

Динамическая и стимулированная поляризация ядер в фотохимических радикальных реакциях

Е.Г.Багрянская, Р.З.Сагдеев

Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а, факс (383)233-1399

Рассмотрены новые высокочувствительные времяразрешенные методы магнитного резонанса, основанные на влиянии переменных резонансных и переключаемых постоянных магнитных полей на ядерную поляризацию продуктов радикальных реакций. Обсуждено применение этих методов для исследования короткоживущих радикальных частиц (радикальных пар, бирадикалов, свободных нейтральных и ион-радикалов), образующихся в фотохимических реакциях в гомогенных и молекулярно-организованных средах.

Библиография — 148 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1009
II. Экспериментальная реализация методов	1010
III. Динамическая поляризация ядер	1011
IV. Стимулированная поляризация ядер	1015
V. Химическая поляризация ядер в переключаемых внешних магнитных полях	1024
VI. Заключение	1028

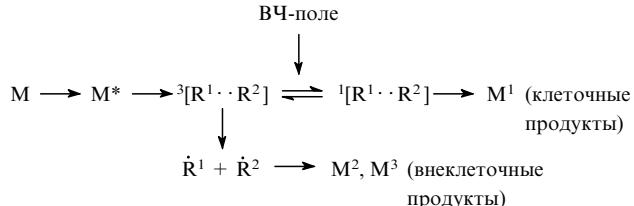
I. Введение

Обзор посвящен применению новых времяразрешенных методов магнитного резонанса, основанных на детектировании ядерной поляризации диамагнитных продуктов радикальных реакций, для изучения спиновой динамики и химической кинетики короткоживущих радикальных частиц (свободных радикалов, радикальных и ион-радикальных пар) в фотохимических радикальных реакциях. Потребность в изучении быстрых фотохимических реакций в растворах стимулировала появление и широкое развитие таких новых методов детектирования короткоживущих радикальных частиц, как лазерный флаш-фотолиз, ЭПР с временным разрешением, методы магнитного резонанса, детектируемого по выходу продуктов (РИДМР) и т.д. Успех в исследовании механизмов радикальных фотохимических реакций в значительной степени связан с применением методов магнитного резонанса,[†] поскольку эти методы позволяют получать

информацию о структуре радикалов, скоростях химических реакций, электронном обменном взаимодействии, параметрах, определяющих подвижность радикальных частиц, характере движения радикалов в растворах.

Широкое развитие за последние два десятилетия получили методы, основанные на применении переменного резонансного магнитного поля.¹⁻¹² Резонансное высокочастотное (ВЧ) поле индуцирует ядерную поляризацию клеточных (M^1) и внеклеточных диамагнитных продуктов фотохимической реакции (M^2, M^3). Поляризация возникает либо в результате измерения скорости синглет-триплетной конверсии в радикальных парах (селективно по отношению к ориентации ядерных спинов), либо в результате электронных или ядерных переходов в свободных радикалах R^1, R^2 (схема 1). Величина и знак ядерной поляризации, индуцированной ВЧ-полем, зависят от его частоты и от того, каким резонансным переходам (ядерным или электронным) соответствует эта частота.

Схема 1



Существует несколько методов получения спектров магнитного резонанса короткоживущих радикальных частиц.

1. Индуцирование ядерных переходов в поляризованных промежуточных короткоживущих радикалах с одновременной регистрацией спектров ЯМР диамагнитных продуктов.¹³⁻¹⁸ Этот метод впервые был предложен и реализован в работе Сагдеева с соавт.,¹³ а затем получил дальнейшее развитие в работах Трифунака с соавт.¹⁴⁻¹⁸ Несомненным

[†] Чувствительность метода ЭПР (10^9 спинов в образце) не всегда достаточна для исследования быстрых радикальных процессов.

Е.Г.Багрянская. Доктор физико-математических наук, руководитель группы спиновой поляризации лаборатории магнитных и спиновых явлений МТЦ СО РАН. Телефон: (383)233-3425, e-mail: elena@tomo.nsc.ru

Р.З.Сагдеев. Академик, директор МТЦ СО РАН, заведующий той же лабораторией. Телефон: (383)233-1448.

Область научных интересов авторов: ЯМР, ЭПР, спиновая химия, химическая поляризация ядер, магнитные эффекты, радикальные реакции, релаксация электронных спинов, томография, синтез органических ферромагнетиков, магнитные свойства материалов.

Дата поступления 25 апреля 2000 г.

достоинством метода является его высокая чувствительность (до 10^8 спинов в образце), а также простота отнесения линий: наблюдаемые линии в спектре ЯМР продукта соответствуют определенному ядру в радикалах-предшественниках. Основной недостаток метода заключается в том, что с его помощью можно исследовать радикалы с временами жизни не короче микросекунд.

2. Метод динамической поляризации ядер (ДПЯ). При накачке электронных переходов в промежуточных короткоживущих радикалах возникает поляризация ядер, которая после рекомбинации радикалов переносится на диамагнитные продукты.^{12, 19–22} Зависимость интенсивности сигнала в спектре ЯМР диамагнитных продуктов от внешнего магнитного поля представляет собой спектр ЭПР промежуточных радикалов. Этот метод позволяет получать информацию о механизме электронно-ядерного взаимодействия в короткоживущих радикалах (контактное или диполь-дипольное), открывает возможности для определения времен релаксации, знаков и величин констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ), а также для изучения кинетики этих радикалов в растворах.

3. Метод стимулированной поляризации ядер (СПЯ). Воздействие ВЧ- поля заданной частоты на ансамбль радикальных пар приводит к изменению поляризации ядер в образующихся продуктах.^{12, 23–25} Изучая зависимость ядерной поляризации диамагнитных продуктов от частоты насыщающего поля, можно получать информацию о спектре ЭПР промежуточной радикальной пары, обменном взаимодействии, путях формирования диамагнитных продуктов и т.д.

II. Экспериментальная реализация методов

Для регистрации спектров короткоживущих радикалов необходимо разработать приборы, в которых создается высокочастотное резонансное переменное магнитное поле или возможно переключение внешнего магнитного поля непосредственно в ходе радикальной реакции и одновременно измеряются спектры ЯМР диамагнитных продуктов. Совмещение резонатора или колебательного контура с датчиком стандартного ЯМР-спектрометра представляло сложную техническую задачу. Она была реализована Сагдеевым с соавт.¹³ в первом эксперименте по измерению спектров ЯМР короткоживущих радикалов. При прохождении резонансных линий развертка частоты ВЧ- поля проводилась вручную, а из-за ограничений в ширине полосы частот резонансного контура ЯМР-спектрометра была исследована лишь одна резонансная линия. Более простым в техническом отношении вариантом оказалась раздельная накачка резонансных переходов в радикальных парах и регистрация спектров ЯМР продуктов реакции (рис. 1). Для переноса образца в фотокювету используют, как правило, струевую систему. Жидкость вводят в кювету по тонкому тефлоновому капилляру с помощью насоса^{17, 20, 26} или под давлением газа.¹² Скорость протекания жидкости должна быть такой, чтобы время переноса образца из реакционного сосуда в датчик ЯМР-спектрометра было меньше времени ядерной релаксации диамагнитных продуктов, т.е. составляло доли секунды. Авторами работы²⁷ разработана оригинальная установка для детектирования СПЯ в слабых магнитных полях порядка 10.0 мТл. Для переноса образца из магнитного поля, где проводилась фотохимическая реакция, в датчик ЯМР-спектрометра использовали пневматическую систему датчика. Частота накачки электронных переходов (300 МГц) была равна резонансной частоте ЯМР-спектрометра. Ограничениями данного метода является использование лишь одной резонансной частоты ВЧ- поля и проведение экспериментов в слабых магнитных полях.

Выбор величины внешнего магнитного поля (B_0) во многом определяется целями эксперимента. В существую-

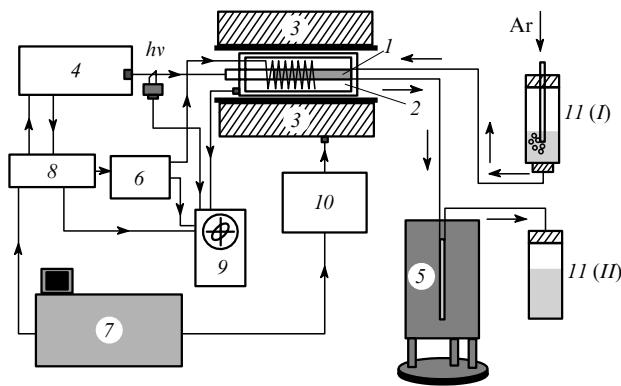


Рис. 1. Блок-схема установки для изучения СПЯ: 1 — фотокювета с образцом; 2 — ВЧ-резонатор, или колебательный контур; 3 — электромагнит; 4 — лазер (308 нм); 5 — сверхпроводящий магнит и датчик ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300 (300 МГц); 6 — генератор ВЧ-сигналов; 7 — управляющий компьютер ЯМР-спектрометра; 8 — программатор; 9 — осциллограф C1-75; 10 — блок питания магнита и развертки B_0 ; 11 — струевая система, состоящая из баллона (I) с исходными веществами (подача аргона под давлением ~ 1.5 атм) и сосуда для слива продуктов реакции (II).

щих экспериментальных установках используют резонансную частоту от 50 МГц до 10 ГГц.

В импульсных методах²⁸ (рис. 2) исследуют зависимость интенсивности спектров ЯМР от временного интервала между импульсом лазера и ВЧ-импульсом (τ). Основное отличие импульсного и непрерывного методов заключается в следующем. При использовании непрерывного варианта радикальные пары, а также промежуточные короткоживущие радикалы в течение всей их жизни подвергаются влиянию ВЧ- поля, вызывающего синглет-триплетную конверсию в радикальных парах или ДПЯ. В случае импульсного варианта появляется принципиально новая возможность селективного воздействия ВЧ- поля на подансамбли радикальных пар (или радикалы) с определенным временем жизни. Основными преимуществами импульсного варианта перед непрерывным являются: разделение геминальных и диффузионных пар путем измерения СПЯ при различных задержках τ ; разделение вкладов СПЯ и ДПЯ в индуцируемую ВЧ- полем ядерную поляризацию; возможность получения информации о характере распределения радикальных пар и радикалов по временам жизни. В случае импульсного метода временнное разрешение определяется длительностями фронта сверхвысокочастотного импульса и импульса лазера и составляет 20–30 нс. Для достижения высокого временного разрешения нужно либо использовать резонаторы с низкой добротностью, либо с высокой добротностью, но при увеличении коэффициента связи между резонатором и генератором.²⁹ Математическая обработка данных позволяет улучшить временнное разрешение метода до 5 нс.²⁷

Существенным недостатком описанных методов измерения спектров является необходимость использования значительных объемов образца. Применение дейтерированных растворителей сильно удорожает эксперимент, однако при использовании растворителей, не содержащих протонов

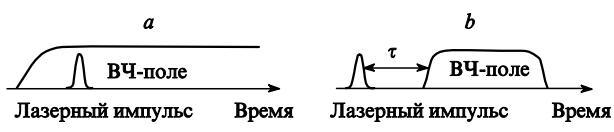


Рис. 2. Схематическая иллюстрация двух методов измерения спектров: непрерывного (a) и импульсного (b).

(CCl_4 , C_6F_6 и т.д.), а также при измерении спектров на других ядрах (^{13}C , ^{31}P , ^{19}F и т.д.), эта проблема может быть решена. В случае, когда химические сдвиги сигналов ЯМР растворителя и исследуемых соединений различаются на несколько миллионных долей (не менее 1 м.д.), сигнал растворителя подавляют.

III. Динамическая поляризация ядер

Эффект ДПЯ заключается в том, что при насыщении электронных уровней свободных радикалов во внешнем магнитном поле возникает неравновесная ядерная поляризация.^{30, 31} Резонансное высокочастотное магнитное поле сравнивает заселенности электронных уровней и тем самым создает неравновесную заселенность. Кросс-релаксационные переходы, обусловленные сверхтонким взаимодействием электрона с ядром, стремятся восстановить тепловое равновесие между электронными уровнями. Однако поскольку кросс-релаксационные процессы происходят с переворотом ядерных спинов, на ядрах радикалов возникает поляризация

$$p = \xi s f \frac{\gamma_e}{\gamma_n},$$

где параметр ξ определяется механизмом электронно-ядерного взаимодействия, $s = (S_0 - \langle S_z \rangle)/S_0$ — степень насыщения электронной спиновой системы, f — фактор утечки, определяющий долю ядерной релаксации, происходящей без участия электронных спинов, γ_e и γ_n — гиromагнитные отношения электронного и ядерного спинов. При скалярном взаимодействии (изменение суммарного спина электрона и ядра (Δm) равно 0) $\xi = 1$, при дипольном взаимодействии ($\Delta m = 2$) $\xi = -1/2$. Рисунок 3 качественно иллюстрирует механизм возникновения ДПЯ при неравновесной электронной поляризации радикала с двумя эквивалентными магнитными ядрами ($I_1 = I_2 = 1/2$) и положительными константами СТВ ($A_1 = A_2$).³² Кросс-релаксация протекает по скалярному механизму ($\Delta m = 0$).

Изучение зависимостей ДПЯ стабильных радикалов от параметров растворителя, температуры, вязкости растворителя, напряженности магнитного поля позволяет решать самые разные задачи: исследовать влияние среды на взаимодействие различных молекул со свободными радикалами, изучать роль контактного и дипольного взаимодействий в процессе релаксации, определять механизм взаимодействия между радикалами и ядрами и т.д.[‡]

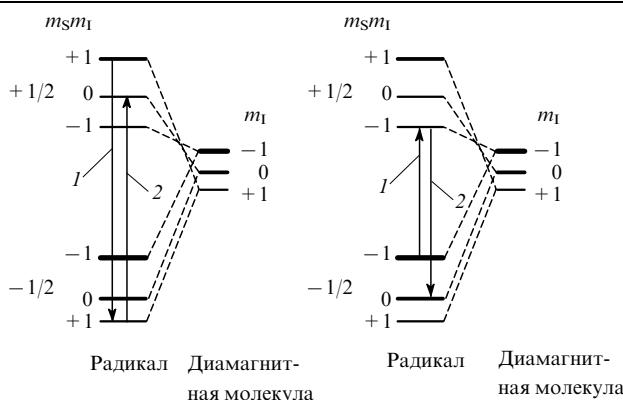


Рис. 3. Схематическая иллюстрация механизма возникновения мультиплетной ДПЯ диамагнитных продуктов, образующихся из короткоживущих радикалов. Стрелками показаны резонансные переходы, индуцируемые ВЧ-полем (1), и кросс-релаксационные переходы (2).

[‡] Подробный обзор исследований ДПЯ стабильных радикалов приведен в работе³¹.

1. Динамическая поляризация ядер нейтральных промежуточных короткоживущих радикалов

В работе¹⁹ впервые была рассмотрена возможность использования эффектов ДПЯ для изучения промежуточных короткоживущих радикалов. При фотолизе бензальдегида в CCl_4 образуются радикальные пары $[\text{PhCH}(\text{OH}) \text{ PhCO}]$.¹⁹ α -Гидроксибензильные радикалы в результате переноса атома водорода превращаются в исходный бензальдегид. В сильных магнитных полях (330 мТл) ДПЯ детектируется по сигналам ЯМР всех диамагнитных продуктов реакции.^{19, 33–35} Отрицательный знак ДПЯ соответствует дипольному механизму кросс-релаксации в промежуточном α -гидроксибензильном радикале. В слабых и средних магнитных полях (3 и 60 мТл), где эффективность кросс-релаксации существенно меньше, ДПЯ пренебрежимо мала, и преимущественный вклад в поляризацию вносит СПЯ. Как уже отмечалось, ВЧ-поле индуцирует поляризацию ядер как по механизму ДПЯ за счет кросс-релаксационных процессов в свободных радикалах, так и по механизму СПЯ за счет изменения скорости синглет-триплетных переходов в радикальных парах. Для выделения вкладов этих механизмов в поляризацию ядер диамагнитных продуктов, образующихся из короткоживущих радикалов, используют зависимость ширины резонансных линий и интенсивности СПЯ и ДПЯ от амплитуды ВЧ- поля (B1). Так, в работе²⁰ на примере реакции фотолиза бензальдегида в CHCl_3 было изучено влияние амплитуды ВЧ- поля на соотношение вкладов СПЯ и ДПЯ, а также на ширину индивидуальных компонент спектра. Это позволило авторам оценить время жизни радикальных пар (~ 20 нс).

Возможности разделения вкладов ДПЯ и СПЯ в суммарную поляризацию путем варьирования внешнего магнитного поля, амплитуды ВЧ- поля и времени жизни радикалов продемонстрированы в работе¹² на примере реакции фотолиза бензохинона в растворах. Для семихиноидных радикалов эффективность кросс-релаксации в полях 50.0 мТл становится существенной, и наблюдаемая ДПЯ сравнима по величине с СПЯ. Для дурсемихиноидных радикалов кросс-релаксация обусловлена модуляцией СТВ за счет вращения метильных групп (т.е. механизм кросс-релаксации — скалярный), и в этом случае наблюдается положительный эффект ДПЯ.^{20, 21, 31–36}

Информацию о временах электронной релаксации короткоживущих радикалов и о скорости химических реакций можно получать, используя импульсную генерацию радикалов и исследуя зависимость интенсивности ДПЯ в магнитном поле, соответствующем максимуму резонансной линии, от временного интервала между импульсом лазера и передним фронтом импульса ВЧ- поля. Такие эксперименты для нейтральных радикалов, полученных при фотолизе бензальдегида в хлороформе, впервые были выполнены Ямакаге с соавт.³⁷ Для описания экспериментальных данных был выполнен расчет в рамках кинетической схемы для заселенности уровней радикала с учетом кросс-релаксации, электронных переходов и химической реакции. Показано, что кинетика ДПЯ фактически отражает кинетику изменения концентрации радикалов и не зависит от скорости кросс-релаксации, а интенсивность ДПЯ определяется соотношением скоростей кросс-релаксации, электронной релаксации и химической реакции. На основании полученных данных был сделан вывод, что скорость кросс-релаксации для α -протона α -гидроксибензильного радикала на один или два порядка меньше, чем для ароматических протонов.

Кросс-релаксационные процессы существенно влияют на химическую поляризацию электронов (ХПЭ) короткоживущих радикалов^{38–40} и в некоторых случаях являются причиной смены ее знака. Так, авторы работ^{39, 40} обнаружили смену знаков ХПЭ в реакциях фотолиза алифатических кетонов и предположили, что причиной этого является

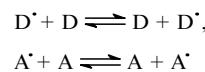
кросс-релаксация в промежуточном радикале. В дальнейшем, при теоретическом исследовании процессов кросс-релаксации было показано,⁴¹ что ХПЯ и ХПЭ связаны во времени и необходимо рассматривать их кинетику совместно. Таким образом, эффект переноса электронной поляризации на ядра должен существенно влиять на кинетику ХПЯ. Экспериментальное исследование реакций фотолиза алифатических кетонов методом ХПЯ с временным разрешением дало неоднозначные результаты. В работах Центаловича с соавт.^{42–46} был сделан вывод, что при анализе кинетики ХПЯ, регистрируемой при фотолизе ацетона в изопропаноле и 2,4-дигидрокси-2,4-диметилпентанона, необходимо учитывать вклад кросс-релаксационного механизма. Однако в работе Фишера с соавт.⁴⁷ показано, что кинетика ХПЯ хорошо описывается без учета кросс-релаксации, и необходимо лишь учитывать двухфотонные процессы, приводящие к появлению ХПЯ некоторых продуктов реакций. Кроме того, в реакции фотолиза 2,4-дигидрокси-2,4-диметилпентанона знак наблюдаемой ХПЭ положительный, что опровергает сделанные в работе⁴⁵ выводы о возникновении ХПЯ по кросс-релаксационному механизму. Основной трудностью в интерпретации результатов исследований методами ХПЭ и ХПЯ является то, что в экспериментах по изучению ХПЭ используют поля порядка 330 мТл, а рабочие поля ЯМР-спектрометров, как правило, лежат в диапазоне 3–7 Тл. Как известно, времена электронной и кросс-релаксации существенно зависят от внешнего магнитного поля, а процессы переноса поляризации в свою очередь определяются этими временами.

