

УДК 541.128:247.024

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, И. П. ГРАГЕРОВ,
Л. И. ТИХОНОВА, Л. А. КИПРИАНОВА, Л. Н. ЗАКРЕВСКАЯ,
А. Ф. ЛЕВИТ

КОЛЕБАНИЯ ЗНАКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР В РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА — ЖАБОТИНСКОГО В ПРИСУТСТВИИ *n*-БЕНЗОХИНОНА

При обсуждении механизма колебательной химической реакции $\text{Ce(III, IV)}-\text{BrO}_3^--\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (реакция Белоусова — Жаботинского), а также других колебательных процессов некоторые авторы предполагают участие в них свободных радикалов или радикал-ионов (¹⁻³). Были получены косвенные доказательства существования радикальных частиц в таких системах (^{4, 5}). Однако прямых доказательств образования и участия свободных радикалов в колебательных процессах до сих пор не было получено. При исследовании влияния органических добавок на колебательную химическую реакцию $\text{Ce(III, IV)}-\text{BrO}_3^--\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ было найдено, что введение *n*-бензохинона в низких концентрациях приводит к нарушению периодичности колебаний, а при увеличении концентрации его выше 0,01 *M* колебания концентраций церия (IV) и бромид-ионов прекращаются (⁶).

Для исследования реакции в присутствии *n*-бензохинона мы использовали химическую поляризацию ядер (х.п.я.) (⁷).

При смешении растворов бромата калия, малоновой кислоты, сульфата церия (III) и *n*-бензохинона* в датчике спектрометра я.м.р. мы обнаружили х.п.я. протонов группы CH_2 малоновой кислоты ($\delta=3,56$ м.д.) и протонов фенильного кольца бензохинона или некоторого продукта его превращения ($\delta=6,83$ м.д.).

Наиболее интересной особенностью этой поляризации является периодическое изменение ее знака, что до сих пор никем не наблюдалось. Периодические изменения знака поляризации ядер происходят в течение длительного времени (более двух часов) и имеют нерегулярный характер — их частота изменяется от 15 до 5 сек. (см. рис. 1).

Эти изменения знака поляризации по частоте не совпадают с колебаниями концентраций церия (IV) и бромид-ионов в этой же реакции в отсутствие *n*-бензохинона.

Наблюдение в рассматриваемой реакции х.п.я. однозначно доказывает, что в ее промежуточных стадиях принимают участие пары радикалов или радикал-ионов. Известно (⁷), что знак х.п.я. заданного продукта определяется знаком разности *g*-факторов (Δg) в парах, в которых возникает поляризация, и мультиплетностью этих пар.

Поэтому для объяснения упомянутой периодичности следует предположить, что радикалы малоновой кислоты $(\text{HOOC})_2\text{CH}^\bullet$ и радикалы, обра-

* В исследуемом растворе концентрации реагентов составляли: $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ — 0,101 *M*; BrO_3^- — 0,025 *M*; $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ — 0,00075 *M*; H_2SO_4 — 2,25 *M*; *n*-бензохинона — 0,02 *M*. Как отмечалось выше, колебания концентрации церия (IV) и бромид-ионов при указанной концентрации *n*-бензохинона не наблюдались.

