

Письма в ЖЭТФ, том 16, вып. 11, стр. 599 – 602 5 декабря 1972 г.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*P. З. Сайдеев, К. М. Салихов, Т. В. Лешина, М. А. Камха, .
С. М. Шейн, Ю. Н. Молин*

Цель настоящей работы – показать, что внешнее постоянное магнитное поле может оказывать заметное влияние на скорости химических реакций, протекающих с участием свободных радикалов. Такое влияние может быть связано с тем, что продукты рекомбинации радикалов обычно образуются из радикальной пары (РП) в синглетном, а не в триплетном состоянии. Сверхтонкие взаимодействия внутри РП вызывают переходы между синглетным и триплетным состояниями, причем вероятность такой конверсии зависит от напряженности магнитного поля.

Хорошо известным проявлением этих эффектов является влияние магнитного поля на химическую поляризацию ядер в радикальных реакциях [1].

Влияние магнитного поля на скорость некоторых фотохимических процессов с участием триплетных состояний наблюдалось ранее Меррифилдом [2] и Франкевичем [3]. В отличие от этих работ нами зарегистрирован случай влияния магнитного поля на реакции частиц со спином 1/2 (свободные радикалы), для которого не может иметь место предложенный в [2, 3] и развитый в [4] механизм, связанный с расщеплением спиновых состояний в нулевом поле.

Для количественной оценки влияния магнитного поля на вероятность синглет-триплетного перехода рассмотрим РП с двумя магнитными

ядрами, со спином $I = 1/2$. Спин-гамильтониан такой пары имеет вид:

$$\hat{H} = \hbar w_e (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + \hbar w_I (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \hbar A S_1 I_1 + \hbar A S_2 I_2, \quad (1)$$

где w_e , w_I – Зеемановская частота электрона и ядра соответственно, A – константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ). В сильных магнитных полях, когда $w_e \gg A$, применимо секулярное приближение СТВ $\hbar A (\hat{S}_{1z} \hat{I}_{1z} + \hat{S}_{2z} \hat{I}_{2z})$, и СТВ смешивает синглетное состояние $|s\rangle$ только с одним из триплетных состояний – с состоянием $|T_o\rangle$ нулевой z -проекцией суммарного спина электронов пары [1]. Вероятность $P(t)$ того, что к моменту времени t РП останется в исходном синглетном состоянии, в этом случае равна

$$P_h(t) = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{At}{2}. \quad (2)$$

В слабых полях становится существенной и несекулярная часть СТВ и происходит смешивание $|s\rangle$ состояния не только с $|T_o\rangle$, но с состояниями $|T_+\rangle$ и $|T_-\rangle$ [1]. Соответствующая вероятность $P(t)$ в слабых полях равна:

$$P_\ell(t) = 1 - \frac{3}{4} \sin^2 \frac{At}{2} - \frac{3}{16} \sin^2 At. \quad (3)$$

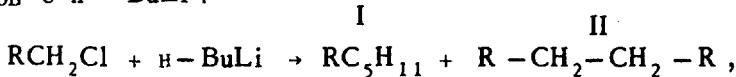
Произведя усреднение (2,3) по временам жизни радикальных пар согласно диффузионной теории рекомбинации радикалов [5, 6], получаем при $A\tau < 1$

$$\begin{aligned} \bar{P}_h &= 0,31 - 0,15 \epsilon, \\ \bar{P}_\ell &= 0,31 - 0,30 \epsilon, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\epsilon = \sqrt{A\tau}$.

Как видно из (4) в слабых полях вероятность \bar{P} заметно уменьшается (\sim на 7%) уже при $A\tau \sim 0,01$. Это в свою очередь может привести к изменению соотношения продуктов внутристекточной рекомбинации и реакций радикалов в объеме при проведении реакции в различных магнитных полях.

Нам удалось экспериментально обнаружить значительное влияние магнитного поля на соотношение продуктов в реакции замещенных бензилхлоридов с н-BuLi:



где

$$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \quad \text{C}_6\text{H}_5.$$

Как показано в [7] основные продукты реакции (I и II) образуются из пары бензильного и бутильного радикалов в синглетном состоянии. Кроме того известно, что несимметричный продукт I образуется преимущественно при внутристекточной рекомбинации радикалов, тогда как симметричный продукт II – результат рекомбинации радикалов в растворе.

