

А. Л. БУЧАЧЕНКО, Э. М. ГАЛИМОВ, В. В. ЕРШОВ,
Г. А. НИКИФОРОВ, А. Д. ПЕРШИН

**ОБОГАЩЕНИЕ ИЗОТОПОВ, ИНДУЦИРОВАННОЕ МАГНИТНЫМИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 2 II 1976)

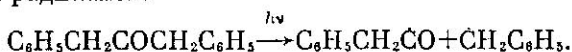
В большинстве элементарных химических реакций спины электронов и ядер сохраняются. Имеется, однако, большой класс радикальных реакций, в которых могут реализоваться долгоживущие состояния (например, радикальные пары), спины электронов и ядер в которых не сохраняются. Несохраниение спинов приводит к ряду замечательных следствий — к магнитным эффектам в химических реакциях. Один из них — магнитная поляризация ядер в химических реакциях ⁽¹⁾ — был открыт в 1967 г. ^(2, 3), второй эффект — зависимость скорости радикальных реакций от магнитного поля — обнаружен в работах Е. Л. Франкевича ⁽⁴⁾ и Ю. Н. Моллина с соавторами в 1972 г. ⁽⁵⁾. Третий эффект — обогащение магнитных изотопов в химических реакциях — рассматривается в настоящем сообщении.

При фотохимическом распаде дибензилкетона (C₆H₅CH₂)₂CO (облучение проводилось ртутной лампой ДРШ-1000 в полосе λ > 300 нм) в обескислороженном растворе в бензоле или гексане было обнаружено, что дибензилкетон обогащается изотопом углерода ¹³C, причем степень обогащения растет с увеличением глубины распада кетона (табл. 1).

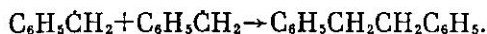
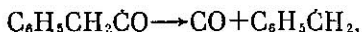
Изотопный состав углерода определялся на масс-спектрометре МИ-1309 по методике, описанной в ⁽⁶⁾. Результаты анализа представлены в относительных величинах δ¹³C,

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{0,0112372} - 1 \right) \cdot 100\%.$$

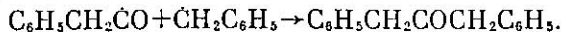
Фотохимический распад кетона происходит в триплетном состоянии с образованием радикалов:



Далее радикалы превращаются в следующих реакциях:



Изотопное обогащение дибензилкетона создается в реакции рекомбинации радикалов:



Вероятность рекомбинации зависит от энергии сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия в радикалах, т. е. зависит от магнитного момента ядер. Причиной такой зависимости является триплет-синглетная конверсия в радикальных парах, образующихся при встрече радикалов. Вероятность рекомбинации определяется матричными элементами триплет-синглетного смешения:

$$\langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle = 1/2 \left(\Delta g \beta H + \sum_i a_i m_i^{(1)} - \sum_j a_j m_j^{(2)} \right) \quad (1)$$

$$\langle T_+, m_i-1 | \mathcal{H} | S, m_i \rangle = - (1/8)^{1/2} a_i [I_i(I_i+1) - m_i(m_i-1)], \quad (2)$$

$$\langle T_-, m_i+1 | \mathcal{H} | S, m_i \rangle = (1/8)^{1/2} a_i [I_i(I_i+1) - m_i(m_i+1)], \quad (3)$$

где \mathcal{H} — спин-гамма-тонкий пары, включающий зеемановское, обменное и сверхтонкое взаимодействия:

$$\mathcal{H} = g_1 \beta H \hat{S}_1 + g_2 \beta H \hat{S}_2 - J(1/2 + 2S_1 S_2) + \sum_i a_i \hat{I}_i \hat{S}_1 + \sum_j a_j \hat{I}_j \hat{S}_2, \quad (4)$$

\hat{S}_1 и \hat{S}_2 — операторы спинов электронов первого и второго радикалов, \hat{I}_i и \hat{I}_j — операторы ядерных спинов этих радикалов, $m_i^{(1)}$ и $m_j^{(2)}$ — проекции ядерных спинов в радикалах, I_i — полный спин i -группы ядер, a_i и a_j — константы сверхтонкого взаимодействия.