Применение метода ДПЯ позволило внести ясность в вопрос о природе инверсии знака ХПЭ.³² При исследовании ДПЯ в реакциях с участием радикалов $\text{Me}_2\text{X}\dot{\text{C}}$ ($\text{X} = \text{Me, OH, D, COMe}$) был сделан однозначный вывод об эффективной скалярной ($\Delta t = 0$) электронно-ядерной кросс-релаксации в *тремт*-бутильном и 2-гидроксипроп-2-ильном радикалах, и об отсутствии кросс-релаксации в 2-ацетильном и проп-2-ильном радикалах. На рис. 4 приведены спектры, полученные в X- и L-диапазонах методами ДПЯ и ЭПР для радикала $\text{Me}_2(\text{OH})\dot{\text{C}}$, образующегося при фотолизе 2,4-дигидрокси-2,4-диметилпентанона в бензole. Видно, что знаки поляризации совпадают, а отношения интенсивностей линий в спектрах очень близки. На основании сравнения полученных данных и результатов исследований методом ХПЯ с временным разрешением был сделан вывод, что причиной

кросс-релаксации является модуляция изотропного СТВ с характерным временем корреляции $\tau_c \gg 1$ пс.

2. Динамическая поляризация ядер ион-радикалов

Ион-радикальные реакции в большинстве случаев сопровождаются реакциями вырожденного электронного обмена (ВЭО)



(D — донор, A — акцептор), поэтому ДПЯ в ион-радикальных реакциях имеет ряд особенностей.

При изучении влияния ВЧ-поля на ядерную поляризацию продуктов ион-радикальных реакций в слабых магнитных полях был обнаружен значительный по величине эффект ДПЯ.⁴⁸ Дальнейшие исследования показали,^{22, 49} что для наблюдения этого эффекта необходимо наличие реакции ион-молекулярной перезарядки и величина внешнего магнитного поля, сравнимая с величиной константы СТВ в ион-радикале.

Для количественного описания ДПЯ в условиях ВЭО в слабых магнитных полях было предложено два различных подхода.^{22, 49} Один из них основан на численном решении уравнения Лиувилля для спиновой матрицы плотности радикала с учетом спиновой динамики в слабом магнитном поле и процесса ВЭО, а другой, — на решении феноменологических уравнений Блоха с учетом времен релаксации T_1^e , T_2^e

$$\frac{1}{T_1^e} = 2\Delta^2\tau_e \frac{1}{1 + \omega_0^2\tau_e^2};$$

$$\frac{1}{T_2^e} = \Delta^2\tau_e \left(1 + \frac{1}{1 + \omega_0^2\tau_e^2} \right),$$

где $\Delta^2 = \frac{1}{3} \sum_i I_i(I_i + 1) A_i^2$ — второй момент спектра ЭПР радикала-иона для ядер со спинами I_i и константами СТВ A_i , τ_e — время ВЭО, ω_0 — ларморовская частота электронных спинов.

Первый подход применим для любых скоростей ВЭО, а второй, — для высоких скоростей обмена ($\Delta^2\tau_e^2 \ll 1$). Главными достоинствами второй модели является ее простота и возможность использования для исследования радикалов со сложным спектром ЭПР. Сравнение рассчитанных по этим двум моделям спектров ДПЯ показало, что при высоких скоростях электронного обмена спектры имеют одинаковую форму, и в этом случае применение феноменологического подхода вполне оправдано. Отметим, что в обеих моделях принимались во внимание только процессы, происходящие в ион-радикалах, а влияние ВЧ-поля на радикальные пары не учитывалось. Это допущение, конечно, является достаточно грубым, поскольку ВЧ-поле, являясь резонансным, вызывает синглет-триплетные переходы в ион-радикальных парах и, таким образом, в принципе может индуцировать ХПЭ.⁵⁰ Проведено сравнение формы линий в спектре ДПЯ в отсутствие ХПЭ и в предположении, что ХПЭ не зависит от полей B_1 и B_0 . Показано, что различия становятся существенными при ВЭО и больших значениях B_1 , т.е. в тех случаях, когда ширина спектра становится сравнима с величиной поля B_0 .

Изучены^{22, 24, 49, 51} эффекты ДПЯ в реакциях фотолиза антрацена с диметил- или диэтиланилином и фотосенсибилизированной *цис*–*транс*-изомеризации фумаронитрила в присутствии нафтилинов. Авторы исследовали влияние скорости электронного обмена и амплитуды ВЧ-поля на форму спектров ДПЯ и получили хорошее согласие с теоретическими предсказаниями. Из зависимости полуширины спектра от обратной концентрации диамагнитных молекул, участ-

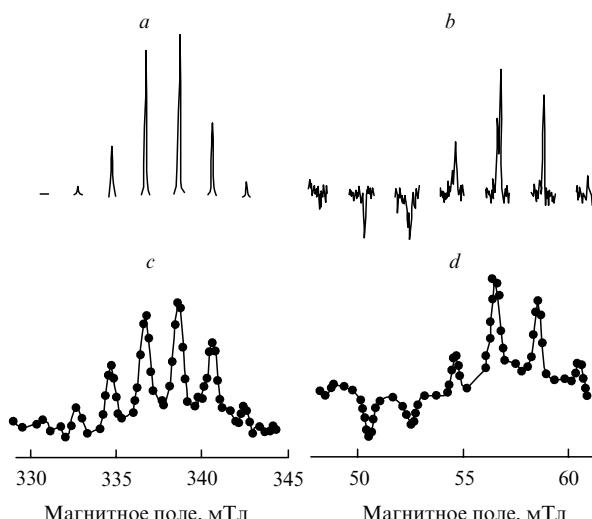


Рис. 4. Спектры 2-гидроксипроп-2-ильного радикала, полученные в X- и L-диапазонах методами ЭПР с временным разрешением (a, b) и ДПЯ (c, d). Внешнее магнитное поле 10 (a, c), 1.6 (b) и 1.53 ГГц (d).

вующих в реакции перезарядки, были получены константы скорости электронного обмена для катион-радикалов диметил- и диэтиланилина.

Известно, что знак ХПЭ определяется мультиплетностью радикальной пары и знаком обменного взаимодействия.⁵² При изменении мультиплетности знак ХПЭ, а следовательно, и знак ДПЯ должен измениться на противоположный. Это наблюдали,^{25, 51} например, при фотосенсибилизированной изомеризации фумаронитрила в 1,4-диметоксинафталине. Триплетное состояние возбужденной молекулы 1,4-диметоксинафталина лежит ниже уровня энергии ион-радикальной пары, поэтому, меняя концентрацию фумаронитрила, можно менять мультиплетность радикальной пары.⁵³

Измерение констант скоростей ВЭО можно существенно упростить, если исходить из зависимости кинетики ДПЯ от концентрации диамагнитного продукта. Этот метод имеет преимущества перед исследованием концентрационной зависимости полуширины спектров ДПЯ, так как полуширина спектров сильно зависит от амплитуды ВЧ-поля B_1 , а кинетика ДПЯ не зависит. Для реакции гибели радикалов первого порядка было получено аналитическое решение, для реакции второго порядка — численное.⁴⁹ Показано, что кинетика ДПЯ определяется временем электронного обмена τ_e , временем электронной релаксации T_1^e и временем жизни ион-радикалов τ_1 и при высоких концентрациях диамагнитных молекул, участвующих в ВЭО, описывается экспоненциальной функцией с параметром спада, равным T_1^e . На рис. 5 представлены экспериментальные кривые, полученные при измерении кинетики ДПЯ в реакции фотолиза фумаронитрила с пердейтерированым нафталином. Все кривые на временах $\tau_1 > 100$ нс описываются экспоненциальной функ-

цией $\exp(-k_{\text{obs}}\tau_1)$, где k_{obs} — наблюдаемая константа скорости экспоненциального спада. Начальный ход кривой, приведенной на рис. 5, б, обусловлен временем генерации ион-радикалов. При высоких концентрациях молекул, участвующих в перезарядке, т.е. при малых временах ВЭО, выполняется условие $T_1^e \ll \tau_1$; T_1^e и экспериментальные зависимости k_{obs} от концентрации фумаронитрила хорошо описываются формулой

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{1}{T_1^e} = \frac{2A^2\tau_e}{1 + \omega_0^2\tau_e^2}.$$

Значение константы скорости ВЭО k_e , равно $(4.52 \pm 0.23) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и близко к оцененному по концентрационной зависимости спектров.

В работах^{25, 54, 55} метод ДПЯ совместно с методом ЭПР с временным разрешением был применен для идентификации радикальных частиц, образующихся при фотолизе гетероароматических азинов в присутствии диметиланилина в полярных растворителях. При исследовании методом ДПЯ всех соединений, за исключением феназина, зарегистрированные спектры катион-радикала диметиланилина были сужены за счет реакции ВЭО. На основании этого сделан вывод, что для данных соединений имеет место вклад ион-радикального пути реакции.

3. Электронно-ядерные переходы в короткоживущих радикалах в слабых магнитных полях

Влияние ВЧ-поля на ядерную поляризацию диамагнитных продуктов радикальных реакций в слабых магнитных полях, величины которых сравнимы с величинами констант СТВ радикалов, имеет ряд особенностей: собственные волновые функции радикалов уже не являются произведением электронных и ядерных волновых функций, а резонансные переходы не являются чисто электронными или ядерными. Поэтому все переходы в таких полях происходят с участием как ядерного, так и электронного спинов. Вследствие этого применение относительно невысоких амплитуд ВЧ-поля приводит к существенному изменению заселенности электронно-ядерных уровней. Этот эффект был назван: детектирование методом ЯМР электронно-ядерных переходов в короткоживущих радикалах (ЯМР-ЭЯР).^{56, 57}

Диаграмма электронно-ядерных спиновых уровней радикала с одним магнитным ядром со спином $1/2$ представлена на рис. 6. В слабом магнитном поле вероятности (P) переходов $n_1 \rightleftharpoons n_2$ и $n_3 \rightleftharpoons n_4$ при действии резонансного поля пропорциональны выражению

$$P_{n_i \rightleftharpoons n_j} \sim | \langle \Psi_{n_i} | \hat{B}_{1x} (\hat{S}_x + \hat{I}_x) | \Psi_{n_j} \rangle |^2 = \\ = B_1^2 [c_1^2 (\gamma_e \beta_e)^2 + c_2^2 (\gamma_n \beta_n)^2],$$

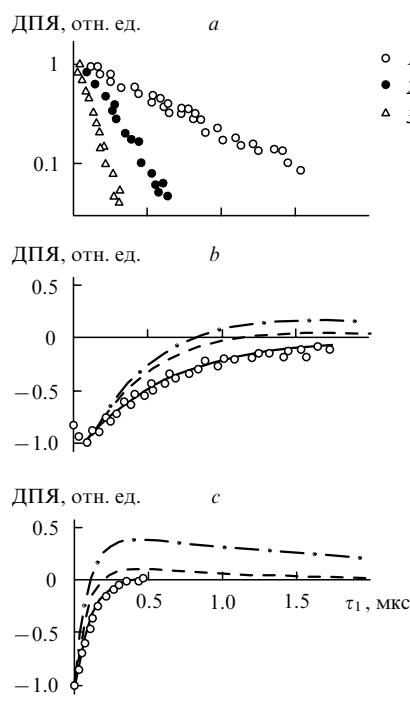


Рис. 5. Временные зависимости ДПЯ, полученные при фотолизе нафталина- d_8 ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с фумаронитрилом в CD_3CN при различных скоростях ВЭО. Концентрация фумаронитрила, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: а — $5 \cdot 10^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $4 \cdot 10^{-2}$ (3); б — $5 \cdot 10^{-3}$, в — $4 \cdot 10^{-2}$. Абсолютные значения ДПЯ отложены в логарифмической шкале (а). Сплошные линии (б, в) соответствуют гибели ион-радикалов по экспоненциальному закону, штриховые линии — гибели ион-радикалов по второму порядку и описывают вклады малой геминальной (штрих) и диффузионной поляризаций (штрих-пунктир).

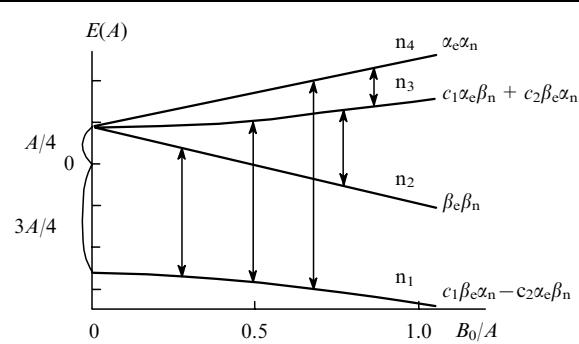


Рис. 6. Схема энергетических уровней радикала с одним магнитным ядром со спином $1/2$ в магнитном поле. Стрелками показаны все разрешенные в слабом поле переходы.

где n_i , n_j соответствуют попарно n_1 , n_2 и n_3 , n_4 , $\Psi_{n_{i,j}}$ — волновые функции $n_{i,j}$ -состояний, коэффициенты c_1 и c_2 определяются соотношением константы СТВ и величины B_0 . При изменении магнитного поля коэффициенты c_1^2 и c_2^2 меняются соответственно от 1 и 0 в сильных магнитных полях, где переходы $n_1 \rightleftharpoons n_2$ и $n_3 \rightleftharpoons n_4$ являются чисто ядерными, до 0.5 и 0.5 в нулевом магнитном поле, где они происходят с изменением проекций как электронного, так и ядерного спинов. В сильном магнитном поле ($c_1 = 1$, $c_2 = 0$) для насыщения этих переходов в короткоживущих радикалах необходимы значительные амплитуды радиочастотного поля

$$B_1 \approx \frac{1}{\gamma_n \tau^*},$$

где

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{T_1^n} + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{T_{cr}},$$

T_1^n — время ядерной релаксации радикала, τ_1 — время жизни радикалов, T_{cr} — время электронно-ядерной кросс-релаксации. С учетом реальных величин $T_1^n \approx 10^{-4}$ с, $\tau_1 \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ с, $T_{cr} \approx 10^{-5}$ с получаем $B_1 \approx 1 - 10$ мТл. В слабых магнитных полях ($c_1^2 \approx c_2^2$) вероятность переходов высока даже при воздействии значительно меньших амплитуд радиочастотного поля

$$B_1 \sim \frac{1}{c_1 \gamma_e \tau^*},$$

где

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{T_1^e} + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{T_{cr}},$$

T_1^e — время электронной релаксации радикала. Таким образом, в слабых магнитных полях вероятность переходов будет высока при применении радиочастотных магнитных полей порядка 10^{-2} мТл.

В радикальных реакциях электронно-ядерные подуровни радикалов заселены, как правило, неравномерно вследствие ХПЯ. Очевидно, что насыщение переходов будет приводить к выравниванию заселенностей и значительному изменению ядерной поляризации диамагнитных продуктов. Действие радиочастотного магнитного поля, параллельного внешнему магнитному полю, в слабых магнитных полях индуцирует переход $n_1 \rightleftharpoons n_3$ (см. рис. 6), запрещенный в сильных магнитных полях. Вероятность этого перехода пропорциональна величине $(c_1 c_2 \gamma_e B_1)^2$.

Для теоретического описания эффекта ЯМР-ЭЯР было использовано численное решение уравнения Лиувилля для спиновой матрицы плотности радикала с учетом электронной и ядерной релаксаций. Теоретический анализ основных закономерностей этого эффекта показал, что его величина определяется несколькими факторами: амплитудой прилагаемого радиочастотного поля, значениями коэффициентов c_1 и c_2 , временем жизни радикалов в растворе и заселенностью соответствующих электронно-ядерных уровней (рис. 7). Видно, что величина эффекта при небольших амплитудах радиочастотного поля не зависит от типа возбуждающего перехода, а при больших амплитудах — зависит. Таким образом, сравнивая интенсивности поляризации, соответствующие различным переходам в одном магнитном поле, можно рассчитать заселенности всех электронно-ядерных спиновых уровней свободных радикалов, а из анализа формы линий получить информацию о временах релаксации радикалов в слабом магнитном поле и временах их жизни.

Авторы работ⁵⁶⁻⁵⁸ впервые провели эксперименты по исследованию электронно-ядерных переходов в фосфонильных радикалах, образующихся при фотолизе (2,4,6-триметилбензоил)дифенилфосфиноксида и диметилового эфира 2,4,6-триметилбензоилфосфоновой кислоты. На рис. 8 и 9

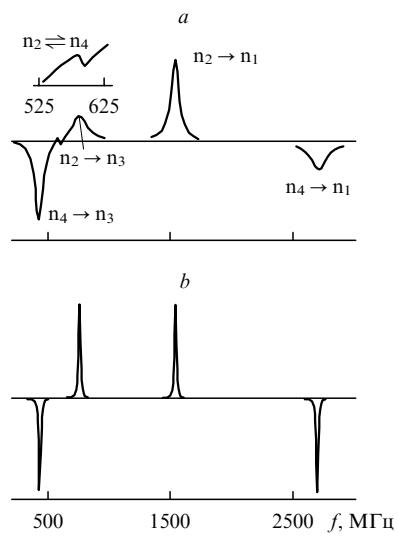


Рис. 7. Расчетные спектры ЯМР-ЭЯР. Начальные заселенности уровней $n_1 = 0$, $n_2 = 1/2$, $n_3 = 0$, $n_4 = 1/2$. Мультиплетная ХПЭ возникает в магнитном поле 42 мТл, $\tau_1 \ll T_{1,2}$, $A = 70$ мТл, амплитуда прилагаемого радиочастотного поля B_1 , мТл: *a* — 3, *b* — 0.001.

приведены спектры ЯМР-ЭЯР, полученные при фотолизе (2,4,6-триметилбензоил)дифенилфосфиноксида (B_1 параллельно B_0 , рис. 8) и диметилового эфира 2,4,6-триметилбензоилфосфоновой кислоты в диоксане (B_1 перпендикулярно B_0 , рис. 9). Поляризацию измеряли в процентах от ХПЯ при $B_0 = 42$ мТл. Видно, что интенсивность переходов $n_1 \rightleftharpoons n_2$ и $n_1 \rightleftharpoons n_3$ во много раз превышает интенсивность переходов

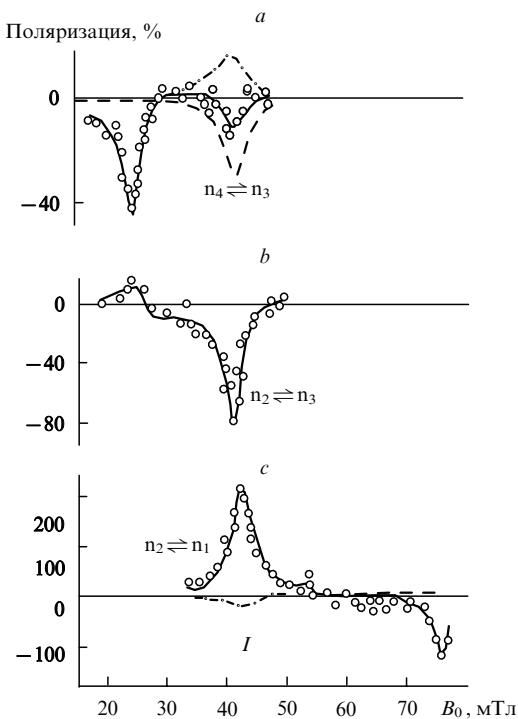


Рис. 8. Спектры ЯМР-ЭЯР дифенилфосфинильного радикала $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}^{\cdot}$. Частота ВЧ-поля ν , МГц: *a* — 431, *b* — 750, *c* — 1530; амплитуда радиочастотного поля B_1 , мТл: *a*, *c* — 1.1, *b* — 1.2. Сплошными линиями обозначены расчетные спектры, представляющие собой сумму вкладов СПЯ (штрих-пунктир), и расчетные спектры ЯМР-ЭЯР (штрих).

