

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2/11-79

E-25

P1 - 12084

1263/2-1979

В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов, В.С.Роганов,
М.В.Фронтасьева, Н.И.Холодов

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА АТОМНЫЙ ЗАХВАТ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ

1979

P1 - 12084

В.С.Евсеев, Ю.В.Обухов,¹ В.С.Роганов,
М.В.Фронтасьева, Н.И.Холодов²

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА АТОМНЫЙ ЗАХВАТ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЮОНОВ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий".

¹ ИТЭФ, Москва

² НИИ по БИХС, Москва

Евсеев В.С. и др.

PI - 12084

Влияние электронной структуры замещенных углеводородов на атомный захват отрицательных мюонов

Обнаружено влияние молекулярной структуры замещенных углеводородов на атомный захват отрицательных мюонов. С удлинением углеводородной цепи в ряду монохлоралкилов увеличивается вероятность захвата алкильным остатком. Результаты интерпретируются с точки зрения чувствительности атомного захвата мезонов к средству электрона в атомах, распределению эффективного заряда и др.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОНЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Evseev V.S. et al.

PI - 12084

The Effect of the Electron Structure of Substituted Hydrocarbons on the Atomic Capture of Negative Muons

The effect of the molecular structure of substituted hydrocarbons on the atomic capture of μ^- -mesons has been observed. The probability of meson capture by alkyl residue is relatively increased with increasing the hydrocarbon chain in homologous series of monochloralkyles $C_nH_{2n+1}Cl$. The results are interpreted from the point of view of the sensitivity of the atomic capture of μ^- -mesons to electron relationship, the effective charge distribution, stability binds and the induction effect of the substituents.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Ранее нами сообщалось ^{1,2/} об обнаружении систематических отклонений от "z-закона" вероятностей ионной, фрагментарной и атомной локализации отрицательных мезонов в водородосодержащих соединениях с кристаллической и молекулярной структурой. В ^{3/} были установлены противоречия эксперимента с моделью Ау-Янга и Коузена ^{4/}.

Целью настоящей работы являлось изучение относительных вероятностей захвата μ^- -мезонов водородосодержащими фрагментами и атомами заместителя в алифатических хлоралкилах $C_nH_{2n+1}Cl$. Выбор в качестве мишеней жидкофазных замещенных углеводородов с типично ковалентными связями дает возможность определить влияние молекулярной структуры на скорость и механизмы атомной локализации μ^- -мезонов в отсутствие кристаллохимических факторов ионной решетки.

Вероятности захвата μ^- -мезонов радикалами C_nH_{2n+1} и атомом Cl определялись по временным спектрам μ^-e^- -распада, наблюдаемым для атомов C и Cl. μ^- -мезоны, замещающие валентные электроны орбиталей C-H, к моменту атомной локализации передаются связывающим атомам углерода. Та часть μ^- -мезонов / $\sim 10^{-2} - 10^{-1} \%$ / , которым удается образовать свободные μ^-H^+ -мезонные атомы водорода, достаточно быстро / $\sim 10^{-10} - 10^{-12}$ с / и практически полностью перехватывается к тяжелым атомам и не дает экспоненты μ^-e^- -распада со временем жизни мезоводорода. Поэтому рассматриваемые спектры электронов распада μ^-e^- из водородосодержащих молекул, включающих атомы H, C и Cl, по числу компонент не отличаются от спектров ранее исследованных бинарных соединений.

Экспериментальная установка и методика определения относительной вероятности захвата μ^- -мезонов в соединениях опи-

саны ранее ^{5,6/}. Измерения проводились на сепарированном мюонном пучке мезонного канала синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ ^{7/}.

Мишени из хлоралкилов квалификации "ч" или "чда" имели толщину по пучку от 4 до 7 г/см². Хлоралкилы помещались в тонкостенные стальные кюветы площадью 12 x 12 см². Суммарная толщина стенок железной кюветы составляла менее 0,15 г/см².

