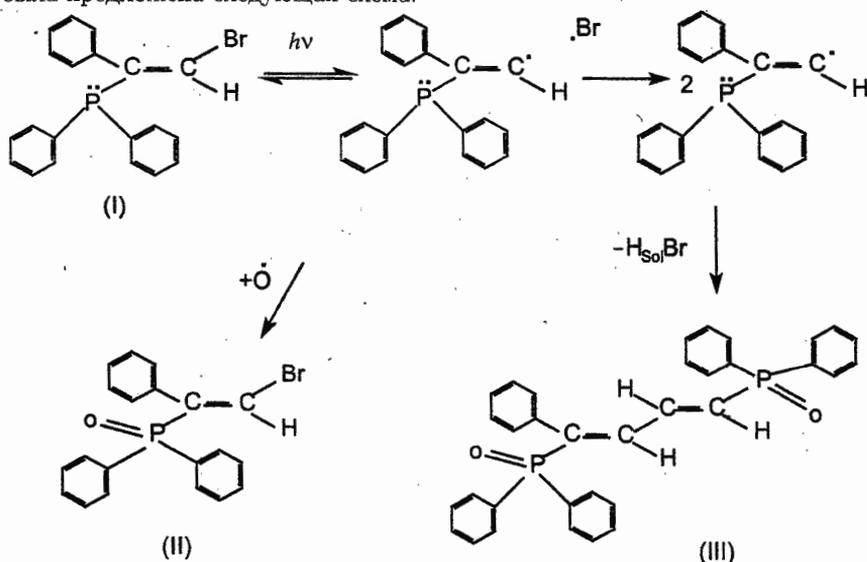


М. Н. Букина, А. В. Бармасов, М. В. Сендюрёв, В. Е. Холмогоров

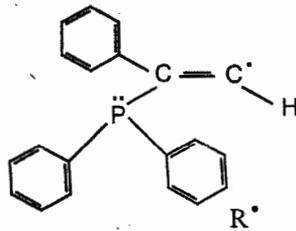
## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА 1-БРОМ-2-ФЕНИЛ-2-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТЕНА

Ранее [1, 2] было установлено, что при УФ-облучении раствора 1-бром-2-фенил-(дифенилфосфино)этена (I) в гексане происходит фотохимическая реакция, в результате которой образуются два новых соединения: 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфороил)этен (II) и 1,4-бис(дифенилфосфороил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (III). Соединение (II) не люминесцирует, тогда как (III) обладает интенсивной люминесценцией. В представленной работе изучено влияние внешнего постоянного магнитного поля ( $H_0 = 0,5-3000$  Э) на выход продуктов фотореакции. Обнаружено, что интенсивность люминесценции  $I$ , возникающей после УФ-облучения раствора (I), возрастает при проведении реакции в магнитном поле. При этом максимальное увеличение интенсивности происходит в результате облучения в поле  $H_0 \sim 200$  Э (около  $1,6 \cdot 10^4$  А/м). Полученный эффект объясняется зависимостью эволюции спинов (синглет (S)  $\leftrightarrow$  триплет (T)) в радикальной паре (РП), образующейся в первичной стадии фотореакции, от внешнего магнитного поля  $H_0$ , причиной которой является различие  $g$ -факторов свободных радикалов и сверхтонкое взаимодействие (СТВ) неспаренных электронов пары с магнитными ядрами.

В работах [1, 2] было показано, что в результате фотолиза раствора (I) появляются два соединения, одно из которых выпадает в осадок и не люминесцирует, а второе остается в растворе и обладает интенсивной люминесценцией с максимумом 420 нм. Для данной фотореакции была предложена следующая схема:



Из нее видно, что образование продукта (II) происходит в ходе геминальной рекомбинации в клетке растворителя, тогда как для возникновения диена (III) необходим выход в объем радикала  $R^\bullet$ :



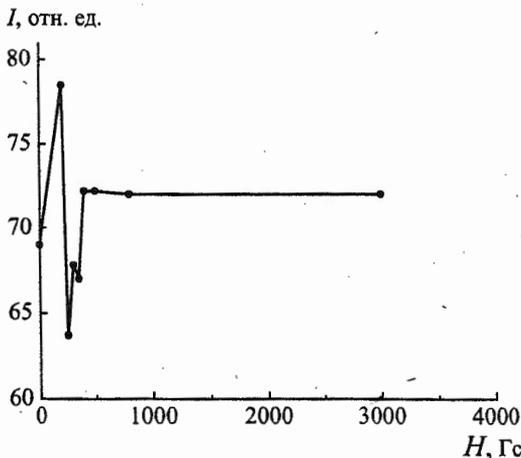
с последующим появлением диффузионной пары  $[R^{**}R]$ . При этом для формирования продукта (III) необходимо, чтобы спины пары были скоррелированы. Очевидно, что геминальная рекомбинация  $[R^{**}Br]$  более вероятна. Однако процесс интеркомбинационной конверсии РП может препятствовать геминальной рекомбинации и привести к возрастанию количества диффузионных пар. При этом выход люминесцирующего продукта (III) должен увеличиться. Известно, что на процессы интеркомбинационной конверсии в РП влияет внешнее магнитное поле [3].