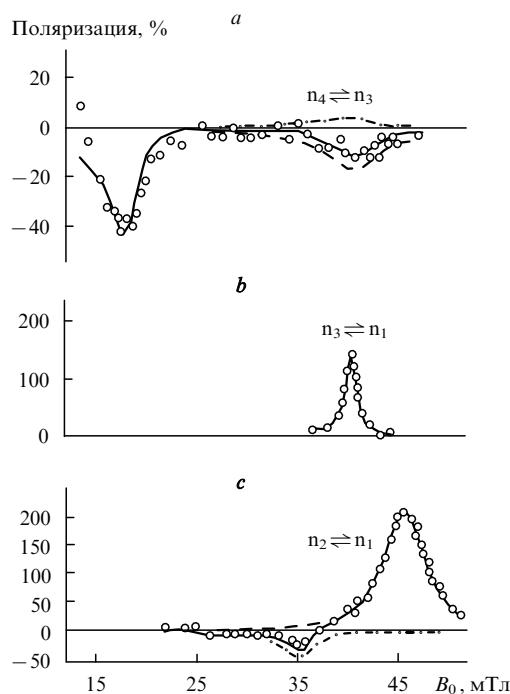


Рис. 9. Спектры ЯМР-ЭЯР диметилфосфонильного радикала $(\text{MeO}_2\text{O})\text{P}^\cdot$. Частота ВЧ- поля ν , МГц: $a = 315$, $b = 1530$, $c = 694$; амплитуда радиочастотного поля B_1 , мТл: $a = 1.2$, $b = 0.7$, $c = 0.9$. Обозначение линий см. рис. 8.

$n_4 \rightleftharpoons n_3$. На основании анализа интенсивности и знаков резонансных линий в спектре установлено, что начальная заселенность уровня n_1 пренебрежимо мала по сравнению с заселенностью уровней n_2 , n_3 и n_4 . Таким образом, можно сделать вывод, что в слабых магнитных полях, величины которых меньше величин констант СТВ радикалов, должна наблюдаться интенсивная электронная поляризация. Отметим, что полученные результаты хорошо согласуются с выводами, сделанными на основании анализа полевых зависимостей ХПЯ для радикальных пар с большими константами СТВ.^{59, 60}

IV. Стимулированная поляризация ядер

Стимулированная поляризация ядер — явление, тесно связанное с другими магнитными и спиновыми эффектами в радикальных реакциях, в частности, с химической поляризацией ядер. Метод ХПЯ не несет прямой количественной информации о магнитно-резонансных параметрах радикальных пар, поэтому его необходимо сочетать с другими методами: ЭПР, оптическая спектроскопия и т.д. Например, при использовании метода ХПЯ с временным разрешением, впервые предложенного и реализованного Клоссом,⁶¹ можно получать количественную информацию о кинетике промежуточных радикальных частиц, временах жизни триплетных молекул и т.д.^{62–64}

Метод СПЯ представляет собой сочетание метода ХПЯ и принципов РИДМР,^{1–10, 65, 66} которые основаны на избирательном влиянии переменного поля на вероятность рекомбинации отдельных подансамблей радикальных пар. Влияние ВЧ- поля на выход продуктов реакции детектируется по изменению определенных параметров исследуемой системы (например, резонансной фотопроводимости органических полупроводников, интенсивности рекомбинационной флуоресценции), по оптическому поглощению продуктов, по спектрам ЭПР стабильных радикалов⁶⁷ и т.д.

Рассмотрим механизм СПЯ на примере радикальной пары с одним магнитным ядром в сильных магнитных полях. Предположим, что пара образовалась в триплетном состоянии, а рекомбинация из триплетного состояния запрещена. В случае сильных магнитных полей S - и T_0 -состояния вырождены и поэтому переходы из нереакционноспособного T_0 -состояния в реакционноспособное S -состояние происходят эффективно за счет сверхтонкого взаимодействия. В то же время переходы из T_- - и T_+ -состояний в S -состояние подавлены из-за большой разницы в энергиях этих состояний. Эффект ХПЯ, как известно, основан на том, что вероятности S - T -переходов различаются для радикальных пар с различной ориентацией ядерного спина. Предположим, что g -факторы радикалов равны. В этом случае для радикальной пары с одним магнитным ядром эффект ХПЯ равен нулю. Резонансное ВЧ-поле смешивает состояние T_0 радикальной пары с состояниями T_- и T_+ , что при малых амплитудах ВЧ- поля ($\omega_1 < |\Delta\omega|$) приводит к ускорению, а при больших ($\omega_1 > |\Delta\omega|$) — к замедлению S - T -конверсии. Здесь ω_1 — амплитуда ВЧ- поля, $\Delta\omega = \omega_\alpha - \omega_0 = \omega_0 - \omega_\beta$ — разница резонансных частот радикалов R^1 и R^2 (партнеров радикальных пар $R^1 \cdot R^2$), R^1 содержит магнитное ядро (ω_α , ω_β), R^2 не содержит ядер с ненулевой константой СТВ (ω_0). Пусть $\omega_1 < |\Delta\omega|$. Если частота резонансного поля равна резонансной частоте ω_α электронных переходов радикала R^1 с α -ориентацией ядерных спинов, то ускорение S - T -переходов будет происходить в подансамбле радикальных пар только с этой ориентацией спинов и продукты рекомбинации радикальных пар будут содержать преимущественно ядра с α -проекцией спинов. В результате будет наблюдаться усиленная абсорбция линий в спектре ЯМР клеточных продуктов. Ядра внеклеточных продуктов рекомбинации радикальных пар будут преимущественно с β -проекцией спинов, а соответствующая им линия в спектре ЯМР будет эмиссионная (рис. 10). Если частота ВЧ- поля равна ω_β — частоте электронных переходов радикала R^1 с β -ориентацией ядерных спинов, в спектре ЯМР продуктов рекомбинации радикальных пар будет наблюдаться эмиссия

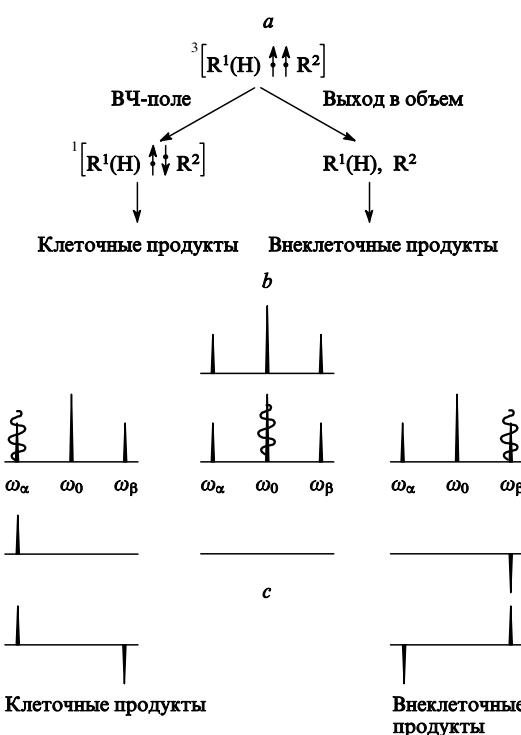


Рис. 10. Схема возникновения СПЯ для радикальной пары с одним магнитным ядром (а), ее спектры ЭПР (б) и СПЯ (в).

линий, а в спектрах внеклеточных продуктов — абсорбция линий. Воздействие ВЧ-поля на резонансной частоте радикала $R^2(\omega_0)$ вызовет ускорение S-T-конверсии с одинаковой эффективностью для обоих подансамблей радикальных пар и, следовательно, не приведет к изменению ядерной поляризации продуктов. Таким образом, положения резонансных линий в спектре СПЯ соответствуют резонансным частотам в спектре ЭПР радикальной пары, а знаки резонансных линий определяются знаками констант СТВ и путями образования диамагнитных продуктов, по спектру ЯМР которых проводят детектирование СПЯ.

В случае $\omega_1 > |\Delta\omega|$, т.е. в условиях спин-локинга, ВЧ-поле замедляет S-T-конверсию и, следовательно, знаки СПЯ будут противоположными по отношению к описанному выше случаю. Основываясь на этих качественных рассуждениях, в работе⁶⁸ было сформулировано правило определения знака поляризации продуктов для случая интегральной СПЯ

$$\Gamma = \mu\psi\eta A_k,$$

где $\Gamma > 0$ соответствует положительному (абсорбции), а $\Gamma < 0$ — отрицательному эффекту СПЯ (эмиссии), $\mu = 1$ или -1 для триплетной или синглетной радикальной пары; $\psi = 1$ или -1 для клеточного или внеклеточного продукта; $\eta = 1$ или -1 для слабо- или сильноизотропной компоненты спектра СТВ выбранного ядра; $\eta = 1$ для $\omega_1 < |\Delta\omega|$ и $\eta = -1$ для $\omega_1 > |\Delta\omega|$, A_k — изотропная константа СТВ на k -м ядре, поляризация которого рассматривается.

Для радикальных пар с любым числом магнитных ядер спектр СПЯ представляет собой наложение спектров отдельных подансамблей радикальных пар с фиксированными конфигурациями ядерных спинов. В реальной ситуации, когда на спиновую динамику радикальных пар накладывается молекулярное движение радикалов, спектральные линии имеют конечную ширину, и в общем случае для нескольких ядер с различными величинами констант СТВ форма спектра СПЯ значительно усложняется. Поэтому для анализа экспериментальных спектров СПЯ необходимо проводить их сравнение с расчетными.

Обменное взаимодействие существенно влияет на вид спектров СПЯ. Качественно рассмотрим это влияние на примере бирадикала с одним магнитным ядром (рис. 11, a, b). Относительные положения уровней энергии определяются соотношениями величин констант СТВ A , эффективного обменного взаимодействия J_0 и внешнего магнитного поля B_0 . Эффекты поляризации ядер, как химически индуцированной, так и стимулированной, существенно зависят от соотношения скоростей интеркомбинационной конверсии (ИКК) (K_{S-T_0} , K_{S-T_-}). В случае, когда среднее обменное взаимодействие $\gamma_e B_0 < 2|J_0|$ (рис. 11, a), скорость ИКК по S-T₋-каналу больше, чем скорость ИКК по другим каналам ($K_{S-T_-} > K_{S-T_0}$, K_{S-T_+}), поэтому заселенность T₋²-состояния меньше заселенности T₊²- и T₀²-состояний. Под действием ВЧ-поля происходит подкачка T₋²-уровня, и увеличивается количество радикальных пар, рекомбинирую-

щих за счет T₋² → S⁰-переходов. В результате продукты рекомбинации будут обогащены ядрами с β -проекцией ядерных спинов. Спектр СПЯ радикальных пар представляет собой эмиссионную линию. В другом случае $\gamma_e B_0 > 2|J_0|$ ($K_{S-T_0} > K_{S-T_-}$, K_{S-T_+}) (рис. 11, b), и заселенность T₀²-состояния меньше заселенности T₋²- и T₊²-состояний. Под действием ВЧ-поля в этом случае число радикальных пар, гибнущих по S-T₀-каналу ИКК, увеличивается. Спектр СПЯ имеет обычный вид: знаки поляризации спектральных линий зависят от знаков проекции ядерных спинов и обменное взаимодействие проявляется в изменении расщепления линий в спектре. Таким образом, о величине обменного взаимодействия можно судить как по виду спектра S-T₀- или S-T₋-типа, так и по расщеплению в S-T₀-спектре СПЯ. Помимо обменного взаимодействия на расщепление в спектрах СПЯ влияет реакция спин-селективной гибели радикальных пар, которая может приводить к уменьшению расщепления даже в отсутствие обменного взаимодействия.⁶⁹ Показано,^{69, 70} что такие факторы, как обменное взаимодействие, электронная релаксация и быстрая гибель синглетного состояния, влияют на расщепление линий в спектрах СПЯ, поскольку все они приводят к расфазировке синглет-триплетных переходов.

Теоретическому описанию эффектов СПЯ посвящен ряд статей^{69–81}, в которых реализованы различные подходы. Так, в работе⁶⁸ на основе математического аппарата, традиционно применявшегося при изучении геминальной рекомбинации радикалов с учетом S-T₀-переходов в радикальных парах, была развита теория СПЯ в случае реакций нейтральных радикалов с изотропной реакционной способностью в сильных магнитных полях. Расчеты эффектов СПЯ в этой работе проводили методом суммирования вкладов всех повторных контактов радикалов (СПК) в рекомбинацию.⁸² Метод СПК основывается на допущении, что спиновая динамика в радикальных парах и относительное молекулярное движение радикалов в растворе полностью разделены и предполагает использование численных расчетов. Однако численный анализ эффектов СПЯ в системах с многими магнитными ядрами требует больших затрат времени. Получены^{72, 83} аналитические выражения для вычисления вероятности рекомбинации радикальных пар с заданной конфигурацией ядерных спинов и эффектов СПЯ при условии малой эффективности синглет-триплетных переходов в радикальных парах.

В работе⁶⁸ было теоретически исследовано влияние различных параметров на интенсивность линий и форму спектра СПЯ. Показано, что интенсивность и знак СПЯ, а также форма спектра существенно зависят от многих молекулярно-кинетических и магнитно-резонансных параметров радикальной пары, вязкости растворителя, реакционной способности радикалов, наличия взаимодействия радикалов с акцепторами, амплитуды и частоты сверхвысокочастотного поля, констант СТВ, g -факторов радикалов. Поэтому для детальной интерпретации экспериментальных данных надо проводить количественные расчеты эффектов СПЯ.

В работе⁸⁴ с использованием кинематического подхода получены аналитические формулы для расчета эффектов СПЯ радикальных пар с одной константой СТВ в произвольных магнитных полях. Проведен⁷³ анализ формы линии в спектре СПЯ в слабых магнитных полях, величина которых сравнима с величиной константы СТВ, при различных амплитудах ВЧ-поля. Показано, что в слабых магнитных полях в спектре появляются дополнительные линии, отсутствующие в сильных магнитных полях.

Воздействие мощного ВЧ-поля при регистрации спектров СПЯ в слабых магнитных полях приводит к проявлению новых резонансных особенностей в спиновой динамике радикальных пар, которые с точки зрения квантовой теории представляют собой многоквантовые резонансы.⁷⁴ Экспериментально это выражается в появлении сигналов в спектрах

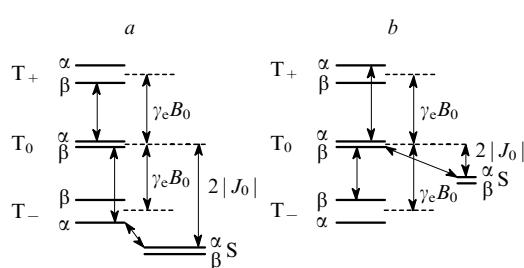


Рис. 11. Схема электронных уровней бирадикала с одним магнитным ядром для случаев сильного (a) и слабого (b) обменного взаимодействия.

СПЯ в зеемановских полях B_0 , примерно кратных полу основного резонанса.²⁵ Для построения теории многоквантовых резонансов в условиях СПЯ также успешно использовали⁷³ кинематическое приближение.

В работе⁸¹ на примере двухпозиционной модели рассмотрены особенности формы спектров СПЯ для спин-коррелированных радикальных пар в сильных магнитных полях. Показано, что в определенных условиях в спектрах СПЯ появляются узкие линии, природа которых обусловлена вырождением двух частот электронных переходов. По ширине этих линий можно определить время жизни спин-коррелированных радикальных пар. Отметим, что аналогичные особенности характерны для спектров радикальных пар, измеренных методом оптически-детектируемого электронного парамагнитного резонанса (ОД ЭПР).⁸⁵

Для описания эффектов СПЯ в системах с ненулевым обменным взаимодействием, зависящим от расстояния между радикальными центрами (короткоживущие бирадикалы,⁶⁹ радикальные пары в мицеллах^{75–78}), применен подход, основанный на численном решении стохастического уравнения Лиувилля.

1. Стимулированная поляризация ядер радикальных пар в гомогенных растворах

Эффекты СПЯ впервые экспериментально наблюдали при рекомбинации бирадикалов, образующихся при фотолизе циклодеканона.⁸⁶ В дальнейшем на примере фотолиза перекиси бензоила в различных растворителях было показано,⁸⁷ что значительная поляризация возникает при рекомбинации радикалов в жидкой фазе, которая протекает через образование радикальных пар, состоящих из фенильного и фенацильного радикалов $[\text{Ph}^{\cdot\cdot}\text{OC(O)Ph}]$. Авторы работы⁸⁷ проводили эксперименты в слабых магнитных полях ($B_0 = \sim 3.0$ мТл, $v = 94.5$ МГц), величины которых сравнимы с величинами констант СТВ в фенильном радикале. Спектр СПЯ имел сложный вид, что сильно затрудняло интерпретацию полученных данных, особенно при $B_1 \approx A$. В дальнейшем основные закономерности СПЯ были изучены в реакциях фотолиза *n*-бензохинона и дурохинона в CD_3CN , CDCl_3 , CD_3OD в слабых и сильных магнитных полях.^{12, 20, 21, 34, 88} На примере реакции фотолиза бензохинона в CD_3CN исследован⁸⁶ эффект спин-локинга, который авторы использовали для оценки амплитуды ВЧ-поля при работе в высокочастотном резонаторе. Сравнивая зависимости СПЯ от амплитуды радиочастотного поля в слабых магнитных полях в случае низких частот накачки (100 МГц, где измерения величины B_1 достаточно просты) и в сильных магнитных полях в случае высоких частот накачки (1.6 ГГц), можно определить амплитуду B_1 в резонаторе для случая высоких частот. Экспериментально было показано, что в спектрах СПЯ, измеренных при больших амплитудах ВЧ-поля ($B_1 \gg A$), в высокопольной части спектров наблюдаются многоквантовые резонансы.²⁵

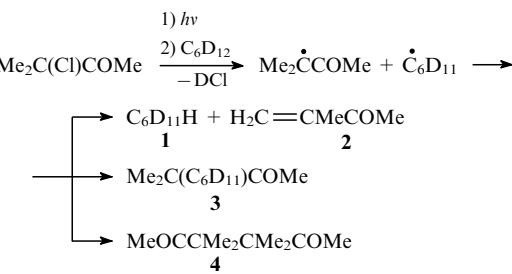
Как отмечалось выше, метод СПЯ позволяет идентифицировать промежуточные короткоживущие частицы — радикальные и ион-радикальные пары, а также дает информацию о путях образования продуктов реакции. Например, метод СПЯ использовали⁸⁹ для изучения элементарных стадий фотолиза антрахинона (AQ) с триэтиламином в растворителях с различной полярностью. При проведении реакции в полярных растворителях (CD_3CN , CD_3OD) по сигналам в спектре ЯМР группы CH_2 триэтиламина был измерен спектр его катион-радикала. Исходя из знака спектра был сделан вывод, что триэтиламин является клеточным продуктом рекомбинации ион-радикальной пары $\{[\text{AQ}]^{\cdot\cdot\cdot\cdot^+}[\text{Et}_3\text{N}]\}$. При фотолизе триэтиламина и антрахинона в CD_3OD по сигналам в спектре ЯМР протона гидроксильной группы CD_3OH был измерен спектр СПЯ, который отличается от спектра СПЯ, зарегистрируемого по

сигналу группы CH_2 триэтиламина, лишь знаком и, следовательно, соответствует внеклеточному продукту реакции катион-радикала триэтиламина. Этот факт однозначно указывает на появление гидроксильного протона в спирте из группы CH_2 внеклеточного катион-радикала триэтиламина. Отсюда авторы сделали вывод о протекании реакции между гидроксиалильными и аминалильными радикалами. В неполярных растворителях, например в бензоле, спектр СПЯ соответствует спектру ЭПР аминалильного радикала MeCHNEt . В средах с промежуточной полярностью (циклогексан и изопропанол) реализуются оба пути (ион-радикальный и радикальный).

Необходимо иметь в виду, что сигналы в спектрах СПЯ могут существенно различаться для случаев непрерывного и импульсного фотолизов.^{28, 90} Например, интенсивность сигналов, регистрируемых при импульсном лазерном фотолизе бензохинона и бензальдегида, уменьшается в десятки раз при использовании в качестве непрерывного источника света ртутной лампы. Интенсивность сигналов в спектрах СПЯ не меняется, если радикалы гибнут по реакции первого порядка, например, при фотолизе перекиси бензоила, циклических кетонов и т.д. При стационарном фотолизе время жизни радикалов, как правило, превышает время ядерной релаксации промежуточных радикалов (10^{-4} с), и наблюдаемая поляризация обусловлена вкладом поляризации продуктов клеточной рекомбинации. При импульсной генерации радикалов ситуация обратная, т.е. время жизни радикалов, как правило, меньше времени ядерной релаксации. Вследствие этого суммарная поляризация диамагнитных продуктов существенно уменьшается или отсутствует.

