

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. М. КОЗЫРЕВ

**МЕТОД РЕЗОНАНСНОГО ПАРАМАГНИТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
В МАГНЕТОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 26 IX 1951)

Роль магнитных методов в решении ряда вопросов, относящихся к химическому строению веществ и к природе химической связи, общеизвестна. В органической химии измерения статической магнитной восприимчивости имеют особенно важное значение при исследовании свободных радикалов и бирадикалов. Действительно, для обнаружения молекул, обладающих неиспаренными электронами, магнитный критерий является наиболее очевидным и, можно сказать, решающим.

Однако более широкое применение магнетохимических исследований для других классов органических веществ наталкивается на ряд затруднений; важнейшее из них заключается в том, что непосредственно измеряемая статическая восприимчивость обычно представляет собой алгебраическую сумму диамагнитной и парамагнитной частей. Выделение этих частей путем прямого эксперимента невозможно в рамках статических методов. Правда, для сильных парамагнетиков диамагнитная часть восприимчивости сводится к небольшой поправке, и поэтому обычно бывает достаточно ограничиться приближенной оценкой ее. Иначе дело обстоит в веществах, которые являются суммарно диамагнитными. Здесь парамагнитная часть восприимчивости может составлять значительную долю основной диамагнитной части.

В эмпирической системе магнитных инкрементов Паскаля положительный (парамагнитный) инкремент приходится приписывать ряду конститутивных факторов, в частности, двойной связи  $\text{>C=C<}$ , сопряженной двойной связи  $\text{>C=C-C=C<}$ , тройной связи  $\text{-C}\equiv\text{C-}$

и т. д. При этом нет возможности достоверно установить самую природу этих поправок. В самом деле, конститутивному «парамагнитному» инкременту может в действительности соответствовать: 1) просто уменьшение диамагнетизма, обязанное изменению конфигурации атомов при изменении типа связи; 2) «температурно независимый» парамагнетизм и 3) нормальный парамагнетизм того типа, который наблюдается в свободных радикалах. Разделить в каждом отдельном случае эти три возможных эффекта либо очень трудно, либо совсем не удается.

Метод парамагнитного резонанса позволяет существенно улучшить положение. Резонансное поглощение энергии радиочастотного маг-

нитного поля веществом является чисто парамагнитным эффектом. Поэтому с его помощью можно выделить истинный парамагнетизм вещества, маскируемый при статических измерениях диамагнетизмом.

Впервые метод парамагнитного резонанса был использован для органических соединений автором и С. Г. Салиховым (1), получившими кривые резонансного поглощения для свободного радикала  $C_{35}H_{25}$  (пентафенилциклопентадиенил). Кривая поглощения в этом веществе имеет один резонансный пик, положение которого соответствует эффективному гиромагнитному множителю  $g \approx 2$ . Это указывает на чисто спиновый характер магнетизма молекул  $C_{35}H_{25}$ , иными словами, позволяет утверждать, что основное состояние этих молекул есть  $\Sigma$ -состояние. К тому же выводу приводят и измерения статической восприимчивости  $C_{35}H_{25}$  в широком интервале температур (2).

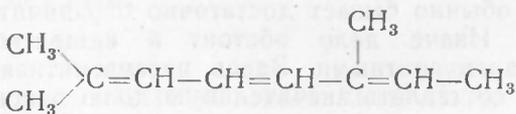
В настоящее время благодаря увеличению чувствительности установки оказалось возможным начать исследование парамагнитного резонанса и в веществах, являющихся суммарно диамагнитными.

Экспериментально парамагнитный резонанс изучается путем снятия зависимости коэффициента парамагнитного поглощения  $\chi''$  (или высокочастотной восприимчивости  $\chi'$ ) от напряженности статического магнитного поля  $H$ , расположенного перпендикулярно к осциллирующему магнитному полю постоянной амплитуды  $H_0 \ll H$  и постоянной частоты  $\nu$ . Условием резонанса является совпадение этой частоты с частотой прецессии Лармора, испытываемой магнитным моментом исследуемого вида частиц (атомов, молекул, ионов) во внешнем поле  $H$ :

$$\nu = (g\beta / h) H^*$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка,  $\beta$  — магнетон Бора и  $H^*$  — значение напряженности статического поля  $H$ , отвечающее максимуму  $\chi''$ . Величина  $\chi''$  измерялась в наших опытах при частоте  $\nu = 2,17 \cdot 10^6$  гц методом сеточного тока, предложенным Е. К. Завойским (4), и выражалась в относительных единицах.

Было изучено несколько соединений, в которых возможно предполагать наличие скрытого парамагнетизма, а именно: антрацен 

аллооцимен   $C_{17}H_{14}O_3$  и 1,9-дифенил-5-оксо-1,3,6,8-нонатетраен  $(C_{21}H_{18}O)$ .

В антрацене наблюдается, как известно, сильная экзальтация рефракции и ненормально малый (с точки зрения инкрементов Паскаля) диамагнетизм (3). Аллооцимен содержит три сопряженных двойных связи, а молекулы соединений  $C_{17}H_{14}O_3$  и  $C_{21}H_{18}O$  являются примерами высокосопряженных систем (9 и 11 сопряженных двойных связей соответственно, если учесть, что двойные связи в циклических группах и в группе  $\text{>C=O}$  также участвуют в сопряжении). Для контроля были поставлены опыты с бензолом и фурфуролом. В бензоле нет никаких оснований ожидать сколько-нибудь значительного скрытого парамагнетизма. С несколько меньшей определенностью то же можно сказать и о фурфуроле.