С целью изучения эффекта магнитного поля раствор исследуемого образца в кварцевой кювете помещался между полюсами электромагнита. Облучение производилось светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 в течение 3 мин. Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра Hitachi-850. Контроль оптической плотности образцов осуществлялся с помощью двухлучевого призмного спектрофотометра Spcord UV VIS.

На рисунке приведена зависимость  $I = f(H)$  для раствора (I) ( $C \sim 10^{-4}$  моль/л). Видно, что наблюдается эффект влияния внешнего магнитного поля на интенсивность люминесценции, который может быть объяснен воздействием этого поля на выход люминесцирующего продукта (III). При этом максимальный эффект (около 15%) происходит в области полей  $H_0 \approx 200$  Э ( $1,6 \cdot 10^4$  А/м). При более высоких значениях напряженности поля увеличение интенсивности составляет до 4%.

Как видно из схемы фотопроцесса, после поглощения света происходит разрыв связи C-Br с образованием синглетной РП  $[R^{**}Br]$ . Далее возможны два пути: геминальная рекомбинация пары  $[R^{**}Br]$  в «клетке» с образованием исходной молекулы; выход радикалов в объем, где при встрече  $[R^{**}R]$  создается диффузионная пара, результатом рекомбинации которой является диен (III). Очевидно, что интеркомбинационная конверсия в геминальной паре будет препятствовать рекомбинации  $[R^{**}Br]$  и способствовать выходу радикалов в объем, тем самым увеличивая вероятность рекомбинации диффузионной пары  $[R^{**}R]$ .

Возможность интеркомбинационных переходов в РП определяется взаимодействием элек-



Зависимость интенсивности люминесценции в максимуме испускания ( $\lambda_{em} = 420$  нм,  $\lambda_{ex} = 345$  нм) от величины напряженности внешнего магнитного поля.

тронных спинов с внешним магнитным полем  $H_0$  и с магнитным полем, создаваемым ядрами, а также обменным взаимодействием. Гамильтониан этого взаимодействия имеет вид [3]

$$H = \beta H_0 g_1 S_1 + \beta H_0 g_2 S_2 + \sum_i a_{1i} I_{1i} S_1 + \sum_j a_{2j} I_{2j} S_2 - J(r)(1/2 - 2S_1 S_2),$$

где  $g_1, g_2$  -  $g$ -факторы радикалов;  $\beta$  - магнетон Бора;  $a_{i,k}$  - константы сверхтонкого взаимодействия,  $S_1, S_2$  - операторы спинов радикалов;  $J(r)$  - обменный интеграл. Первые два члена описывают зеэмановское взаимодействие электронов с внешним магнитным полем  $H_0$ , третий и четвертый - сверхтонкое взаимодействие электронов с магнитными ядрами в образовавшихся свободных радикалах РП, а пятый - обменное взаимодействие спинов.

В ходе рассматриваемой реакции участвуют два типа РП - геминальная пара  $[R^{**}Br]$  и диффузная пара  $[R^{**}R]$ . Сначала охарактеризуем эволюцию геминальной пары. Как известно [3],  $S \rightarrow T$  переходы в РП могут происходить за счет разницы  $g$ -факторов пары и в результате сверхтонкого взаимодействия электронов с ядрами. В случае  $\Delta g$ -механизма  $S \rightarrow T_0$  переходы осуществляются с частотой, равной разности частот ларморовской прецессии:

$$\omega_{ST_0} = \omega_1 - \omega_2 = (g_1 - g_2)\beta\hbar^{-1}H_0 = \Delta g\beta\hbar^{-1}H_0.$$

Тогда величину внешнего магнитного поля, инициирующего  $S \rightarrow T_0$  переходы, можно найти из выражения

$$H_0 = \omega_{ST_0} \hbar / \Delta g \beta.$$

В случае пары  $[R^{**}Br]$  разность  $g$ -факторов значительна. Если для органических радикалов  $g \approx 2$ , то для брома  $g = 1,56$  [4]. Тогда  $\Delta g \approx 0,44$ . Эффективное интеркомбинационное смешивание термов будет происходить при  $\omega_{ST_0} \sim 10^9$  рад/с [3]. Рассчитанная таким образом напряженность внешнего магнитного поля составляет  $H_0 \approx 245$  Э ( $2 \cdot 10^4$  А/м).