При изучении лазерного фотолиза *n*-бензохинона в метаноле методом СПЯ было обнаружено,^{25, 91} что в реакции участвуют радикалы типа циклогексадиенильных, с метокси- или гидроксиметильными группами. Спектры СПЯ, полученные по сигналам в спектрах ЯМР бензохинона, гидрохинона и спирта (сигнал гидроксильного протона), существенно отличаются от спектров СПЯ радикальных пар семихиноидных радикалов, измеренных при непрерывном фотолизе в тех же условиях. Расстояние между крайними линиями в спектре (4.5 мТл) свидетельствует об участии в реакции радикалов с большими константами СТВ протонов кольца. Сравнение экспериментальных спектров СПЯ с рассчитанными для ряда предполагаемых радикальных частиц с учетом констант СТВ (метод MNDO) позволило определить структуру промежуточного радикала.

На рис. 12, *a, b* приведены спектры ЯМР и СПЯ, полученные при фотолизе 2-метил-2-хлорбутан-3-она в C_6D_{12} .³²



Стимулированная поляризация ядер наблюдается для всех диамагнитных продуктов **1–4**. Полученные экспериментальные спектры клеточных продуктов хорошо согласуются с рассчитанными для радикальной пары $[\text{Me}_2(\text{COMe})\text{C}^{\cdot\cdot}\text{C}_6\text{D}_{11}]$. Для согласия между расчетными и экспериментальными спектрами СПЯ внеклеточных продуктов необходимо учитывать вклады от обеих радикальных пар $[\text{Me}_2(\text{COMe})\text{C}^{\cdot\cdot}\text{C}_6\text{D}_{11}]$ и $[\text{Me}_2(\text{COMe})\text{C}^{\cdot\cdot}\text{C}(\text{COMe})\text{Me}_2]$.

Исследовано⁴⁸ влияние скорости перезарядки на вид спектров СПЯ. Показано, что поскольку перезарядка приводит к частотному обмену между компонентами спектра с

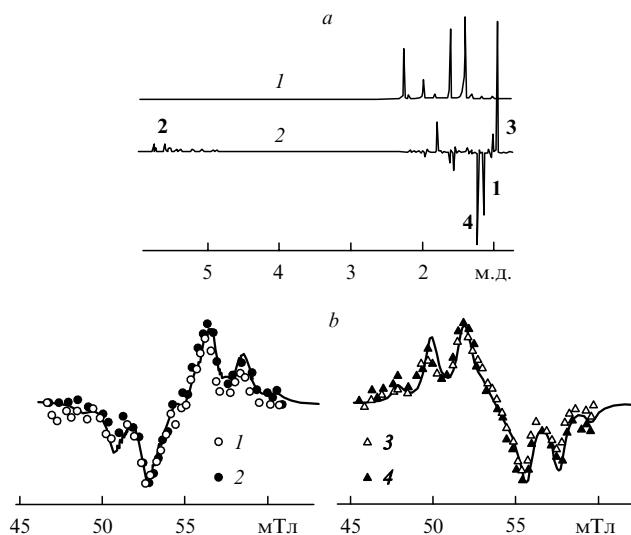


Рис. 12. Спектры ЯМР, полученные при фотолизе 2-метил-2-хлоробутан-3-она в C_6D_{12} (a) (1 — темновой спектр, 2 — спектр СПЯ), и экспериментальные и расчетные спектры СПЯ продуктов реакции (b). 1 — продукт 1, 2 — продукт 2, 3 — продукт 4, 4 — продукт 3. Сплошные линии — расчетные спектры. 1, 2 — учтены вклады в СПЯ от внеклеточных продуктов геминальной радикальной пары $[Me_2(COMe)C^{\bullet}C_6D_{11}]$ и клеточных продуктов от диффузионной радикальной пары $[Me_2(COMe)C^{\bullet}C(COMe)Me_2]$; 3, 4 — расчет СПЯ клеточных продуктов от геминальной радикальной пары $[Me_2(COMe)C^{\bullet}C_6D_{11}]$.

противоположными знаками поляризации, то наряду с сужением линий происходит уменьшение их интенсивности, а в пределе — исчезновение линий.

Детально изучено,⁹² как экспериментально, так и теоретически, влияние ВЭО на эффект СПЯ. Авторы использовали два подхода к теоретическому описанию спектров СПЯ с учетом влияния ВЭО. В первом случае спектры рассчитывали с использованием теории некоррелированной частотной миграции для радикальной пары с двумя магнитными ядрами. Во втором случае для слабого ВЧ-поля ($B_1 \ll A$) была предложена двухпозиционная модель, которая позволяет в случае низких скоростей ВЭО ($A\tau_e \gg 1$, где τ_e — время ВЭО, $\tau_e = k_e[A]$ (или $[D]$), $[A]$ или $[D]$ — концентрация акцептора или донора, участвующего в реакции ВЭО) получить аналитическую формулу, описывающую зависимость амплитуды СПЯ от времени перезарядки τ_e . В качестве модельной реакции для экспериментальных исследований была выбрана фотоиндуцированная изомеризация фумаронитрила в присутствии дейтерированного нафтилина в ацетонитриле. На рис. 13 представлены спектры СПЯ радикальных пар, образующихся при фотолизе фумаронитрила с нафтилином, в широком диапазоне скоростей ВЭО и амплитуд ВЧ-поля. При низких концентрациях фумаронитрила, когда влияние ВЭО пренебрежимо мало, спектры СПЯ похожи на спектры, полученные из расчетов для нейтральных радикальных пар без учета перезарядки. Расчет проводили с учетом всех констант СТВ в радикальных парах по теории СПЯ в сильных магнитных полях. Как видно из рис. 13, вид спектров СПЯ чрезвычайно чувствителен к амплитуде ВЧ-поля. При увеличении концентрации фумаронитрила СПЯ резко уменьшается, также уменьшается расщепление линий в спектре. Для измерения константы скорости ВЭО в ион-радикальных реакциях методом сравнения расчетной и полученной экспериментально формы спектра СПЯ был использован режим быстрой перезарядки или зависимости интенсивности СПЯ от времени обмена τ_e при малых амплитудах ВЧ-поля и в отсутствие быстрого акцептирования ион-радикалов.

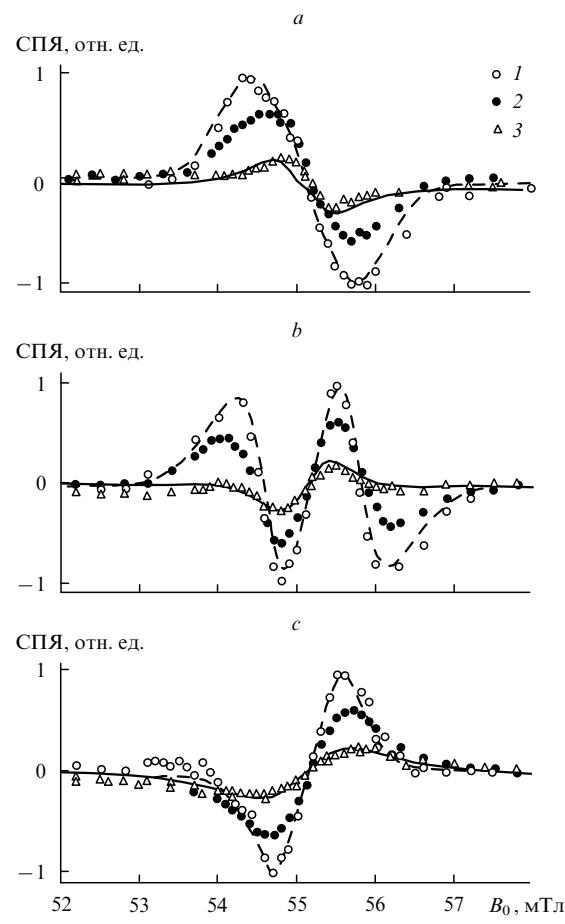


Рис. 13. Спектры СПЯ, полученные при фотолизе нафтилина- d_8 ($2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) с фумаронитрилом и детектируемые по сигналу ЯМР протонов фумаронитрила. Концентрация фумаронитрила, моль \cdot л $^{-1}$: 1 — 10^{-3} , 2 — 10^{-2} , 3 — $5 \cdot 10^{-2}$. Амплитуды ВЧ-поля, мТл: a — 0.25, b — 0.67, c — 1.2. Штриховые линии соответствуют спектрам, рассчитанным с учетом всех констант СТВ по теории СПЯ для нейтральных радикальных пар без учета перезарядки. Сплошные линии соответствуют спектрам, рассчитанным с использованием теории некоррелированной частотной миграции для радикальной пары с двумя магнитными ядрами.

Метод СПЯ применяли при исследовании фотоиндуцированного переноса электрона от квадрицикланов на тетрафлуоробензохинон. Показано,⁹³ что ион-радикальная пара в этой реакции включает катион-радикал квадрициклона. Изомеризация квадрициклона в норборнадиен осуществляется в свободном ион-радикале, а не на стадии образования ион-радикальной пары.

Большинство исследователей изучали реакции в гомогенных растворах методом ЯМР 1H . В то же время весьма перспективным представляется детектирование СПЯ на других ядрах: ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F и др. На рис. 14 приведен спектр СПЯ ^{31}P радикальной пары, образующейся при фотолизе (2,4,6-триметилбензоил)дифенилфосфиноксида. Величина расщепления в спектре соответствует величине константы СТВ на ядре фосфора. Особенностью СПЯ на ядрах ^{31}P является большая величина констант СТВ, сравнимая с величиной внешнего магнитного поля. Поэтому расчеты нельзя проводить с использованием приближения сильного магнитного поля; кроме того, для радикальных пар с большой константой СТВ необходимо учитывать вклады S-T-переходов, происходящих в зоне пересечения термов.^{59, 60}

Возможности и преимущества импульсного метода СПЯ были экспериментально подтверждены авторами работы²⁸ на примере реакции фотолиза перекиси бензоила (в CD_3OD

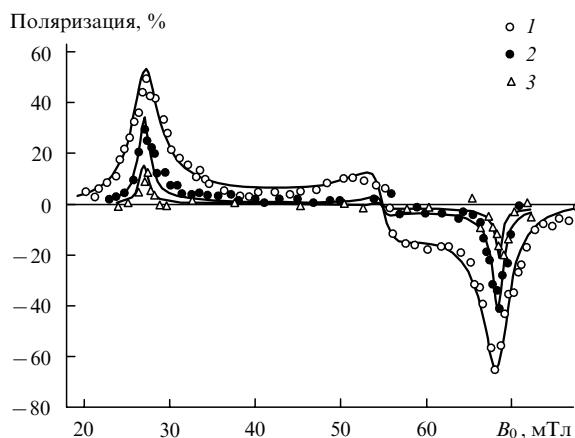


Рис. 14. Спектры СПЯ ^{31}P радикальных пар, образующихся при фотолизе (2,4,6- trimетилбензоил)дифенилфосфиноксида. Спектры детектировали по сигналу ЯМР дифенилфосфиноксида. Поляризацию измеряли в процентах от ХПЯ при $B_0 = 43$ мТл. B_1 , мТл: 1 — 1, 2 — 0.6, 3 — 0.4. Сплошные линии — расчетные спектры, полученные по аналитической формуле, для слабых магнитных полей.⁷³

или CD_3CN). Показано, что задержка (τ) между импульсом лазера и импульсом ВЧ- поля приводит к инверсии наблюдаемого спектра СПЯ. При изучении зависимости СПЯ от τ в различных магнитных полях для разных резонансных линий оказалось, что инверсия спектра происходит при $\tau > 50$ нс и в дальнейшем его вид мало меняется. По-видимому, спектр соответствует парам $[\text{Ph}^+ \cdot \text{Ph}]$ и $[\text{Ph}^+ \cdot \text{CD}_2\text{OD}]$.

В работе⁸⁴ теоретически рассмотрен вопрос о форме линий в спектрах СПЯ, полученных во времязарезенных экспериментах, и зависимости СПЯ от характера движения партнеров радикальных пар. С теоретической точки зрения рассмотрение подобных процессов сводится к расчету вероятности рекомбинации геминальных радикальных пар. (Теория рекомбинации радикальных пар при внезапно меняющемся во времени гамильтониане была сформулирована в статьях^{94, 95}.) Авторы показали,⁸⁴ что ширина линии СПЯ при малых амплитудах ВЧ- поля определяется амплитудой ВЧ- поля, а интенсивность спектральной линии СПЯ зависит от амплитуды ВЧ- поля по закону, описывающему диффузионное движение. Введение задержки между лазерным и ВЧ- импульсами не должно приводить к существенному сужению линии в спектре СПЯ. Это обусловлено тем, что значительный вклад в СПЯ вносят повторные столкновения партнеров в радикальных парах, происходящие после продолжительного диффузионного блуждания. При ненулевой задержке τ данный вклад остается определяющим. Наиболее информативной представляется зависимость интенсивности линии СПЯ в магнитном поле, соответствующем максимуму резонансной линии, от задержки τ . При больших задержках должна наблюдаться зависимость, характерная для диффузионного движения. Кинетика СПЯ, рассчитанная с применением двухпозиционной модели, описывается экспоненциальной кривой с характерным параметром экспоненты, равным константе необратимой гибели радикальной пары τ_c . Ожидаемые ширины линий в спектре СПЯ не должны зависеть от амплитуды ВЧ- поля и определяются обратным временем $1/\tau_c$.

Проведение экспериментов по импульльному фотолизу в случае геминальных радикальных пар в гомогенных растворах в настоящее время невозможно, поскольку характерное время жизни радикальных пар лежит в диапазоне нескольких наносекунд и для получения реальной кинетики необходимо было бы инициировать реакцию лазерами с наносекундной длительностью импульса. Кроме того, необходимо обеспе-

чить длительность фронта импульса ВЧ- поля порядка 1 нс, что представляет собой серьезную техническую задачу. Однако времена жизни короткоживущих бирадикалов и мицеллизованных радикальных пар лежат в диапазоне от десятка до сотен наносекунд, и кинетику этих систем можно исследовать экспериментально.

2. Стимулированная поляризация ядер короткоживущих бирадикалов

Бирадикалы промежуточно образуются во многих фотохимических процессах, поэтому их исследование важно для выяснения механизмов реакций. Как правило, времена жизни гибких бирадикалов 0.1–1 мкс. Они определяются скоростями ИКК из нереакционноспособного триплетного состояния в синглетное, рекомбинацией из синглетного состояния и конформационным движением радикальных центров. Фотолиз алифатических циклических кетонов с разрывом α -связи является идеальным объектом для исследования короткоживущих бирадикалов. Разрыв α -связи почти во всех случаях происходит из возбужденного триплетного состояния. Замещение α -положения метильными или фенильными группами уменьшает энергию активации и увеличивает скорость α -разрыва до 10^9 с^{-1} и более. Образующиеся ацилалкильные бирадикалы могут декарбонилироваться с возникновением алкильного бирадикала. Скорость декарбонилирования в значительной степени увеличивается при α -замещении. Для бирадикалов, образующихся при фотолизе алифатических циклических кетонов, в невязких растворах при комнатных температурах скорость молекулярной динамики намного превышает скорость спиновой динамики. В отсутствие стерических затруднений скорость рекомбинации из синглетного состояния также не является лимитирующей и, таким образом, время жизни бирадикалов определяется скоростью триплет-синглетной конверсии, которая зависит от сверхтонкого электронного обменного и спин-орбитального взаимодействий, а также от электронной спиновой релаксации.

Экспериментально основные закономерности возникновения СПЯ в бирадикалах были изучены на примере фотолиза ряда алифатических циклических кетонов $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_n$ ($n = 10-13$).^{86, 96-99} Основной путь фотолиза циклоалканонов, как было упомянуто, — α -разрыв триплетно-возбужденного кетона, приводящий к образованию ацилалкильного бирадикала. Изменение длины полиметиленовой цепи кетона, величин констант СТВ (при использовании кетонов, в которых протоны в α -положении замещены на D или CH_3 -группу) и внешнего магнитного поля, а также детектирование СПЯ по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C позволяют менять соотношение A, J и B_0 в широком диапазоне.

Для бирадикалов с $n = 10-13$ в слабых магнитных полях (3–12 мТл) S-T-канал ИКК является основным, и по сигналам ЯМР всех групп протонов кетонов и альдегидов наблюдается как эмиссионная ХПЯ, так и эмиссионная СПЯ. Поляризация на γ -протонах кетона, константа СТВ для которых в бирадикале близка к нулю, возникает из-за переноса ядерной поляризации между различными группами протонов кетона при перемещении образца из слабого в сильное магнитное поле. Для кетонов с $n = 11-13$ в поле ~ 50 мТл основным каналом ИКК является S-T₀; сигналы в спектрах СПЯ для протонов кетона в этом поле не наблюдаются, так как константы СТВ α - и β -протонов циклических кетонов имеют разные знаки и происходит перекрывание линий противоположных знаков. При уменьшении длины цепи эффективное значение обменного взаимодействия увеличивается, и для циклодеканона ($n = 10$) в поле 50 мТл наблюдается эмиссионный спектр. В работе⁹⁶ приведены расчеты СПЯ короткоживущих бирадикалов, выполненные для реалистической модели, которая ранее была использована¹⁰⁰ для описания полевых зависимостей ХПЯ. Предпо-

лагается, что обменное взаимодействие осуществляется в результате пространственного перекрывания орбиталей неспаренных электронов и спадает по экспоненциальному закону при увеличении расстояния r между электронами

$$J(r) = J_0 \exp(-\alpha r),$$

а анизотропия взаимодействия усредняется за счет быстрых вращений концевых групп полиметиленовой цепи. Учтены два механизма релаксации электронных спинов: за счет флуктуации локальных магнитных полей и за счет диполь-дипольного взаимодействия спинов неспаренных электронов. Вид расчетных спектров СПЯ чрезвычайно чувствителен к величине константы обменного взаимодействия J_0 . Из экспериментальных и расчетных спектров, полученных при различных частотах ВЧ-поля, были найдены оптимальные величины параметров J_0 и α . В работе⁹⁶ теоретически исследовано влияние таких параметров, как коэффициент диффузии, скорость акцептирования бирадикалов, скорость гибели триплетного бирадикала за счет спин-орбитального взаимодействия, релаксация электронных спинов, на вид спектров СПЯ. Весьма существенно, что все параметры, за исключением коэффициента диффузии, мало влияют на форму линий в спектре, а могут вызывать лишь уменьшение интенсивности сигнала. Как отмечено выше, зависимость интенсивности сигналов в спектре СПЯ от величины задержки τ содержит информацию о временах жизни радикальных пар. Так, в работе⁹⁶ она была использована для оценки времени жизни короткоживущих бирадикалов, образующихся при фотолизе циклододеканона. Характерные времена спада СПЯ составили ~ 80 нс. Отсутствие теории СПЯ с временным разрешением для бирадикалов не позволило авторам использовать экспериментальные данные для серьезного анализа и получения новой информации.

В работах^{27, 101} была исследована кинетика СПЯ короткоживущих ацилалкильных бирадикалов в гомогенных растворах в слабых магнитных полях ~ 10 мТл. Использовалось два типа радиочастотных импульсов: длинный, ~ 2 мкс, и короткий импульс с длительностью на полувысоте 15 нс. Показано, что кинетические зависимости СПЯ имеют максимум при задержке между импульсом лазера и импульсом ВЧ-поля 40 нс и затем спадают по экспоненциальному закону. Появление максимума обусловлено конкуренцией спин-зависящих и спин-независящих каналов триплет-синглетной конверсии. Для описания кинетики СПЯ была применена простая кинетическая модель. Из сравнения экспериментальных данных с расчетными авторы получили оценки скорости спин-орбитального взаимодействия, скорости электронной релаксации и времени жизни возбужденных триплетных молекул кетонов. При добавлении тушителя триплетных состояний (*цис*-пиперилена) время затухания сигнала СПЯ сокращается и достигает предельного значения, равного времени жизни бирадикала. Исходя из этого были оценены времена жизни бирадикалов (80 нс для циклододеканона и 50 нс для циклоундеканона) и времена жизни триплетных молекул (250 нс для циклоундеканона и 150 нс для циклододеканона).