Полученные данные можно резюмировать так:

1. В бензоле и фурфуроле резонансного парамагнитного поглощения не обнаружено.
2. В антрацене и аллооцимене обнаружен измеримый эффект.

Кривая  $\chi''(H)$  имеет один резонансный пик, соответствующий эффективному гиромагнитному множителю  $g \approx 1$ . Интенсивность пика при понижении температуры более чем в 3 раза (от 300 до 90° K) возрастает у антрацена на  $\sim 15\%$ , у аллооцимена на  $\sim 25\%$ . Таким образом, мы имеем здесь дело с парамагнетизмом, очень слабо зависящим от температуры. Данные для аллооцимена приведены на рис. 1.

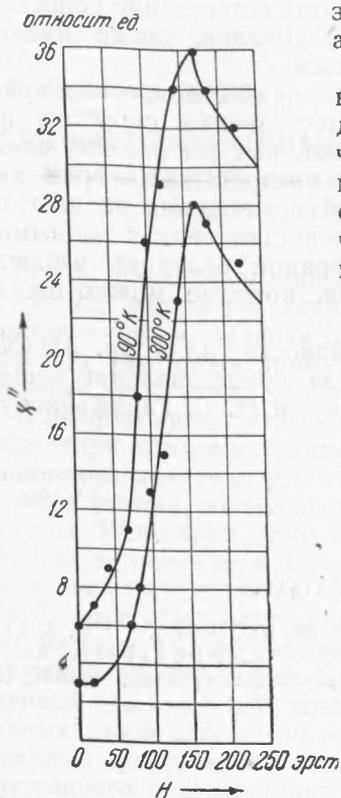


Рис. 1

3. Наиболее интересные результаты относятся к  $C_{17}H_{14}O_3$  и  $C_{21}H_{18}O$ . При 300° K для каждого из этих веществ были получены кривые  $\chi''(H)$  с двумя резонансными пиками примерно одинаковой интенсивности. Один из них соответствует чисто спиновому значению гиромагнитного множителя  $g \approx 2$ , а другой дает  $g \approx 1$ .

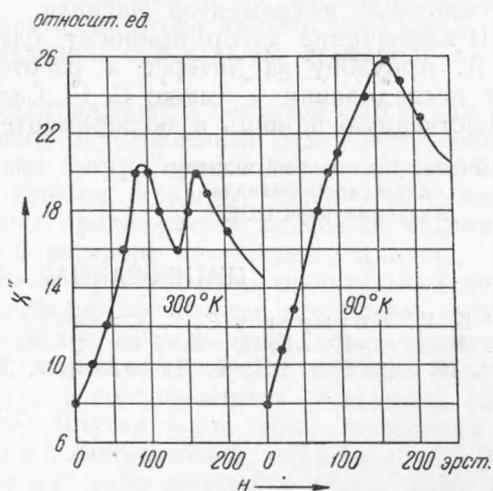


Рис. 2

При охлаждении до 90° K первый пик уменьшается настолько, что становится практически незаметным на фоне второго, у которого интенсивность возрастает приблизительно на 30%. Данные для  $C_{17}H_{14}O_3$  приведены на рис. 2.

Здесь мы, очевидно, имеем дело с двумя различными источниками эффекта: 1) с парамагнетизмом того же типа, который обнаружен нами в антрацене и аллооцимене, и 2) с нормальным парамагнетизмом того типа, который имеет место в свободных радикалах. Нормальный парамагнетизм должен возрастать при охлаждении (приблизительно обратно пропорционально абсолютной температуре). Однако вероятность возбужденных состояний типа свободных радикалов, конечно, становится очень малой при охлаждении до температуры жидкого кислорода. Этим и объясняется исчезновение резонансного пика.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. В бензоле и фурфуроле возбужденные состояния типа свободных радикалов отсутствуют.

2. Нет, повидимому, таких состояний и в антрацене и аллооцимене. Однако в них наблюдается парамагнетизм невыясненного пока происхождения, который трудно объяснить наличием в наших образцах парамагнитных загрязнений (необычное значение фактора  $g$  и слабая зависимость от температуры).

3. В высокосопряженных соединениях  $C_{17}H_{14}O_3$  и  $C_{21}H_{18}O$  при комнатной температуре имеют место возбужденные состояния типа свободных радикалов. Они практически исчезают при температуре жидкого кислорода. То обстоятельство, что вероятность таких состояний возрастает при увеличении числа двойных связей в молекуле (как это видно из сравнения с аллооцименом), естественно сопоставить с повышением устойчивости свободных радикалов, также имеющем место при увеличении числа двойных связей.

Изложенные опыты служат, насколько нам известно, первым прямым экспериментальным подтверждением существования скрытого парамагнетизма в диамагнетиках. Они позволяют, как мы видели, сделать и некоторые заключения, представляющие интерес для теории химической связи. Малая интенсивность линий поглощения не дает пока возможности строгого количественного сопоставления с данными по статической восприимчивости. Однако порядок величины наблюдаемых эффектов согласуется со значениями, которые можно ожидать на основании инкрементов Паскаля.

В заключение автор приносит благодарность чл.-корр. АН СССР Б. А. Арбузову за интерес к работе и за предоставление веществ для исследования, а также С. Г. Салихову и Н. С. Гарифьянову за существенную помощь в эксперименте.

Физико-технический институт  
Казанского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
7 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Козырев и С. Г. Салихов, ДАН, **58**, 1023 (1947). <sup>2</sup> E. Müller u. J. Müller-Rodloff, Ber., **69**, 4, 785 (1936). <sup>3</sup> L. Enderlein, Ann. de Chim., **10**, 5 (1938). <sup>4</sup> Е. К. Завойский, Докторская диссертация, ФИАН, 1944.