Обычно эффект магнитного поля, индуцируемый  $\Delta g$ -механизмом, наблюдается в более сильных полях:  $H_0 \geq 1000$  Э ( $8 \cdot 10^4$  А/м). Однако для данной пары за счет большой разности  $g$ -факторов  $S \rightarrow T_0$  переходы будут происходить уже в полях порядка 200-300 Э ( $(1,6-2,4) \cdot 10^4$  А/м). При  $H_0 \sim 10-100$  Э ( $(0,08-0,8) \cdot 10^4$  А/м) эффективно работает СТВ-механизм, вклад которого характеризуют третье и четвертое слагаемые в выражении для гамильтониана. Очевидно, что в изучаемом случае необходимо рассматривать оба механизма. При  $H_0 \sim 200$  Э ( $1,6 \cdot 10^4$  А/м) триплетные уровни  $T_+$  и  $T_-$  еще недостаточно удалены и поэтому становятся возможными переходы во все три триплетные состояния. В результате возникает так называемая интерференция каналов. Это объясняет тот факт, что полученная зависимость  $I = f(H)$  немонотонна. Монотонность могла бы наблюдаться в случае чистого  $\Delta g$ -механизма. Теоретический расчет вероятности рекомбинации РП от внешнего поля для пары с одним магнитным ядром со спином  $1/2$  и константой СТВ  $a$  показывает, что в полях напряженностью

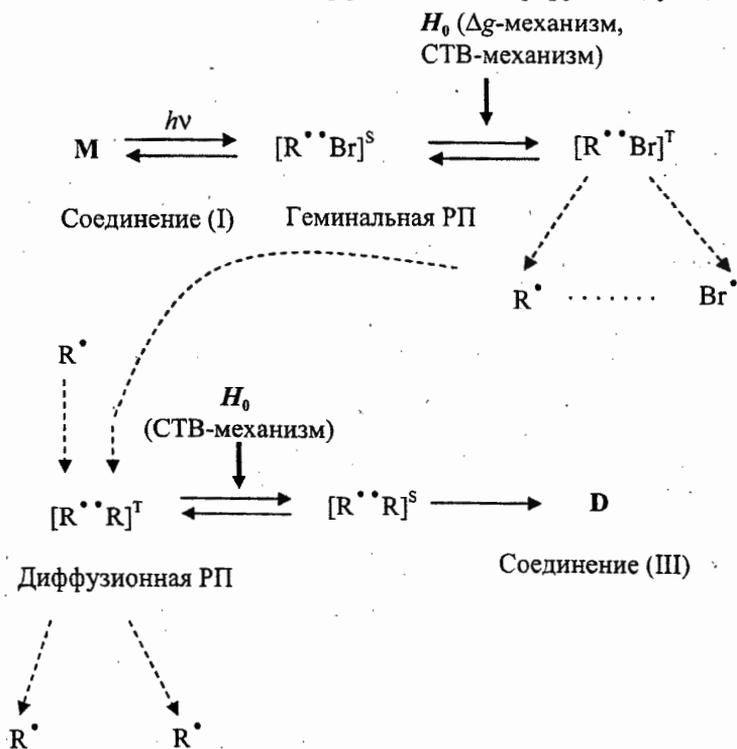
$$|g_1 - g_2|\beta\hbar^{-1}H_0 \sim a,$$

вероятность рекомбинации РП проходит через экстремум [3]. Так же выявлено, что для радикалов с большим количеством магнитных ядер зависимость может быть более сложная [3]. В случае рекомбинации пары  $[R^{**}Br]$  при  $H_0 = 200$  Э ( $1,6 \cdot 10^4$  А/м) (т.е. в поле, где зависимость  $I = f(H)$  проходит через максимум), значение выражения  $|g_1 - g_2|\beta\hbar^{-1}H_0$  составляет величину порядка 40 Э ( $3 \cdot 10^3$  А/м). Константы СТВ для рассматриваемых радикалов неизвестны. Согласно литературным данным [5], величины  $a$  для органических радикалов типа  $CH_2=CH^{\bullet}$  составляют несколько десятков гауссов (15-60 Гс ( $(15-60) \cdot 10^{-4}$  Тл)). Константа СТВ для радикала  $R^{\bullet}$  ( $P(Ph)_2 C(Ph)H = CH^{\bullet}$ ), вероятно, такого же порядка. Хотя в состав  $R^{\bullet}$  входит атом фосфора, имеющий магнитное ядро со спином  $1/2$ , он, в силу пространственной удаленности, не будет оказывать влияния на неспаренный электрон.

