. Chem. 2010. V. 50. № 6. P. 1071–1081.
7. Janzen E.G., Gerlock J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 19. P. 4902–4910.
8. Rogers J.W., Watson W.H. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 68–74.
9. Melnikov P.V., Polenov E.A. Analizator spektrov. Rekonstrukcija: Gosudarstvennaja registracija programmy dlja JeVM [Spectra analyzer. Reconstruction. State registration of the computer program] № 2014610483. Date 10.01.2014. (in Russ.)