Спектры СПЯ ^{13}C ацилалкильных бирадикалов с $n = 11$, в которых изотоп углерода ^{13}C находится в карбонильном или α -положениях, существенно отличаются. Это обусловлено различием в величинах констант СТВ и, соответственно, различием в соотношениях между величиной внешнего магнитного поля и величиной констант СТВ, что приводит к различной эффективности конкурирующих каналов ИКК.¹⁰² Как показали расчеты, проведенные в рамках двухпозиционной модели, в слабых и нулевых магнитных полях вид спектров СПЯ короткоживущих бирадикалов чрезвычайно чувствителен к скорости неспинселективной ИКК, что может быть использовано для измерения их скорости.

Основные закономерности возникновения СПЯ в последовательно образующихся бирадикалах были экспериментально и теоретически исследованы¹⁰³ на примере ацилалкильных и бисалкильных бирадикалов, образующихся при фотолизе тетраметилзамещенных циклоалканонов с $n = 11 - 15$. Особенностью последовательно образующихся бирадикалов, так же как и последовательно образующихся радикальных пар, является «эффект памяти», который заключается в том, что ядерная поляризация диамагнитных продуктов вторичных радикальных пар или бирадикалов отражает процессы спиновой динамики как в первичной, так и во вторичной паре (бирадикале). Высокая спектральная селективность, характерная для метода ЯМР, позволила авторам при регистрации спектров ЯМР различных продуктов рекомбинации одновременно получить спектры СПЯ первичных и вторичных бирадикалов, образующихся при фотолизе. Была развита модель расчета СПЯ последовательных бирадикалов, а также теоретически и экспериментально исследованы закономерности возникновения СПЯ. Основными характеристиками, влияющими на интенсивность линий и вид спектров СПЯ вторичных бирадикалов, являются константа скорости электронной релаксации обоих бирадикалов, время протекания релаксационных процессов, константа скорости спин-орбитального взаимодействия, параметры обменного взаимодействия как первичного, так и вторичного бирадикалов, константа скорости реакции декарбонилирования, а также тип основного канала ИКК в бирадикалах и соотношение интенсивностей эффекта поляризации для первого и второго бирадикалов. Отметим, что для симметричных бирадикалов, константы СТВ которых для различных радикальных центров равны, вид спектров СПЯ существенно отличается от рассмотренного выше случая. Это связано с тем, что в симметричных бирадикалах или радикальных парах в сильных магнитных полях эффект СПЯ равен нулю. Последнее легко понять из качественного рассмотрения. При насыщении электронных переходов в радикальных парах с одинаковой ориентацией ядерных спинов не происходит ускорения конверсии, поскольку частоты переходов равны, а в радикальных парах с противоположной ориентацией ядерных спинов ускорение S-T-конверсии происходит для обоих подансамблей радикальных пар. Таким образом, суммарная поляризация, индуцируемая сверхвысокочастотным полем, будет равна нулю. При расчете СПЯ в симметричных бирадикалах в слабых магнитных полях необходимо учитывать обе константы СТВ в секулярном приближении. Если одна из констант СТВ учитывается в секулярном приближении, а вторая в несекулярном, то фактически рассматривается несимметричная радикальная пара, и в рассчитанных спектрах СПЯ появляется спектр S-T₀-типа. В отличие от бирадикалов с разным значением констант СТВ, для которых вид спектра СПЯ определяется основным каналом синглет-триплетной конверсии, для симметричных бирадикалов спектры СПЯ всегда будут S-T₋-типа, даже в тех случаях, когда основным каналом конверсии является S-T₀.

Исследование СПЯ ацилалкильных и бисалкильных бирадикалов в разных магнитных полях (рис. 15) позволило авторам определить значение J_0 , хорошо описывающее все экспериментальные данные. При фотолизе кетонов с $n = 11$ по сигналам ЯМР продуктов, образующихся из бисалкильных бирадикалов, наблюдались спектры S-T₋-типа (рис. 15, *c*), представляющие собой одну эмиссионную линию ($B_0 = 54.6$ мТл), для $n = 12$ наблюдались инвертированные спектры S-T₀-типа (рис. 15, *d*). Нижнюю границу интервала значений J_0 определяли, сравнивая расчетный и экспериментальный спектры СПЯ бирадикалов с $n = 11$ (S-T₋-типа), а верхнюю, — сравнивая спектры бирадикалов с $n = 12$ (S-T₀-типа) в поле 27 мТл.

В литературе короткое время жизни ацилалкильных бирадикалов чаще всего связывают с наличием спин-орби-

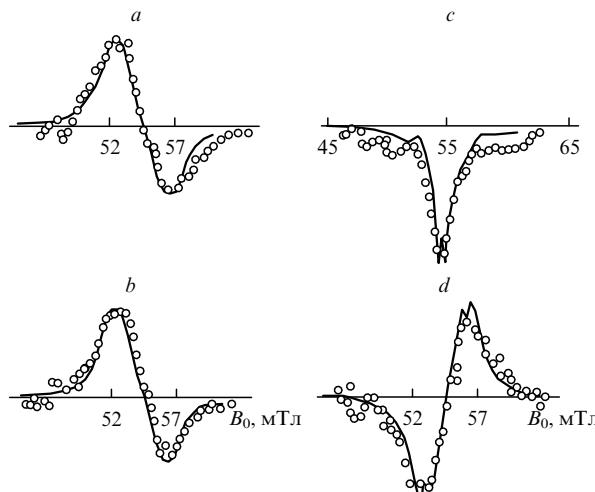


Рис. 15. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) спектры СПЯ ацилалкильных ($\text{OC}'\text{CMMe}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}'\text{Me}_2$, $n = 11$ (a), 12 (b)) и бисалкильных ($\text{MeC}'(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}'\text{Me}_2$, $n = 11$ (c), 12 (d)) бирадикалов, образующихся при фотолизе тетраметилзамещенных циклоалканов.

тального взаимодействия между радикальными центрами бирадикала (см., например,¹⁰⁴). Данное утверждение верно для бирадикалов с небольшой длиной цепи ($n = 5, 6$). Очевидно, что влияние спин-орбитального взаимодействия на время жизни бирадикала зависит от времени, которое радикальные центры проводят в реакционной зоне. В бирадикалах с большой длиной цепи время нахождения радикальных центров в реакционной зоне мало, поэтому роль релаксации, протекающей за счет спин-орбитального взаимодействия, должна существенно уменьшаться. На основании анализа экспериментально полученной кинетики СПЯ бирадикалов с $n = 12-15, 17$ был сделан вывод, что наряду со спин-орбитальным взаимодействием существенную роль играет спин-вращательная релаксация.¹⁰³

Экспериментально и теоретически изучено¹⁰⁵ влияние температуры и вязкости на спиновую и молекулярную динамику короткоживущих, последовательно формирующихся алкилалкильных и бисалкильных бирадикалов. Исследована ХПЯ и СПЯ ^1H и ^{13}C в диапазоне температур от 200 до 360 К при изменении магнитного поля от 0 до 0.1 Тл. Авторами был найден единый набор параметров, хорошо описывающих эффекты ядерной поляризации как протонов, так и атомов ^{13}C с различными константами СТВ в бирадикале. Для получения количественного согласия между расчетными и экспериментальными данными в низкотемпературном диапазоне особенно важным оказалось введение температурной зависимости реакционной способности бирадикала. При сравнении экспериментальных данных с полученными в модельных расчетах найдено, что уширение полевой зависимости ХПЯ и замедление времен спада сигналов СПЯ при температуре ниже 240 К обусловлено как замедлением молекулярной подвижности полиметиленовой цепи, так и уменьшением реакционной способности ацилалкильных бирадикалов. Для бисалкильных бирадикалов по сравнению с ацилалкильными спин-орбитальное взаимодействие не играет существенной роли в спиновой динамике. Влияние молекулярной динамики на полевые зависимости ХПЯ продуктов, образующихся из бисалкильных бирадикалов, при изменении температуры выражено более сильно. Поскольку время жизни бисалкильных бирадикалов намного больше, чем время жизни ацилалкильных, интенсивность ядерной поляризации продуктов, образующихся из бисалкильных бирадикалов, существенно выше.

3. Стимулированная поляризация ядер мицеллизованных radicalных пар

Мицеллизованные растворы как специфическая микроструктурированная среда в течение последних десятилетий привлекают интерес фотохимиков. Опубликовано значительное число работ¹⁰⁶⁻¹¹⁵, посвященных наблюдению и изучению экстремальных магнитных и магнитных изотопных эффектов, ядерной и электронной поляризации и других эффектов в radicalных парах, локализованных в мицеллах. В мицеллах radicalные пары изолированы, и возможно детальное исследование геминальной рекомбинации radicalов, спиновой и молекулярной динамики пар. Поскольку в radicalных парах, локализованных в мицеллах, в течение их жизни партнеры находятся на небольшом расстоянии, электронное обменное взаимодействие оказывает существенное влияние на ИКК в этих radicalных парах. Исследованы¹⁰⁸ полевые зависимости ХПЯ ^{13}C radicalных пар, образующихся при фотолизе дубензилкетона в сульфатных мицеллах разных размеров. Обнаружено, что как в сильных, так и в слабых полях (независимо от знака констант СТВ) поляризация ядер ^{13}C — эмиссионная. При этом «максимум» полевой зависимости ХПЯ сдвигается в сильные поля при уменьшении размера мицелл. На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что ХПЯ возникает в основном за счет S-T-переходов. Эффективное обменное взаимодействие, оцененное по полевой зависимости ХПЯ, составило ~ 30 мТл. Однако результаты, полученные методом ХПЭ для ряда систем, противоречат заключению о больших величинах среднего обменного взаимодействия. В спектрах ЭПР мицеллизованных radicalных пар каждая линия сверхтонкой структуры расщеплена надвое. Это расщепление можно описать, включив в гамильтониан при модельных расчетах постоянное обменное взаимодействие $|J| \approx 5-10$ МГц.¹¹⁵ Похожие оценки были получены и в экспериментах по РИДМР в мицеллах.¹¹⁴ В дальнейшем было показано, что для описания формы спектров и кинетики ХПЭ спин-коррелированных пар в мицеллах необходимо учитывать модуляцию обменного взаимодействия за счет взаимного движения radicalов.¹¹⁶ Применение метода СПЯ для изучения влияния обменного взаимодействия на ИКК в radicalных парах, локализованных в мицеллах, оказалось весьма продуктивным.^{75-78, 117-123} Стимулированная поляризация регистрируется по сигналам ЯМР диамагнитных продуктов рекомбинации radicalных пар и поэтому в большей степени отражает влияние обменного взаимодействия на ИКК в radicalных парах, локализованных в мицеллах, чем ХПЭ, при измерении спектров которой вклад в сигнал дают преимущественно свободные radicalы.

Методом СПЯ ^{13}C и ^{31}P изучены radicalные пары, образующиеся при фотолизе α -метилдезоксизибензоина,^{77, 119, 122, 123} дубензилкетона,^{76, 78, 117, 118, 122} бензоина,⁷⁸ дезоксизибензоина,¹²⁴ бензофенона в присутствии *трет*-бутилфенола¹²¹ и (2,4,6-триметилбензоил)дифенилфосфиноксида¹²⁰ в сульфатных мицеллах $\text{Na}^+\text{SO}_3^-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Me}$ разных размеров ($n = 6-11$). Значительные различия в соотношениях констант СТВ и временах жизни этих radicalных пар позволили исследовать влияние обменного взаимодействия на вид спектров СПЯ. Обнаружено, что расщепление и ширина линий в спектрах зависят от размеров мицелл. Из сравнения спектров, полученных в сильных и слабых магнитных полях, а также полевых зависимостей ХПЯ с расчетными спектрами, были найдены параметры молекулярной и спиновой динамики мицеллизованных radicalных пар.

Для описания динамики radicalных пар в мицеллах была использована модель микрореактора: один из radicalов зафиксирован в центре сферической мицеллы, в то время как второй двигался в объеме.⁷⁵⁻⁷⁸ Кроме того, предполагался диффузионный характер движения. Авторы⁷⁷ учитывали релаксацию спинов электронов за счет диполь-диполь-

ного взаимодействия, а также за счет модуляции анизотропной части СПЯ. Учет диполь-дипольной релаксации проводили двумя методами. Первый аналогичен описанному в работе⁶⁹ методу расчета полевых зависимостей ХПЯ и СПЯ в короткоживущих бирадикалах. Более последовательным является второй подход, с помощью которого (с использованием метода Монте-Карло)¹²⁵ была рассчитана функция корреляции диполь-дипольного взаимодействия в радикальных парах для мицелл разных размеров. В дальнейшем было получено¹²⁶ аналитическое выражение, описывающее диполь-дипольную релаксацию. Основными параметрами, определяющими молекулярную динамику радикалов, являются коэффициент взаимной диффузии D , радиус мицеллы L , реакционный радиус R и константа скорости выхода радикалов в водную фазу k_{esc} . Расщепление в спектрах СПЯ зависит от соотношения следующих величин: константы СПЯ, характерного времени между столкновениями радикалов внутри мицеллы

$$\tau_2 = \frac{L^3 - R^3}{3RD} \sim \frac{L^3}{3RD},$$

обменного взаимодействия и скорости спин-селективной гибели. Уменьшение размеров мицелл приводит к тому, что время, которое радикальная пара проводит в реакционном состоянии, увеличивается по сравнению со временем, которое она проводит в нереакционном состоянии. Таким образом, увеличиваются среднее по времени обменное взаимодействие и средняя по времени скорость рекомбинации.

Экспериментальная реализация метода СПЯ при изучении радикальных пар в мицеллах имеет ряд особенностей. С одной стороны, вследствие высокой вязкости мицеллярных сред по сравнению с гомогенными растворами укорачивается время ядерной релаксации диамагнитных продуктов, что приводит к уменьшению сигнала в спектрах СПЯ. С другой стороны, время жизни радикальных пар в мицеллах ($\sim 0.1 - 1$ мкс) сравнимо с характерным временем ВЧ-переходов ($\sim 10 - 100$ нс), которое вычисляется по формуле

$$\omega_1 = \gamma_e B_1$$

(величина B_1 находится в интервале $0.1 - 1$ мТл). Это приводит к значительному увеличению интенсивности линий в спектре, и появляется возможность измерения спектров СПЯ ^{13}C в образцах с естественным содержанием изотопа ^{13}C . Достоинством метода СПЯ ^{13}C является то, что спектры радикальных пар, содержащих магнитные ядра ^{13}C , регистрируются по соответствующим линиям в спектре ЯМР ^{13}C , поэтому величина расщепления в спектре СПЯ равна величине константы СПЯ для этого ядра в радикале.

В мицеллах малых размеров ($n = 7 - 9$) для $A = 2 - 10$ мТл уменьшение расщепления в спектре обусловлено как обменным взаимодействием J , так и скоростью спин-селективной гибели радикальной пары. В мицеллах больших размеров ($n = 11, 12$) для $A > 2.0$ мТл расщепление в спектре равно константе СПЯ, а обменное взаимодействие влияет лишь на ширину индивидуальных линий.

В работах^{51,77} были исследованы эффекты СПЯ ^{13}C , наблюдаемые при фотолизе α -метилдезоксибензоина, обогащенного изотопом ^{13}C в карбонильное положение на 96%, в мицеллах разных размеров. Расщепление в спектре СПЯ в мицеллах додецилсульфата натрия составляет 12.4 мТл и равно величине константы СПЯ для карбонильного атома углерода в бензоильном радикале (рис. 16, a). Уменьшение длины полиметиленовой цепи детергента приводит к уменьшению расстояния между линиями в спектре СПЯ и к изменению ширины индивидуальных линий. Расчеты спектров СПЯ и полевых зависимостей ХПЯ позволили получить оптимальные параметры электронного обменного взаимодействия и спин-селективной гибели (k_{st}): $J_0 = 50$ мТл (параметр спада обменного взаимодействия α равен 2 \AA) и $k_{\text{st}} = 8$.

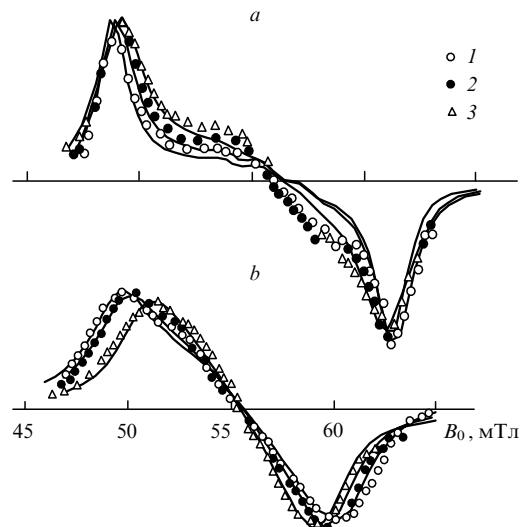
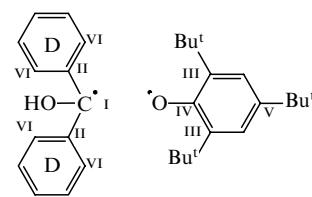


Рис. 16. Температурная зависимость спектров СПЯ радикальных пар, образующихся при фотолизе α -метилдезоксибензоина в мицеллах додецилсульфата натрия (a) и октилсульфата натрия (b). Спектры детектировали по сигналу ЯМР карбонильного атома углерода α -метилдезоксибензоина. Сплошные линии — расчетные спектры СПЯ. $T, ^\circ\text{C}$: I — 12, 2 — 29, 3 — 45 (a) и I — 10, 2 — 17, 3 — 45 (b).

Отметим, что высокая чувствительность спектров СПЯ к изменению скорости повторных контактов радикалов в мицеллах, а следовательно, к изменению внутримицеллярной вязкости и размеров мицелл, может быть использована для исследования зависимости свойств мицелл от температуры и добавок солей (см. рис. 16).¹²³

Авторы работы¹²¹ экспериментально исследовали СПЯ радикальных пар, образующихся при фотолизе бензофенона- d_{10} , в мицеллах додецилсульфата натрия в присутствии 2,4,6-три-*трем*-бутилфенола с естественным содержанием изотопа ^{13}C . В спектре ЯМР при действии ВЧ-поля 0.03 мТл наблюдаются сигналы от шести радикальных пар, отличающихся положением изотопа ^{13}C (которое отмечено римскими цифрами I — VI) (рис. 17, a).



Спектры СПЯ были получены для всех шести радикальных пар с различным положением изотопа ^{13}C . На рис. 17, b приведены спектры СПЯ для пар с изотопом ^{13}C в положениях I и II. Противоположные фазы этих спектров обусловлены разными знаками констант СПЯ для соответствующих ядер ^{13}C . Измерение кинетики СПЯ позволяет найти времена жизни радикальных пар и сделать выводы о механизмах их релаксации. Из сравнения расчетных спектров с экспериментальным была оценена величина контактного электронного обменного взаимодействия $|J_0| > 40$ мТл. Анализ спектров СПЯ позволил также определить константы СПЯ в радикальных парах с разным положением изотопа ^{13}C .

В предельном случае, когда характерное время ИКК значительно превышает характерное время между повторными столкновениями в мицелле ($A\tau_2 \gg 1$), расщепление линий в спектрах СПЯ не зависит от размера мицелл и влияние обменного взаимодействия сводится к уширению линий в спектрах.¹²⁰ Это происходит, например, в радикальных парах, образующихся при фотолизе (2,4,6-триметилбен-

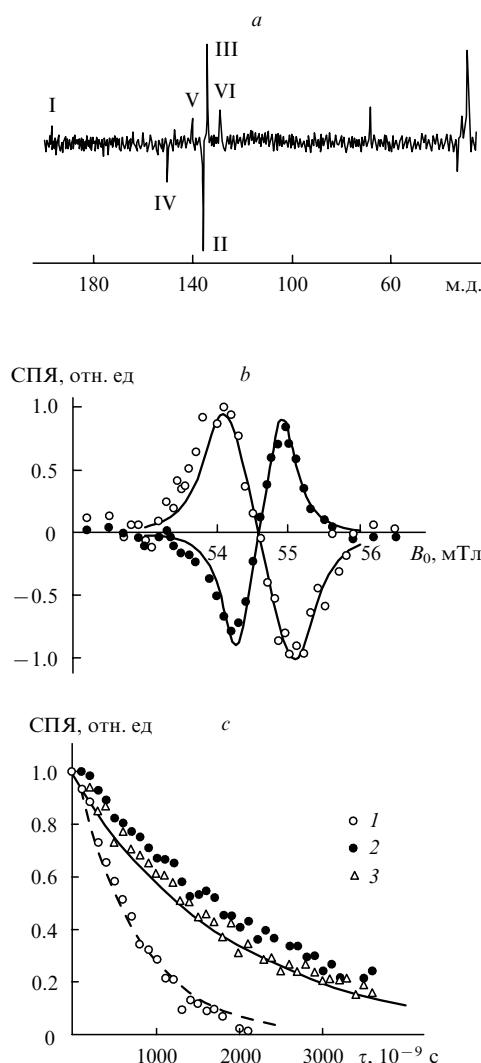


Рис. 17. Спектр ЯМР радикальных пар, образующихся при фотолизе бензофенона- d_{10} с 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом в мицеллах при действии ВЧ-поля 0.03 мТл (a); спектры СПЯ радикальных пар, меченых в положения I (1) и II (2) (b) и кинетические кривые СПЯ радикальных пар, меченых в положения I–III (1–3 соответственно) (c) в разных магнитных полях. B_0 , мТл: 1 — 53.5; 2, 3 — 54.1. Рассчитанные константы релаксации $k_{\text{рел}}$ $1.2 \cdot 10^6$ (штриховая) и $3.0 \cdot 10^5$ с^{-1} (сплошная линия).

зоил)дифенилфосфиноксида. В соответствии с теоретическими предсказаниями в экспериментальных спектрах СПЯ радикальных пар в мицеллах октилсульфата натрия и додецилсульфата натрия расщепление одинаковое, однако согласие между экспериментальными и расчетными спектрами достигается лишь при использовании мицелл додецилсульфата натрия радиусом 17–21 Å и октилсульфата натрия радиусом 13–15 Å. На основании этого сделан вывод, что эффективный радиус мицелл меняется в зависимости от реагирующих соединений.

Как уже отмечалось, при измерении спектров ЭПР вклады в наблюдаемую поляризацию дают как радикальные пары в мицеллах, так и свободные радикалы, в то время как СПЯ возникает только в присутствии радикальных пар. Например, методами СПЯ и ЭПР с временным разрешением получены спектры радикальных пар, образующихся при фотолизе α -метилдезоксибензоина и бензоина, в мицеллах разных размеров. Спектры СПЯ, измеренные для мицелл разных размеров, очень похожи, так как величины констант СТВ, параметры электронной релаксации, размеры радика-

лов и реакционная способность радикальных пар очень близки. В то же время спектры ЭПР, полученные при фотолизе α -метилдезоксибензоина и бензоина, принципиально различаются. Если для α -метилдезоксибензоина наблюдается антифазная структура спектра, зависящая от размера мицелл, то для бензоина расщепление линий за счет обменного взаимодействия отсутствует.¹¹⁶ Скорость выхода из мицелл радикальных пар, состоящих из гидроксибензильных радикалов, которые образуются при фотолизе бензоина, значительно выше, чем скорость выхода радикальных пар, состоящих из бензильных и бензоильных радикалов. Как показано в работе¹¹⁶, через 200 нс после фотолиза α -метилдезоксибензоина 70% радикалов находятся в мицеллах, а в случае бензоина — всего 5%.

Методом СПЯ с временным разрешением была исследована кинетика мицеллизованных радикальных пар. Очевидно, что в рамках кинетической схемы¹²⁴ невозможно описать когерентные переходы между синглетными и триплетными подуровнями в радикальных парах. Однако поскольку для большинства радикальных пар скорость рекомбинации существенно превышает скорость их релаксации, экспериментальные кинетические зависимости СПЯ хорошо описываются экспоненциальной кривой и согласуются с расчетом, основанным на простой кинетической схеме.

Другой подход к теоретическому описанию динамики радикальных пар состоит в численном решении уравнения Лиувилля для матрицы плотности.⁷⁸ Кинетические кривые СПЯ с временным разрешением, полученные для реакций фотолиза α -метилдезоксибензоина и дibenзилкетона в мицеллах додецилсульфата натрия, хорошо описываются экспоненциальной функцией в соответствии с кинетической схемой.

На рис. 17,с приведены кинетические кривые СПЯ, полученные при фотолизе бензофенона- d_{10} с 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом в мицеллах додецилсульфата натрия. Кинетические кривые СПЯ для радикальных пар, меченых в положения I–V, несут информацию о релаксации в различных радикальных парах. Спад СПЯ для пар, меченых в положения II–V, обусловлен выходом радикалов из мицеллы и диполь-дипольной релаксацией. Для пары, меченой в положение I, существенную роль играет релаксация, вызванная модуляцией анизотропной части СТВ.

Для реакции фотолиза (2,4,6-триметилбензоил)дифенилфосфиноксида скорость спада кинетики СПЯ для мицелл додецилсульфата натрия в 2.5 раза больше, чем для октилсульфата натрия, в то время как в реакции фотолиза кетонов это различие не превышало 20–30%. Анализ полученных временных зависимостей в рамках кинетической модели позволил оценить скорости релаксации и рекомбинации радикальной пары в этой реакции. Для мицелл октилсульфата натрия скорость релаксации всего лишь в 1.8 раза ниже, чем для мицелл додецилсульфата натрия. Таким образом, в мицеллах октилсульфата натрия наблюдаемая кинетика СПЯ определяется как рекомбинацией, так и релаксацией. Отметим, что параметры, определяющие кинетику радикальных пар и полученные из расчетных и экспериментальных спектров СПЯ, хорошо согласуются с данными спектров ЭПР с временным разрешением.^{127,128}

Применение метода СПЯ при исследовании мицеллизованных радикальных пар позволяет получить уникальную информацию об их спиновой динамике и кинетике. Эта возможность обусловлена высокой чувствительностью метода СПЯ и его селективностью по отношению к радикальным парам. Информация, полученная методом СПЯ при изучении мицеллизованных радикальных пар, была использована в экспериментах по измерению магнитного изотопного эффекта (МИЭ), индуцируемого резонансным ВЧ-полям. В этих экспериментах исследовали реакцию фотолиза дibenзилкетона.¹²⁹ При насыщении электронных пере-

ходов в радикальных парах увеличение МИЭ может происходить в двух различных режимах: при малых амплитудах ВЧ-поля ($B_1 \ll A$) происходит ускорение S-T-конверсии в одном из подансамблей радикальных пар, содержащих магнитный изотоп, а при больших амплитудах ВЧ-поля ($B_1 \gg A$) происходит запирание S-T-конверсии для радикальных пар, не содержащих магнитный изотоп. Авторы работы¹²⁹ использовали первый режим, однако очевидно, что более перспективным с точки зрения увеличения МИЭ является второй.^{130,131} Метод СПЯ может дать точную информацию о величине амплитуды ВЧ-поля, необходимой для получения максимальной величины МИЭ.

V. Химическая поляризация ядер в переключаемых внешних магнитных полях

Метод времяразрешенной ХПЯ позволяет получать количественную информацию о кинетике радикальных реакций, временах жизни триплетных молекул, процессах электронно-ядерной кросс-релаксации.^{132–135} Экспериментально метод времяразрешенной ХПЯ состоит в исследовании зависимости интенсивности ХПЯ от варьируемой задержки τ между импульсом лазера и детектирующим радиочастотным импульсом (90-градусным импульсом ЯМР-спектрометра) (рис. 18, a). При этом ХПЯ возникает в сильном магнитном поле ЯМР-спектрометра, которое, как правило, не является оптимальным для наблюдения этого эффекта при протекании многих фотохимических реакций. Временное разрешение метода определяется длительностью радиочастотного импульса и не превышает 40 нс (обычно оно составляет микросекунды). Часто необходимо исследовать ХПЯ в слабых и средних магнитных полях,⁵² поскольку при этом можно получить информацию об обменном взаимодействии, реакциях обмена и т.д. При исследовании ХПЯ в слабых и средних магнитных полях фотолиз, как правило, проводят в поле отдельного магнита, а затем образец переносят в датчик ЯМР-спектрометра для регистрации спектра. Фотолиз можно проводить непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра с детектированием в слабых магнитных полях,¹³⁶ однако при этом спектральное разрешение и чувствитель-

ность очень низкие, что ограничивает применение данного метода системами с аномально высокой интенсивностью ХПЯ. Очевидно, что в экспериментах с переносом образца из поля отдельного магнита в датчик ЯМР-спектрометра невозможно использовать временное разрешение по традиционной временной схеме. Такая возможность появляетсяся при применении быстрого переключения магнитного поля через варьируемую задержку после импульса лазера, инициирующего радикальную реакцию (рис. 18, b, c). Идея переключения внешнего магнитного поля (ПВМП) в ходе фотохимической реакции была впервые предложена и осуществлена Лавриком с соавт.¹³⁷ Авторы исследовали влияние переключения магнитного поля на интенсивность флуоресценции эксимеров в ион-радикальных реакциях. На основании полученных результатов были сделаны оценки времени жизни радикальных пар.

Проведено⁸³ теоретическое исследование возможностей методов, основанных на ПВМП в течение времени жизни радикальных пар. Авторы рассмотрели влияние ПВМП как на вероятность рекомбинации радикальных пар, так и на ядерную поляризацию диамагнитных продуктов в случае сильных магнитных полей (т.е. принимая во внимание только S-T₀-переходы). Было выбрано три различных режима радикальной рекомбинации. В первом режиме синглет-триплетные переходы протекают за время между двумя повторными контактами. При этом наблюдаются квантовые осцилляции. Во втором режиме S-T₀-переходы не успевают произойти за время между двумя повторными контактами, но эффективно протекают за время жизни пары в «клетке». Квантовые осцилляции в этом случае не проявляются, однако кинетика рекомбинации зависит от частоты S-T₀-переходов. Наконец, в третьем режиме синглет-триплетные переходы малоэффективны. Этот режим рекомбинации интересен тем, что дает возможность определить время жизни пары в «клетке». Отметим, что режим рекомбинации в экспериментах является в значительной степени «управляемым». Он может быть изменен, например, при изменении вязкости раствора.

Авторы работ^{138–140} провели эксперименты, основанные на переключении внешнего магнитного поля через варьируемую задержку после импульса лазера и последующей регистрации эффекта ХПЯ (метод ХПЯ ПВМП). Показано, что изменение ядерной поляризации продуктов радикальных реакций при переключении внешнего магнитного поля происходит как в результате изменения условий спиновой динамики радикальных пар и промежуточных короткоживущих свободных радикалов, так и вследствие изменения электронной и ядерной поляризации в момент переключения поля. Такое воздействие, с одной стороны, сильно усложняет интерпретацию экспериментальных результатов, но, с другой стороны, открывает следующие возможности для исследования химической кинетики и спиновой динамики радикальных частиц.

1. Изучение зависимости поляризации от задержки τ между импульсом лазера и моментом переключения магнитного поля позволяет исследовать кинетику ХПЯ геминальных радикальных пар. Время переключения магнитного поля на 10^{-3} Тл составляет 1–3 нс. Временное разрешение определяется точностью синхронизации лазерного импульса и момента переключения магнитного поля (20–30 нс). В отличие от традиционного метода ХПЯ с временным разрешением, данный метод позволяет исследовать кинетику ХПЯ в слабых и средних магнитных полях. Указанное временное разрешение в ЯМР-спектрометрах в слабых полях принципиально невозможно, поскольку оно определяется длительностью радиочастотного импульса, которая для слабых и средних полей находится в миллисекундном временном диапазоне.

2. Изменение задержки τ позволяет селективно менять условия спиновой динамики для геминальных и диффузион-

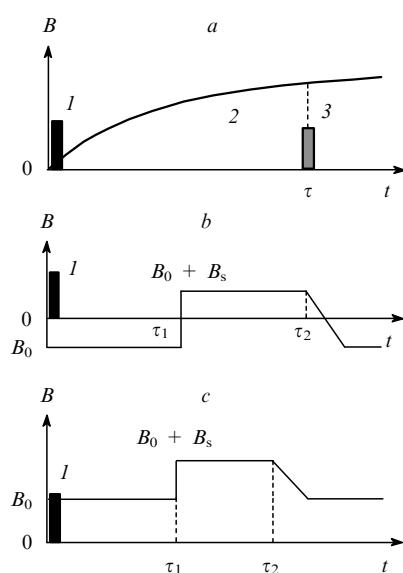


Рис. 18. Схематическая иллюстрация метода ХПЯ с временным разрешением (a) и с переключением внешнего магнитного поля (b, c). 1 — лазер, 2 — область возникновения ХПЯ, 3 — детектирующий радиочастотный импульс. Переключение поля может происходить как с изменением его направления (b), так и без изменения направления (c).

ных radicalных пар и таким образом исследовать химическую кинетику radicalных частиц.

3. Переключение магнитного поля изменяет электронную и ядерную поляризацию свободных radicalов, что позволяет исследовать механизмы электронной релаксации и электронно-ядерной кросс-релаксации, а также ХПЯ в слабых магнитных полях.

Поскольку при изменении величины магнитного поля на $\sim 10^{-2}$ Тл в сильных магнитных полях ХПЯ меняется мало, для реализации метода ХПЯ ПВМП в сильных магнитных полях необходимо создание импульсного магнитного поля значительной величины. Это сложная техническая проблема. В слабых магнитных полях ХПЯ меняется весьма существенно при изменении величины магнитного поля на $\sim 10^{-3}$ Тл. Для реализации метода ХПЯ ПВМП в слабых и средних магнитных полях была использована установка, в которой фотолиз проводят в поле отдельного магнита, а затем, после возникновения поляризации, поляризованный диамагнитный продукт быстро (за времена, меньшие характерных времен ядерной релаксации) переносят по струевой системе в датчик ЯМР-спектрометра, где и происходит регистрация ХПЯ. Внешнее магнитное поле переключают с помощью катушек Гельмгольца, создающих дополнительное поле в магните с амплитудой переключения ± 7 мТл. Это существенно ограничивает диапазон полей, в которых можно измерять кинетику ХПЯ ПВМП, и связано с требованием метода, чтобы абсолютная величина эффекта ХПЯ существенно отличалась в начальном и конечном полях. Поэтому чувствительность метода максимальна для полей, кривая полевой зависимости ХПЯ которых имеет «крутье склоны».

1. Химическая поляризация ядер в условиях неадиабатического переключения магнитного поля

Время электронной релаксации свободных radicalов фактически не зависит от переключения внешнего магнитного поля. Однако ситуация меняется, если происходящие химические процессы, например ВЭО, влияют на электронную релаксацию. Так, для ион-radикальных реакций при наличии ВЭО время релаксации в слабых полях может существенно зависеть от внешнего магнитного поля. Как было показано выше, на ХПЯ в ион-radикальных реакциях сильно влияют реакции ВЭО. Зависимость кинетики ХПЯ от концентрации молекул донора или акцептора может быть использована для измерения скорости ВЭО и для исследования электронной поляризации в слабых магнитных полях.

В работе ¹³⁹ возможности метода ХПЯ ПВМП для измерения скоростей ВЭО были продемонстрированы на примере реакции фотоизомеризации фумаронитрила с нафталином в полярных растворителях. На рис. 19 приведены кинетические кривые ХПЯ ПВМП фумаронитрила и малеонитрила, полученные при переключении магнитного поля с изменением и без изменения его направления. Кинетика ХПЯ, детектируемая по клеточному продукту реакции — малеонитрилу, обусловлена временем формирования radicalных пар. Для внеклеточного продукта реакции — фумаронитрила — кинетика обусловлена временем электронной релаксации промежуточного анион-radикала. Характерное время спада сигнала ХПЯ (малеонитрила) определяется временем образования геминальных radicalных пар и при высоких концентрациях фумаронитрила ($(2-4) \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$) составляет 15–20 нс, а при низких концентрациях ($5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) — 30–40 нс. На основании анализа кинетических кривых ХПЯ, построенных по сигналам малеонитрила в спектрах ЯМР, был сделан вывод, что время возникновения ХПЯ в геминальных radicalных парах меньше либо сравнимо с длительностью лазерного импульса. В то же время кинетические кривые ХПЯ, построенные по сигналу ЯМР фумаронитрила, существенно зависят от скорости перезарядки. При быстром обмене полученные значения

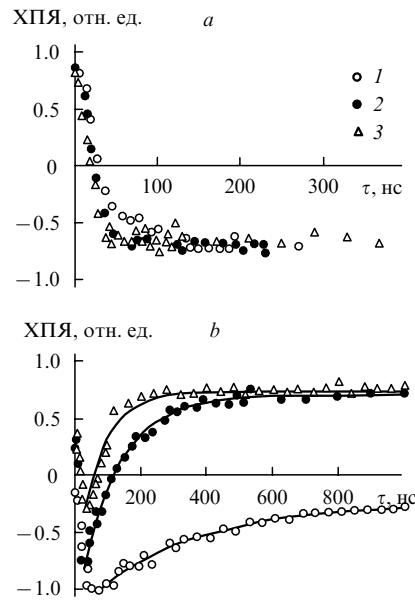


Рис. 19. Кинетические кривые ХПЯ ПВМП для реакции фотоизомеризации фумаронитрила с нафталином, построенные по сигналам ЯМР малеонитрила ($B_0 = 1$ мТл, $B' = -1$ мТл) (a) и фумаронитрила ($B_0 = 3$ мТл, $B' = 5$ мТл) (b). Концентрация фумаронитрила, моль \cdot л $^{-1}$: 1 — $5 \cdot 10^{-3}$, 2 — $2 \cdot 10^{-2}$, 3 — $4 \cdot 10^{-2}$.

совпадают с временами электронной релаксации за счет ВЭО, а при медленном кинетика ХПЯ определяется как скорость ВЭО, так и временем жизни свободных radicalов.

Отметим, что типичное время жизни radicalных пар в гомогенных растворах находится в наносекундном временном диапазоне. Для инициирования фотохимических реакций используют лазеры с длительностью вспышки 10–20 нс, что и определяет характерное время образования radicalной пары. Таким образом, следует ожидать, что экспериментальные кинетические кривые ХПЯ, полученные для геминальных radicalных пар в гомогенных растворах, будут отражать не время жизни пары, а кинетику ее образования. Главным достоинством обсуждаемого метода является разделение вкладов в ХПЯ от геминальных и диффузионных radicalных пар.

Высокое временное разрешение метода, а также возможность исследования кинетики ХПЯ в слабых магнитных полях, делает его привлекательным для изучения спиновой динамики мицеллизованных radicalных пар и короткоживущих бирадикалов. Однако при попытке осуществления экспериментов по ХПЯ ПВМП в мицеллизованных radicalных парах стало ясно, что для получения удовлетворительного отношения сигнал/шум необходимо проводить эксперименты в полях, величины которых близки к максимуму интенсивности ХПЯ. Полевая зависимость ХПЯ для мицеллизованных radicalных пар практически всегда имеет характерный эмиссионный вид, свидетельствующий о доминирующем вкладе S-T₋-переходов в ХПЯ. Следовательно, кинетика ХПЯ ПВМП также должна быть рассчитана с учетом S-T₋-переходов. В связи с этим возникла необходимость модифицировать теорию ХПЯ в условиях ПВМП для случая radicalных пар с ограниченной подвижностью. Эта задача была успешно решена в работах ^{140, 141} на основе кинематического подхода. Предполагалось, что время переключения магнитного поля меньше времени ИКК, электронной релаксации, выхода radicalов из мицелл. Для описания движения мицеллизованной radicalной пары была использована модель движения в ограниченном объеме. Расчеты величины эффекта ХПЯ в зависимости от момента времени t_0 переключения внешнего магнитного

поля с использованием типичных параметров мицеллизованных радикальных пар показали, что квантовые осцилляции отсутствуют и имеется монотонный спад эффекта. При этом величина изменения поля не влияет на ход временной зависимости, который обусловлен вязкостью раствора внутри мицеллы, а влияет только на масштаб эффекта ХПЯ. Интересный результат получается, если после переключения магнитного поля в одном из подансамблей радикальных пар прекращаются синглет-триплетные переходы. В этом случае на временной зависимости эффекта имеют место квантовые осцилляции. Получено выражение, описывающее усреднение S-T₀-переходов в отсутствие релаксации и при малой реакционной способности радикальной пары. В этом случае по форме кинетической кривой ХПЯ ПВМП можно сделать выводы о характере движения радикалов в радикальной паре.