Рассмотрим диффузионную пару  $[R^{**}R]$ , которая является предшественницей люминесцирующего соединения (III). Очевидно, что  $I = f(H)$  характеризует количество прорекомбинировавших пар  $[R^{**}R]$  в зависимости от величины внешнего поля. В отличие от геминальной

пары  $[R^{\bullet\bullet}Br]$ , в диффузионной паре спины неспаренных электронов ориентированы случайным образом. Поскольку для триплетного уровня реализуются три возможных состояния ( $T_0$ ,  $T_+$  и  $T_-$ ), то статистические веса S- и T-состояний для диффузионной пары составляют  $1/4$  и  $3/4$  соответственно, т.е. преобладать будут триплетные пары. Для образования устойчивого продукта рекомбинация должна происходить из синглетного состояния [5], следовательно, выход (III) может повыситься за счет  $T \rightarrow S$  переходов в триплетных РП, индуцируемых внешним магнитным полем. Для радикальной пары  $[R^{\bullet\bullet}R]$  разность  $g$ -факторов будет равна нулю, и смешивание T- и S-состояний будет происходить за счет СТВ-механизма. Таким образом, в обоих рассмотренных случаях (для геминальной пары  $[R^{\bullet\bullet}Br]$  и диффузионной пары  $[R^{\bullet\bullet}R]$ ) влияние внешнего магнитного поля в реакции фотодимеризации 1-бром-2-фенил(дифенилфосфино)этена должно приводить к увеличению выхода продукта (III), причем максимальный эффект должен наблюдаться в полях  $H_0 \sim 250$  Э (около  $2 \cdot 10^4$  А/м).

Как видно из рисунка, кривая  $I = f(H)$  имеет максимум при  $H_0 \approx 200$  Э ( $1,6 \cdot 10^4$  А/м), что вполне согласуется с приведенными теоретическими оценками. Исследуемый радикальный процесс с учетом магнитных и спиновых эффектов демонстрирует следующая схема:



где ↓ указывает магниточувствительную стадию процесса.

При рассмотрении данной реакции не учитывалось обменное взаимодействие неспаренных электронов пары, которое определяется последним слагаемым в выражении для гамильтониана. Как показывают исследования [5], во многих случаях оправданным является предположение, что всюду, кроме расстояния предельного сближения радикалов, перекрытие орбиталей их неспаренных электронов пренебрежимо мало, и поэтому обменное взаимодействие можно не учитывать вплоть до предельного сближения радикалов, когда становится возможным их рекомбинация.

Таким образом, обнаружено влияние внешнего магнитного поля на выход продукта фотоиндуцируемой димеризации 1-бром-2-фенил(дифенилфосфино)этена. Максимальный эффект магнитного поля наблюдается в слабых полях порядка 200 Э ( $1,6 \cdot 10^4$  А/м). Предложен ме-

ханизм, определяющий стадию реакции, на которой поле оказывает воздействие. При этом наблюдается разумное соответствие полученных результатов и теоретических оценок. Следовательно, можно сделать вывод, что макроэнергетический радикальный процесс управляется микроэнергетическими изменениями условий реакции.

## Summary

*Bukina M. N., Barmasov A. V., Sendjurov M. V., Kholmogorov V. E.* The magnetic field effect on the photolysis of 1-brom-2-phenyl-2-(diphenylphosphino)ethene in hexane.

The external magnetic field effect on the yield of products of UV-irradiation of the solution of 1-brom-2-phenyl-2-(diphenylphosphino)ethene in hexane was studied. It is estimated, that at carrying out of irradiation in external field the yield of the luminescent product - 1,4-bis(diphenylphosphoroi)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene is increased. The maximum magnification is 15% and descends in a field 200 Oe ( $1,6 \cdot 10^4$  A/m).

## Литература

1. *Бужина М. Н., Бармасов А. В., Сендюров М. В., Холмогоров В. Е.* // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2001. Вып. 2 (№ 12). С. 134–135.
2. *Бужина М. Н., Бармасов А. В., Сендюров М. В., Холмогоров В. Е.* // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2002. Вып. 1 (№ 4). С. 20–28.
3. *Buchachenko A.* // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 2507–2528.
4. *Ядерный магнитный резонанс* / Под ред. П. М. Бородина. Л., 1982.
5. *Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических