

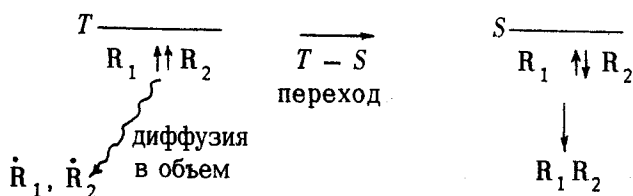
ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ИЗОТОПОВ НА ПРИМЕРЕ ОЛОВА

А.В.Подоплелов, Т.В.Лешина, Рен.З.Сагдеев,
Ю.Н.Молин, В.И.Гольданский

В работе получены первые экспериментальные доказательства возможности разделения тяжелых изотопов, основанного на магнитном изотопном эффекте.

Известные в химической физике изотопные эффекты и существующие способы разделения изотопов (включая и лазерные методы) основаны, в конечном счете, на различии масс изотопов. Недавно в [1, 2] был обнаружен принципиально новый изотопный эффект (так называемый магнитный изотопный эффект) в радикальных химических реакциях в растворах, основанный на различии магнитных моментов изотопов.

Магнитные изотопные эффекты возникают в паре двух свободных радикалов, обладающих нескомпенсированными электронными спинами. Такая пара может находиться в двух электронных состояниях: синглетном и триплетном. Наиболее благоприятными для проявления магнитных изотопных эффектов являются триплетные пары:



Вследствие спинового запрета рекомбинация радикальной пары (РП) в триплетном состоянии невозможна. Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) $A\vec{I} \cdot \vec{S}$ с магнитными ядрами в радикалах снимает спиновый запрет, так как оно перемешивает синглетный и триплетный термы РП. Вероятность $T - S$ -конверсии, индуцированной СТВ, в простейшем случае определяется следующим выражением [3]:

$$P_{T-S} = \frac{1}{2} \frac{I(I+1)A^2\tau_C^2}{1 + (I + 1/2)^2 A^2\tau_C^2}$$

(τ_C – среднее время жизни РП). Из (1) следует, что для короткоживущих РП ($A\tau_C < 1$) различие констант СТВ или ядерных спинов изотопов приведет к их селекции. При этом в продукте рекомбинации радикалов

$R_1 R_2$ произойдет обогащение магнитными изотопами, а в продуктах превращения радикалов, вышедших в объем, их обеднение.

К настоящему времени в литературе описаны магнитные изотопные эффекты для водорода, углерода, азота и кислорода [1, 2, 4, 5]. В данном сообщении мы приводим первые экспериментальные результаты по изотопным эффектам магнитной природы, наблюдаемым для тяжелых элементов. Нами исследовалась радикальная реакция разложения триметилоловогидрида $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ в присутствии радикального инициатора — азодиизобутилонитрила. Роль инициатора в данной реакции, в основном, заключается в генерации радикалов $\cdot\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Примечательно, что константы СТВ с магнитными ядрами Sn^{117} (содержание 7,6%) и Sn^{119} (содержание 8,58%) в этих радикалах достигают очень больших значений (-1530 Э для Sn^{117} и -1611 Э для Sn^{119} [6]). Это позволяет ожидать заметных эффектов разделения магнитных и немагнитных изотопов олова.

В исследованной реакции магнитные эффекты возникают в паре $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdot + \cdot\text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$ (A). В этом случае электронные спины РП некоррелированы, и начальные спиновые состояния определяются статистическим весом S- и T-состояний (1/4 и 3/4, соответственно). Общие закономерности магнитных эффектов в таком случае качественно совпадают с уже рассмотренной ситуацией исходных РП в триплетном состоянии [7]. Продукт рекомбинации радикалов (A) и продукт выхода радикалов в объем — $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ (B), совпадающих в данном случае с исходным реагентом, продемонстрировали селекцию изотопов. Измеренное методом протонного магнитного резонанса суммарное содержание изотопов Sn^{117} и Sn^{119} в продукте (A) оказалось равным 17,8%, а в продукте (B) — 13,5%¹⁾ (при глубине реакции 50%). При варьировании концентраций реагентов удается довести обогащение магнитными изотопами в продукте (A) до 19,2%.

Отметим, что большие значения констант СТВ являются характерными для элементоорганических радикалов, содержащих кремний, германий, свинец и др. По этой причине радикальные реакции с участием элементоорганических соединений весьма перспективны для разделения магнитных и немагнитных изотопов.

В заключение мы хотим указать на уникальную возможность, которую предоставляет открытие магнитного изотопного эффекта для разделения ядерных изомеров. Как известно, ядерные изомеры могут отличаться как по спине, так и по энергиям СТВ. Это различие может быть весьма существенным. Так, например, спины изотопа олова Sn^{119} и его изомера Sn^{119m} (используемых в качестве поглотителя и излучателя в мессбауэровской спектроскопии) равны 1/2 и 11/2, соответственно. Таким образом, в соответствии с (1) следует ожидать селекцию ядерных изомеров по различным продуктам в радикальных реакциях. С другой стороны, экспериментальные исследования эффективнос-

¹⁾Измеренное тем же методом содержание магнитных изотопов в исходном соединении до реакции — 16,0%.

ти разделения ядерных изомеров в таких реакциях, по-видимому, могут дать дополнительные возможности определения магнитных моментов ядер в возбужденных состояниях.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 февраля 1979 г.

Институт химической кинетики и горения
Академия наук СССР
Сибирское отделение

Литература

- [1] А.Л.Бучаченко, Э.М.Галимов, В.В.Ершов. ДАН СССР, 228, 379, 1976.
 - [2] R.Z.Sagdeev, T.V.Leshina, M.A.Kamha, Yu. N.Molin. Chem. Phys. Lett., 48, 89, 1977.
 - [3] Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов, Ю.Н.Молин. Успехи химии, 46, 569, 1977.
 - [4] N.J.Turro, В.Краентлер. J. Amer. Chem. Soc., 100, 7432, 1978.
 - [5] В.А.Беляков, В.Л.Мальцев, Э.М.Галимов, А.Л.Бучаченко. ДАН СССР, 243, 924, 1978.
 - [6] J.E.Bennett, J.A.Howard. Chem. Phys. Lett., 15, 322, 1972.
 - [7] А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, изд. Наука, 1978.
-