

УДК 541.139

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. БУЧАЧЕНКО, С. В. РЫКОВ, А. В. КЕССЕНИХ

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР: КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЯДЕРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 VI 1970)

При химической поляризации ядер (х.п.я.) поведение суммарной намагниченности продукта $I_m(t)$ в общем случае описывается уравнением (1, 6)

$$\frac{dI_m(t)}{dt} = E(t) \frac{dI_0(t)}{dt} - \frac{1}{T_{1n}} (I_m(t) - I_0(t)), \quad (1)$$

решение которого имеет вид

$$I_m(t) = e^{-t/T_{1n}} \int_0^t e^{+t'/T_{1n}} \varphi(t') dt' + C e^{-t/T_{1n}}, \quad (2)$$

где

$$\varphi(t) = \frac{1}{T_{1n}} I_0(t) + E(t) \frac{dI_0(t)}{dt},$$

$$E(t) = I_m(t)/I_0(t); \quad I_0(t) = mn(t) \mu_n \hbar (\gamma \hbar H_0 / 2kT),$$

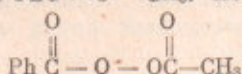
$n(t)$ — число молекул продукта с поляризованными ядрами, m — число эквивалентных ядер в молекуле, я.м.р. которых наблюдается.

Таблица 1

Экспериментальные результаты по определению кинетических параметров и коэффициентов усиления х.п.я.

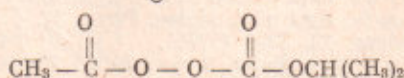
Растворитель	Условия эксперимента		ET_{1n}	k_1 , сек ⁻¹	T_{1n} , сек
	Т-ра, °C	Концентрация растворителя, М			

Продукт реакции $\text{PhC} \begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{O} - \text{CH}_3$. Источник радикалов



C_2Cl_4	90	0,1	-27000	1/1500	—
C_2Cl_4	120	0,1	-35900	1/180	—
C_2Cl_4	130	0,1	-36000	1/120	—
C_2Cl_4	90	0,9	-34500	1/2300	—
C_2Cl_4	120	0,9	-19000	1/175	—
C_2Cl_4	110	—	-15000	—	10

Продукт реакции $\text{CH}_3 - \text{O} - \begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} - \text{O} - \text{SCH}(\text{CH}_3)_2$. Источник радикалов

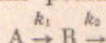


Хлорбензол	90	0,2	-19800	1/360	—
"	100	0,2	-11000	1/90	—
"	—	0,2	-9500	1/70	—

Истинный коэффициент поляризации $E(t)$ определяется механизмом х.п.я., т. е. физическими и химическими закономерностями реакций, создающих ядерную поляризацию. Величина и знак этого коэффициента являются важнейшими характеристиками х.п.я., чрезвычайно существенными для проверки и испытания опытом любых гипотез х.п.я.

Наиболее точно и просто величина $E(t)$ определяется в том случае, если известны функции $I_m(t)$ и $I_0(t)$. Для метильной группы метилбензоата, продукта распада перекиси ацетилбензоила (ПАБ) ⁽⁴⁾ удалось экспериментально получить обе функции (рис. 1) и вычислить по уравнению (1) $E(t) \cdot T_{1n} = -15000 \pm 3000$. В пределах ошибки опыта $E(t)$ остается постоянным в ходе реакции. Независимыми измерениями определена величина $T_{1n} = 12 \pm 2$, что дает $E(t) \sim -1500$. Этот результат заставляет отвергнуть механизм создания х.п.я. за счет эффекта Оверхаузера в свободных радикалах, который не может обеспечить коэффициент поляризации больше $+660$ или -330 ⁽⁵⁾.

Часто $I_0(t)$ в ходе реакции невозможно определить и поэтому желательно определять $E(t)$, зная лишь $I_m(t)$. Для радикальных реакций типа



(или приводимых к ним) из (2) негрудно получить выражение ^(1, 5, 6)

$$K(t) = \frac{I_m(t)}{I_0(\infty)} = 1 + \frac{E(t) k_1 T_{1n} - 1}{1 - k_1 T_{1n}} (e^{-k_1 t} - e^{-t/T_{1n}}) - e^{-t/T_{1n}}. \quad (3)$$

При условии $1/T_{1n} \gg k_1$, $K \gg 1$, $I_0(\infty) = I_m(\infty)$ для $t > t_{\max}$ ($t_{\max}$ — время достижения экстремального значения $I_m(t)$)

$$K(t) \sim E(t) k_1 T_{1n} e^{-k_1 t}, \quad (4)$$

откуда легко определить k_1 и $E(t)$.