На рис. 1 приведены экспериментальные, нормированные на остановку мюона вероятности f_c захвата μ^- -мезонов углеводородными фрагментами хлоралкилов в зависимости от длины углеводородной цепи. Эти данные опубликованы нами ранее ^{1/} без обсуждения, кроме значений вероятности $W(\frac{C_2H_5}{Cl}) = 1,09 \pm 0,09$ для C_2H_5Cl . На том же графике нанесены аналогичные значения для спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ алифатического

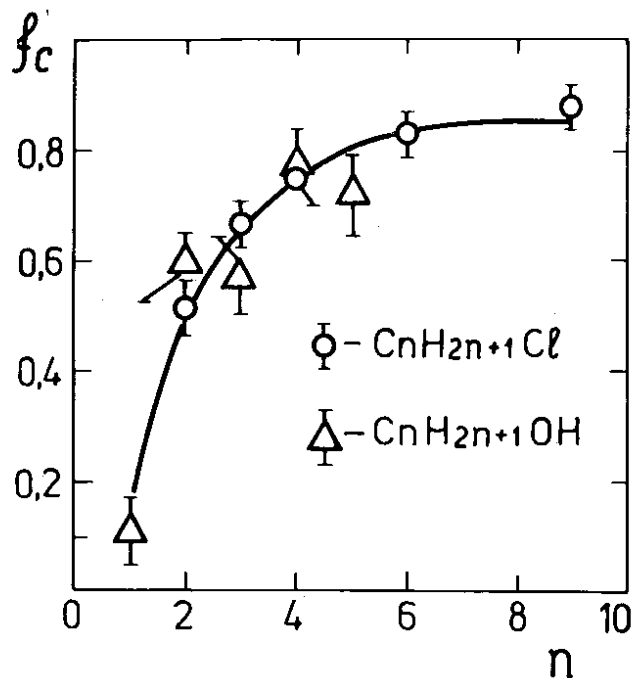


Рис. 1. Зависимость вероятности f_c захвата μ^- -мезонов алкильными радикалами в хлоралкилах и спиртах алифатического ряда от числа атомов углерода n_C .

ряда по данным ^{8/} и вероятность $W(C_4H_4/OH) = 3,17 \pm 0,45$ для третичного бутилового спирта, измеренного таким же образом, как это описано в ^{8/}.

Для количественной характеристики влияния молекулярной электронной структуры хлоралкилов и спиртов на распределение μ^- -мезонов между алкильными радикалами и заместителем введем химический инкремент вероятности захвата μ^- -мезонов в соединении $W_{хим}$. Определим его как отношение экспериментальной вероятности захвата μ^- -мезонов, например $W(\frac{C_nH_{2n+1}}{Cl})$ или $W(\frac{C_nH_{2n+1}}{OH})$ в соединении $C_nH_{2n+1}X$,

где X — C, OH, к относительной вероятности $W_{смеси}$ захвата μ^- -мезонов компонентами в смеси того же состава $C_nH_{2n+1} + X$. Поскольку в настоящее время вероятности захвата μ^- -мезонов компонентами смесей атомов и простых молекул, за немногим исключением ^{9/}, не измерены, то будем использовать в качестве $W_{смеси}$ отношения электронных долей алкильного остатка и заместителя. Такое определение $W_{смеси}$ равносильно допущению о соблюдении "z-закона" при распределении μ^- -мезонов между компонентами смесей или растворов. Химический инкремент вычисляется по уравнению

$$W_{хим} \left(\frac{C_nH_{2n+1}}{X} \right) = \frac{W}{W_{смеси}} = \frac{W \cdot z_X}{n z_C + (2n+1) \cdot z_H},$$

где z_C, z_X, z_H — порядковые номера элементов углерода, заместителя и водорода.

На рис. 2 изображена зависимость химических инкрементов захвата μ^- -мезонов в хлоралкилах $W_{хим} \left(\frac{C_nH_{2n+1}}{Cl} \right)$ от длины цепи n. Химические инкременты не остаются постоянными. Как видно из рис. 2, по мере удлинения углеводородной цепи имеет место тенденция к относительному возрастанию локализации μ^- -мезонов на углеводородном фрагменте по сравнению с хлором. Химические инкременты стремятся к насыщению. Их значение на плато равно $1,69 \pm 0,06$. Аналогичная тенденция наблюдается и для спиртов. Такой характер измене-