Реакцию $\sim 1,0 \text{ M}$ растворов бензилхлоридов с н-*BuLi* проводили в 15 mm ампуле в земном и магнитных полях 15000 э и 25000 э при температуре кипящего н-гексана в течение 15 мин. Анализ продуктов реакции проводился методом ЯМР F^{19} и H^1 . Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре JNM-4H-100 ("J1OL") и "Varian A-56/60A" на рабочих частотах 100 и 60 $M\text{Гц}$ для H^1 и 94,6 и 56,4 для F^{19} соответственно.

В таблице приведены результаты измерения соотношения продуктов I и II, полученные из сравнения интегральных интенсивностей линий в спектрах ЯМР H^1 и F^{19} . Как видно из таблицы при переходе от земного магнитного поля к сильным магнитным полям отношение продуктов I и II увеличивается¹⁾. При этом наибольший эффект ($\sim 30\%$) наблюдается для реакции пентафторбензилхлорида с н-*BuLi*. Рассмотренная нами теоретическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные в исследованных реакциях. Так, подставляя в (4) величины констант СТВ для пентафторбензильного радикала [8] ($|\alpha_0^F| = 9,5 \text{ э}$; $|\alpha_M^F| = 4,9 \text{ э}$; $|\alpha_n^F| = 17,1 \text{ э}$); $|\alpha_0^H| = 16,8 \text{ э}$; $A = \sum |\alpha_i| = 80 \text{ э} = 1,4 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$) и время $t \sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$ [9] получим для реакции пентафторбензилхлорида с н-*BuLi* $\bar{P}_F \sim 0,26$ и $\bar{P}_H \sim 0,29$. Меньшая эффективность влияния магнитного поля на реакции бензилхлорида связана, по-видимому, с уменьшением констант СТВ в бензильном радикале по сравнению с пентафторбензильным радикалом (для бензильного радикала $A = \sum |\alpha_i| = 0,9 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$).

Реакция	Магнитное поле	Соотношение продуктов в реакции (I и II)
Пентафторбензилхлорид + + н- <i>BuLi</i>	$H \sim 15000 \text{ э}$	$6,2 \pm 0,3$
	$H_{\text{земное}}$	$4,5 \pm 0,5$
Бензилхлорид + + н- <i>BuLi</i>	$H \sim 25000 \text{ э}$	$5,6 \pm 0,5$
	$H_{\text{земное}}$	$4,7 \pm 0,3$

Таким образом, сделанные выше оценки и результаты экспериментов показывают, что благодаря синглет-триплетной конверсии радикальной пары, вызванной сверхтонким взаимодействием с магнитными ядрами, отношение продуктов внутристекточной рекомбинации радикалов и рекомбинации радикалов в растворе уменьшается при переходе от сильных к слабым магнитным полям. Эффект магнитного поля на выход продуктов рекомбинации радикалов увеличивается с ростом константы СТВ.

¹⁾ Изменение соотношения продуктов I и II подтверждается методом газо-жидкостной хроматографии.

В заключение отметим, что поскольку свободные радикалы, как правило, содержат магнитные ядра, то обнаруженный в работе эффект магнитного поля в принципе должен проявляться во многих химических реакциях.

Институт химической кинетики
и горения

Сибирское отделение
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 июля 1972 г.

После переработки
25 октября 1972 г.

Литература

- [1] J.I.Morris, R.C.Morrison, D.W.Smith. J.F.Garst. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2406, 1972.
 - [2] R.E.Merrifield. *J.Chem. Phys.*, **48**, 4318, 1968.
 - [3] Е.Л.Франкевич, И.А.Соколин. Письма в ЖЭТФ, **14**, 577, 1971;
Е.Л.Франкевич, И.А.Соколик. ХВЭ, **6**, 433, 1972.
 - [4] С.И.Кубарев, Е.А.Ишеничников, А.С.Шустов. ДАН СССР, **204**, 376, 1972.
 - [5] R.M.Noyes. *J.Chem. Phys.*, **22**, 1349, 1954.
 - [6] F.J.Adrian, *J.Chem. Phys.*, **54**, 3912, 1971.
 - [7] Т.В.Лешина, Р.З.Сагдеев, М.А.Камха, С.М.Шейн, Ю.Н.Молин. ЖОрХ
(в печати)
 - [8] H.Hudson, I.Lewis. *Mol. Phys.*, **19**, 241, 1970.
 - [9] K.D.Kramer, W. Müller – Warmuth, J.Schindler. *J. Chem. Phys.*, **43**, 31, 1965.
-