Таблица 1

Содержание изотопа ^{13}C в дибензилкетоне при различных глубинах превращения (фотолиз в поле Земли)

Глубина превращения, %	Измеренный изотопный состав дибензилкетона, $\delta^{13}\text{C}$, ‰	Обогащение изотопом ^{13}C в пересчете на центральный атом углерода, ‰
00	-2,70	—
75	-2,28	6,5
80	-2,01	10,6
94	-1,67	15,9
98	-1,60	17,0

Таблица 2

Зависимость обогащения от напряженности магнитного поля (глубина превращения $\sim 80\%$)

Напряженность поля, э	Измеренный изотопный состав дибензилкетона, $\delta^{13}\text{C}$, ‰	Обогащение изотопом ^{13}C в пересчете на центральный атом углерода, ‰
Земное	-2,07	9,5
180	-2,37	5,0
350	-2,30	6,0
530	-2,30	6,0

Из соотношений (1) — (3) следует, что «магнитные» пары (пары, содержащие радикалы с магнитными ядрами ^{13}C) рекомбинируют быстрее, чем «немагнитные» пары, содержащие ^{12}C . Поэтому дибензилкетон обогащается изотопом ^{13}C , а радикалы с немагнитными ядрами избегают рекомбинации.

Из соотношений (1) — (3) следует также, что наибольшее обогащение должно наблюдаться для центрального углеродного атома, поскольку сверхтонкое взаимодействие на карбонильном атоме углерода в радикале $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ намного превосходит все остальные сверхтонкие взаимодействия в паре и составляет ~ 150 э.

Распад дибензилкетона в принципе может сопровождаться кинетическим изотопным эффектом, который также должен вызвать обогащение изотопом ^{13}C дибензилкетона. Однако в радикальных реакциях кинетические изотопные эффекты обычно малы (?). Кинетический изотопный эффект, рассчитанный по отношению приведенных масс вдоль координаты Слетера для связи $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$, не должен превышать $\sim 2\%$. Кроме того наличие кинетического изотопного эффекта должно привести к обогащению изотопом ^{13}C дибензила. Изотопный анализ этого продукта показал, что этого не произошло ($\delta^{13}\text{C}$ дибензила составило $-2,59\%$).

В отличие от кинетических изотопных эффектов, изотопные эффекты, обусловленные сверхтонким взаимодействием, должны зависеть от напряженности магнитного поля. Эксперименты, проведенные в разных магнитных полях, показали, что обогащение действительно падает с увеличением напряженности поля (табл. 2).

Таким образом, мы имеем дело с новым типом изотопного эффекта.

Максимальное изотопное обогащение, обусловленное ядерно-спиновым изотопным эффектом, должно наблюдаться в молекулах, рожденных из триплетных пар. Если молекулы рождаются при рекомбинации пар случай-

но встречающихся радикалов, в которых устанавливается произвольная спиновая корреляция, обогащение будет существенно меньше максимально возможного. По-видимому, в наших экспериментах реализуется именно этот случай.

Обнаруженное нами новое явление обогащения магнитных изотопов в химических реакциях представляет значительный теоретический и практический интерес.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17 XII 1975

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, М., «Наука», 1974.
² J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen, Zs. Naturforsch., B. 22a, 1551 (1967). ³ H. Ward, R. Lawler, R. Cooper, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5518 (1967). ⁴ Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, Письма ЖЭТФ, т. 14, № 11 (1971). ⁵ Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов и др., Письма ЖЭТФ, т. 16, 599 (1972). ⁶ Э. М. Галимов, Геохимия стабильных изотопов углерода, М., «Недра», 1968. ⁷ Э. М. Галимов, ЖФХ, т. 46, 2899 (1972).