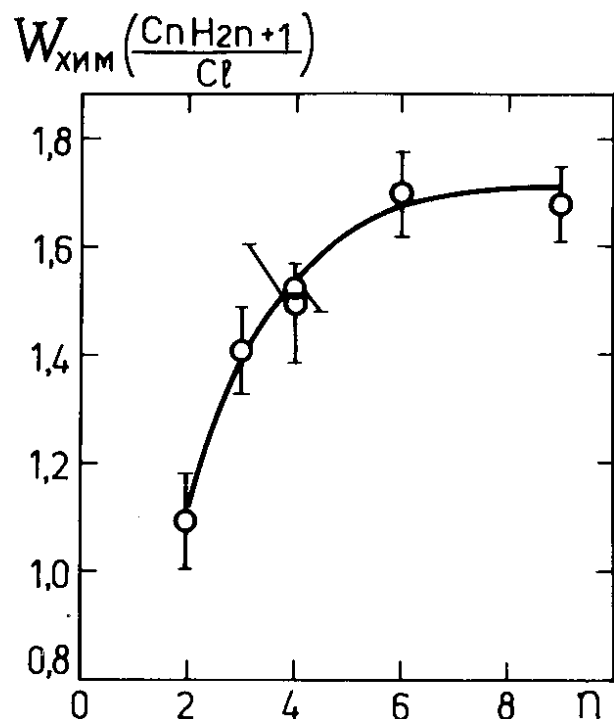


Рис.2. Зависимость химических инкрементов $W_{\text{хим}} \left(\frac{C_n H_{2n+1}}{Cl} \right)$

захвата μ^- -мезонов углеводородными цепями в хлоралкилах от длины цепей.

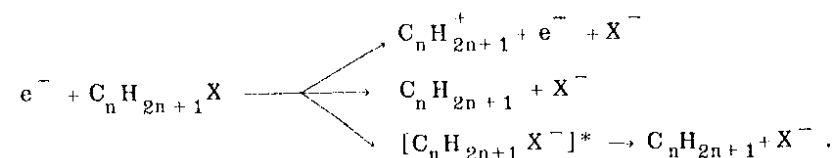
ния химических инкрементов захвата μ^- -мезонов алифатических монозамещенных углеводородах свидетельствует о влиянии молекулярной структуры на процесс распределения μ^- -мезонов между фрагментами и атомами. В частности, он коррелирует с затуханием передачи индукционного влияния в алифатической цепи /10/.

Известно, что с удлинением углеводородной цепи возрастает донорная способность алкильного радикала $C_n H_{2n+1}$. В частности, отрицательные значения индукционных постоянных Гафта возрастают от $\sigma_I = 0$ у CH_3 до $\sigma_I = -0,05$ у трет - $C_4 H_9$ и изо- $C_5 H_{11}$ /10/, и таким образом увеличивается электронная плотность валентной пары связи C-Cl на атоме хлора.

В эксперименте обнаруживается, что способность атомов хлора и гидроксильных групп захватывать μ^- -мезоны уменьшается с увеличением электронодонорных свойств алкильных групп. Такое поведение μ^- -мезонов аналогично реакционной способности сольватированных электронов по отношению к атомам галогена /11, 12/ в замещенных углеводородосодержащих соединениях.

Сопоставим процессы распределения μ^- -мезонов и электронов между атомами при их введении в вещество. Атомная, молекулярная или решеточная локализация μ^- -мезонов происходит через их взаимодействие с валентными или остовными электронами в интервале кинетических энергий от нуля до нескольких десятков или сотен электронвольт /13, 14/.

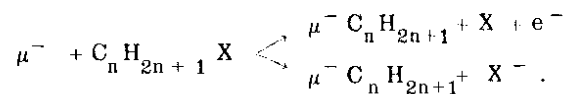
Из масс-спектрометрии ионов /15/ и радиационной химии свободного /"сухого"/ и сольватированного электронов /11, 12/ известны электрон-молекулярные реакции в газовой и конденсированной фазе. Обычно они изучаются в интервале энергий электронов $0 \div 70$ эВ и происходят /в зависимости от кинетической энергии атакующих электронов/ по одному из следующих диссоциативных механизмов:



Для двух последних каналов этой реакции при энергиях электрона $E_e \leq 10$ эВ и в реакциях нуклеофильного замещения сольватированных электронов реакционным центром является полярная связь $C^{+\delta} - X^{-\delta}$.

Процесс локализации отрицательных мезонов на атомах заместителя X можно аналогично также представить в форме мезон-молекулярных реакций ионизационного или диссоциативного захвата и нуклеофильного замещения.