Целью работы¹⁴⁰ было аппробировать метод ХПЯ ПВМП на ряде модельных реакций с участием мицеллизованных радикальных пар, исследовать соответствие теоретических и экспериментальных данных, изучить возможности применения этого метода для получения параметров молекулярной и спиновой динамики мицеллизованных пар. Авторы выбрали три фотохимические реакции, соответствующие различным предельным случаям соотношения скоростей выхода радикалов из мицелл (k_{esc}), электронной релаксации (k_{rel}) и S-T₀-конверсии (k_{c}) и удовлетворяющие приближению, при котором учитывается лишь одно магнитное ядро. На примере этих реакций было продемонстрировано, что при аппроксимации кинетики численными расчетами можно получить информацию о скорости выхода радикалов из мицеллы, скорости декарбонилирования, скорости электронной диполь-дипольной релаксации, скорости электронной релаксации, обусловленной анизотропией СТВ, скорости S-T₀-переходов, происходящих в зоне пересечения электронных термов радикальной пары. Из оценки скоростей S-T₀-переходов для изученных систем было сделано предположение о сильной анизотропии обменного взаимодействия.

Возможности применения метода ХПЯ ПВМП для исследования короткоживущих бирадикалов были изучены в работе¹⁴² на примере фотолиза ацилалкильных циклических кетонов. Использование замещенных кетонов позволило сравнить кинетику ХПЯ бирадикалов, отличающихся лишь константами СТВ, и оценить время жизни триплетной молекулы. Измерение времени жизни короткоживущих бирадикалов, образующихся при фотолизе α,α -дифенилциклогексана, показало, что кинетические кривые ХПЯ для этой реакции в слабых магнитных полях с хорошей точностью описываются экспоненциальной кривой, а характерное время спада кривой совпадает с данными, полученными по оптическому поглощению бирадикалов.

2. Химическая поляризация ядер в условиях адиабатического переключения внешнего магнитного поля

При переключении магнитного поля может происходить перенос электронной поляризации на ядра и наоборот. Время и условия переключения магнитного поля — важные факторы, определяющие условие переноса поляризации (адиабатическое или неадиабатическое). Показано,¹⁴³ что адиабатическое переключение магнитного поля с изменением его направления приводит к переносу интегральной электронной поляризации на ядра. Рассмотрено влияние адиабатического изменения внешнего магнитного поля на перенос интегральной ХПЭ на ядра радикалов с последующим переносом на диамагнитные продукты радикальных химических реакций. Из условия Ландау–Зинера¹⁴⁴ были найдены пределы адиабатичности переключения магнитного поля (45–1100 нм). Нижний предел обусловлен нахож-

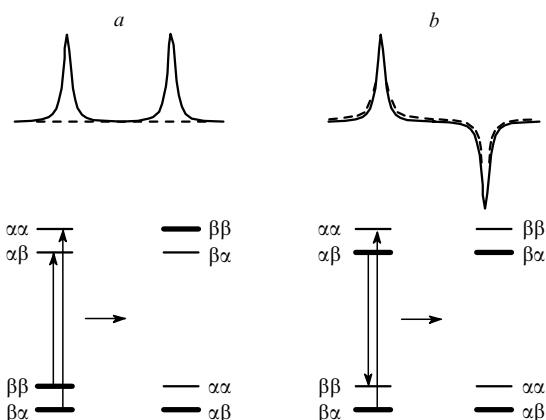


Рис. 20. Схематическая иллюстрация влияния адиабатического переключения внешнего магнитного поля на ядерную поляризацию радикалов; *a* — начальная интегральная электронная поляризация полностью исчезает после адиабатического переключения магнитного поля, *b* — начальная мультиплетная электронная поляризация при переключении магнитного поля не меняется.

дением временной эволюции спиновой системы в адиабатических условиях, а верхний — тем, чтобы радикалы прореагировали с образованием диамагнитного продукта за время, меньшее времени ядерной релаксации. Считалось, что переключение поля происходит после возникновения ХПЭ. Адиабатическое переключение поля селективно по отношению к механизму возникновения ХПЭ, и для примера были рассмотрены случаи триплетного и радикально-парного механизмов (рис. 20). При переходе через нулевое магнитное поле происходит перенос населенности уровней $\beta_e\alpha_n \rightleftharpoons \alpha_e\beta_n$ и $\alpha_e\beta_n \rightleftharpoons \beta_e\alpha_n$. Показано, что интегральная ХПЭ полностью переносится на ядра радикалов и после их рекомбинации регистрируется в диамагнитных продуктах. В случае мультиплетной ХПЭ переключение поля не влияет на поляризацию диамагнитных продуктов. В работе были численно проанализированы оптимальные условия переноса электронной поляризации в зависимости от момента начала переключения поля, длительности его фронта и скорости прохождения области нулевого поля.

Очевидно, что ненулевая ядерная поляризация при переключении магнитного поля также переносится на электроны. Это может приводить к исчезновению внеклеточной ядерной поляризации. Поскольку, как правило, в слабых магнитных полях для большинства радикальных реакций наблюдается значительная ХПЯ, адиабатическое изменение магнитного поля может быть использовано для разделения вкладов клеточной и внеклеточной поляризаций. В работе¹³⁹ показано, что даже при неадиабатическом переключении магнитного поля в случае слабых магнитных полей происходит перенос электронной поляризации на ядра.

В работе¹⁴⁵ было проведено исследование возможностей метода ХПЯ ПВМП ¹H в применении к короткоживущим радикальным частицам в гомогенном растворе. Для этого был исследован ряд фотохимических реакций с участием алкильных радикалов PhCH₂, Me₃C и PhC(O)CH₂ в магнитных полях 0.5–2.5 мТл. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод, что кинетика поляризации определяется электронно-ядерной релаксацией в промежуточных радикалах, вклад которой обусловлен эффектом переноса поляризации при неадиабатическом переключении магнитного поля. Измеренные времена релаксации радикалов PhCH₂, Me₃C и PhC(O)CH₂ в бензole составили 2.2 ± 0.3 , 7.1 ± 0.3 и 1.2 ± 0.2 мкс. На рис. 21 приведены кинетические кривые ХПЯ для реакции фотолиза дифензилкетона. Кинетика ХПЯ для дифензилкетона определяется скоростью декарбо-

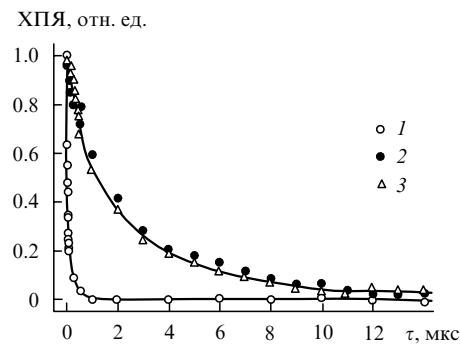


Рис. 21. Экспериментальные кинетические кривые ХПЯ ПВМП для реакции фотолиза дibenзилкетона, построенные по сигналам ЯМР дibenзилкетона (1) и дibenзила: 2 — I_1 , 3 — $I_2 = 3I_1$.

нилирования фенацильного радикала, в то время как для дibenзила спад кинетической кривой не зависит от начальной концентрации радикалов и равен времени электронной релаксации бензильного радикала. Спады кинетических кривых, полученные для реакций фотолиза других соединений с участием бензильного радикала, также не зависят от начальной концентрации радикалов (рис. 22).

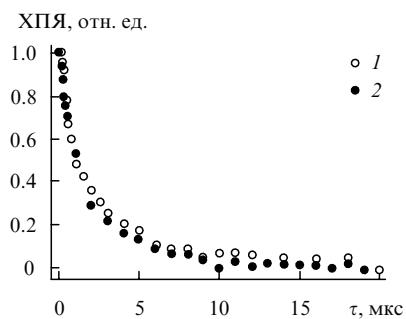


Рис. 22. Кинетические кривые ХПЯ ПВМП для реакции фотолиза дibenзилкетона (1) и дезоксибензоата (2).

Методом ХПЯ ПВМП ^{31}P найдены времена спиновой релаксации для ряда фосфонильных радикалов типа $\text{O}=\text{P}(\text{O})\text{XY}$ (X, Y — различные заместители) в поле 5 мТл в ацетонитриле и в диоксане. Если анизотропия СТВ модулируется только вращением радикала как целого с характерными временами порядка нескольких пикосекунд, то время релаксации в ацетонитриле должно быть меньше, чем в диоксане. Однако при проведении эксперимента была получена обратная зависимость, что объяснили наличием деформационных колебаний с характерными частотами порядка нескольких наносекунд. Установлено, что если время релаксации радикала меньше времени его жизни, кинетика ХПЯ ПВМП определяется релаксацией.

3. Поляризация в условиях двойного переключения внешнего магнитного поля

Недавно в работе¹⁴⁶ было предложено дальнейшее усовершенствование метода ХПЯ ПВМП путем использования в ходе реакции двух неадиабатических переключений магнитного поля, разделенных во времени. Авторы рассмотрели изменение поляризации свободных короткоживущих радикалов под действием двух переключений магнитного поля и определили зависимость ХПЯ диамагнитных продуктов реакции от задержки между переключениями. Предложен-

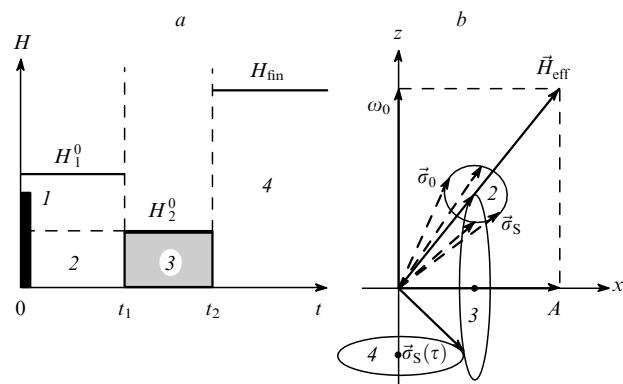


Рис. 23. Временная диаграмма (a) и векторная модель (b) в экспериментах по исследованию ХПЯ с двойным переключением внешнего магнитного поля; 1 — импульс лазера, 2 — подготовка, 3 — эволюция, 4 — регистрация.

ная временная диаграмма эксперимента приведена на рис. 23, a. На первой стадии, при $0 < t < t_1$, радикалы образуются под действием импульса лазера во внешнем магнитном поле H_1^0 . Предполагается, что к моменту времени t_1 возникает начальная поляризация радикалов, и они вышли из клетки в объем. На второй стадии, при $t_1 < t < t_2$, магнитное поле неадиабатически меняется и достигает величины H_2^0 . Поляризация радикалов начинает осциллировать с характерными частотами, зависящими от структуры спиновых уровней радикалов в поле H_2^0 и их заселенностей. Наконец, на третьей стадии, при $t_2 < t$, поле неадиабатически меняется и достигает величины $H_{\text{fin}} \gg H_2^0$. Ядерная поляризация радикалов перестает меняться и при их рекомбинации переносится на диамагнитные продукты. Таким образом, осцилляции поляризации промежуточных радикалов можно регистрировать по зависимости интенсивности ХПЯ продуктов их рекомбинации от задержки $\tau = t_2 - t_1$.

Качественно возникновение биений ХПЯ радикалов и их диамагнитных продуктов можно проиллюстрировать с помощью векторной модели (рис. 23, b). Для случая радикала с одним магнитным ядром со спином $I = 1/2$ применимо двухуровневое приближение $|\alpha\beta_N\rangle, |\beta\alpha_N\rangle$ и векторная модель. Согласно подходу Адриана,¹⁴⁷ рассмотрим операторы проекций \hat{F}_z, \hat{F}_x эффективного спина, которые действуют на базисные функции $|\alpha\beta_N\rangle, |\beta\alpha_N\rangle$ как соответствующие матрицы Паули:

$$\hat{F}_z|\alpha\beta_N\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\beta_N\rangle;$$

$$\hat{F}_z|\beta\alpha_N\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\alpha_N\rangle;$$

$$\hat{F}_x|\alpha\beta_N\rangle = \frac{1}{2}|\beta\alpha_N\rangle;$$

$$\hat{F}_x|\beta\alpha_N\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\beta_N\rangle.$$

Тогда, гамильтониан

$$\hat{H} = \omega_0 \hat{S}_z + A(\hat{S} \hat{I})$$

рассматриваемого радикала в слабом поле, определенный на подпространстве Ω с базисом $|\alpha\beta_N\rangle, |\beta\alpha_N\rangle$, примет вид

$$\hat{H} = A \hat{F}_x + \omega_0 \hat{F}_z = (\vec{H}_{\text{eff}}, \hat{F}),$$

где $\vec{H}_{\text{eff}} = (A, 0, \omega_0)$.

Таким образом, эволюцию состояния $|\Psi\rangle$ из подпространства Ω можно представить как прецессию эффективного спина $\vec{\sigma}$ в эффективном магнитном поле с z -компонентой ω_0 ,

x-компонентой A и частотой $\sqrt{\omega_0^2 + A^2}$ (см. рис. 23,*b*). Проекция вектора $\vec{\sigma}$ на ось *z* равна разности заселеностей между уровнями $|\alpha\beta_N\rangle, \langle\beta\alpha_N|$. Ядерная поляризация, соответствующая состоянию $|\Psi\rangle$, пропорциональна этой величине. Постоянная генерация эффективных спинов на стадии приготовления ведет к тому, что векторы $\vec{\sigma}_0$ равномерно покрывают поверхность конуса так, что средний вектор $\vec{\sigma}_S$ направлен вдоль оси конуса, т.е вдоль вектора \vec{H}_{eff} . После неадиабатического переключения магнитного поля, например до нулевого значения, вектор \vec{H}_{eff} направлен вдоль оси *x* и имеет длину A . В первый момент вектор $\vec{\sigma}_S$ остается постоянным, затем начинает прецессировать вдоль оси *x* с частотой, величина которой равна величине константы СТВ. Проекция вектора $\vec{\sigma}_S$ на ось *z* меняется периодически с этой же частотой. Если через время τ магнитное поле переключается от нулевого значения до значения $H_{\text{fin}} \gg A$, то ядерная поляризация радикалов перестает меняться и после рекомбинации перейдет на диамагнитные продукты реакции. Вектор $\vec{\sigma}_S$ будет прецессировать вокруг оси *z* и его проекция на эту ось будет оставаться постоянной. Таким образом, прикладывая второе переключение магнитного поля при разных задержках τ , можно регистрировать зависимость осцилляции ХПЯ диамагнитных продуктов реакции от τ . Парамагнитная релаксация в радикалах будет приводить к уменьшению длины вектора $\vec{\sigma}_S$ при увеличении времени t_1 , а также к уменьшению амплитуды биений с ростом задержки τ . При $t_1 \gg T_1$ (T_1 — время спин-решеточной релаксации) все спиновые уровни радикала заселены почти одинаково, что соответствует уменьшению длины вектора $\vec{\sigma}_S$ до нуля. Очевидно, в этом случае ХПЯ диамагнитных продуктов реакции не осциллирует. Таким образом, для качественной регистрации осцилляции необходимо, чтобы T_1 было значительно больше t_1 .

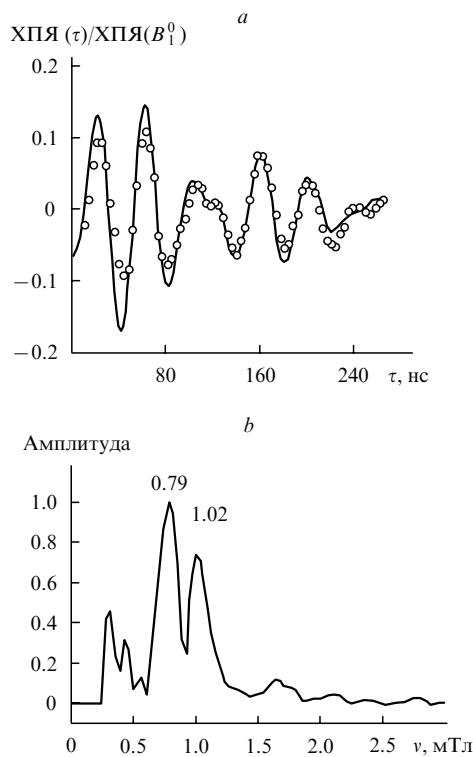


Рис. 24. Осцилляция ХПЯ продуктов фотолиза *n*-бензохинона с изопропанолом-d₈ в ацетонитриле в экспериментах с применением двойного переключения внешнего магнитного поля (*a*) и фурье-спектр полученной кинетической кривой (*b*). Приведены экспериментальные положения резонансных частот в спектре (расчетные положения 0.76 и 1.04).

Данные об осцилляции ХПЯ диамагнитных продуктов содержат информацию о короткоживущих интермедиатах, из которых образуются эти продукты. Амплитуда, частота и фаза осцилляций зависят от структуры и заселеностей спиновых уровней промежуточных короткоживущих частиц. Описанный выше метод впервые был реализован авторами работы¹⁴⁸ на примере фотолиза *n*-бензохинона с изопропанолом-d₈ и сенсибилизированной фотоизомеризации фумаронитрила. Зарегистрированы осцилляции ХПЯ продуктов реакций в зависимости от задержки τ между переключениями магнитного поля (рис. 24). Показано, что амплитуда, фаза и частота биений ХПЯ определяются сверхтонкой структурой и заселеностями спиновых уровней промежуточных радикалов. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных сделаны выводы, что электронная поляризация семихиноидных радикалов и ион-радикалов фумаронитрила в слабых магнитных полях отрицательна. Представляется перспективным использовать этот метод для исследования электронной поляризации и времен электронно-ядерной релаксации короткоживущих радикалов в слабых магнитных полях, где традиционный метод ЭПР с временным разрешением неприменим.

VI. Заключение

Накоплен богатый экспериментальных материалов по использованию высокочувствительных магнитно-резонансных методов, основанных на влиянии резонансных переменных и переключаемых постоянных магнитных полей на ядерную поляризацию продуктов радикальной реакций. Приведенные в обзоре примеры показывают применимость данных методов для исследования механизма радикальных реакций, выявления скрытых радикальных стадий, измерения скоростей ВЭО. Выяснены основные закономерности возникновения поляризации радикальных частиц с широким диапазоном времен жизни в гомогенных и молекулярно-организованных средах. К настоящему времени детально разработана теория влияния ВЧ-поля на ядерную поляризацию в радикальных реакциях и с ее помощью получена информация о короткоживущих радикальных частицах, их спиновой динамике и химической кинетике.

Метод СПЯ с временным разрешением может быть использован как для разделения вкладов в поляризацию от геминальных и диффузионных радикальных пар, так и для получения количественной информации об их кинетике. Метод ХПЯ ПВМП позволяет измерять скорости ВЭО, кинетику радикалов, времена жизни короткоживущих бирадикалов и мицеллизованных радикальных пар. Это может быть полезно в тех случаях, когда применение флеш-фотолиза затруднено вследствие перекрывания линий оптического поглощения. Кроме того, преимуществом метода ХПЯ ПВМП является спектральное разрешение ЯМР, позволяющее проследить превращение бирадикалов в диамагнитные продукты. Метод ДПЯ дает возможность измерить времена электронной релаксации короткоживущих радикалов, знаки и величины их констант СТВ. Детектирование ДПЯ конечных продуктов реакций может быть полезным при исследовании механизмов радикальных процессов. В отличие от метода ХПЯ, в случае метода ДПЯ образование радикальных пар в растворе не является необходимым. Предполагается, что методом ХПЯ с двойным переключением магнитного поля можно будет измерять кинетику и времена спиновой релаксации радикалов, исследовать ХПЭ в слабых магнитных полях, а также получать информацию о заселенности спиновых уровней радикалов.

