

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 534.171

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ЯДЕР

*А. Л. Буяченко и Г. М. Жидомиров*

Сверххравновесная поляризация электронов и ядер в частицах, рождающихся в химических реакциях, была обнаружена в спектрах ЭПР и ЯМР совсем недавно и за последние два-три года исследования этого явления получили бурное развитие. Цель настоящего обзора — привести основные результаты исследований химической поляризации электронов и ядер, сформулировать идеи и представления о природе рассматриваемых явлений, а также попытаться оценить их значение и перспективы.

Библиография — 70 наименований

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1729
II. Химическая поляризация ядер	1730
III. Теория и механизмы химической поляризации ядер	1741
IV. Химическая поляризация электронов	1754
V. Значение и перспективы химической поляризации электронов и ядер	1758

### I. ВВЕДЕНИЕ

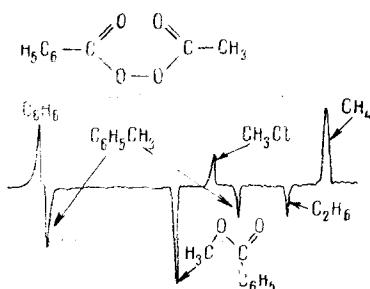
Спектр ЭПР или ЯМР радикала, иона или молекулы есть своеобразный «портрет» частицы или ее фрагмента. Спектры несут информацию о химическом строении частицы, ориентации ее (в твердом теле), частотах молекулярного движения, энергии электрон-электронных и электрон-ядерных магнитных взаимодействий.

Естественно, обычные спектры магнитного резонанса не содержат никакой информации об элементарных актах рождения частиц, о природе состояний — предшественников этих частиц. Причина этого состоит в том, что регистрируемые обычно спектры магнитного резонанса соответствуют спектрам поглощения частиц, в которых населенности магнитных зеемановских (электронных или ядерных) уровней равновесны, т. е. подчиняются Больцмановскому распределению. Однако в актах рождения частиц (радикалов или молекул) или в состояниях, из которых эти частицы возникают (триплетные состояния, радикальные пары и т. д.) может создаваться неравновесная заселенность зеемановских уровней. Тогда рождающиеся частицы будут давать не обычные спектры магнитного резонанса, соответствующие равновесному поглощению, а спектры с аномально большим поглощением или спектры излучения. Первый случай соответствует созданию в частицах положительной сверххравновесной поляризации электронов или ядер, второй — отрицательной поляризации.

Естественно, что наблюдение эффектов неравновесной поляризации электронов или ядер в спектрах ЭПР или ЯМР возможно лишь сразу же после рождения частиц, поскольку частицы «помнят» создавшуюся в них неравновесную поляризацию в течение времени электронной ( $10^{-7}$ — $10^{-5}$  сек.) или ядерной релаксации (1—30 сек.); по истечении этого времени частицы потеряют сверхравновесную поляризацию.

## II. ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР

Химическая поляризация ядер (ХПЯ) проявляется в спектрах ЯМР продуктов реакций, протекающих в магнитном поле спектрометра ЯМР. Она обнаруживается как сильное радиочастотное поглощение (положи-

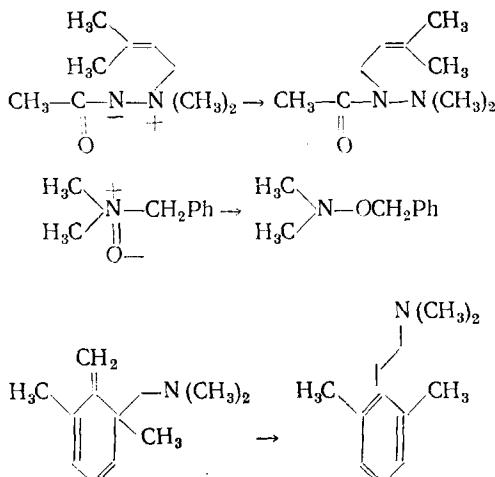


ное радиочастотное поглощение (положительная поляризация) или радиочастотное излучение (отрицательная поляризация). Большая величина ядерной поляризации (в десятки и иногда в сотни раз превосходящая равновесную поляризацию) однозначно свидетельствует об участии в ее создании неспаренных электронов, а обнаружение эффектов ядерной поляризации является надежным критерием существования радикальных стадий реакции. Для иллюстрации ХПЯ на рис. 1 показаны спектры ЯМР продуктов, получающихся при термическом распаде перекисей бензоила и ацетилбензоила; спектры записаны во время реакции.

Рис. 1. Спектр ЯМР продуктов с поляризованными ядрами при распаде перекиси ацетилбензоила (100°,  $C_2Cl_4$ )

Впервые ХПЯ наблюдали Фишер с сотр.<sup>1</sup> при распаде перекиси бензоила в циклогексаноне, когда вместо ожидаемого сигнала поглощения бензола был обнаружен сигнал эмиссии.

В настоящее время ХПЯ обнаружена и исследована в многочисленных реакциях термического распада перекисей и азосоединений<sup>1-9</sup>, термической перегруппировки четвертичных аммониевых солей<sup>10-13</sup>, окисей четвертичного амина<sup>14</sup>, и других процессах изомеризации с миграцией молекулярных групп<sup>15-17</sup>. Примеры их показаны ниже:

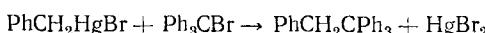


Во всех этих случаях наблюдалась ХПЯ мигрирующих групп в продуктах.

Наиболее подробно изучены реакции галоидалкилов с литийалкилами<sup>18-25</sup>. ХПЯ обнаруживается в алканах и олефинах — продуктах реакции, а также в молекулах галоидалкилов; в последнем случае ХПЯ появляется в реакциях химической эстафеты типа  $R + XR \rightarrow RX + R$ . На основании этих результатов был сделан вывод с радикальном механизме реакций галоидалкилов с литийалкилами, первой стадией которого является, по-видимому, одноэлектронный перенос.

ХПЯ в реакциях химической эстафеты наблюдалась также при распаде перекисей в присутствии алкилиодидов<sup>26</sup>; инициаторами эстафеты служили радикалы перекисей.

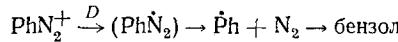
Недавно ХПЯ была найдена в реакциях ртутьорганических соединений, например:



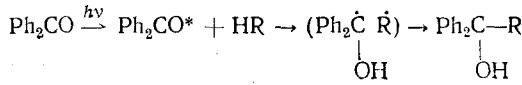
поляризованными оказываются протоны не только продуктов, но и исходного трифенилметилбромида<sup>27</sup>.

В реакциях реактива Гриньара с галоидалкилами поляризованы олефины и насыщенные углеводороды — продукты превращения алкильных радикалов исходных компонентов реакции<sup>28</sup>; наблюдение ХПЯ в этих реакциях служит достаточным основанием, чтобы утверждать, что первой стадией является перенос электрона с реактива Гриньара на алкилбромид<sup>28</sup>.

Ярким примером ХПЯ в окислительно-восстановительных реакциях является излучение бензола в реакции фенилдиазониевых солей с донорами электронов (щелочь, парафенилендиамин, феноксианион и др.)<sup>29, 30</sup>. Предполагается, что реакция протекает следующим образом:



ХПЯ наблюдалась также в продуктах ряда фотохимических реакций. При фотолизе антрахинона были поляризованы протоны антрахинона<sup>31</sup>; предполагается, что ХПЯ возникает при дезактивации возбужденного триплетного состояния хинона в синглетное. При фотолизе бензофенона ХПЯ наблюдалась в продуктах «клеточной» рекомбинации<sup>32</sup>:



При фотолизе бензальдегида помимо ХПЯ продуктов такой клеточной рекомбинации обнаруживается также ХПЯ бензальдегида (протон альдегидной группы); предполагается, что она возникает за счет эстафетных реакций<sup>33</sup>.

Как видно даже из этого краткого изложения, круг «испытанных» на ХПЯ реакций достаточно широк. В большинстве случаев с помощью ХПЯ получена новая, интересная и часто неожиданная информация о механизмах реакций, появились и укрепились новые представления о протекании многих химических реакций.

## 1. Особенности химической поляризации ядер водорода

Реакции, в которых обнаружена ХПЯ, чрезвычайно разнообразны. Однако, как показывает анализ всех полученных в настоящее время результатов, ХПЯ определяется в основном природой радикалов — предшественников молекул продуктов и типом элементарных химических актов,

ТАБЛИЦА 1

Химическая поляризация ядер в реакциях рекомбинации (интегральная поляризация)\*

Рекомбинирующие радикалы	Продукт и знак ХПЯ	Реакция и условия	Ссылки на литературу
$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$ $\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{Ph}$ HO	Фотолиз бензофенона, из триплетной пары	32
$\text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Ph}$ $\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_3$ Ph	Реакция $\text{PhCHCl}_2$ с $\text{LiC}_2\text{H}_5$	25
$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$	$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$ E   E	Распад перекисей	9
$\text{PhC} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ $\text{CH}_3$	$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ O— $\text{CH}_3$ E	Распад перекисей	9
$\text{C}_8\text{H}_7 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ $\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_7 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ O— $\text{CH}_3$ E	Распад перекисей	6
$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ $\text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ O— $\text{CH}_3$ E	Распад перекисей	3
$\text{PhS} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$	$\text{PhSCH}_3$ E	Распад перекисей	3
$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{CCOCCl}_2\text{CH}_3$ E	Распад перекисей	3
$\text{PhS} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{PhS—CH}_2\text{—CH}_3$ E   A	Распад перекисей	3
$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O}$ $\text{CHPh}$ OH	$\text{PhC} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CHPh}$ O   OH	Фотолиз альдегида	33
$(\text{CH}_3)_2\text{NO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{Ph}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}_2\text{Ph}$ E   E	Перегруппировка Мейзенгеймера	14
$\text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Ph}$ $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Cl}$ Ph	$\text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CHCl}$ Ph   Ph	Реакция $\text{PhCHCl}_2$ с $\text{LiC}_2\text{H}_5$	25
$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$ E	Распад перекисей	3, 6, 9
$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Ph}$	$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{Ph}$ E	Распад перекисей	9

\* Курсивом отмечены поляризованные ядра.

в которых образуются продукты. На этой основе удается дать достаточно простою и полную классификацию ХПЯ (табл. 1—4).

В табл. 1 и 2 даны результаты по ХПЯ в продуктах, образующихся в актах рекомбинации радикалов. В табл. 1 суммированы такие случаи, когда каждая группа эквивалентных протонов несет поляризацию одного какого-либо знака — положительную (A) или отрицательную (E).

ТАБЛИЦА 2

## Химическая поляризация ядер в реакциях рекомбинации (мультиплетная поляризация)

Рекомбинирующие радикалы	Продукт и знак ХПЯ	Реакция и условия	Ссылки на литературу
$\begin{array}{c} \text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C} \diagup \text{Ph} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{PhCH}—\text{C} \diagup \text{Ph} \\   \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}$ квадруплет $A/E$	Фотолиз бензофенона, из триплетной пары	32
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \dot{\text{C}}\text{H} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}$ $\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}—\text{Ph} \\   \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \text{CH}—\text{CHPh} \\ \diagdown \text{Ph} \\   \\ \text{X} \end{array}$ дублеты $A/E$	Фотолиз дифенилдиазометана, из триплетной пары	35
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \dot{\text{C}}\text{H} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph} \\   \\ \text{Ph} \diagup \text{CH}—\text{CH}_2\text{Ph} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}$ дублет $A/E$ триплет $A/E$	Фотолиз дифенилдиазометана, из триплетной пары	35
$\begin{array}{c} \text{Ph} \diagup \dot{\text{C}}\text{H} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph} \\   \\ \text{Ph} \diagup \text{CH}—\text{CH}_2\text{Ph} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}$ дублет $E/A$ триплет $E/A$	Фотолиз дифенилдиазометана, из синглетной пары	35
$\begin{array}{c} \diagup \text{—}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{N} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ триплеты $E/A$	Термическая изомеризация	15
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ триплет $E/A$ квадруплет $E/A$	Распад перекисей, реакции $\text{LiC}_2\text{H}_5$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	3, 21—23
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{CH}_3\text{N}—\dot{\text{C}}\text{H} \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph} \\   \\ \text{Ph} \diagup \text{N}—\text{CH}—\text{CH}_2\text{Ph} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ триплет $E/A$ дублет $E/A$	Изомеризация	20

В табл. 2 собраны результаты по ХПЯ в молекулах с мультиплетной структурой спектров ЯМР. Спиновые мультиплеты в таких молекулах обнаруживают необычное поведение, никогда ранее не наблюдавшееся: компоненты мультиплета в высоком и низком полях соответствуют разным знакам поляризации. Таким образом, знак поляризации какой-либо группы эквивалентных ядер зависит от спинового состояния другой группы ядер, с которой наблюдаемая группа участвует в спин-спиновом взаимодействии. Рис. 2 иллюстрирует такое необычное поведение мультиплетов в ХПЯ, названное мультиплетным эффектом (МЭ). В табл. 2 индекс  $A/E$  означает, что компоненты в низком поле соответствуют положительной поляризации, в высоком поле — отрицательной; индекс  $E/A$  означает обратную ситуацию. МЭ является свойством только ХПЯ и составляет одну из наиболее замечательных ярких ее особенностей.

ТАБЛИЦА 3

Химическая поляризация ядер в реакциях отрыва (интегральная поляризация)

Реакция	Продукт и знак ХПЯ	Реакция и условия	Ссылки на литературу
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{HR}$	$\text{CH}_4, A$	Распад перекисей	3, 6, 9
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{ClR}$	$\text{CH}_3\text{Cl}, A$	Распад перекисей	3, 6, 9
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} + \text{HR}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ <i>E</i>	Распад перекисей	3
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} + \text{ClR}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}, E$	Распад перекисей	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{HR}$	$\text{CH}_3\text{CH}_3, E$	Распад перекисей	3
$\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{H} + \text{HR}$ <i>Ph</i>	$\text{PhCH}_2\text{Cl}$ <i>A</i>	Реакция $\text{PhCHCl}_2$ с $\text{LiC}_2\text{H}_5$	25
$\dot{\text{P}}\text{h} + \text{HR}$	$\text{PhH}, E$	Распад перекиси бензоила	1, 4, 5
$\dot{\text{P}}\text{h} + \text{HR}$	$\text{PhH}, A$	Распад перекиси ацетилбензоила	9

ТАБЛИЦА 4

Химическая поляризация ядер в реакциях отрыва (мультиплетная поляризация)

Реакция	Продукт и знак ХПЯ	Реакция и условия	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{ClR}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ <i>A/E A/E</i>	Распад перекисей	3
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{ICH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{I}$ <i>A/E</i>	Реакция $\text{LiC}_2\text{H}_5$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	21, 22
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{ICH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{I}$ <i>E/A E/A</i>	Распад перекисей, химическая эстафета	26
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} + \text{ICH}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$ <i>E/A E/A</i>	Распад перекисей, химическая эстафета	26
$\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{ICH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{RCH}_2\text{I}$ <i>A/E</i>	Распад перекисей, химическая эстафета	26
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{ClR}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ <i>A/E A/E</i>	Распад перекисей	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{IR}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}$ <i>A/E</i>	Реакция $\text{RI}$ с $\text{LiR}$	20—24
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} + \text{HR}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>E/A E/A</i>	Распад перекисей	3
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} + \text{ClR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ <i>A/E A/E</i>	Распад перекисей	3
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} + \text{IR}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$ <i>E/A E/A</i>	Реакция $\text{RI}$ с $\text{LiR}$ , химическая эстафета	22—24
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} + \text{HR}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ <i>A/E</i>	Распад перекисей, реакция Гринь-яра	26, 28
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 + \text{IR}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ <i>E/A</i>	Реакция $\text{RI}$ с $\text{LiR}$ , химическая эстафета	24

Как и в реакциях рекомбинации, продукты реакций отрыва обнаруживают ХПЯ двух видов — интегральную и мультиплетную. В табл. 3 даны результаты по ХПЯ в продуктах отрыва атомов Н, Cl и др. Здесь каждая группа эквивалентных ядер несет поляризацию одного какого-либо знака. Интересно отметить поведение метильного радикала: он приносит отрицательную поляризацию в продукты рекомбинации и положительную — в продукты реакций отрыва. Таким образом, знак ХПЯ зависит от типа элементарной химической реакции образования продукта. Стоит также обратить внимание на то, что знак ХПЯ положителен для радикалов с отрицательной константой СТВ ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{PhH}_2$ ) и отрицателен для радикала  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  с положительной константой СТВ.

В фенильном радикале большая часть поляризации приходится на ортопротоны (по отношению к локализованному неспаренному электрону); именно с этими протонами СТВ максимально. Такой вывод получен на основании анализа ХПЯ в продуктах распада хлорзамещенных перекисей бензоила<sup>8</sup>. Трэззоло не наблюдал ХПЯ пентадейтеробензола при распаде полностью дейтерированной перекиси бензоила<sup>8</sup>; на этом основании сделан вывод, что ядро переходящего к фенилу атома водорода не несет поляризации. Очень любопытно различие в знаках ХПЯ бензола при распаде перекисей бензоила и ацетиленбензоила (см. табл. 3).

В табл. 4 суммированы результаты по ХПЯ в продуктах реакций отрыва с МЭ. В поведении МЭ в реакциях отрыва можно отметить следующую закономерность: в продуктах, которые образуются, наблюдается МЭ типа  $A/E$ , в продуктах, которые расходуются (особенно в реакциях химической эстафеты), знак МЭ обращается ( $E/A$ ); теоретическая интерпретация этих эффектов будет дана ниже.

Отметим, что знак МЭ, так же как и знак интегральной поляризации, зависит от типа химической реакции образования продукта. Так, в этилхлориде МЭ имеет знак  $A/E$ , в бутане  $E/A$ , в тиофенетоле  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SPh}$  (табл. 1) МЭ вообще отсутствует, хотя все эти продукты получаются с участием этильного радикала.

В олефинах — продуктах реакций диспропорционирования радикалов — также наблюдается МЭ; пример МЭ в пропилене показан на рис. 3. МЭ типа  $E/A$ , причем в спиновом мультиплете протона  $\text{H}^{(1)}$  поляризован лишь внешний дублет, соответствующий состоянием ядер  $\text{H}^{(2)}$  и  $\text{H}^{(3)}$   $\alpha\alpha$  (отрицательная поляризация  $\text{H}^{(1)}$ ) и  $\beta\beta$  (положительная поляризация  $\text{H}^{(1)}$ ). (Константы связи  $J_{12}$  и  $J_{13}$  положительны). ХПЯ такого типа означает, что в молекулах заселяются предпочтительно состояния  $\beta\alpha\alpha$  и  $\alpha\beta\beta$  (в ряду спиновых функций  $\text{H}^{(1)}\text{H}^{(2)}\text{H}^{(3)}$ ). Интересно, что характер ХПЯ в пропилене не зависит от того, образуется пропилен из радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  или из  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ . Характер ХПЯ в других олефинах (бутилен, изобутилен и др.) такой же, как и в пропилене.

Итак, ХПЯ обладает рядом удивительных свойств, которые не обнаруживаются в обычной динамической поляризации ядер с радиочастотной

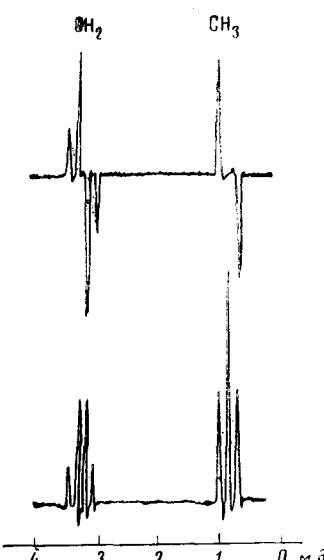


Рис. 2. Спектр ЯМР этилиодида с поляризованными ядрами в реакции литийэтила с алкилиодидами (мультиплетный эффект)

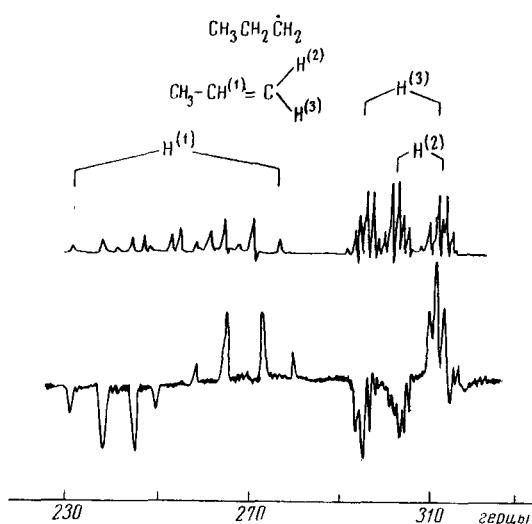


Рис. 3. Спектр ЯМР пропилена с поляризованными ядрами в реакции *n*-пропилиодида с литийбутилом

накачкой на частоте ЭПР (см. далее). Мультиплетный эффект и зависимость знака МЭ и интегральной поляризации от типа химической реакции — две яркие особенности ХПЯ.

## 2. Величина химической поляризации ядер

Третья замечательная особенность ХПЯ — большие коэффициенты усиления, значительно превосходящие предельные усиления, достижимые в ядерной поляризации с радиочастотной накачкой.

Определим коэффициент усиления ХПЯ  $E$  следующими эквивалентными соотношениями

$$E = \frac{M}{M_0} = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

где  $M$  — ядерная намагниченность,  $I$  — сигнал ЯМР,  $M_0$  и  $I_0$  — их равновесные значения. Величина  $E$  показывает, во сколько раз избыточная, сверхравновесная ядерная намагниченность молекулы превышает равновесную, Больцмановскую намагниченность. Коэффициент  $E$  является важной характеристикой ХПЯ, необходимой для проверки и испытания опыта любых гипотез и теорий ХПЯ; его определение должно быть элементом исследований ХПЯ в любой реакции.

Из определения  $E$  следует, что кинетика ХПЯ связана, во-первых, с кинетикой химической реакции, во-вторых, с кинетикой релаксационных процессов в электронной и ядерной спин-системах. Установление такой связи представляет интерес по ряду причин: во-первых, для использования ХПЯ как метода исследования кинетики и механизма химических реакций; во-вторых, для предсказания кинетических режимов протекания реакций, необходимых для максимального проявления ожидаемой в них ХПЯ; в-третьих, для исследования физических и химических механизмов ХПЯ.

В общем случае любой реакции кинетика ХПЯ описывается уравнением<sup>36, 37</sup>:

$$\frac{dM}{dt} = E \frac{dM_0}{dt} - \beta (M - M_0) \quad (2)$$

Первый член его определяет скорость накопления поляризации и связан с кинетикой реакций через  $dM_0/dt$ , второй член определяет скорость деполяризации ядер,  $\beta = T_{1n}^{-1}$ .

В принципе можно получить решение уравнения (2) для любого кинетического режима реакции. Наиболее простое решение получается для реакций первого порядка типа  $A \rightarrow P$  (например, реакции распада, перегруппировки, изомеризации и т. д.), когда

$$\frac{dM_0}{dt} = \mu_n p_{n0} k A_0 e^{-kt} \quad (3)$$

где  $k$  — константа скорости первого порядка,  $\mu_n$  — магнитный момент ядра,

$$p_{n0} = \frac{h \gamma_n H_0}{2 k T}$$

При условии (3) решение (2) имеет вид:

$$M(t) = \mu_n p_{n0} A_0 \left[ \frac{Ek - \beta}{\beta - k} (e^{-kt} - e^{-\beta t}) - (1 - e^{-\beta t}) \right] \quad (4)$$

Удобно перейти от намагниченности  $M$  к величине сигнала ЯМР  $I$  [см. ур. (1)] и к экспериментально определяемому эффективному коэффициенту усиления  $K$ :

$$K = \frac{I(t) - I_{0\infty}}{I_{0\infty}} = \frac{Ek - \beta}{\beta - k} (e^{-kt} - e^{-\beta t}) - e^{-\beta t} \quad (5)$$

(здесь  $I_{0\infty}$  равновесный сигнал при  $t \rightarrow \infty$ ).

На рис. 4 показаны теоретические кинетические кривые ХПЯ.

Как видно из рис. 4 [и как следует из ур. (5)], кинетика ХПЯ про-

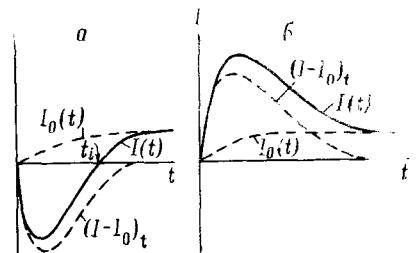


Рис. 4. Теоретические кинетики ХПЯ: *а* — ХПЯ отрицательна; *б* — ХПЯ положительна

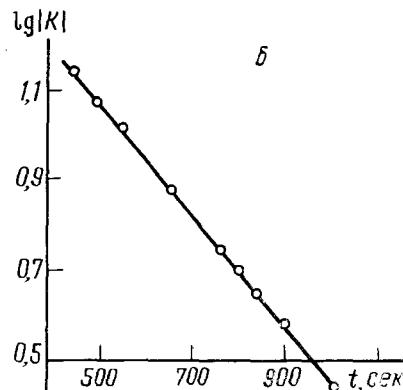


Рис. 5. Кинетика ХПЯ протонов метильной группы метилбензоата при распаде перекиси ацетилбензоила: *а* — экспериментальные записи на быстрой развертке; *б* — анализ кинетики по уравнению (7)

ходит через максимум. Время достижения максимума

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{(E-1)\beta}{Ek-\beta}}{\beta - k} \quad (6)$$

В частном, но широко распространенном случае достаточно медленной реакции ( $k \ll \beta$ ), уравнение (5) имеет вид

$$K = (EkT_{1n} - 1)e^{-kt} \quad (7)$$

На рис. 5 дан пример экспериментально наблюданной кинетики ХПЯ; видно хорошее соответствие с теоретическими кривыми (рис. 4). На

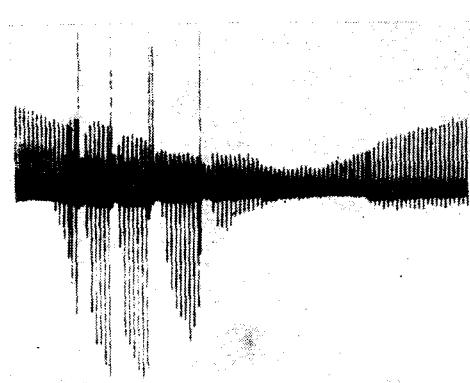


Рис. 6. Кинетика ХПЯ с инверсией сигнала радиочастотными импульсами

рис. 5 дан также анализ кинетики ХПЯ по уравнению (7); из графика в координатах  $\lg|K| - t$  сразу определяются величины  $k$  и  $E$ .

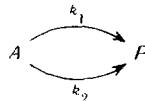
В ряде случаев из соображений удобства можно применять в ходе реакции насыщение или инверсию сигнала ЯМР радиочастотными импульсами<sup>38</sup>. Это приводит к упрощению исходного кинетического уравнения (2). Так, при насыщении  $M - M_0 = 0$  и тогда легко получить, что

$$E = \frac{(dI/dt)_{t \rightarrow t'}}{I_{\infty} k e^{-kt'}} \quad (8)$$

Здесь  $t'$  момент насыщения (или инверсии сигнала),  $(dI/dt)_{t \rightarrow t'}$  —

начальная скорость восстановления сигнала ХПЯ после насыщения (или инверсии) (рис. 6). Важно, что этот метод не требует знания величины где  $\Sigma k = k_1 + k_2$ . Если реакция медленна, т. е.  $\Sigma k \ll \beta$ , то

В химической кинетике очень часты ситуации, когда одно и то же вещество образуется различными путями, причем одни из них являются радикальными и приводят к созданию ХПЯ, а другие пути нерадикальные и не сопровождаются ХПЯ. Пусть, например, в схеме



один из каналов превращения  $A$  в  $P$  с константой  $k_1$  приводит к ХПЯ, а другой канал нерадикальный.

В этом случае

$$K = \frac{Ek_1 + k_2 - \beta}{\beta - \Sigma k} (e^{-\Sigma kt} - e^{-\beta t}) - e^{-\beta t} \quad (9)$$

где  $\Sigma k = k_1 + k_2$ . Если реакция медленна, т. е.  $\Sigma k \ll \beta$ , то

$$K = (Ek_1 T_{1n} + k_2 T_{1n} - 1) e^{-\Sigma kt} \quad (10)$$

Используя уравнения (9) и (10), в принципе можно решить вопрос, действительно ли имеет место конкуренция радикального и нерадикального механизмов, а также определить их кинетические параметры.

Более подробно кинетика ХПЯ в ее связь с кинетикой химических реакций дана в работе<sup>39</sup>; там же рассмотрены различные кинетические ситуации (последовательные и конкурирующие реакции, бимолекулярные реакции и т. д.).

Конечно, уравнение (2) предполагает, что образующийся в реакции продукт с поляризованными ядрами не расходуется на другие реакции, не выпадает в осадок, не испаряется и т. д. Часто, однако, эти условия нарушаются и это обстоятельство надо обязательно иметь в виду при вычислении коэффициента  $E$ .

В частности, в работе <sup>40</sup> был предложен метод определения  $E$  для улетучивающегося продукта — газа (метан,  $\text{CO}_2$  и др.).

ТАБЛИЦА 5

## Коэффициенты усиления химической поляризации ядер

Молекула*	Тип ХПЯ	Знак и величина ХПЯ**	Ссылки на литературу
$\text{C}_6\text{H}_6$	Интегральная	$-(80 \pm 10)$	42
$\text{CH}_4$	То же	$+\cdot 10^3$	39
$\text{PhC}(=\text{O})\text{OCH}_3$	» »	$-(1600 \pm 100)$	42
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{  }{\text{OC}}}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	» »	$-(800 \pm 200)$	42
$\text{Ph} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} \text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}$ Ph   OH	» »	$+(250 \pm 25)$	32
$\text{Ph} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} \text{CH}-\text{CH}_2\text{Ph}$	$A/E$	$\pm(760 \pm 100)$ при $m_{\text{CH}_2} = \pm 1$	35
$\text{Ph} \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} \text{C}-\text{CH}-\text{Ph}$ Ph   OH      CH <sub>3</sub>	$A/E$	$\pm(1300 \pm 200)$ при $m_{\text{CH}_3} = \pm 1/2$	32

\* Поляризованные протоны отмечены курсивом.

\*\* Коэффициенты усиления рассчитаны на группу эквивалентных ядер.

Наконец, в работе <sup>36</sup> приведены уравнения для кинетики ядерной поляризации, когда наряду с химической поляризацией имеется также радиочастотная накачка на частоте ЭПР участвующих в реакции радикалов.

Следует отметить, что все приведенные кинетические уравнения для определения  $E$  не зависят от механизма ХПЯ; величина  $E$  относится к молекуле или к группе эквивалентных ядер в молекуле.

Все известные в ХПЯ величины  $E$  даны в табл. 5.

Отметим, что для интегральной поляризации коэффициенты  $E$  в большинстве случаев сильно превосходят максимальные коэффициенты усиления в ядерной поляризации с радиочастотной накачкой ( $-330$  при дипольной релаксации и  $+660$  при скалярной релаксации <sup>41</sup>).

Коэффициенты  $E$  для мультиплетной ХПЯ также велики. Так, например, для протона группы  $\text{CH}$  (последняя строка табл. 5) линии квадруплета с  $m_{\text{CH}_3} = \pm 1/2$  (внутренние линии) соответствуют поляризации  $\pm(1300 \pm 200)$ .

Кинетические уравнения ХПЯ позволяют использовать ХПЯ как новый кинетический метод исследования механизмов химических реакций,

как метод определения констант скоростей и коэффициентов ядерной поляризации  $E$ . Отметим, что эти уравнения не зависят от физического механизма ХПЯ, поскольку физическая информация заключена в коэффициенте  $E$ . Экспериментальное определение этих коэффициентов и их зависимости от времени жизни радикалов и других экспериментальных условий (напряженность магнитного поля, температура, вязкость, присутствие акцепторов радикалов и т. д.) важны для выяснения физического механизма ХПЯ.

### 3. Химическая поляризация ядер $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{31}\text{P}$

В табл. 1—5 были даны результаты по химической поляризации протонов. В ряде недавних работ была обнаружена также ХПЯ многоэлектронных атомов.

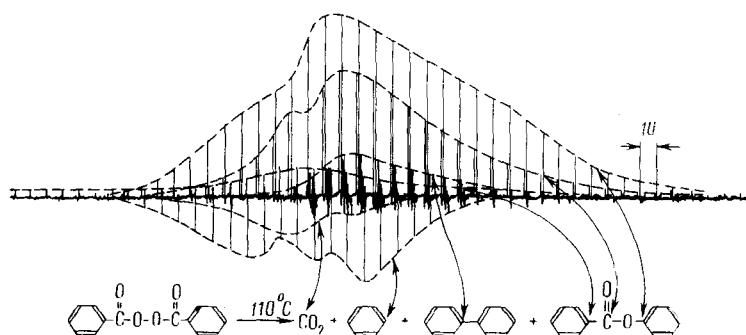


Рис. 7. Кинетика ХПЯ  $^{13}\text{C}$  при распаде перекиси бензоила ( $110^\circ$ , цикло-гексанон, сигнал протонов насыщен)

Фишер с сотр.<sup>2</sup> нашел положительную поляризацию  $^{19}\text{F}$  при распаде перекиси бензоила в *p*-фторбензальдегиде и *p*-фторстироле. Предполагалось, что в первом случае ХПЯ создается в продуктах превращения радикалов альдегида типа  $-\dot{\text{C}}=\text{O}$ , во втором — в продуктах присоединения к стиролу (типа продуктов полимеризации). Однако детальных исследований природы продуктов, несущих ХПЯ, не было выполнено.

В работе<sup>43</sup> наблюдалась ХПЯ  $^{19}\text{F}$  во фторзамещенном дibenзиле и амилбензоле (фтор находился в ароматических кольцах последовательно в орто-, мета- и пара-положениях). Эти продукты получались в реакции фторзамещенного бензилхлорида с *n*-бутиллитием. В отличие от предыдущей работы ХПЯ  $^{19}\text{F}$  здесь обнаруживает сильный МЭ, достаточно сложный, так что его трудно однозначно расшифровать по спектрам ЯМР.

Наиболее интересна ХПЯ  $^{13}\text{C}$ , составляющих скелет органических молекул. Впервые ХПЯ  $^{13}\text{C}$  наблюдалась в работе<sup>44</sup> при распаде перекисей бензоила и ацетилбензоила. На рис. 7 показана кинетика ХПЯ и отнесение поляризованных ядер  $^{13}\text{C}$  в молекулах. В табл. 6 сравнены знаки ХПЯ  $^{13}\text{C}$  и Н. Обсуждение различия в знаках будет дано ниже.

Любопытно, что карбонильный углерод в фениловом эфире бензойной кислоты и в  $\text{CO}_2$  поляризован с разными знаками (рис. 7), хотя оба продукта появились из бензоилоксирадикала. Насыщение ЯМР протонов (гетероядерный двойной резонанс) не влияет на величину ХПЯ  $^{13}\text{C}$ ; последняя составляет  $\sim 10^4$ <sup>45</sup> и так же как и ХПЯ протонов, сильно пре-восходит величину поляризации с радиочастотной накачкой.

ТАБЛИЦА 6

Знаки химической поляризации протонов и ядер  $^{13}\text{C}$ 

Молекулы	Группа атомов	Знак ХПЯ	
		протоны	$^{13}\text{C}$
$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4$	$A$	$E$
$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$E$	$A$
$\text{Ph}-\text{CH}_3$		$E$ (ортого)	$A$ (ортого)
		$E$	$A$
		$E$	$E$

Отметим, наконец, что недавно появилось сообщение<sup>46</sup> о наблюдении ХПЯ  $^{31}\text{P}$  в различных реакциях с участием фосфитов, фосфатов и перекисей. Наблюдавшаяся ХПЯ  $^{31}\text{P}$  чрезвычайно разнообразна по знаку и величине, однако из-за сложности реакций трудно дать достаточно надежную и однозначную интерпретацию ХПЯ в этих реакциях.

### III. ТЕОРИЯ И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

Наиболее простым механизмом ХПЯ является эффект Оверхаузера в свободных радикалах за время их жизни — от момента рождения до момента превращения их в диамагнитные продукты. Именно такой механизм ХПЯ предложен в первых работах<sup>1, 19</sup>.

Рассмотрим качественную картину эффекта Оверхаузера. Пусть имеется простейшая электронно-ядерная система, состоящая из одного электрона и одного протона; схема ее зеемановских уровней показана на рис. 8. Если в такой системе имеется магнитное взаимодействие неспаренного электрона с протоном (изотропное или дипольное), то в принципе существуют четыре типа релаксационных переходов между зеемановскими электронными и ядерными уровнями: 1) чисто электронные переходы, когда изменяется магнитное квантовое число электрона  $M$  и не изменяется  $m$  — квантовое число ядерного спина; это вертикальные переходы  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$ , соответствующие ЭПР; 2) чисто ядерные переходы — горизонтальные —  $\Delta M = 0, \Delta m = \pm 1$  (переходы ЯМР); 3) flip-flop-переходы  $\Delta M = \Delta m = \pm 1$ ; 4) — flip-flop-переходы  $\Delta M = -\Delta m = \pm 1$ . При двух последних переходах происходит одновременное переворачивание спинов электрона и ядра в одном и том же или в противоположных направлениях; при этом изменяются населенности зеемановских уровней электронной и ядерной спин-систем<sup>47</sup>.

Обычно при наблюдении ядерной поляризации используют две частоты — одну для насыщения вертикальных переходов (ЭПР) и для выравнивания населенностей электронных уровней, другую — для детектиро-

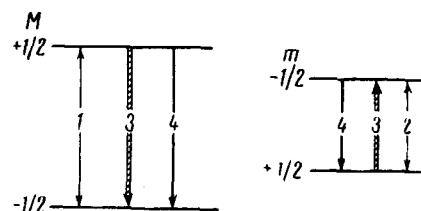


Рис. 8. Схема зеемановских уровней и переходов в системе электрон—ядро со спином  $1/2$

вания изменений населенностей ядерных зеемановских уровней (ЯМР). После снятия насыщающего поля на частоте ЭПР электронная зеемановская система стремится вернуться к равновесию, которое соответствует большинству распределению электронных спинов по зеемановским уровням. При этом наряду с процессами (1) имеют место переходы (4), при которых увеличивается населенность нижнего ядерного уровня (положительная поляризация) и переходы (3), которые увеличивают населенность верхнего ядерного уровня и могут даже привести к инверсии населенностей (отрицательная поляризация). Положительная поляризация преобладает в том случае, когда основной вклад в релаксацию создает изотропное сверхтонкое взаимодействие, отрицательная — когда преобладает дипольное взаимодействие. Отрицательная поляризация используется обычно в радиочастотных мазерах<sup>47</sup>.

В принципе поляризация ядер может индуцироваться не микроволновой накачкой электронных уровней, а химической реакцией. Если химическая реакция сопровождается образованием радикалов, то может случиться так, что электронные зеемановские уровни будут населены одинаково (или, в общем случае, неравномерно). Далее в радикале устанавливается большинство распределение населенностей электронных уровней со временем электронной релаксации  $T_{1e}$  и за счет переходов (3) и (4) возникает новая населенность ядерных уровней (поляризация ядер). Если радикал далее превращается в молекулу (за счет химической реакции), то ядерная поляризация оказывается в молекуле продукта и детектируется в ней. При этом необходимо, чтобы время жизни радикала  $\tau_R$  было большим или сравнимым с  $T_{1e}$ , т. е. чтобы успевали происходить процессы релаксации (3) и (4). Однако  $\tau_R$  не должно быть слишком большим, чтобы ядерная поляризация, прежде чем исчезнуть в радикале со временем ядерной релаксации  $T_{1n}^{(R)}$ , успела перейти в молекулу. Таким образом,  $T_1 \ll \tau_R < T_{1n}^{(R)}$  или  $10^{-7} - 10^{-6}$  сек.  $< \tau_R < 10^{-4} - 10^{-5}$  сек.

В рамках изложенного механизма химическая поляризация отличается от обычной поляризации лишь способом накачки электронных зеемановских уровней.

Если такой механизм ХПЯ справедлив, то должны выполняться три основных следствия.

1. По химической структуре радикала можно предсказать знак поляризации его ядер и, следовательно, знак ХПЯ в молекулах — продуктах превращения радикала. Так, радикал  $\text{CH}_3$  должен нести отрицательную поляризацию, в  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$  следует ожидать положительную поляризацию протонов  $\text{CH}_3$  и отрицательную — протонов  $\text{CH}_2$  и т. д.

2. Продукты превращения радикалов должны обнаруживать ту поляризацию, которая создалась в свободных радикалах; знак ее должен определяться только природой радикала и не должен зависеть от происхождения радикала, его дальнейших реакций и природы образующегося продукта.

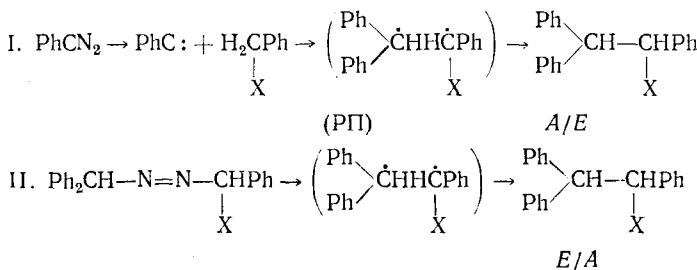
3. Величина ХПЯ не должна превосходить значения — 330 при дипольной электрон-ядерной релаксации в радикале и +660 при скалярной релаксации.

Три главные особенности ХПЯ, сформулированные в предыдущем разделе, совершенно однозначно противоречат этим следствиям. Это означает, что простой эффект Оверхаузера как механизм ХПЯ не может объяснить закономерности и особенности ХПЯ. Нужно принять, что за появление ХПЯ ответственны элементарные химические акты рождения и гибели радикалов и поэтому в химических актах следует искать механизмы ХПЯ.

### 1. Теория и механизмы химической поляризации ядер с участием $S-T_0$ -переходов

Представления о том, каковы могут быть механизмы ХПЯ, возникли из простых и наглядных экспериментов Клосса с сотр.<sup>48, 49</sup>. В этих опытах одни и те же продукты получались разными способами и в них наблюдалась ХПЯ.

Ниже показан пример того, как можно получить один и тот же продукт разными путями. Путь I состоит в распаде (фотохимическом или термическом) дифенилдиазометана; при этом получается дифенилкарбен, основное состояние которого триплетное. Можно полагать, что независимо от того, в каком состоянии рождается карбен, за время своей жизни он приходит в основное состояние и реагирует в триплетном состоянии, отрывая атом водорода от соседней молекулы в растворе. При этом образуется радикальная пара (РП) в триплетном состоянии, которая далее может дать либо продукты рекомбинации (для этого предварительно необходим триплет-синглетный переход в РП), либо РП может диссоциировать на отдельные радикалы, выходящие в объем:

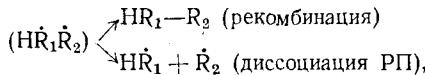


Путь II состоит в диссоциации азосоединения, которая сопровождается выделением молекулы азота и образованием такой же РП, как и в первом случае, но только в синглетном состоянии. Рекомбинация радикалов с РП дает тот же продукт, что и в первом случае.

Таким образом, в первом случае предшественником конечного продукта реакции является РП в триплетном состоянии, во втором случае — РП в синглетном состоянии. Различной спиновой мультиплетности предшественника соответствует разный характер ХПЯ в конечных продуктах: в первом случае мультиплетный эффект на группе  $\text{CH}=\text{CH}$  соответствует  $A/E$ , во втором —  $E/A$ .

Отсюда сразу можно сделать вывод, что возможным механизмом ХПЯ является отбор по ядерно-спиновым состояниям в радикальных парах — предшественниках продуктов — за счет синглет-триплетных переходов.

Рассмотрим кратко простейшую теорию ХПЯ, основанную на  $S-T$ -переходах<sup>48-52</sup> в РП. Пусть имеем РП



которая может либо рекомбинировать, либо диссоциировать; при этом пусть выходящие из РП радикалы участвуют в реакциях замещения (например, отрывают атомы от молекул растворителя, превращаясь в стабильные продукты).

Вычислим теперь вероятности, с которыми в продукты рекомбинации переходит протон  $\text{H}\dot{\text{R}}_1$  со спином соответственно  $\alpha_n$  и  $\beta_n$ . Будем рассмат-

ривать синглетное состояние пары с волновой функцией  $S = 1/\sqrt{2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$  и триплетное состояние  $T_0 = 1/\sqrt{2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$  (другие триплетные состояния  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  пока не будем учитывать, так как они удалены от уровней  $S$  и  $T_0$  на величину энергии электронного зеемановского взаимодействия).

Полные волновые функции пары являются суперпозицией состояний  $S$  и  $T_0$ :

$$\begin{aligned}\psi^+(t) &= [c_S^+(t)S + c_{T_0}^+(t)T_0]a_n \\ \psi^-(t) &= [c_S^-(t)S + c_{T_0}^-(t)T_0]\beta_n\end{aligned}\quad (11)$$

$c_S^\pm(t)$  и  $c_{T_0}^\pm(t)$  определяют примеси этих состояний, индексы  $+$  и  $-$  относятся к состояниям с ядерным спином  $a_n$  и  $\beta_n$  соответственно.

Пусть начальное состояние пары триплетное, т. е.  $|c_S^\pm(0)|^2 = 0$ ,  $|c_{T_0}^\pm(0)|^2 = 1$ . Задача состоит в том, чтобы найти эволюцию триплетной волновой функции системы в синглетную под влиянием возмущающего гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \beta H_0(g_1 S_1 + g_2 S_2) - JS_1 S_2 + aJS_1 \quad (12)$$

Здесь первый член описывает энергию зеемановского взаимодействия ( $g_1$  и  $g_2$  —  $g$ -факторы радикалов пары), второй член есть оператор обменной энергии, третий член описывает сверхтонкое взаимодействие.

Обменное взаимодействие в паре изменяется за счет флуктуаций геометрии и расстояний в паре под влиянием теплового движения в жидкости; смешение  $S$  и  $T_0$  состояний происходит за счет разности зеемановских энергий ( $g_1 - g_2$ )  $\beta H_0$  и сверхтонкого взаимодействия.

Результат воздействия гамильтониана (12) можно получить, решив временное уравнение Шредингера для коэффициентов  $c_S^\pm(t)$  и  $c_{T_0}^\pm(t)$ . Тогда

$$\begin{aligned}c_S^\pm(t) &= -i \frac{1/2 \beta H_0 \Delta g \pm 1/4 a}{D^\pm} \sin D^\pm t \\ c_{T_0}^\pm(t) &= \cos D^\pm t - \frac{iJ}{D^\pm} \sin D^\pm t\end{aligned}\quad (13)$$

где  $D^\pm = [(1/2 \beta H_0 \Delta g \pm 1/4 a)^2 + J^2]^{1/2}$ .

Вероятность образования продукта рекомбинации из триплетной пары к моменту времени  $\tau$  равна примеси  $S$ -состояния  $|c_S^\pm(\tau)|^2$  к этому моменту:

$$|c_S^\pm(\tau)|^2 = \frac{1/2 \Delta g \beta H_0 \pm 1/4 a}{(D^\pm)^2} \sin^2 D^\pm \tau \quad (14)$$

Усредняя по времени жизни РП, получаем окончательно скорости заселения ядерно-спиновых состояний в продукте рекомбинации:

$$w^\pm = k_0 \frac{2(1/2 \Delta g \beta H_0 \pm 1/4 a)^2 \tau^2}{1 + 4(D^\pm)^2 \tau^2} \quad (15)$$

где  $k_0$  — суммарная скорость образования РП,  $\tau$  — время жизни РП.

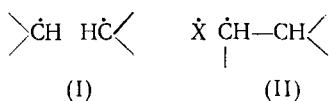
Из (15) следует, что скорости образования молекул со спином водорода  $a_n$  и  $\beta_n$  пропорциональны соответственно  $(\Delta g \beta H_0 + 1/2 a)^2$  и  $(\Delta g \beta H_0 - 1/2 a)^2$ . Ясно, что вероятности обнаружить  $\alpha$ -или  $\beta$ -спин протона в молекуле, образующейся при рекомбинации РП, различны и зависят

ст величины и знаков  $\Delta g = g_1 - g_2$  и констант сверхтонкого взаимодействия. Так, если  $\Delta g < 0$  и  $a < 0$ , то  $w^+ > w^-$ , т. е. в продукте рекомбинации из триплетной пары создается положительная поляризация, тогда как радикалы, выходящие из РП и превращающиеся в объеме в другие продукты, несут отрицательную поляризацию.

Если исходные пары синглетны, то  $w^- > w^+$ , так как пары с  $\alpha$ -спином быстрее переходят в триплетное состояние, а затем диссоциируют. В этом случае продукты рекомбинации обедняются  $\alpha$ -спинами и в них остается избыток  $\beta$ -спинов, т. е. отрицательная поляризация; положительная поляризация оказывается теперь в продуктах реакций свободных радикалов.

Таким образом, при заданных величинах и знаках  $a$  и  $\Delta g$  знак интегральной ХПЯ зависит от того, какова спиновая мультиплетность радикальной пары и, следовательно, какова спиновая мультиплетность реагирующих частиц — предшественников РП.

Аналогичным образом можно получить выражения для величины мультиплетной ХПЯ, рассматривая РП типа



Скорости заселения различных ядерно-спиновых состояний, или скорости  $S - T_0$ -переходов, пропорциональны квадратам матричных элементов типа  $\langle S | \mathcal{H} | T_0 \rangle$ , вычисленных с гамильтонианами

$$\mathcal{H}_1 = \beta H_0 (g_1 S_1 + g_2 S_2) - JS_1 S_2 + a_1 S_1 I_1 + a_2 S_2 I_2 \quad (16)$$

$$\mathcal{H}_{II} = \beta H_0 (g_1 S_1 + g_2 S_2) - JS_1 S_2 + (a_1 I_1 + a_2 I_2) S_2 \quad (17)$$

для пар типа I и II соответственно.

В табл. 7 даны относительные скорости заселения различных состояний системы двух ядер (протонов) в продукте рекомбинации.

Так, например, если  $a_1 < 0$  и  $a_2 < 0$  и исходная РП типа I триплетная, то в продукте рекомбинации  $>\dot{\text{C}}\text{H} - \text{C}\text{H}<$  увеличиваются населенности ядерно-спиновых состояний  $\alpha_n \alpha_n$  и  $\beta_n \beta_n$  и обедняются состояния  $\alpha_n \beta_n$

ТАБЛИЦА 7  
Относительные скорости  $S - T_0$ -переходов

Ядерно-спиновые состояния	Пара I	Пара II
$\alpha_n \alpha_n$	$(\Delta g \beta H_0/2 + a_1/4 + a_2/4)^2$	$(\Delta g \beta H_0/2 + a_1/4 - a_2/4)^2$
$\alpha_n \beta_n$	$(\Delta g \beta H_0/2 + a_1/4 - a_2/4)^2$	$(\Delta g \beta H_0/2 + a_1/4 + a_2/4)^2$
$\beta_n \alpha_n$	$(\Delta g \beta H_0/2 - a_1/4 + a_2/4)^2$	$(\Delta g \beta H_0/2 - a_1/4 - a_2/4)^2$
$\beta_n \beta_n$	$(\Delta g \beta H_0/2 - a_1/4 - a_2/4)^2$	$(\Delta g \beta H_0/2 - a_1/4 + a_2/4)^2$

и  $\beta_n \alpha_n$ . Это приводит к появлению ХПЯ с мультиплетным эффектом  $A/E$  (схема заселения и поляризации показаны на рис. 9). Именно такого типа МЭ наблюдал Клосс<sup>48</sup> при распаде дифенилдиазометана. Ясно, что в продуктах превращения радикалов, выходящих из РП, знак МЭ противоположен знаку МЭ в продуктах рекомбинации, так как в выходящих радикалах обогащаются ядерные состояния  $\alpha_n \beta_n$  и  $\beta_n \alpha_n$ .

Таким образом, в рамках теории ХПЯ с участием  $S-T_0$ -переходов в radicalных парах можно предсказать знаки интегральной ХПЯ и МЭ в зависимости от знаков  $\Delta g$  и  $a$ ; эти результаты суммированы в табл. 8 и 9.

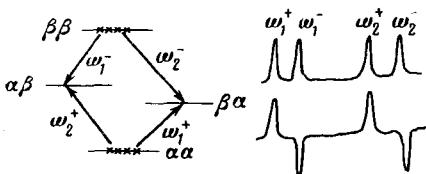


Рис. 9. Схема мультиплетной ХПЯ в молекулярном фрагменте  $\text{CH}-\text{CH}$  из тройной радикальной пары

Теперь можно сделать ряд обобщений, касающихся закономерностей ХПЯ.

1. Знаки интегральной поляризации и МЭ в продуктах рекомбинации radicalов в парах и в продуктах превращения свободных индивидуальных radicalов должны быть противоположными.

2. Если в паре  $\Delta g=0$ , должна наблюдаться только мультиплетная ХПЯ, величина которой пропорциональна  $a^2$ ; если  $\Delta g \neq 0$ , должна наблюдаться интегральная ХПЯ с величиной, пропорциональной  $\Delta g \beta H_0 a$ . Часто можно наблюдать совместно оба типа ХПЯ.

3. Знаки интегральной ХПЯ и МЭ зависят от знаков  $\Delta g$  и  $a$  (как показано в табл. 8 и 9), а также от типов radicalных пар (I или II) и спиновой мультиплетности РП.

В настоящее время в различных лабораториях получен большой экспериментальный материал, который позволяет проверить сформулированные выше следствия и закономерности ХПЯ. Оказалось, что в подавляющем большинстве случаев экспериментальные результаты согласу-

ТАБЛИЦА 8

Интегральная ХПЯ в продуктах рекомбинации

Мультиплетность РП	$\Delta g < 0, a < 0$ $\Delta g > 0, a > 0$	$\Delta g < 0, a > 0$ $\Delta g > 0, a < 0$
Синглет	$E$	$A$
Триплет	$A$	$E$

$A$ —положительная поляризация (absorption).  
 $E$ —отрицательная поляризация (emission).

ТАБЛИЦА 9

Мультиплетная ХПЯ в продуктах рекомбинации

Мультиплетность РП	Пара I		Пара II	
	$a_1 < 0, a_2 < 0$	$a_1 < 0, a_2 > 0$	$a_1 < 0, a_2 < 0$	$a_1 < 0, a_2 > 0$
Синглет	$E/A$	$A/E$	$A/E$	$E/A$
Триплет	$A/E$	$E/A$	$E/A$	$A/E$

ются с этими следствиями, т. е. по крайней мере в области высоких полей (порядка нескольких тысяч эрстед) механизм, основанный на  $S-T_0$ -переходах в radicalных парах, достаточно эффективен в создании ХПЯ и качественно правильно передает ее особенности.

## 2. Анализ механизмов химических реакций с точки зрения химической поляризации ядер

Рассмотрим теперь, что дает ХПЯ для химии и химической физики.

1. Прежде всего, сам факт обнаружения ХПЯ свидетельствует о наличии радикальных стадий реакции, о протекании реакции через промежуточные парамагнитные частицы — ионы или радикалы. В этом смысле детектирование ХПЯ стало новым и мощным методом исследования механизма химических реакций.

2. Появление в химических реакциях ХПЯ с теми свойствами, которые были описаны выше, означает, что реакции протекают с образованием радикальных пар. Можно также определить, различаются ли радикалы *g*-факторами, имеется ли сверхтонкое взаимодействие, какой тип радикальной пары (I или II). Более того, в настоящее время ХПЯ все чаще используется как количественный метод определения *g*-факторов радикалов в паре (или их разности), а также величин и знаков констант сверхтонкого взаимодействия.

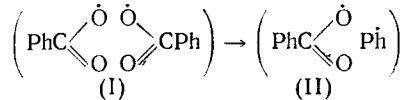
3. При известных значениях  $a$  и  $\Delta g$  радикалов в РП из знаков интегральной ХПЯ и МЭ можно определить спиновую мультиплетность радикальных пар — предшественников продуктов — и, следовательно, спиновую мультиплетность реагирующих частиц, рождающих радикальные пары. Анализ ХПЯ показывает, что реакции термического и фотохимического распада перекисей и азосоединений происходят в синглетном состоянии и первичными РП являются синглетные пары. Синглетные пары образуются также в реакциях термической перегруппировки и изомеризации, в реакциях Вюрца, Гриньара и некоторых других реакциях. Фотохимический распад перекисей, сенсибилизированный кетонами, а также термический распад диазосоединений протекает с образованием первичных триплетных пар. Мультиплетность реагирующих частиц является чрезвычайно важной характеристикой механизма реакций и эту информацию несет ХПЯ.

4. Выше (стр. 1743) было показано, как Клосс и сотр. получали одни и те же продукты из синглетных и триплетных РП. Третий способ состоял в независимой генерации тех же радикалов поодиночке, а затем при встречах этих радикалов в растворе возникали новые РП с так называемыми некоррелированными спинами. Поскольку состояния  $S$  и  $T_0$  представлены статистически одинаково, можно было полагать, что ХПЯ в продуктах таких вторичных РП не должна обнаруживаться (ХПЯ в синглетных и триплетных парах должна взаимно компенсироваться). Опыт показал, однако, что продукты рекомбинации во вторичных парах обнаруживают ХПЯ, характерную для триплетных пар<sup>52</sup>. Это означает, что время жизни триплетных пар больше, чем время жизни синглетных пар и, следовательно, стационарная концентрация триплетных пар в растворе выше, чем концентрация синглетных пар. Это важный и нетривиальный результат для динамики химических реакций.

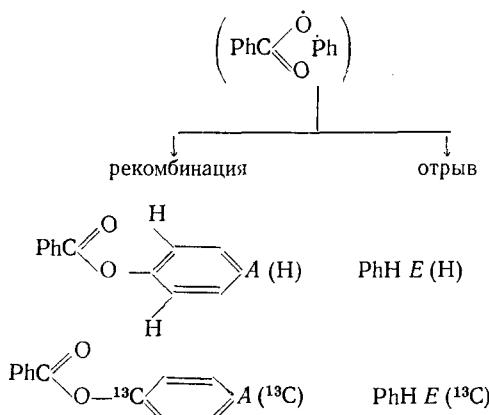
5. Из предыдущих двух выводов следует, что можно разделить продукты, получающиеся в первичных РП и продукты, возникающие из вторичных РП, т. е. из пар свободно встречающихся радикалов. Это позволяет более глубоко и детально представить химизм процессов, механизм химических реакций.

Рассмотрим теперь механизмы ряда реакций с точки зрения ХПЯ.

Распад перекиси бензоила протекает с образованием РП:



РП I может либо превращаться в пару II, либо рекомбинировать с образованием исходной молекулы. Обратная рекомбинация хорошо известна из опытов с переходом метки  $^{18}\text{O}$  из карбонила в эфирную группировку<sup>53</sup>. Однако ХПЯ в исходной молекуле не обнаруживается ни на H, ни на  $^{13}\text{C}$ , так как в паре I  $\Delta g = 0$ . В паре II  $\Delta g \neq 0$  и в продуктах ее превращения должна создаваться ХПЯ.



В фенильном радикале  $a_{^{13}\text{C}} > 0$ ,  $a_{\text{H(ортого)}} > 0$ ,  $g_{\text{PhCOO}} > g_{\text{Ph}}$ , следовательно, знаки ХПЯ на H и  $^{13}\text{C}$  в продуктах рекомбинации соответствуют рекомбинации из синглетной пары (табл. 8). В бензоле, который образуется из радикалов, выходящих в объем, знаки ХПЯ противоположны, как и следовало ожидать из теории.

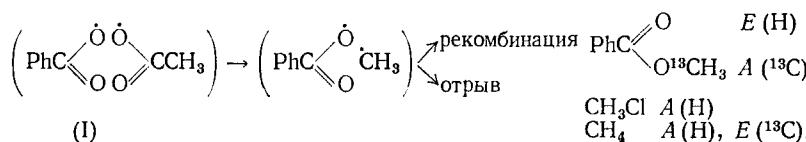
В радикале  $\text{Ph}^{13}\text{C}=\text{O}-\text{O}^{\bullet}$  есть основания считать, что  $a_{^{13}\text{C}} < 0$  ( $g_{^{13}\text{C}} < 0$ , как в аллильном фрагменте), тогда в продукте рекомбинации этого радикала с фенилом в паре II на  $^{13}\text{C}$  должна быть положительная ХПЯ, если пара II синглетна. Это предсказание выполняется (см. рис. 7). Более того, в радика-

лах  $\text{Ph}^{13}\text{C}=\text{O}-\text{O}^{\bullet}$ , выходящих из пары, на  $^{13}\text{C}$  должна быть отрицательная поляризация. При декарбоксилировании этого радикала молекулы  $\text{CO}_2$  должны нести отрицательную поляризацию; это предсказание также выполняется (см. рис. 7).

Таким образом, знаки ХПЯ на ядрах H и  $^{13}\text{C}$  в основных продуктах термического распада перекиси бензоила показывают, что распад идет в синглетном состоянии. Такие же знаки наблюдаются при прямом фотолизе и фотораспаде, сенсибилизированном ароматическими углеводородами; это означает, что распад в этих случаях происходит через возбужденные синглетные состояния. При фотораспаде, сенсибилизированном кетонами с энергией нижнего триплетного уровня  $> 56 \text{ ккал/моль}$ , знаки ХПЯ в продуктах распада обращаются (например, протоны бензола поляризованы положительно, орто-протоны феноксильного кольца фенилбензоата — отрицательно). Это означает, что распад перекиси в присутствии кетонов происходит через триплетное состояние<sup>54, 55</sup>.

Отметим, что согласно теории, в дифениле на соседних углеродных атомах двух фенильных колец знак ХПЯ должен быть таким же, как в бензоле, если оба эти продукта получаются из фенильных радикалов, выходящих из первичной синглетной пары II. В действительности знак ХПЯ  $^{13}\text{C}$  в дифениле противоположен знаку ХПЯ  $^{13}\text{C}$  в бензоле. Это означает, что бензол в основном получается сразу из радикалов, вышедших из пар, тогда как дифенил получается из радикалов, которые успели после выхода из первичной пары принять участие во встречах с другими радикалами типа  $\text{PhC}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}$ . В таких вторичных парах с некоррелированными электронными спинами создается ХПЯ такого же знака, как и в триплетных парах. Таким образом, «короткоживущая компонента» распределения фенильных радикалов превращается в бензол, а «долгоживущая компонента» участвует во вторичных встречах и дает дифенил с противоположным знаком ХПЯ на  $^{13}\text{C}$ .

Распад перекиси ацетилбензоила происходит по такому же механизму:



Очевидно, что знаки ХПЯ в продуктах рекомбинации на ядрах группы  $\text{CH}_3$  соответствуют их появлению из синглетной пары (см. табл. 8,  $\Delta g < 0$ ,  $a_{11} < 0$ ,  $a_{13C} > 0$ ).

В продуктах превращения радикалов, вышедших из пары II, ХПЯ имеет противоположный знак (в соответствии с теорией). Интересно, что как и в случае дифенила при распаде перекиси бензоила, этан поляризован отрицательно (в противоположность метану). Это означает, что метан (и  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) образуются из «короткоживущей компоненты» распределения метильных радикалов, тогда как этан образуется в основном из «долгоживущей компоненты», принимающей участие во вторичных (тривиальных) встречах и набирающей в них поляризацию отрицательного знака.

Рассмотрим теперь механизм превращений вторичных радикалов, возникающих при распаде перекиси бензоила в присутствии различных добавок.

Фишер с сотр. исследовал ХПЯ при распаде ПД в присутствии смеси молекул различного типа RX и R'X'; при этом в системе появлялись независимо свободные радикалы R и R'<sup>56</sup>. Знаки ХПЯ в продуктах несимметричной рекомбинации R—R' соответствовали тому случаю, когда эти продукты появляются из триплетных пар. Это означает, что рекомбинация независимо генерированных радикалов происходит в парах с некоррелированными спинами (в согласии с результатами Клосса с сотр.<sup>52</sup>, см. выше стр. 1743).

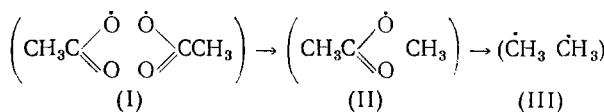
В продуктах превращения радикалов, выходящих из несимметричных пар (т. е. в  $R'R'$ ,  $RR'$ ,  $R'X$  и  $RX'$ ), знаки ХПЯ противоположны знакам ХПЯ в продуктах несимметричной рекомбинации (как и следовало ожидать по теории ХПЯ с  $S-T_0$ -переходами).

В работе<sup>34</sup> был исследован распад ПБ в присутствии  $\text{CH}_3\text{I}$ . Радикалы  $\text{CH}_3$  здесь генерировались независимо и можно было ожидать, что в группе  $\text{CH}_3$  метилбензоата и в метане знаки ХПЯ должны быть  $A$  и  $E$  соответственно (как из пар с некоррелированными спинами). В действи-

тельности оказалось, что знаки ХПЯ в этих продуктах соответствуют  $E$  и  $A$ , т. е. как из синглетных пар. Чтобы объяснить этот эффект, можно допустить, что реакция радикалов  $\text{PhC}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$  (или  $\dot{\text{Ph}}$ ) с  $\text{CH}_3\text{I}$  происходит в первичных парах I (или II); при этом сразу образуется синглетная вторичная пара  $(\text{PhC}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{CH}_3)$ , подобная паре II при распаде перекиси ацетилбензоила. ХПЯ протонов  $\text{CH}_3$  в метилбензоате и в метане возникает в этой вторичной паре. ХПЯ этана и  $\text{CH}_3$ -группы толуола отрицательна; в соответствии с тем, что эти продукты получаются из «долгоживущей компоненты» распределения радикалов  $\text{CH}_3$ , т. е. из пар с некоррелированными спинами.

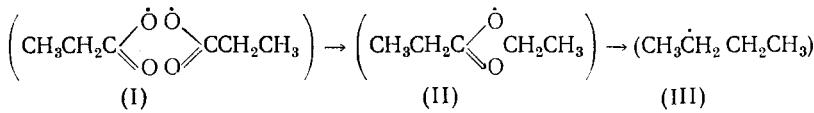
Предположение о том, что первичная пара сразу превращается во вторичную эквивалентно предположению о сравнительно высокой реакционной способности радикалов в первичных парах. Далее мы увидим другие примеры, согласующиеся с этой гипотезой.

Распад перекиси ацетила протекает с последовательным образованием пар:



В группе  $\text{OCH}_3$  метилацетата и в  $\text{CH}_4$  (или  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) знаки ХПЯ соответственно  $E$  и  $A$ ; что означает, что эти продукты появляются в основном из синглетных пар II. Однако в продуктах рекомбинации  $\text{CH}_3$  с радикалами растворителей ( $\text{PhSCH}_3$  в тиофеноле и  $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{COCCl}_3$  в гексахлорацетоне) знаки ХПЯ групп  $\text{CH}_3$  должны быть положительными, так как эти продукты должны появляться из пар с некоррелированными спинами (случайные встречи). В действительности знаки ХПЯ в этих продуктах отрицательны (как в синглетных парах). Таким образом, и здесь нужно допустить, что радикалы первичных пар обладают повышенной реакционной способностью и поэтому первичные пары быстро превращаются во вторичные синглетные пары типа  $(\dot{\text{CH}}_3 \dot{\text{SPh}})$  или  $(\dot{\text{CH}}_3 \dot{\text{CCl}}_2\text{COCCl}_3)$ . Этан несет отрицательную ХПЯ; происхождение ее можно объяснить, если считать, что этан образуется из пары III, а поляризация в ней сохраняется от предшествующей пары. Возможно, что таким же образом объясняется ХПЯ дифенила из перекиси бензоила.

Интересен распад перекиси пропионила:



Распад идет через синглетные пары, так как в бутане знак  $\text{MЭ}$   $E/A$ , а в  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  (продукт превращения радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{CH}}_2$ , выходящего из пар II или III)  $\text{MЭ}$  имеет противоположный знак  $A/E$ . При фотораспаде этой перекиси, сенсибилизированном кетонами, знаки ХПЯ в этих продуктах меняются на противоположные<sup>54</sup> и это означает, что распад идет через возбужденное триплетное состояние.

При распаде перекиси пропионила в тиофеноле образуется  $\text{PhS—CH}_2\text{CH}_3$  с ХПЯ на  $\text{CH}_2$  ( $E$ ) и  $\text{CH}_3$  ( $A$ ). Знаки ХПЯ соответствуют обра-

зованию этого продукта из синглетной пары ( $\Delta g < 0$ ,  $a_{\text{CH}_2} < 0$ ,  $a_{\text{CH}_3} > 0$ ), а не из пар с некоррелированными спинами, как следовало ожидать. Таким образом, и здесь необходимо допустить, что первичные синглетные пары быстро превращаются во вторичные, т. е. радикалы первичных пар имеют повышенную реакционную способность, так что их реакции в паре успешно конкурируют с диффузионным выходом радикалов из пары.

Рассмотрим теперь ХПЯ в реакциях химической эстафеты. При распаде перекиси ундецила  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{COO}]_2$  в присутствии этилиодида образуется иодид  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{I}$  с МЭ  $A/E$ <sup>26</sup>. Это соответствует тому, что радикал  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\dot{\text{C}}\text{H}_2$  выходит в объем из первичной синглетной пары. При этом рождается радикал  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , который в свою очередь превращается по реакции химической эстафеты в этилиодид с МЭ  $E/A$ . Такой знак МЭ возникает в радикалах, выходящих из пар с некоррелированными спинами. Таким образом, этильные радикалы, рождающиеся при распаде перекиси, испытывают случайные встречи, образуя пары с некоррелированными спинами. Выходя из таких пар, они приобретают мультиплетную ХПЯ  $E/A$  и, превращаясь в этилиодид, приносят эту ХПЯ в молекулу этилиодида.

Такой механизм объясняет отмеченную ранее (стр. 1735) закономерность ХПЯ в эстафетных реакциях: знаки МЭ в образующихся и в расходящихся продуктах (иодидах) противоположны. Объяснение состоит в том, что образующиеся продукты появляются из синглетных пар, а ХПЯ в расходящихся продуктах создается в радикальных парах с некоррелированными спинами.

Таким же образом объясняется ХПЯ на образующихся и расходящихся иодидах в реакциях Вюрца. Так, в реакции  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$  с  $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$  этилиодид имеет знак МЭ  $A/E$ , а изопропилиодид —  $E/A$ . Другие примеры есть в табл. 4.

Интересно, что в реакции этиллития с этилиодидом оба радикала тождественны и противоположные знаки МЭ в этилиодиде, расходующемся и образующемся, должны компенсироваться. В действительности наблюдается знак МЭ  $A/E$  и это означает, что преобладает ХПЯ этилиодида, образующегося из первичной синглетной пары.

Анализ ХПЯ в продуктах реакций Вюрца, термической изомеризации и перегруппировок показывает, что продукты появляются в основном из первичных пар при диспропорционировании или рекомбинации, и ХПЯ этих продуктов создается в первичных парах. Результаты по ХПЯ показывают, что как и при термическом распаде перекисей, первичные пары в реакциях Вюрца и термической изомеризации являются синглетными.

### 3. Механизмы химической поляризации ядер с участием $S-T_{-1}$ -переходов

Поведение синглетного и триплетных термов в диссоциирующей на радикалы молекуле (или, наоборот, в паре рекомбинирующих радикалов) показано на рис. 10.

Рассмотренный выше механизм ХПЯ в РП с участием  $S-T_0$ -переходов предполагает, что расстояния  $R$  между радикалами в РП достаточно велики, т. е. рассматриваются РП за точкой пересечения термов  $S$  и  $T_{-1}$ , когда термы  $S$  и  $T_0$  близко сходятся, а термы  $T_{\pm 1}$  удалены на величину энергии зеемановского взаимодействия. При  $S-T_0$ -переходах ядерные спины не переворачиваются, а происходит лишь отбор, сортировка радикалов по ядерным спинам — одни из них, с определенной ориентацией ядер, идут в продукты рекомбинации, другие, с противоположной ориентацией ядер, выходят в объем и превращаются в другие

молекулы. Переходы  $S-T_0$  индуцируются за счет изменения обменной энергии  $J$  при флуктуациях расстояний в РП и обусловлены секулярной частью сверхтонкого взаимодействия. Таким образом, при  $S-T_0$ -переходах сам элементарный химический акт не создает поляризации. Однако ХПЯ может создаваться и по другому механизму, а именно с участием  $S-T_{\pm 1}$ -переходов, которые обусловлены несекулярной частью сверхтонкого взаимодействия  $\mathcal{H}_{\text{несек.}} = \frac{1}{2}a(I_+S_- + I_-S_+)$  и которые сопровождаются переориентацией ядерных спинов в акте рекомбинации или диссоциации.

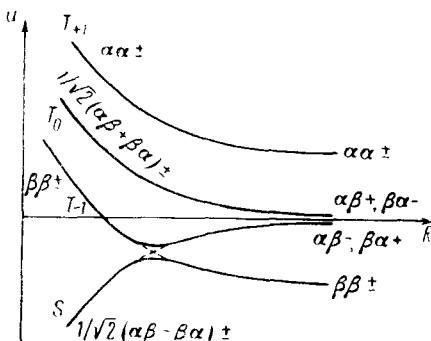


Рис. 10. Поведение термов в радикальной паре

матричные элементы  $\langle \alpha\beta^- | \mathcal{H}_{\text{несек.}} | \beta\beta^+ \rangle$  и, следовательно, в триплетных парах будут обогащаться состояния  $\beta\beta^+$ , а в синглетных парах состояния  $\alpha\beta^-$  будут обедняться. Это означает, что в продуктах обратной рекомбинации синглетных пар будет избыток ядерных спинов с отрицательной поляризацией, а в выходящих из триплетных пар радикалах будет положительная поляризация. Ясно, что в этом случае реакция играет уже активную роль в создании ХПЯ, так как переориентация ядер происходит в самом элементарном химическом акте рекомбинации.

По этому механизму знак ХПЯ не должен зависеть от знака  $a$  и  $\Delta g$  (в отличие от механизма с  $S-T_0$ -переходами). Эти признаки позволяют различать оба механизма. Анализ экспериментального материала показывает, что в высоких полях работает главным образом механизм с  $S-T_0$ -переходами. Это означает, что процессы диссоциации и рекомбинации происходят неадиабатически, т. е. точка пересечения термов проходит быстро и, по-видимому, однократно. Этот вывод представляется важным для понимания физического механизма химических процессов.

Очевидно, что в слабых полях (порядка десятков или сотен эрстед, когда зеемановское взаимодействие сравнимо со сверхтонким) точка пересечения термов смещается в область  $R \approx 6-8 \text{ \AA}$ ; ясно, что в этой области вклад  $S-T_{-1}$ -переходов в создание ХПЯ будет сильно возрастать за счет неоднократного прохождения точки пересечения при флуктуациях геометрии радикальной пары. Вообще, в слабых полях в ХПЯ будут давать вклады все  $S-T$ -переходы.

Об этом свидетельствует также поведение знака ХПЯ в зависимости от напряженности поля. Так, в работах<sup>9, 57</sup> показано, что протоны бензола при распаде перекиси бензоила поляризованы положительно в слабых полях. Эта поляризация растет с ростом напряженности поля, достигает максимума при 20 эрст и затем падает, достигая нуля при

\* Эту величину можно оценить из приближенного соотношения  $J \approx J_0 e^{-aR}$ , где  $J_0$  обменный интеграл, соответствующий энергии связи,  $J$  порядка энергии зеемановского взаимодействия,  $a \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Особенно эффективным должен быть переход  $S-T_{-1}$  в точке квазипересечения этих термов (рис. 10). Эта точка находится при  $R \approx 3-4 \text{ \AA}^*$ .

На рис. 10 слева указаны состояния молекул или радикальных пар, справа — состояния, получающиеся неадиабатически (т. е. при быстром прохождении точки пересечения). Если движение вдоль термов происходит медленно, адиабатически, то, например, при диссоциации из синглетного состояния не равны нулю

~100 эрст. При  $H_0 > 100$  эрст ХПЯ становится отрицательной. Изменение знака ХПЯ в зависимости от поля наблюдалось также в ряде других работ. Во всех этих случаях реакцию проводили в слабых полях (вне магнитного поля спектрометра ЯМР), а затем образец быстро переносили в датчик ЯМР спектрометра и созданная в слабых полях ХПЯ детектировалась в высоких полях. В работе<sup>5</sup> и реакция (распад перекиси бензоила), и детектирование ХПЯ были проведены в полях 30—47 эрст. Обнаруженная ХПЯ была отрицательной, однако этот результат не противоречит данным работ<sup>8, 57</sup>, так как при детектировании ЯМР в слабых полях наблюдается суммарный сигнал ЯМР всех сортов протонов и не исключено, что главный вклад в сигнал ЯМР дает отрицательная ХПЯ каких-то других продуктов, а не бензола.

Следующий шаг в теории ХПЯ состоит, по-видимому, в корректном учете всех переходов в радикальных парах и расчете вероятностей этих переходов. Для химической кинетики решение такой задачи даст представление о состояниях и взаимодействиях в радикальных парах, о динамике движений радикалов в паре, о вероятности рекомбинации при встрече радикалов.

#### 4. Химическая поляризация ядер в актах переноса атомов

ХПЯ в продуктах реакций замещения (или переноса атомов) имеет те же свойства, что и в рекомбинации (табл. 3, 4). Механизмы ХПЯ были рассмотрены в предыдущих разделах. Они основаны на представлениях об  $S-T$ -переходах в радикальных парах, диссоциация которых создает свободные радикалы с поляризованными ядрами. Эти механизмы получили надежные экспериментальные подтверждения и обоснования.

Однако не лишен смысла вопрос о том, может ли создаваться ХПЯ в элементарных актах переноса атомов, существуют ли механизмы, способные создать ХПЯ в этих актах.

Идея о том, что ХПЯ может создаваться в актах переноса атомов, была высказана в работе<sup>34</sup>. Она возникла из следующего экспериментального факта: при распаде перекисей в  $CCl_4$  обнаруживается отрицательная ХПЯ в хлороформе. Предполагалось, что эта поляризация возникает в акте отрыва атома водорода радикалом  $\dot{C}Cl_3$  от молекул растворителей. Однако это доказательство неоднозначно; ХПЯ в хлороформе может появляться при диспропорционировании радикалов в радикальных парах по механизму, рассмотренному выше (стр. 1743).