Однако, в отличие от электронов, μ^- -мезонное взаимодействие с реакционным центром молекулы в определенных случаях, например при замещении остовных электронов, может завершиться его локализацией на атоме углерода по уравнению



Таким образом, для μ^- -мезона оказываются доступными оба партнера связи $C^{\delta+}-X^{\delta-}$. Помимо атаки по связи C-X μ^- -мезоны способны также локализоваться и на других атомах углеводородной цепи за счет фрагментации или диссоциативного отщепления атомов водорода.

Сравнение хода химических инкрементов захвата μ^- -мезонов атомами хлора $W_{\text{хим}}^{\text{Cl}}$ /рис. 3/ с изменением констант скоростей реакций сольватированных электронов с хлоралкилами в зависимости от числа углеводородных звеньев n указывает на их подобное уменьшение с ростом длины цепи. Оно коррелирует с уменьшением положительного эффективного заряда на атоме углерода реакционного центра, вызванным положительным индукционным влиянием алкильного остатка.

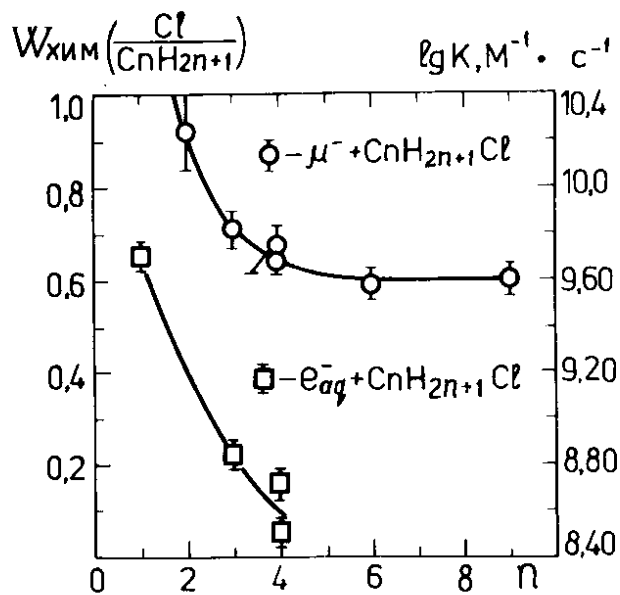


Рис.3. Сравнительное изменение химических инкрементов $W_{\text{хим}} \left(\frac{\text{Cl}}{C_n H_{2n+1}} \right)$ захвата μ^- -мезонов атомами хлора и констант скоростей реакций сольватированных электронов с хлоралкилами по мере удлинения углеводородной цепи.

Попытаемся отобразить влияние валентной структуры замещенных алкилов на относительное увеличение вероятности захвата μ^- -мезонов углеводородными радикалами с помощью усредненных индукционных постоянных $\bar{\sigma}_1$ Тафта, приходящихся на одно звено $CH_2(CH_3)$ в алифатической цепи. Зная коэффициент затухания индукционного влияния на каждое метиленовое звено $\nu = 2,8^{10/}$, оценим $\bar{\sigma}_1$ по формуле:

$$\bar{\sigma}_1 = \sigma_1^X \sum \frac{1}{\nu^{k-1}} / n,$$

где σ_1^X есть индукционная постоянная заместителя X для рядом стоящего углеводородного звена; k - номер положения звена в цепи; считая от заместителя; n - число углеводородных звеньев в алкильном радикале. Для цепи линейного строения, очевидно, $k=n$.

На рис. 4 построены зависимости между химическими инкрементами захвата μ^- -мезонов алкилами и усредненными константами $\bar{\sigma}_1$ в хлоралкилах. Между ними наблюдаются определенные корреляции.

Таким образом, вероятности образования мезонных атомов и фрагментов в мезон-молекулярных взаимодействиях подобно константам скоростей и выходам продуктов соответствующих электрон-молекулярных реакций коррелируют со средством к электрону и с эффективными положительными зарядами на их реакционных центрах.