Для метильной группы метилбензоата (продукт распада ПАБ) определенный по выражению (4) коэффициент усиления $E(t) \simeq -1/T_{1n}$ (16000 ± 4000), что хорошо согласуется со значением $E(t)$, вычисленным по уравнению (1).

Точность вычисления $E(t)$ в большой мере определяется ошибкой измерения T_{1n} . Используемый нами метод инверсии вектора намагниченности ⁽⁷⁾ позволяет измерить T_{1n} с ошибкой $\pm 20\%$. При проведении серии экспериментов надо тщательно следить за строгой идентичностью экспериментальных условий, так как малейшие отклонения (например примеси) вызывают разброс в измерениях T_{1n} на $100 \div 200\%$.

Если в процессе реакции производить зондирование системы ядерных спинов 90° -ми импульсами ⁽⁸⁾, то поведение вектора намагниченности $I_m(t)$ после такого импульса описывается уравнением:

$$K(t)|_{90^\circ} = \frac{I_m(t)}{I_0(\infty)} \sim \left(\frac{E(t) k_1 T_{1n} - 1}{1 - k_1 T_{1n}} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-t/T_{1n}}) e^{-k_1 t'}, \quad (5)$$

где t' момент зондирования.

При условии $1/k_1 T_{1n} \gg 1$ для момента времени непосредственно после зондирования можно получить выражение

$$E = \frac{dK(t)/dt|_{t=t'}}{k_1} e^{+k_1 t'}. \quad (6)$$

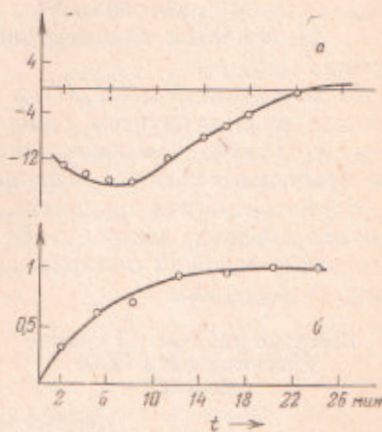


Рис. 1. Экспериментальные зависимости: а — $K = I_m(t) / I_m(\infty) = E(t) I_0(t) / I_m(\infty)$, б — $I_0(t) / I_0(\infty) = mn(t) \mu_n \text{th}(\gamma \hbar H_0 / 2kT)$

Коэффициент поляризации E , определенный по (6, 4) с точностью $\pm 40\%$ совпадает с (1).

Для реакций с преобладанием цепных процессов, а также при наличии осаждения и испарения продуктов, затруднительно применять не только (4), (6), но даже (1), так как в различных экспериментах качественно воспроизводится только общий характер поведения $I_m(t)$; количественные оценки делать при этом невозможно.

Наш опыт работы показывает, что спектрометры я. м. р. общего назначения пригодны лишь для ориентировочных измерений коэффициента усиления с ошибкой $30 \div 50\%$.

Большая ошибка в экспериментальном определении $I_m(t)$ не позволила нам прийти к определенным выводам о влиянии на $E(t)$ концентрации исходных реагентов, растворителя и температуры. Основные результаты приведены в табл. 1.

Для точного измерения $E(t)$ необходимо:

1) практически безинерционное инициирование реакции (за время короче T_{in});

2) измерение T_{in} и $I_m(t)$ в ходе одного и того же эксперимента, причем для ряда продуктов одновременно (последнее возможно в эксперименте с применением импульсного радиочастотного возбуждения и Фурье-преобразования сигналов в процессе реакции).

Несмотря на эти трудности, наши эксперименты позволяют правильно оценить порядок величины $E(t)$ и утверждать, что общая концепция о создании ядерной поляризации в элементарном акте реакции, по-видимому, справедлива.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, ЖФХ, 44, 876 (1970).
² J. Bargon, H. Fischer, Zs. Naturforsch. A, 23, 2109 (1968). ³ J. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., 91, 4549 (1969). ⁴ А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков и др., ДАН, 190, 839 (1970). ⁵ А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, С. В. Рыков, ЖЭТФ, 58, 766 (1970). ⁶ С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, В. А. Кессених, Кинетика и катализ, 11, в. 3, 550 (1970). ⁷ Д. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962.