Как мы видели, в реакциях рекомбинации отбор по состояниям происходит при триплет-синглетных переходах. По аналогии с рекомбинацией, в актах переноса тоже можно предполагать участие возбужденных состояний. Такая аналогия была проведена в работе<sup>58</sup>.

Переходное состояние реакции переноса  $\dot{R} + XR' \rightarrow RX + \dot{R}'$  формально рассматривается как совокупность трех радикалов ( $\dot{R}\dot{X}\dot{R}'$ ) в дублетном состоянии. Как и в случае реакций рекомбинации, рассматривается смешивание мультиплетных состояний за счет СТВ, причем по аналогии в качестве возмущения учитывается только секулярная часть изотропного СТВ, а несекулярной частью и диполь-дипольным взаимодействием спинов радикалов пренебрегается. Исходным моментом в рассуждениях является представление о симметричной волновой функции ( $s$ ) переходного состояния. Далее делается предположение о том, что распад этого состояния (активированного комплекса) на конечные продукты будет облегчаться при смешивании симметричных ( $s$ ) и антисимметричных ( $a$ ) состояний за счет изотропного СТВ. Такое смешивание приведет к преимущественной заселенности уровней с минимальной суммарной

проекцией ядерных спинов (так же, как и в актах рекомбинации из синглетного состояния).

Привлечение антисимметричных спиновых состояний эквивалентно учету возбужденных состояний активированного комплекса (по аналогии с  $S-T$ -переходами в радикальных парах при рекомбинации).

Очевидны следствия такого предположения для ХПЯ.

1. В реакции  $R + XR' \rightarrow RX + R'$  в образующемся продукте RX будут сильнее насыщаться состояния с минимальной суммарной проекцией ядерных спинов, следовательно в  $R'X$  эти состояния будут обедняться. Это значит, что знаки МЭ будут противоположными —  $A/E$  в RX и  $E/A$  в  $R'X$ . Эта закономерность действительно выполняется (см. табл. 4 и комментарий к ней).

2. Знак МЭ должен также изменяться, если изменяется направление реакции, т. е. реакция  $R + XR' \rightarrow RX + R'$  обращается в  $R' + XR \rightarrow R'X + R$ . Прямой проверки этого следствия еще не было сделано.

3. Если  $R' = R$ , мультиплетная ХПЯ должна быть равной нулю. Это следствие почти никогда не выполняется.

4. Должна быть зависимость коэффициента усиления  $E$  от ядерного спина в мультиплетах, потому что от энергии СТВ зависят вероятности переходов между симметричными и антисимметричными состояниями в активированном комплексе.

Несмотря на кажущееся подтверждение идеи о переходах между симметричным (*s*) и антисимметричным (*a*) состояниями имеется два аргумента, которые вызывают серьезные сомнения в справедливости этого механизма.

Во-первых, рассматриваются *s*—*a*-переходы только в акте распада активированного комплекса. Но такого же типа обратные переходы должны происходить при образовании активированного комплекса, что, по-видимому, должно приводить к компенсации ХПЯ в акте переноса атома.

Во-вторых, величина ХПЯ должна зависеть от разности энергий *s* и *a*-состояний  $\Delta$  и определяться приблизительным соотношением  $E \approx a/\Delta$ . Поскольку  $a \approx 10^8 - 10^9$  сек<sup>-1</sup>,  $E \approx 10^{11} - 10^{12}$  сек<sup>-1</sup>. Таким образом, чтобы механизм ХПЯ с привлечением возбужденных состояний активированного комплекса был эффективным, необходимо сближение основного и возбужденного уровней до величины энергии порядка колебательного кванта. Маловероятно, чтобы такая ситуация могла реализоваться; реальная величина имеет значение порядка электронвольта.

Таким образом, ХПЯ в актах переноса вряд ли можно объяснить, привлекая возбужденные состояния активированного комплекса. Вопрос о собственных механизмах ХПЯ в актах переноса атомов от молекулы к радикалу остается открытым.

#### IV. ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Химическая поляризация электронов (ХПЭ) проявляется в спектрах ЭПР атомов и радикалов. Так же как и ХПЯ, поляризация электронов бывает двух типов — мультиплетная и интегральная.

Первое наблюдение ХПЭ сделали Фессенден и Шулер<sup>59</sup> в спектре ЭПР атомов водорода при радиолизе жидких углеводородов: компонента дублета в низком поле соответствовала эмиссии, компонента в высоком поле — сильному поглощению. Константа СТВ в атоме водорода положительна, поэтому такой спектр означает, что атомы водорода рождаются преимущественно в спиновых состояниях  $\alpha\alpha_n$  и  $\beta\beta_n$  (первый индекс означает спиновую функцию электрона, второй — протона;  $\alpha$ -электрон ориентирован по полю и занимает верхний зеемановский уровень, по-

скольку  $\gamma_e < 0$ ). Состояния  $\alpha\alpha_n$  дают в спектре эмиссию,  $\beta\beta_n$  — поглощение (МЭ типа  $E/A$ ).

Аналогичный спектр с мультиплетной поляризацией был получен на атомах дейтерия<sup>59</sup>.

Вначале этот эффект не был понят; его пытались отнести за счет технических условий наблюдения ЭПР (амплитуда и фаза модуляции, уровень СВЧ мощности и т. д.). Однако через 5 лет после появления статьи Фессенденса и Шулера<sup>59</sup> аналогичный мультиплетный эффект обнаружили Смоллер с сотр.<sup>60</sup> в спектрах ЭПР радикалов при импульсном радиолизе жидких углеводородов. Так, в спектре ЭПР радикала циклопентиля все компоненты спектра в низком поле  $m_a = \pm 1/2$  и  $m_\beta > 0$  соответствовали эмиссии, все компоненты с  $m_a = \pm 1/2$  и  $m_\beta < 0$  (в высоком поле) — поглощению ( $m_a$  и  $m_\beta$  — квантовые числа проекций спинов ядер  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомов водорода в радикале). Поскольку на  $\beta$ -протонах константа СТВ положительна, такой спектр соответствует точно такому же заселению электронно-ядерных спиновых уровней, как и в атомах водорода и дейтерия: электрон с  $\alpha$ -спином «уходит» к ядрам с  $\alpha$ -спинами, электрон с  $\beta$ -спином «уходит» к ядрам с  $\beta$ -спинами. Можно полагать, что при отрицательной константе СТВ будут заселяться преимущественно состояния  $\alpha\beta_n$  и  $\beta\alpha_n$ .

В работе<sup>60</sup> показано также, что мультиплетный спектр ЭПР превращается в обычный за несколько микросекунд. Кинетика изменения сигнала эмиссии на одной из компонент СТВ показана на рис. 11. Так же как и в ХПЯ (стр. 1737), наблюдается максимум поляризации; из скорости деполяризации можно определить времена электронной релаксации: они меняются в пределах 6—60 мксек и зависят от  $m_\beta$ , т. е. от энергии СТВ.

Рассмотрим теперь вопрос о механизме появления мультиплетной поляризации электронов. Если радикалы образуются при диссоциации молекул, то можно рассматривать все происходящие при этом процессы так же как и при рекомбинации, т. е. привлекать представления об  $S-T$ -переходах в диссоциирующих радикальных парах (по аналогии с тем, как ранее в ХПЯ рассматривались рекомбинирующие пары). При этом  $S-T_0$ -переходы приведут к мультиплетной ХПЭ,  $S-T_{\pm 1}$ -переходы могут создавать интегральную ХПЭ значительной величины; ясно, что здесь имеется полная аналогия с механизмами ХПЯ в продуктах рекомбинации.

Различие состоит в модельном описании характера движения по координате реакции диссоциации.

Рассмотрим в качестве примера работу Фишера<sup>61</sup>, в которой предполагается, что движение по координате реакции осуществляется настолько медленно, что состояния  $S$  и  $T_0$  изменяются адиабатически. Спингамильтониан пары радикалов имеет обычный вид:

$$\mathcal{H} = g\beta H_0(S' + S) - \frac{1}{2}J(1 + 4SS') + \hbar\sum aI_zS_z + \hbar\sum a'I_zS'_z$$

В рассматриваемом приближении задача сводится к решению квадратного уравнения и для адиабатических состояний получаем:

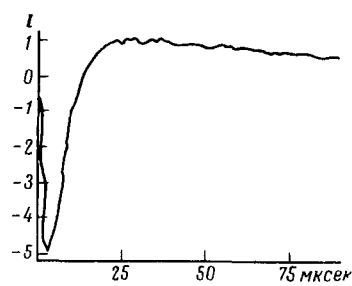


Рис. 11. Кинетика изменения амплитуды компоненты  $m_\beta = +1$ ,  $m_\alpha = -1/2$  в спектре ЭПР радикала циклопентиля

$$\psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (AS + BT_0) \quad (18)$$

$$\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (AT_0 - BS) \quad (19)$$

$$A = \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right)^{1/2}; B = \frac{x}{|x|} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right)^{1/2}$$

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta m_1 m_1\rangle - |\beta\alpha m_1 m_1\rangle); \quad T_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta m_1 m_1\rangle + |\beta\alpha m_1 m_1\rangle)$$

$$x = \frac{\Sigma a m_1 - \Sigma a' m_1}{2|J|}; J = J_0 e^{-t/\tau}$$

Далее предполагается, что в некоторый момент времени  $t=\tau'$  происходит мгновенное разрушение радикальной пары, приводящее либо к распаду на свободные радикалы, либо к реакциям рекомбинации или переноса. Поскольку эти процессы предполагаются быстрыми (в том смысле, что в них не происходит изменения населенностей магнитных состояний), результирующие населенности вычисляются простым проектированием уравнений (18) и (19) на интересующие нас состояния свободных радикалов или молекул. Так, для относительных населенностей состояний радикалов при распаде синглетной молекулы имеем:

$$a_{\alpha\alpha m_1 m_1} = 0; \quad a_{\alpha\beta m_1 m_1} = 1/4(A+B)^3; \quad a_{\beta\alpha m_1 m_1} = 1/4(A-B)^2; \\ a_{\beta\beta m_1 m_1} = 0; \quad J = J_0 e^{-\tau'/\tau}$$

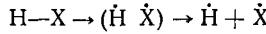
Эти населенности качественно объясняют мультиплетную поляризацию электронов.

Ценность работы Фишера<sup>61</sup> состоит в том, что в ней четко сформулирована главная причина изменения населенностей магнитных состояний в акте диссоциации. Эта причина заключается в адиабатичности при движении по координате реакции диссоциации.

Однако по поводу самого расчета следует сделать существенное замечание. Дело в том, что перераспределение населенностей происходит в основном в области  $J \simeq a$ , где прохождение ни в коем случае не является адиабатическим. Применимость же условия адиабатичности, обсуждаемая в<sup>61</sup>, относится к области  $J \gg a$ , которая, по-видимому, не должна вносить существенного вклада в ХПЯ и ХПЭ.

Несколько другую модель диссоциации рассматривали Каптейн и Остерхоф<sup>62</sup>.

Пусть диссоциирует молекула  $\text{H}\text{X}$  по схеме



и требуется вычислить вероятность заселения уровней образующегося атома водорода. Гамильтониан пары имеет вид

$$\mathcal{H} = \omega_e (S_1^2 + S_2^2) - JS_1 S_2 + a (S_1^2 + S_2^2) J^2$$

Здесь пренебрегают несекулярными членами и рассматривают только переходы  $T_0 - S$  (как и в ХПЯ, стр. 1743). Предполагается, что для диссоциации  $J$  резко падает до величины порядка  $a$ , пара остается в синглетном состоянии и дальше она диссоциирует с образованием атома  $\text{H}$  в од-

ном из состояний. (Заметим, что это фактически те же самые приближения, которые использовал Клосс для объяснения мультиплетной ХПЯ в продуктах рекомбинации).

Пусть спин ядра  $\alpha_n$ , тогда состояние радикальной пары описывается волновой функцией

$$\varphi^+(t) = [c_S(t)S + c_{T_0}(t)T_0]\alpha_n$$

Подставляя эту функцию во временное уравнение Шредингера, получаем систему уравнений для коэффициентов  $c_S(t)$  и  $c_{T_0}(t)$ :

$$i\dot{c}_S = Jc_S + Ac_{T_0}$$

$$i\dot{c}_{T_0} = Ac_S - Jc_{T_0}$$

(Здесь  $A = 1/4 a$ ). Находя коэффициенты при граничных условиях  $c_S(0) = 1$ ,  $c_{T_0}(0) = 0$ , имеем

$$\varphi^+(t) = [\cos \omega t S - i\omega^{-1} \sin \omega t (JS + AT_0)]\alpha_n$$

а для волновой функции с  $\beta$ -спином ядра

$$\varphi^-(t) = [\cos \omega t S - i\omega^{-1} \sin \omega t (JS - AT_0)]\beta_n$$

(Здесь  $\omega = (A^2 + J^2)^{1/2}$ ). Теперь можно рассчитать спиновую плотность на атоме  $\text{H}$ :

$$\rho^\pm = 2 \langle \varphi^\pm(t) | S_z^2 \delta(r_1) | + S_z^2 \delta(r_2) | \varphi^\pm(t) \rangle = \pm 2 AJ\omega^{-2} \sin^2 \omega t$$

Из этого уравнения видно, что электрон с  $\alpha$ -спином имеет большую плотность у  $\alpha$ -ядра.

