

И. Я. СЛОНИМ, Я. Г. УРМАН, А. Г. КОНОВАЛОВ

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ЯДЕР ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 VI 1970)

Открытое в 1967 г. ⁽¹⁾ явление химически индуцированной динамической поляризации ядер широко используется при исследовании механизма реакций и представляет самостоятельный интерес для изучения взаимодействий в системе электронных и ядерных спинов. Предлагавшиеся теории ⁽²⁻⁵⁾ не позволяют пока объяснить, даже качественно, все особенности явления. Очевидно, необходимы новые экспериментальные данные. В частности, желательно изучение поляризации в широком интервале напряженностей поляризуемого магнитного поля ⁽⁶⁾. По-видимому, наиболее удобный путь для проведения таких экспериментов — разделение процессов поляризации и снятия спектра я.м.р. При этом химическую реакцию можно провести в магнитном поле любой заданной напряженности H_n , а спектр снимать на стандартном я.м.р. спектрометре ⁽⁷⁾.

В настоящей работе приведены результаты, полученные этим методом при наблюдении ядерной поляризации бензола, образующегося при термическом распаде перекиси бензоила в постоянном и переменном поле. Ампулу с 12,5% раствором перекиси бензоила в циклогексаноне помещали в ток воздуха, нагретого до 120° С. Магнитное поле H_n создавалось катушками Гельмгольца (для $H_n \leq 70$ эрст.) или электромагнитом. Переменное магнитное поле создавалось катушкой, соединенной со звуковым генератором. Ампулу выдерживали в нагревателе в магнитном поле 90 сек., а затем быстро (за 2,0—2,5 сек.) переносили в датчик я.м.р. спектрометра ЦЛА ⁽⁸⁾, работающего на частоте 60 Мгц. Через датчик спектрометра продувался воздух комнатной температуры, образец быстро охлаждался и реакция прекращалась. Участок спектра с сигналом бензола записывали с периодической разверткой через 5 сек.

Вид получающейся диаграммы показан на рис. 1. Сигнал, отвечающий динамической поляризации, наблюдается через 5—10 сек. после помещения образца в датчик, а затем спадает со скоростью, определяемой временем спин-решеточной релаксации протонов молекул бензола (около 20 сек.). Через 40—60 сек. устанавливается равновесная интенсивность сигнала, зависящая от степени превращения перекиси в бензол. В качестве условной меры поляризации (P) мы приняли отношение максимальной амплитуды сигнала к равновесной амплитуде. При усиленном поглощении (рис. 1а) считали $P > 0$, а при эмиссии (рис. 1б) $P < 0$. Точность измерения P равна $\pm 0,5$ ед.



Рис. 1. Изменение со временем интенсивности сигнала бензола, образовавшегося при термическом распаде перекиси бензоила. Спектры сняты через 5 сек. Реакция проведена в постоянном поляризуемом поле. а — $H_n = 6$ эрст., поляризация $P = +5,7$; б — $H_n = 1500$ эрст., $P = -5,4$.

На рис. 2 показана зависимость поляризации от напряженности постоянного поляризирующего поля. В отсутствие поля (при $H_n < 0,5$ эрст.) $P = 0$. В слабых полях наблюдается усиленное поглощение. Оно максимально ($P \approx +10$) при $H_n = 10-20$ эрст., а затем уменьшается и спадает до нуля в области $H_n = 100$ эрст. При дальнейшем повышении напряженности магнитного поля поляризация меняет знак, и наблюдается эмиссия, максимальная в области $H_n = 4000-6000$ эрст. Наибольшее аб-

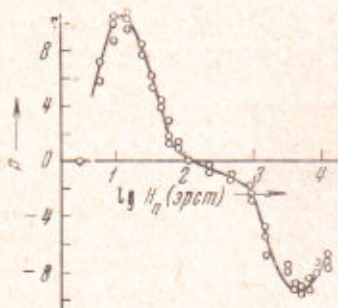


Рис. 2. Зависимость ядерной поляризации P бензола от напряженности постоянного поляризирующего поля H_n .

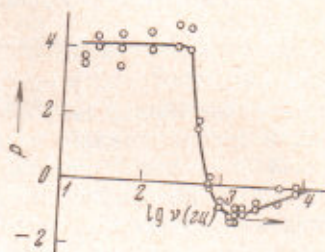


Рис. 3. Зависимость ядерной поляризации P бензола от частоты переменного магнитного поля с эффективной напряженностью 10 эрст.

солютное значение поляризации, оцененное по скорости распада перекиси и интенсивности сигнала, в слабых и в сильных полях в пределах ошибок опыта одинаково и равно 400 ± 100 . Полученные нами результаты согласуются с наблюдениями в работе (°). Величина и знак поляризации не зависят от угла между направлением поляризирующего поля и направлением магнитного поля в я.м.р. спектрометре.

Обращение поляризации при изменении напряженности поляризирующего поля, по-видимому, связано с изменением взаимного положения магнитных уровней, обусловленных сверхтонким взаимодействием.

На рис. 3 приведена зависимость поляризации от частоты ν переменного магнитного поля с эффективной напряженностью около 10 эрст. При малых частотах наблюдается усиленное поглощение, $P \approx +4$ и не зависит от частоты. При частоте больше 350 гц поляризация меняет знак, и наблюдается эмиссия ($P < 0$). Следует заметить, что в опытах по поляризации в переменном поле на образец одновременно действовало постоянное поле рассеяния магнита я.м.р. спектрометра, напряженностью около 4 эрст., направленное перпендикулярно переменному полю. При компенсации постоянного поля катушками Гельмгольца обращение поляризации происходит в области меньших частот переменного поля. Влияние переменного поля, вероятно, обусловлено наличием поперечных компонент спина новой намагниченности, создаваемой химической реакцией.

Авторы выражают благодарность А. Л. Бучаченко, А. В. Кессениху и Г. М. Жидомирову за обсуждение.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Москва

Поступило
18 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, Zs. Naturforsch., 22a, № 10, 1551 (1967).
- ² J. Bargon, H. Fischer, Zs. Naturforsch., 22a, № 10, 1556 (1967).
- ³ G. L. Closs, J. Am. Chem. Soc., 91, № 16, 4552 (1969).
- ⁴ F. Gerhardt, G. Ostermann, Tetrahedron Letters, № 53, 4705 (1969).
- ⁵ R. Kaptein, J. J. Oosterhof, Chem. Phys. Lett., 4, № 4, 195 (1969).
- ⁶ С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, В. И. Балдин, ЖСХ, 10, № 5, 928 (1969).
- ⁷ H. R. Ward, R. G. Lawler et al., J. Am. Chem. Soc., 91, № 17, 4928 (1969).
- ⁸ А. Н. Любимов, И. З. Белицкий и др., Зав. лаб., 32, 1163 (1966).
- ⁹ M. Lehnig, H. Fischer, Zs. Naturforsch., 24a, № 11, 1771 (1969).