Как известно, молекулярная структура соединений проявляется в электрон-молекулярных реакциях и в области энергий электронов $10 \div 100 \text{ эВ}^{15/}$ - через неаддитивность молекулярных сечений ионизации по сравнению со смесями атомов и их зависимость от наличия заместителей, степени ненасыщенности, молекулярного веса и т.д. Введение парциальных оболочечных вероятностей $\mu^- - e^-$ -замещения, пропорциональных сечениям, для описания атомной или фрагментарной локализации отрицательных мезонов, позволяет разделить вклады химической связи и атомной структуры и, в частности, установить различие парциальных вероятностей для валентных и внутренних электронов. Проследим на примере хлоралкилов за изменением пар-

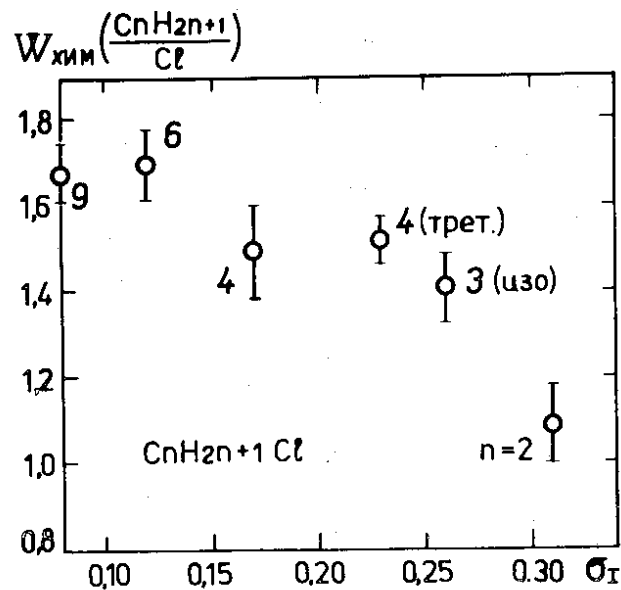


Рис.4. Корреляции между химическими инкрементами захвата μ^- -мезонов алкильными радикалами в хлоралкилах

$W_{\text{хим}}(\frac{C_n H_{2n+1}}{Cl})$ и усредненными индукционными электронными постоянными σ_I заместителей, приходящимися на одно углеводородное звено.

циальных вероятностей μ^-e^- -замещения валентных и остовных электронов по мере удлинения алкильной цепи /в грубом приближении равенства вероятностей замещения валентных связей C-H, C-C, C-Cl и равенства вероятностей для основных электронов углерода и хлора/. Для их нахождения составим и решим для каждой молекулы системы уравнений:

$$f_c = \sigma_{\text{вал.}} \cdot P_{\text{вал.}}^{\text{CH,CC}} + \sigma_{\text{ост.}} \cdot P_{\text{ост.}}^{\text{C}}$$

$$f_c = \sigma_{\text{вал.}} \cdot P_{\text{вал.}}^{\text{Cl}} + \sigma_{\text{ост.}} \cdot P_{\text{ост.}}^{\text{Cl}}$$

где $\sigma_{\text{вал.}}$ и $\sigma_{\text{ост.}}$ - парциальные вероятности μ^-e^- -замещения валентных /т.е., участвующих в связи/ и остовных электронов с локализацией μ^- -мезона на атомах алкильного

радикала или хлора; $P_{\text{вал.}}^{\text{CH,CC}}$, $P_{\text{вал.}}^{\text{Cl}}$, $P_{\text{ост.}}^{\text{C}}$, $P_{\text{ост.}}^{\text{Cl}}$ - электронные доли остовных и валентных электронов в атомах алкила и хлора, нормированные на общее число электронов в хлоралкиле.

Применяя формулу Полинга^{/16/}, связывающую степень ионности с разностью электроотрицательностей партнеров / $\kappa^{\text{Cl}} = 3,0$; $\kappa^{\text{C}} = 2,5$ /, и учитывая индукционные постоянные алкильных радикалов^{/10/}, оценим электронные заряды на атомах Cl в ряду $C_n H_{2n+1} Cl$. Они равны: -0,20 для $n=1$; -0,22 для $n=2$; -0,24 для $n=3$ и -0,25 для $n \geq 4$, относительно электронных долей валентных электронов.

Из рис. 5, на котором нанесены результаты расчета $\sigma_{\text{вал.}}$ и $\sigma_{\text{ост.}}$, видно, что относительные вероятности μ^-e^- -замещения валентных и остовных электронов антибатно изменяются по мере удлинения цепи с выходом на плато, начиная

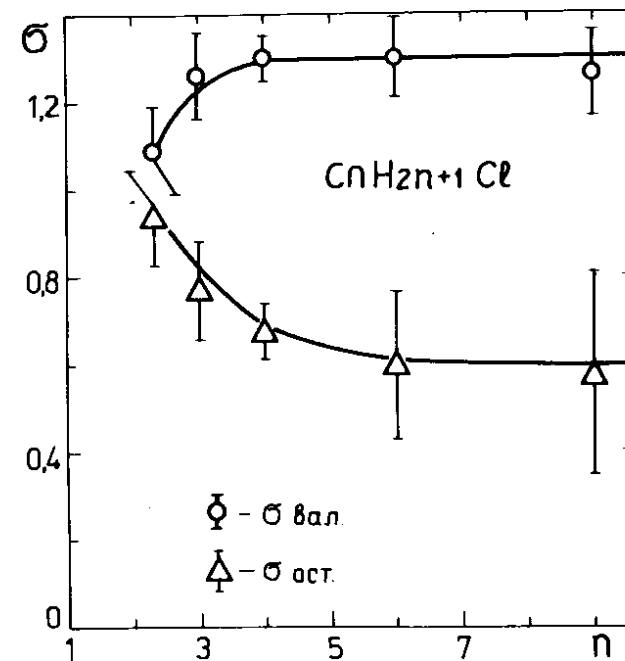


Рис.5. Изменение оболочечных парциальных вероятностей замещения валентных ($\sigma_{\text{вал.}}$) и остовных ($\sigma_{\text{ост.}}$) электронов в зависимости от числа углеводородных звеньев n_C в гомологическом ряду монохлоралкилов.

с $n_C = 4$, где их значения отличаются в два раза. Различие вероятностей может быть поставлено в соответствие как с меньшей энергией связи валентных электронов по сравнению с внутренними, так и эффектом экранирования внутренних электронов внешними. Если вместо валентных электронов для Cl учесть все электроны сверх заполненных оболочек $1s2s2p$, кривые на рис. 2 сместятся вниз примерно на 15%, но их относительное расположение и отношение $\sigma_{вал} / \sigma_{ост}$ не изменится.

В заключение сделаем несколько выводов:

1. На примере замещенных углеводородов установлено влияние молекулярной структуры соединений на распределение μ^- -мезонов между функциональными и остовными группами. Химический эффект сказывается в относительном увеличении вероятности захвата μ^- -мезонов атомами углеводородного радикала. Он интерпретируется с точки зрения чувствительности мезонов к электронному сродству, распределению эффективных зарядов и индукционному влиянию заместителей.

2. Из нормированных вероятностей атомного захвата оценены относительные оболочечные вклады $\mu^- - e^-$ -замещения валентных и остовных электронов в хлоралкилах, которые антибатно изменяются по мере возрастания длины углеводородной цепи. Валентные электроны вдвое эффективнее замещаются отрицательными мюонами по сравнению с остовными при числе звеньев в цепи более 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В.И. и др. Докл. АН СССР, 1973, 211, с. 316.
2. Гольданский В.И. и др. Вопросы атомной науки и техники. Серия физики высоких энергий и атомного ядра, вып. 2/4/. Изд. ФТИ АН УССР, Харьков, 1973, с. 65.
3. Евсеев В.С. и др. ОИЯИ, P14-10586, Дубна, 1977.
4. Au-Yang M.Y., Cohen M.L. Phys.Rev. 1968, 174, p. 468.
5. Бабаев А.И. и др. ЖЭТФ, 1966, 50, с. 877.
6. Евсеев В.С. и др. ОИЯИ, P1-10935, Дубна, 1977.
7. Варламов В.Г. и др. ОИЯИ, P1-4084, Дубна, 1968.
8. Джуреев А.А. и др. ЯФ, 1972, 16, с. 114.
9. Будяшов Ю.Г. и др. ЯФ, 1967, 5, с. 830.

10. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. РГУ, Ростов, 1966. Гаммет Л. Основы физической органической химии. "Мир", М., 1972.
11. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. "Наука", М., 1972; Szutka A. et al. J.Phys.Chem. 1965, 69, p. 289. Hart E.H. et al. J.Phys.Chem. 1964, 68, p. 1271.
12. Харп Э., Анбар М. Гидратированный электрон. Атомиздат, М., 1973.
13. Fermi E., Teller E. Phys.Rev., 1947, 72, p. 399. Huby R. Phys.Mag. 1949, 40, p. 685.
14. Haff P.H., Tomberella T.A. Annals of Physics. 1974, 86, p. 178.
15. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. "Химия", Л., 1972.
16. Pauling L.C. Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and crystals, Cornell Univ.Press, Uthaca, N.-Y. 2-nd ed. 1960.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 декабря 1978 года.