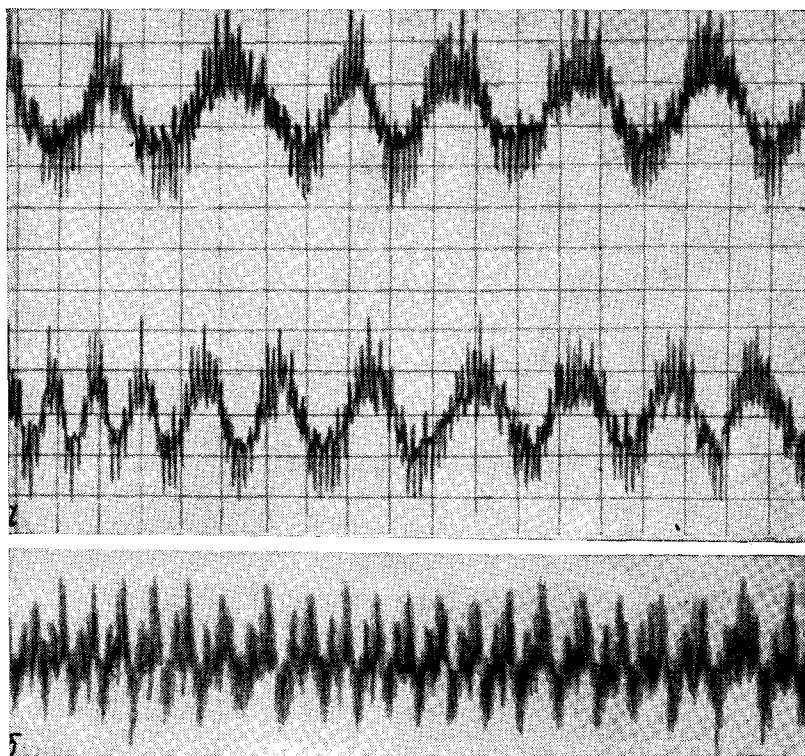
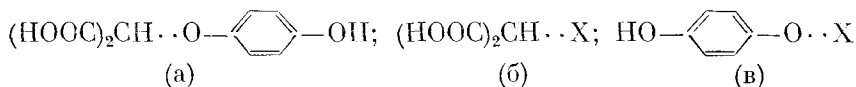


Рис. 1. Пример колебаний знака химической поляризации ядер во времени: *a* — в протонах фенильного кольца бензохинона или продукта его превращения, *б* — в протонах CH_2 малоновой кислоты. Температура 40°C , период развертки поля 0,5–0,7 сек.

зующиеся из хинона при его восстановлении малоновой кислотой (вероятно, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^\cdot$ или $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}^\cdot$, которые могут образоваться в кислой среде (⁸)), образуют пары нескольких типов, различающихся знаком Δg .

По-видимому, в исследуемом процессе происходит периодическая замена пар одного типа на пары другого типа, что, вероятно, вызывается колебаниями концентраций промежуточно образующихся радикалов или парамагнитных ионов. В настоящее время пары, о которых идет речь, нельзя идентифицировать, так как неясен механизм рассматриваемой реакции. Не исключено, однако, что один из типов пар — это пары (а), а другой — это пары (б) или (в):



и аналогичные пары с радикал-ионами $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}^\cdot$.

Частицы X вряд ли могут быть ионами Ce^{3+} , так как такое предположение несовместимо с отмеченным выше постоянством концентрации ионов Ce^{3+} в условиях проведения экспериментов. Возможно, что они представляют собой радикалы $\text{BrO}_2^\cdot$, $\text{BrO}^\cdot$, $\text{Br}^\cdot$, образование которых предполагалось в колебательных химических реакциях (^{1–3}), либо ради-

калы, возникающие в результате многостадийного процесса окисления малоновой кислоты (⁹). Для установления природы частиц X необходимы дополнительные исследования.

Измерения проводились на спектрометре я.м.р. марки «Вариан А-60-А», снабженным периодической пилообразной разверткой поля. Реакционная смесь во время опытов не перемешивалась.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
15 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Жаботинский, Концентрационные автоколебания, М., «Наука», 1974.
² R. J. Field, E. Köros, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 8649 (1972). ³ J. Niko-
lis, J. Pontrow, Chem. Rev., v. 73, 365 (1973). ⁴ Z. Varadi, M. T. Beck, J. Chem. Soc.
Chem. Commun., 1973, 30. ⁵ К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова, Л. Н. Закревская,
ТЭХ, т. 13, № 3, 307 (1976). ⁶ Л. П. Тихонова, К. Б. Яцимирский, Л. Н. Закревская,
Тез. I Всесоюзн. Симпозиума по бионеорганической химии, Киев, 1974. ⁷ А. Л. Бу-
чаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, М., «Наука», 1974. ⁸ J. Ja-
mazaki, Z. H. Piette, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 986 (1965). ⁹ K. K. Sengupta, S. Adi-
tja, Zs. phys. Chem. Frankfurt, B. 38, 25 (1963).