Если теперь усреднить спиновую плотность по времени жизни пары ( $\text{H} \dot{\text{X}}$ ), получаем параметр селективности

$$\delta^\pm = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty \rho^\pm(t) e^{-t/\tau} dt = \pm \frac{4 AJ\tau^2}{1 + 4\omega^2\tau^2}$$

Скорости заселения уровней атома  $\text{H}$  равны

$$\begin{aligned} \alpha a_n^{-1/4} k(1 + \delta^+) & \quad \beta a_n^{-1/4} k(1 - \delta^+) \\ \alpha \beta_n^{-1/4} k(1 + \delta^-) & \quad \beta \beta_n^{-1/4} k(1 - \delta^-) \end{aligned}$$

Здесь  $k$  — константа скорости реакции образования пар. Видно, что предпочтительнее заселяются состояния  $\alpha\alpha_n$  и  $\beta\beta_n$ ; это ведет к МЭ в спектре ЭПР атома водорода, а величина мультиплетной поляризации пропорциональна  $\delta$  и зависит от  $J$ ,  $a$  и  $\tau$  в радикальной паре. Очевидно также, что знак МЭ в спектре ЭПР зависит от того, из какого состояния образуется атом или радикал — из синглетного или триплетного (так же, как и в ХПЯ).

Мультиплетная поляризация электронов наблюдалась в радикалах, образующихся не только в актах диссоциации, но и в актах переноса.

Фишер с сотр.<sup>63</sup> исследовал ЭПР радикалов  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  из пропионовой кислоты проточным методом в окислительно-восстановительной системе  $\text{Ti}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Так же как и в работе Смоллера с сотр.<sup>60</sup>, компоненты СТВ с  $m_a = \pm 3/2$  обнаруживали эмиссию; другие линии с  $m_a > 0$  были уменьшены по амплитуде, так как для них поглощение частично компенсировалось эмиссией.

Отметим теперь следующее важное обстоятельство. Поскольку вероятности заселения различных электронно-ядерных уровней радикала в

химической реакции отличаются, можно говорить о зависимости константы скорости химической реакции от ядерных спинов, т. е. от энергии СТВ в образующихся (а возможно, и в гибнущих) радикалах. Так, для объяснения величины МЭ в ХПЯ и ХПЭ достаточно нескольких процентов различия в константах скоростей. Однако обычно измеряемые в химической кинетике константы скорости являются суммарными, усредненными по ядерно-спиновым состояниям, и говорить о их зависимости от спина нет смысла. Другими словами, интегральные константы скорости  $k$  (стр. 1757) не зависят от спина, а дифференциальные константы  $k(1 \pm \delta)$  от спина ядер зависят. В настоящее время единственным методом измерения дифференциальных (по ядерному спину) сечений реакции является химическая поляризация. Было бы интересно попытаться найти такую зависимость сечения реакции от спина в опытах с магнитно-ориентированными молекулярными пучками (если только это в принципе возможно).

В спектрах ЭПР удается наблюдать не только мультиплетную ХПЭ. Недавно появились сообщения<sup>64, 65</sup> о получении радикалов с полной инверсной заселенностью зеемановских электронных уровней; их спектр ЭПР обнаруживал полную эмиссию в течение нескольких микросекунд после получения, а затем переходил в нормальный спектр ЭПР поглощения. Радикалы получались при импульсном или непрерывном облучении бензофенона, бензальдегида, 2- и 4-хлорбензальдегида, ацетофенона, дифенила, антрахинона светом газового лазера на азоте ( $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ ) или ртутной лампы.

Причины полной эмиссии пока неясны. Можно лишь высказать некоторые гипотезы. При облучении образуются возбужденные триплетные состояния, которые при реакции с растворителем образуют триплетные радикальные пары. Если один из радикалов быстро релаксирует, то за счет несекулярной части обменного взаимодействия  $JS_{\pm 1}S_{\mp 2}$  на втором радикале может возникнуть инверсия заселенности (как в эффекте Оверхаузера). Возможно также, что некоторые из триплетных возбужденных состояний (например,  $T_0$  и  $T_{-1}$ ) быстро дезактивируются; оставшееся  $T_{+1}$  состояние реагирует с образованием  $T_{+1}$  пары, которая диссоциирует на радикалы с  $\alpha$ -спинами электронов. Подобная селективная дезактивация триплетов в магнитном поле наблюдалась в твердом теле по спектрам ЭПР и фосфоресценции<sup>66</sup>, однако неясно, может ли такой механизм работать в жидкости. Эффективным должен быть также механизм с участием  $S-T_{-1}$ -переходов (как и в ХПЯ, стр. 1751).

Наконец отметим, что космическое радиоизлучение гидроксила также связано с инверсной заселенностью магнитно-вращательных состояний этого радикала<sup>67</sup>. Это излучение исходит из областей ионизованного газа вблизи молодых и вновь образующихся звезд; такая область с высокой концентрацией инверсно заселенного гидроксила работает как гигантский космический генератор или, возможно, как усилитель — небесный мазер. О механизмах инверсного заселения известно мало; наиболее предпочтительно обсуждается оптическая накачка, однако эта гипотеза встречает ряд трудностей и поэтому не исключается также возможность химической накачки<sup>67-70</sup>.

#### V. ЗНАЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ЯДЕР

Чтобы понять, как создается химическая поляризация электронов и ядер, надо прежде всего решить вопрос о том, как происходит элементарный химический акт, каков его физический механизм, какова его фи-

зическая модель. Уже сейчас отчетливо видна перспектива возможности понять многие детали элементарных химических реакций с помощью ХПЭ и ХПЯ. Именно по этой причине химическая поляризация является сейчас «горячей точкой» на стыке ряда направлений: теории элементарного акта, магнитной релаксации, радиоспектроскопии, химической кинетики и др.; с этим же связан большой интерес к явлениям химической поляризации.

В теории химической поляризации неясны пока многие принципиальные вопросы. Однако даже то, что уже достигнуто, оказывается очень плодотворным. Ясна в принципе двойственная роль элементарных химических реакций: пассивная, состоящая в отборе радикалов и молекул по электронно-ядерным и ядерным спиновым состояниям и активная, приводящая к созданию поляризации в самих элементарных актах. Такое разделение уже существенно облегчает задачу. Ясно, что ХПЯ и ХПЭ несут информацию об электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействиях в активированном комплексе реакции, о временной зависимости этих взаимодействий, о поведении энергетических уровней в активированном комплексе и т. д. Несомненно, что развитие теории химической поляризации будет тесно связано с развитием теории элементарного акта.

Особо следует отметить ХПЯ как новый и мощный метод исследования кинетики и механизма химических реакций; чувствительность ХПЯ как метода идентификации радикальных стадий на несколько порядков выше чувствительности метода ЭПР.

Существенно, что ХПЯ обнаруживается не только в продуктах превращения алкильных и фенильных радикалов, где имеется сильное электрон-ядерное магнитное взаимодействие, но и в продуктах превращения окси-радикалов, где такое взаимодействие слабое<sup>6</sup>. Это значительно расширяет возможности метода ХПЯ и границы его применения. Широкое применение метода ХПЯ к исследованию различных химических реакций представляет сейчас большой интерес как для реакций, так и для самого метода.

Явления химической поляризации небезынтересны также для физиков, так как они дают новые методы поляризации ядер и электронов.

Основными задачами в химической поляризации является, во-первых, дальнейшее развитие качественной и количественной теории явлений, связанной с теорией элементарных химических актов и, во-вторых, широкое применение методов химической поляризации к разнообразным химическим и биологическим процессам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, *Naturforsch.*, **22a**, 1551, 1556 (1967).
2. J. Bargon, H. Fischer, *Там же*, **23a**, 2109 (1968).
3. R. Karteip, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 261 (1968).
4. С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, *ДАН*, **185**, 870 (1969).
5. С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, В. И. Балдин, *Ж. структ. химии*, **10**, 938 (1969).
6. С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, В. А. Доденов, А. В. Кессених, Г. А. Рazuvaev, *ДАН*, **189**, 341 (1969).
7. H. Fischer, J. Bargon, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 110 (1969).
8. M. Lehnig, H. Fischer, *Naturforsch.*, **24a**, 1771 (1969).
9. А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, Г. С. Былина, *ДАН*, **190**, 839 (1970).
10. D. Morris, *Chem. Commun.*, **1969**, 1345.
11. A. Lepley, *Там же*, **1969**, 1460.
12. A. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1237 (1969).
13. R. Jemison, D. Morris, *Chem. Commun.*, **1969**, 1227.
14. A. Lepley, Ph. Cook, F. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1101 (1970).

15. J. Baldwin, J. Brown, Там же, **91**, 3647 (1969).
16. U. Schöllkopf, G. Ostermann, J. Schossig, Tetrahedron Letters, **1969**, 2619.
17. U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Ostermann, M. Patsch, Там же, **1969**, 3415.
18. H. Ward, R. Lawler, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5518 (1967).
19. R. Lawler, Там же, **89**, 5519 (1967).
20. A. Lepley, Там же, **90**, 2710 (1968).
21. H. Ward, R. Lawler, R. Cooper, Там же, **91**, 746 (1969).
22. A. Lepley, R. Landau, Там же, **91**, 748 (1969).
23. A. Lepley, Там же, **91**, 749 (1969).
24. A. Lepley, Chem. Commun., **1969**, 64.
25. H. Ward, R. Lawler, H. Loken, R. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4928 (1969).
26. H. Ward, R. Lawler, R. Cooper, Tetrahedron Letters, **1969**, 527.
27. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 454.
28. H. Ward, R. Lasler, T. Marzilli, Tetrahedron Letters, **1970**, 521.
29. A. Rieker, P. Niedegger, D. Leibfritz, Там же, **1969**, 4287.
30. К. А. Билевич, Н. Н. Бубновидр., ДАН, **193**, 583 (1970).
31. M. Socivera, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3261 (1968).
32. G. L. Closs, L. E. Closs, Там же, **91**, 4550 (1969).
33. M. Socivera, A. Trozzolo, Там же, **92**, 1772 (1970).
34. S. V. Rykov, A. L. Buchachenko, A. V. Kessenich, Spectroscopy Letters, **3**, 55 (1970).
35. G. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4549 (1969).
36. С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, Кинетика и катализ, **11**, 550 (1970).
37. А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, ЖФХ, **44**, 876 (1970).
38. А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, С. В. Рыков, ЖЭТФ, **58**, 767 (1970).
39. A. L. Buchachenko, Int. J. Chem. Kinetics (в печати).
40. А. В. Кессених, С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ, **59**, 387 (1970).
41. K. Haussig, D. Stehlík, Adv. Magn. Res., **3**, 79 (1968).
42. А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, ДАН, **195**, 872 (1970).
43. J. Rakshys, Chem. Commun., **1970**, 578.
44. E. T. Lippmaa, T. I. Pehk, A. L. Buchachenko, S. V. Rykov, Chem. Phys. Letters, **5**, 521 (1970).
45. Э. Т. Липпмаа, Т. И. Пехк. Тезисы докладов на XV Амперовском коллоквиуме, Бухарест, сентябрь, 1970 г.
46. А. Я. Левин, А. В. Ильясс, Д. Г. Победимский, Э. И. Гольдфарб, И. И. Сайдашев, Ю. Ю. Самиотов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1680.
47. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
48. G. L. Closs, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4552 (1969).
49. G. L. Closs, Там же, **91**, 4554 (1969).
50. G. L. Closs, A. Trifunac, Там же, **92**, 2183 (1970).
51. G. L. Closs, C. Doubleday, D. Paulson, Там же, **92**, 2185 (1970).
52. G. L. Closs, A. Trifunac, Там же, **92**, 2186 (1970).
53. J. Taylor, J. Martin, Там же, **89**, 6904 (1967).
54. R. Kaptein, J. den Hollander, D. Antheunis, L. Oosterhoff, Chem. Commun., **1970**, 1687.
55. S. Fahrenholz, A. Trozzolo, J. Am. Chem. Soc., **93**, 251 (1971).
56. M. Lehnig, H. Fisher, Naturforsch., **25a**, 1963 (1970).
57. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, ДАН, **195**, 1153 (1970).
58. F. Gerhart, G. Ostermann, Tetrahedron Letters, **1969**, 4705.
59. R. Fessenden, R. Schuler, J. Chem. Phys., **39**, 2147 (1963).
60. B. Smaller, J. Remko, E. Avery, Там же, **48**, 5174 (1968).
61. H. Fischer, Chem. Phys. Letters, **4**, 611 (1970).
62. R. Kaptein, L. Oosterhoff, Там же, **4**, 195, 214 (1969).
63. H. Paul, H. Fischer, Naturforsch., **25a**, 443 (1970).
64. P. Atkins, I. Buchanan, R. Gurd, K. McLauchlan, A. Simpson, Chem. Commun., **1970**, 513.
65. R. Livingston, H. Zeldes, J. Chem. Phys., **53**, 1406 (1970).
66. H. Sixl, M. Schowegel, Chem. Phys. Letters, **6**, 21 (1970).
67. M. Litvak, Science, **165**, 855 (1969).
68. Д. Варшалович, Усп. физ. наук, **101**, 369 (1970).
69. Б. Бэрк, Там же, **101**, 537 (1970).
70. A. Barrett, Sci. Amer., **219**, 36 (1968).