Таким образом, к настоящему времени создана база для применения высокочувствительных магнитно-резонансных методов при исследовании сложных фотохимических реакций. Наибольшая эффективность в использовании этих

методов может быть достигнута в сочетании их с методами лазерного флеш-фотолиза и ЭПР с времененным разрешением.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-33488, 99-03-32459) и фонда ИНТАС (грант 99-03-1764).

Литература

1. В.М.Григорянц, О.А.Анисимов, Ю.Н.Молин. *Журн. структ. химии*, **23** (3), 4 (1982)
2. Yu.N.Molin, O.A.Anisimov, V.I.Melekhov, S.N.Smirnov. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **78**, 1 (1984)
3. Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа. *Письма в ЖТФ*, **24**, 397 (1976)
4. E.L.Frankovich, S.I.Kubarev. In *Triplet State ODMR Spectroscopy*. (Ed. R.H.Clarke). Wiley, New York, 1982. P. 137
5. V.I.Lesin, V.P.Sakun, A.I.Pristupa, E.L.Frankevich. *Phys. Status Solidi B*, **84**, 513 (1977)
6. M.K.Bowman, D.E.Budil, G.L.Closs, A.G.Kostka, C.A.Wraight, J.R.Norris. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 3305 (1981)
7. J.R.Norris, M.K.Bowman, D.E.Budil, J.Tang, C.A.Wraight, G.L.Closs. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 5532 (1982)
8. A.I.Grant, K.A.McLauchlan, S.R.Nattrass. *Mol. Phys.*, **55**, 557 (1985)
9. K.W.Moehl, E.J.Lous, A.J.Hoff. *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 22 (1985)
10. Е.Л.Франкевич. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **50**, 1139 (1993)
11. H.Murai, A.Matsuuma, Y.Iwasaki, K.Enjo, K.Maeda, T.Azumi. *Appl. Magn. Reson.*, **12**, 411 (1997)
12. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, N.I.Avdievich, R.Z.Sagdeev, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 162 (1986)
13. Р.З.Сагдеев, Ю.А.Гришин, А.З.Гоголев, А.В.Душкин, А.Г.Семенов, Ю.И.Молин. *Журн. структ. химии*, **20**, 1132 (1979)
14. A.D.Trifunac, W.T.Evanochko. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4598 (1980)
15. R.H.D.Nuttall, A.D.Trifunac. *Chem. Phys. Lett.*, **81**, 151 (1981)
16. R.H.D.Nuttall, A.D.Trifunac. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3963 (1982)
17. R.H.D.Nuttall, A.D.Trifunac. *J. Magn. Reson.*, **51**, 118 (1983)
18. A.D.Trifunac, R.G.Lawler, D.M.Bartels, M.C.Thurnauer. *Prog. React. Kinet.*, **14**, 43 (1986)
19. Ю.А.Гришин, А.З.Гоголев, Е.Г.Багрянская, А.В.Душкин, А.Г.Семенов, Р.З.Сагдеев, Ю.Н.Молин. *Докл. АН СССР*, **255**, 1160 (1980)
20. K.Maeda, Q.-X.Meng, Y.Yamakage, T.Azumi. *Z. Phys. Chem.*, **182**, 99 (1993)
21. Q.Meng, Y.Yamakage, K.Maeda, T.Azumi. *Phys. Chem.*, **180**, 95 (1993)
22. E.G.Bagryanskaya, N.N.Lukzen, I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev, M.N.Usacheva. *Appl. Magn. Reson.*, **1**, 431 (1990)
23. R.Z.Sagdeev, Yu.N.Molin, K.M.Salikhov, Yu.A.Grishin, A.V.Dushkin. *Bull. Magn. Reson.*, **2**, 66 (1980)
24. R.Z.Sagdeev, E.G.Bagryanskaya. *Pure. Appl. Chem.*, **62**, 1547 (1990)
25. E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Prog. React. Kinet.*, **18**, 63 (1993)
26. Y.Yamakage, Q.Meng, K.Maeda, T.Azumi. *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 411 (1993)
27. S.V.Dvinskikh, A.V.Yurkovskaya, H.-M.Vieth. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8125 (1996)
28. N.I.Avdievich, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 141 (1989)
29. В.П.Иванников, Ю.Д.Черноусов, И.В.Шеболаев. *Вопросы атом. науки и техники*, **6**, 55 (1989)
30. А.Л.Бучаченко, А.М.Бассерман. *Стабильные радикалы*. Наука, Москва, 1973
31. K.H.Hausser, D.Stelik. *Adv. Magn. Reson.*, **3**, 1772 (1970)
32. E.G.Bagryanskaya, G.S.Ananchenko, T.Nagashima, K.Maeda, S.Milikisants, H.Paul. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1127 (1999)
33. *Dynamic Spin Chemistry. Magnetic Controls and Spin Dynamic of Chemical Reactions*. (Eds S.Nagakura, H.Hayashi, T.Azumi). Kodansha, Tokyo, 1998
34. K.Maeda, Y.Yamakage, K.Shindo, T.Azumi. *Appl. Magn. Reson.*, **5**, 177 (1993)
35. Y.Yamakage, Q.Meng, S.S.Ali, K.Maeda, T.Azumi. *Indian Acad. Sci.*, **105**, 629 (1993)
36. Q.Meng, Y.Yamakage, T.Aizawa, K.Maeda, T.Azumi. *Indian Acad. Sci.*, **105**, 619 (1993)
37. Y.Yamakage, K.Maeda, T.Azumi. *Mol. Phys.*, **90**, 3 (1997)
38. K.A.McLauchlan. In *Modern Pulsed and Continuous Wave Electron Spin Resonance*. (Eds L.Kewan, M.K.Bowman). Wiley, New York, 1990. P. 285
39. K.A.McLauchlan, D.G.Stevens. *Mol. Phys.*, **57**, 223 (1986)
40. F.Jent, H.Paul, K.A.McLauchlan, D.G.Stevens. *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 443 (1987)
41. V.I.Valyaev, Yu.N.Molin, R.Z.Sagdeev, P.J.Hore, K.A.McLauchlan, N.J.K.Simpson. *Mol. Phys.*, **63**, 891 (1988)
42. A.V.Yurkovskaya, Yu.P.Tsentalovich, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 406 (1990)
43. Yu.P.Tsentalovich, A.A.Frantsev, A.B.Doctorov, A.V.Yurkovskaya, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8900 (1993)
44. Yu.P.Tsentalovich, A.V.Yurkovskaya, A.A.Frantsev, A.B.Doctorov, R.Z.Sagdeev. *Z. Phys. Chem.*, **182**, 119 (1993)
45. M.Salzmann, Yu.P.Tsentalovich, H.Fischer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2119 (1994)
46. O.Morozova, Yu.P.Tsentalovich, A.V.Yurkovskaya, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 499 (1995)
47. S.N.Batchelor, H.Fischer. *J. Phys. Chem.*, **100**, 556 (1996)
48. E.G.Bagryanskaya, N.I.Avdievich, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys.*, **135**, 123 (1989)
49. V.R.Gorelik, E.G.Bagryanskaya, N.N.Lukzen, I.V.Koptyug, V.V.Perov, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem.*, **100**, 580 (1996)
50. K.M.Salikhov, C.H.Boch, D.Stehlik. *Appl. Magn. Reson.*, **1**, 195 (1990)
51. E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Z. Phys. Chem.*, **80**, 63 (1993)
52. K.M.Salikhov, Yu.N.Molin, R.Z.Sagdeev, A.L.Buchachenko. In *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*. (Ed. Yu.N.Molin). Elsevier, Amsterdam, 1984
53. E.Schaffner, H.Fischer. *J. Phys. Chem.*, **100**, 1657 (1996)
54. М.Н.Усачева, Е.Г.Багрянская, Т.И.Викторова, И.В.Дрозденко. В кн. *Международная конференция по фотохимии*. (Тез. докл.). Киев, 1992. С. 170
55. E.G.Bagryanskaya, V.R.Gorelik, R.Z.Sagdeev, M.N.Usacheva, H.Paul. In *The Xth International Conference «Magnetic Resonance in Chemistry and Biology»*. (Abstracts of Reports). Suzdal, 1998. P. 49
56. G.S.Ananchenko, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 450 (1998)
57. E.G.Bagryanskaya, G.S.Ananchenko, A.P.Parnachev, P.A.Purtov, R.Z.Sagdeev. In *Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena*. (Abstracts of Reports). Ierusalim, 1997. P. 49
58. Г.С.Анченко. Дис. канд. хим. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 1999
59. G.S.Ananchenko, P.A.Purtov, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3848 (1997)
60. G.S.Ananchenko, P.A.Purtov, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3430 (1999)
61. G.L.Closs, R.J.Miller, O.D.Redwein. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 196 (1985)
62. J.K.Vollenweider, H.Fischer. *Chem. Phys.*, **108**, 365 (1986)
63. N.J.Turro, M.B.Zimmt, I.R.Gould. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6347 (1983)
64. Yu.P.Tsentalovich, A.V.Yurkovskaya, R.Z.Sagdeev, A.A.Obynochny, P.P.Purtov. *Chem. Phys.*, **139**, 307 (1989)
65. S.I.Kubarev, E.A.Pshenichnov. *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 66 (1974)
66. S.N.Batchelor, K.A.McLauchlan, I.A.Shkrob. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 327 (1991)
67. M.Okazaki, S.Sakata, R.Konaka, T.Shiga. *J. Chem. Phys.*, **86**, 6792 (1987)
68. S.A.Mikhailov, K.M.Salikhov, A.M.Plato. *Chem. Phys.*, **117**, 197 (1987)
69. I.V.Koptyug, N.N.Lukzen, E.G.Bagryanskaya, A.B.Doktorov. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 467 (1990)
70. A.I.Shushin. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 274 (1991)
71. С.М.Михайлов. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХКиГ СО АН ССР. Новосибирск, 1988
72. С.М.Михайлов, П.П.Пуртов. *Теорет. и эксперим. химия*, **24**, 519 (1988)

73. A.M.Osintsev, P.P.Purtov, K.M.Salikhov. *Chem. Phys.*, **174**, 237 (1993)
74. V.A.Morozov, A.B.Doktorov, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys.*, **179**, 287 (1994)
75. I.A.Shkrob, V.F.Tarasov, E.G.Bagryanskaya. *Chem. Phys.*, **153**, 427 (1991)
76. E.G.Bagryanskaya, V.F.Tarasov, N.I.Avdievich, I.A.Shkrob. *Chem. Phys.*, **162**, 213 (1992)
77. V.F.Tarasov, E.G.Bagryanskaya, I.A.Shkrob, N.I.Avdievich, N.D.Ghatlia, N.N.Lukzen, N.J.Turro, R.Z.Sagdeev. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 110 (1995)
78. A.P.Parnachev, E.G.Bagryanskaya, V.F.Tarasov, N.N.Lukzen, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 245 (1995)
79. A.I.Shushin. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 413 (1998)
80. П. А. Пуртов. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХКиГ СО АН СССР. Новосибирск, 1982
81. K.M.Salikhov, R.T.Galeev. *Mol. Phys.*, **99**, 1005 (1998)
82. J.B.Pedersen. *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 333 (1977)
83. A.B.Doktorov, S.A.Mikhailov, P.P.Purtov. *Chem. Phys.*, **160**, 223 (1992)
84. A.M.Osintsev, P.A.Purtov, A.B.Doktorov. *Chem. Phys.*, **185**, 281 (1994)
85. K.M.Salikhov, Y.Sakaguchi, H.Hayashi. *Chem. Phys.*, **220**, 355 (1997)
86. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 234 (1985)
87. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, Yu.A.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 138 (1985)
88. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, T.V.Leshina, N.E.Polyakov, Yu.A.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 220 (1985)
89. Yu.P.Tsentalovich, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, A.A.Obynochny, R.Z.Sagdeev, H.-K.Roth. *Chem. Phys.*, **142**, 75 (1990)
90. И.В.Коптиюг. Дис. канд. физ.-мат. наук, ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 1990
91. Н.И.Авдьевич. Дис. канд. физ.-мат. наук, ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 1992
92. V.R.Gorelik, N.N.Lukzen, A.V.Morozov, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys.*, **224**, 229 (1997)
93. Y.Yamakage, T.Nagashima, K.Maeda, H.Murai, T.Azumi. *Appl. Magn. Reson.*, **12**, 441 (1997)
94. A.B.Doktorov, S.A.Mikhailov, P.P.Purtov. *Chem. Phys.*, **160**, 239 (1992)
95. S.A.Mikhailov, P.P.Purtov, A.B.Doktorov. *Chem. Phys.*, **166**, 35 (1992)
96. I.V.Koptyug, N.N.Lukzen, E.G.Bagryanskaya, A.B.Doktorov, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys.*, **162**, 165 (1992)
97. I.V.Koptyug, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys.*, **145**, 375 (1990)
98. I.V.Koptyug, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 503 (1989)
99. R.Z.Sagdeev, E.G.Bagryanskaya, I.V.Koptyug, Yu.P.Tsentalovich, A.V.Yurkovskaya. In *Spin Chemistry. (Oji International Conference on Spin Chemistry at Omakoma)*. (Ed. Y.J.I'Haya). Hokkaido, 1991. P. 138
100. F.J.J.De Kanter, R.Kaptein, R.A.von Santen. *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 575 (1977)
101. A.V.Yurkovskaya, O.B.Morozova, R.Z.Sagdeev, S.V.Dvinskikh, G.Bunkowsky, H.M.Vieth. *Chem. Phys.*, **197**, 157 (1995)
102. S.V.Dvinskikh, G.Bunkowsky, K.M.Salikhov, H.-M.Vieth. *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 401 (1997)
103. N.V.Lebedeva, E.G.Bagryanskaya, I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev, M.D.E.Forbes. *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 295 (1999)
104. J.C.Scaiano. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 252 (1982)
105. A.Yurkovskaya, S.Grosse, S.Dvinskikh, O.Morozova, H.M.Vieth. *J. Chem. Phys.*, **103**, 980 (1999)
106. А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Наука, Новосибирск, 1978. С. 296
107. N.J.Turro, W.R.Cherry. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7431 (1978)
108. M.B.Zimmt, C.Doubleday Jr., N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3363 (1984)
109. I.R.Gould, M.B.Zimmt, N.J.Turro, B.H.Baretz, G.F.Lehr. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4607 (1985)
110. P.P.Levin, V.A.Kuzmin. *Chem. Phys.*, **162**, 79 (1992)
111. T.Ulrich, U.E.Steiner. *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 365 (1984)
112. Е.Н.Степ, В.Ф.Тарасов, А.З.Янкелевич. *Хим. физика*, **7**, 1487 (1988)
113. I.A.Shkrob, V.F.Tarasov, A.L.Buchachenko. *Chem. Phys.*, **153**, 443 (1991)
114. K.A.McLauchlan, S.R.Nattrass. *Mol. Phys.*, **65**, 1483 (1988)
115. G.L.Closs, M.D.E.Forbes, J.R.Noris Jr. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3592 (1987)
116. V.F.Tarasov, H.Yashiro, K.Maeda, T.Azumi, I.A.Shkrob. *Chem. Phys.*, **212**, 353 (1996)
117. E.G.Bagryanskaya, A.P.Parnachev, G.S.Ananchenko, V.F.Tarasov, N.N.Lukzen, R.Z.Sagdeev. In *The VIth Chianti Workshop on Magnetic Resonance. (Abstracts of Reports)*. San Miniato, 1995. P. 3
118. E.G.Bagryanskaya, N.V.Lebedeva, M.V.Fedin. In *The 17th IUPAC Symposium on Photochemistry. (Abstracts of Reports)*. Barcelone, 1998. P. 53
119. E.G.Bagryanskaya, M.V.Fedin, N.V.Lebedeva. In *International Conference on Reactive Intermediates and Reaction Mechanisms. (Abstracts of Reports)*. Ascone, 1998. P. 31
120. G.S.Ananchenko, E.G.Bagryanskaya, V.F.Tarasov, R.Z.Sagdeev, H.Paul. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 267 (1996)
121. A.P.Parnachev, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3854 (1997)
122. Е.Г.Багрянская, Ю.А.Гришин, Р.З.Сагдеев, В.Ф.Тарасов, И.А.Шкроб, А.Л.Бучаченко. *Хим. физика*, **10**, 1365 (1991)
123. N.V.Lebedeva, E.G.Bagryanskaya, V.R.Gorelik, I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev. In *The VIth International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena. (Abstracts of Reports)*. Emmetten, 1999. P. 76
124. N.I.Avdievich, E.G.Bagryanskaya, V.F.Tarasov, R.Z.Sagdeev. *Z. Phys. Chem.*, **182**, 107 (1993)
125. U.E.Steiner, J.R.Wu. *Chem. Phys.*, **162**, 53 (1992)
126. V.A.Morozov, S.V.Isakov, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Rep.*, **16**, 559 (1997)
127. V.F.Tarasov, M.D.Forbes. *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 245 (2000)
128. V.V.Tarasov, H.Yashiro, K.Maeda, T.Azumi, I.A.Shkrob. *Chem. Phys.*, **212**, 253 (1996)
129. V.F.Tarasov, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, A.L.Buchachenko. *Mendeleev Commun.*, 85 (1991)
130. M.Okazaki, Y.Tamimoto, Y.Konishi, K.Toriyama. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9403 (1996)
131. Y.Konishi, M.Okazaki, K.Toriyama. *Appl. Magn. Reson.*, **11**, 135 (1996)
132. G.L.Closs, R.J.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1639 (1979)
133. R.J.Miller, G.L.Closs. *Rev. Sci. Instr.*, **52**, 1876 (1981)
134. J.-K.Vollenweider, H.Fischer, J.Hennig, R.Leuschner. *Chem. Phys.*, **97**, 217 (1985)
135. J.-K.Vollenweider, H.Fischer. *Chem. Phys.*, **124**, 333 (1988)
136. Ю.А.Гришин. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 1978
137. N.L.Lavrik, V.E.Khmelinsky. *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 582 (1987)
138. A.P.Parnachev, E.G.Bagryanskaya, V.F.Tarasov, N.N.Lukzen, N.I.Avdievich, R.Z.Sagdeev. In *The IIId International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena. (Abstracts of Reports)*. Chicago, 1994. P. 69
139. E.G.Bagryanskaya, V.R.Gorelik, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 655 (1997)
140. M.V.Fedin, P.A.Purtov, E.G.Bagryanskaya. *J. Chem. Phys.*, **111**, 5491 (1999)
141. A.P.Parnachev, P.A.Purtov, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *J. Chem. Phys.*, **107**, 9942 (1997)
142. E.G.Bagryanskaya, V.R.Gorelik, A.P.Parnachev, R.Z.Sagdeev. In *The 28th Congress on Magnetic Resonance and Related Phenomena. (Abstracts of Reports)*. Canterbury, 1996. P. 79

143. N.N.Lukzen, U.E.Steiner. *Mol. Phys.*, **86**, 1271 (1995)
144. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 3*. Наука, Москва, 1998
145. М.В.Федин, Е.Г.Багрянская. В кн. *Всерос. школа-семинар по химической физике. (Тез. докл.)*. Туапсе, 1999. С. 42
146. N.N.Lukzen, V.A.Morozov, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys.*, **241**, 193 (1999)
147. F.J.Adrian. *J. Chem. Phys.*, **54**, 3918 (1971)
148. T.N.Makarov, E.G.Bagryanskaya, S.R.Shakirov, N.N.Lukzen, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 252 (2000)

STIMULATED AND DYNAMIC NUCLEAR POLARISATION IN PHOTOCHEMICAL RADICAL REACTIONS

E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev

*International Tomography Centre of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
3a, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)233–1399*

Highly sensitive time-resolved magnetic resonance techniques, based on the influence of radio-frequency and switching magnetic fields on the nuclear polarization diamagnetic radical products are considered. The applications of these methods to the investigation of short-lived radical intermediates (radical pairs, biradicals, free radicals and radical-ions) formed in photochemical reactions in homogeneous and molecular-organised media are discussed.

Bibliography — 148 references.

Received 25th April 2000