

УДК 542.91:547+539.16:546.2.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. ПОДОПЛЕЛОВ, Р. З. САГДЕЕВ, Т. В. ЛЕШИНА, Ю. А. ГРИШИН,
член-корреспондент АН СССР Ю. Н. МОЛИН

ПРОЯВЛЕНИЕ Δg -МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В РЕАКЦИИ ДЕКАФТОРДИФЕНИЛХЛОРЕТАНА С БУТИЛЛИТИЕМ

Проблема влияния магнитного поля на химические реакции представляет значительный теоретический и практический интерес и в последнее время привлекает серьезное внимание исследователей. Хорошо известны примеры влияния магнитного поля на фотохимические процессы в твердых телах (см., например, ⁽¹⁾). В литературе появились надежные сообщения об эффектах магнитного поля в некоторых жидкофазных процессах ^(2, 3). Нами обнаружено ⁽⁴⁾ влияние постоянного магнитного поля на соотношение основных продуктов реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием. Было показано ^(5, 6), что магнитное поле H_0 влияет на элементарный акт рекомбинации промежуточных свободных радикалов, образующихся в этой реакции. Физическая основа обнаруженного эффекта заключается во влиянии H_0 на интеркомбинационные переходы в радикальных парах (р.п.) между состояниями различной мультиплетности (синглет и триплет), которые индуцируются электро-ядерным сверхтонким взаимодействием (с.т.в.).

В работах ⁽⁷⁻⁹⁾ обсуждалась другая возможность влияния магнитного поля на рекомбинацию радикалов в растворе, в которой синглет-триплетные переходы вызываются различием g -факторов радикалов р.п. В настоящем сообщении мы приводим первые экспериментальные результаты, подтверждающие эту возможность.

Реакцию декафтордифенилхлорметана с бутиллитием в додекане проводили в 5 мм ампулах сливанием реагентов (0,3 мл двунормального раствора бутиллития в додекане и 0,1 мл декафтордифенилхлорметана) в магнитном поле отдельного электромагнита. Напряженность магнитного поля измерялась с помощью ИМИ-3 (точность 5%). Реакционную смесь выдерживали в магнитном поле до полного завершения реакции (примерно 2 мин.). Соотношения основных ⁽¹⁰⁾ продуктов реакции — декафтордифенилбутилметана (I) и бис-декафтордифенилэтана-1,2 (II) определяли сравнение пиковых интенсивностей протонов в α -положении в спектрах п.м.р.

Зависимость соотношения продуктов I и II от напряженности поля приведена на рис. 1. Каждая точка на кривой — результат осреднения не менее пяти опытов.

Сравнение описанной ранее ⁽¹¹⁾ зависимости соотношения продуктов в реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием с кривой на рис. 1 показывает, что до $H_0 \sim 1000$ э эти кривые подобны, тогда как в более сильных полях между ними обнаруживается качественное различие. В первом случае в сильных полях кривая имеет плато, а в реакции декафтордифенилхлорметана наблюдается заметное падение соотношения продуктов I и II. Возрастание величины I/II в полях от 0,5 до 1000 э хорошо описывается ранее предложенной моделью ^(5, 6, 11). В этой области полей единственным механизмом, вызывающим интеркомбинационную конверсию в р.п. предшественнице продуктов реакции, является с.т.в. с магнитными ядра-

ми. При этом вероятность рекомбинации р.п. увеличивается с ростом напряженности магнитного поля и принимает максимальные значения при $\gamma H \gg A$. При дальнейшем росте H_0 различие зеемановской энергии электронов в р.п. ($g_1\beta H - g_2\beta H$) может явиться дополнительным механизмом синглет-триплетной конверсии и привести к уменьшению вероятности внутримолекулярной рекомбинации радикалов. Общий ход зависимости вероятности

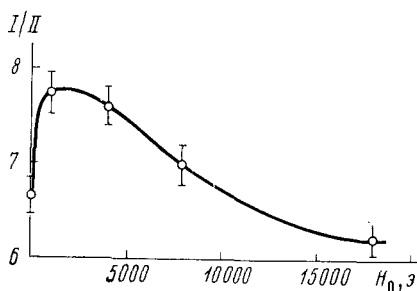


Рис. 1

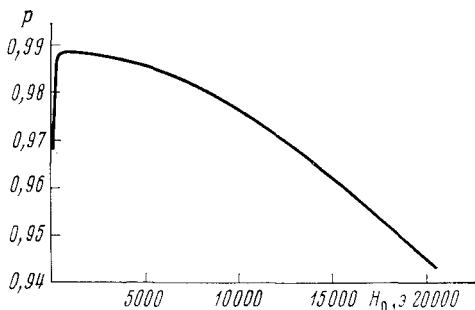


Рис. 2

рекомбинации р.п. от напряженности магнитного поля можно проследить на примере пары с одним магнитным ядром, спин-гамильтониан которой имеет вид:

$$\hat{H} = g_1\beta H \hat{S}_1 + g_2\beta H \hat{S}_2 + A \hat{I}_1 \hat{S}_1,$$

где g_1 и g_2 — величины g -факторов радикалов пары. Рассчитанная в рамках экспоненциальной модели осреднения ⁽¹²⁾ величины $P(H_0)$ по временам жизни р.п. зависимость представлена на рис. 2. Как и ожидалось, кривая содержит два участка: возрастание P при увеличении H_0 от нуля до 1000 э, обусловленное с.т.в.; уменьшение вероятности рекомбинации р.п. в сильных полях с ростом $\Delta g\beta H$.

Аналогия между ходом расчетной зависимости $P(H_0)$ и экспериментальной кривой I/II (H_0) (ср. рис. 1 и 2) позволяет сделать вывод, что обнаруженное влияние магнитного поля в реакции декафтордифенилхлорметана с бутиллитием можно описать, если привлечь в предложенную ранее модель ^(5, 6, 11) дополнительный механизм $S-T$ -конверсии $\Delta g\beta H$. Как показывает исследование эффектов химической поляризации ядер H^1 и F^{19} в этой реакции ⁽¹⁰⁾, для последнего имеются все основания. Наблюдаемые интегральные эффекты поляризации показывают наличие заметной разницы g -факторов декафтордифенилметильного и бутильного радикалов (по оценкам $\Delta g \sim 1 \cdot 10^{-3}$).

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
6 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, Письма ЖЭТФ, т. 14, № 11 (1971).
- ² J. Hammond, A. Gupta, J. Chem. Phys., v. 57, № 4, 1789 (1972).
- ³ B. Broklenusrl, R. Dixon et al., Chem. Phys. Lett., v. 28, № 3, 361 (1974).
- ⁴ Р. З. Сагдеев, Т. В. Лёшина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 2128, 1972.
- ⁵ Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов и др., Письма ЖЭТФ, т. 16, 599 (1972).
- ⁶ R. Sagdeev, Yu. Molin et al., Org. Magn. Res., v. 5, 603 (1973).
- ⁷ R. Lawler, G. Evans, Ind. Chem. Belg., v. 36, № 12, 1087 (1971).
- ⁸ А. Л. Буаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, М., «Наука», 1974, стр. 246.
- ⁹ К. М. Салихов, Ф. Сарваров и др., Кинетика и катализ, т. 16, 279 (1975).
- ¹⁰ Т. В. Лёшина, Л. В. Брюховецкая и др., Всесоюз. совещ. по проблеме механизма гетеролитических реакций, Л., 1974, стр. 28.
- ¹¹ Р. З. Сагдеев, Т. В. Лёшина и др., Тез. докл. Всесоюз. конф. Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях, Новосибирск, 1975.