

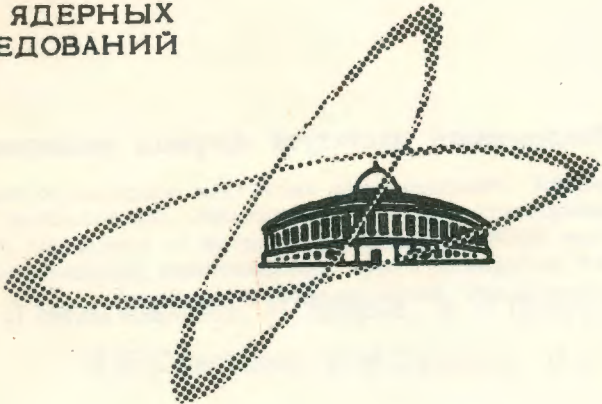
6854

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

P1 - 6854



Л.Вильгельмова, П.Зимрот, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин,
Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

НАБЛЮДЕНИЕ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИНДУКЦИОННОГО ЭФФЕКТА
ПО ЗАХВАТУ π^- -МЕЗОНОВ
СВЯЗАННЫМ ВОДОРОДОМ

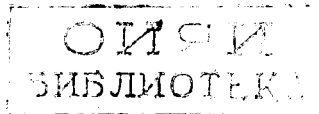
1972

P1 - 6854

Л.Вильгельмова, П.Зимрот, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин,
Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов

НАБЛЮДЕНИЕ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИНДУКЦИОННОГО ЭФФЕКТА
ПО ЗАХВАТУ π^- -МЕЗОНОВ
СВЯЗАННЫМ ВОДОРОДОМ

Направлено в ЖЭТФ



Экспериментально было установлено сильное подавление вероятности W ядерного захвата π^- -мезонов связанным водородом^{/1/}. Механизм этого подавления был объяснен в модели больших мезомолекул^{/2/}. Эта модель описывает основные, общие для всех молекул физические процессы, обуславливающие подавление, но не учитывает индивидуальных различий в строении молекул. Позднее было сделано заключение^{/3/}, что вероятность W чувствительна к распределению плотности электронов связи у атома водорода в молекулах. Действительно, в ряде случаев наблюдаются значительные отклонения от предсказаний модели больших мезомолекул, обусловленные особенностями химической связи водорода в молекулах. К таким эффектам можно отнести резкое подавление ядерного захвата π^- -мезонов водородом в сильных кислотах^{/4/} и проявление эффекта тождественных групп в основаниях^{/5/}.

В настоящей работе предпринята попытка наблюдения влияния индукционного эффекта электроноакцепторных заместителей на захват π^- -мезонов водородом в органических молекулах. Индукционный эффект связан с перераспределением плотности электронов связи $C-H$ при введении в молекулу заместителя, что должно приводить для использовавшихся нами электроноакцепторных заместителей к подавлению вероятности захвата W . Обычно индукционный эффект наблюдается по изменению реакционной способности молекулы, изменению ее дипольного момента, по ИК-спектрам, а также с помощью других более или менее косвенных методов.

Наш метод, чувствительный к плотности электронов связи $C-H$, является более прямым, поэтому представляется интересным определить его возможности. Измерения выполнены на пучке π^- -мезонов с энергией 80 Мэв синхротронного ускорителя ОИЯИ. Постановка эксперимента описана нами ранее^{/6/}. В таблице приведены результаты измерений. В нашем случае мерой проявления индукционного эффекта является подавление захвата $\epsilon = W/W_3$, где W и W_3 - вычис-

ляемые по модели больших мезомолекул /с одним параметром a^* , определяемым из опыта/ и экспериментальные значения вероятности захвата для данной молекулы.

Наиболее сильный эффект наблюдается для метильных производных ($\epsilon \sim 2-5$). Это связано с тем, что в насыщенных соединениях индукционный эффект наиболее сильно сказывается на атоме углерода, находящемся в α -положении к заместителю. Заметно меньший эффект ($\epsilon \sim 1,6$) в случае хлор- и нитропентана и циклогексанона связан с тем, что электронные эффекты слабо передаются по насыщенной цепи. Линейная зависимость величины подавления ϵ захвата π^- -мезонов водородом метильных групп от индукционной константы заместителя $^{17}/$ /см. рис. 1/ доказывает, что вызываемое акцепторными заместителями смещение электронного облака от атомов водорода играет основную роль в подавлении ядерного захвата. Для дихлорэтана и этиленгликоля индукционные константы взяты в первом приближении равными сумме констант отдельных заместителей $^{18}/$. При вычислении подавления ϵ для этиленгликоля предполагалось, что вероятность захвата π^- -мезонов водородом группы OH такая же, как в воде и щелочах $/a_0 = 1,28 \pm 0,15/$. По величине $\epsilon \sim 2-2,5$ ароматические производные находятся между метильными производными и производными пентана. Однако в этом случае индукционный эффект не является доминирующим, его вклад в подавление может искажаться эффектами сопряжения, которые могут действовать в противоположную сторону. Действительно, как видно из рис. 2, наблюдаемый эффект ϵ слабо коррелирован с индукционными константами σ_I $^{17}/$. Для дизамещенных бензолов были в первом приближении взяты удвоенные константы σ_I^M .

Заметим, что исходя из зависимости $\epsilon = f(\sigma_I)$ для метильных производных /рис. 1/ можно оценить индукционную константу σ_I для группы $-COCl$. Она оказывается равной $0,92 \pm 0,10$.

В заключение пользуемся случаем принести благодарность Н.Н.Зацепиной и И.Ф.Тупицыну, указавшим нам на возможность использования индукционных констант заместителей при анализе полученных результатов.

* $a = 2,05 \pm 0,04$ для алифатических и $a = 0,98 \pm 0,08$ для ароматических углеводородов.

Литература

1. А.Ф. Дунайцев, В.И. Петрухин, Ю.Д. Прокошкин, В.И. Рыкалин. ЖЭТФ, 42, 1680 /1962/;
С.С. Герштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. УФН, 97, вып. 1 /1969/.
2. Л.И. Пономарев. Ядерная физика, 2, 723 /1965/;
Л.И. Пономарев. Ядерная физика, 6, 389 /1967/.
3. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.И. Пономарев, Ю.Д. Прокошкин. ЖЭТФ, 54, 1690 /1968/.
4. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, Л.М. Смирнова, В.М. Суворов, И.А. Ютландов. Препринт ОИЯИ, Р12-5224, Дубна, 1970.
5. З.В. Крумштейн, В.И. Петрухин, В.Е. Рисин, Л.М. Смирнова, В.М. Суворов, И.А. Ютландов. Препринт ОИЯИ, Р1-6853, Дубна, 1972.
6. В.И. Петрухин. Труды международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, 1971.
7. К.Д. Риче, У.Ф. Сэджер. В сборн. "Современные проблемы органической химии", стр. 498, М., "Мир", 1967.
8. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Изд. "Химия", 1967.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 декабря 1972 года.

Таблица

Соединение	$W_3, 10^{-3}$	$W, 10^{-3}$	$\varepsilon = \frac{W}{W_3}$	σ_I
CH_3J	$1,11 \pm 0,07$	$2,76 \pm 0,05$	$2,48 \pm 0,16$	0,38
CH_3NO_2	$1,29 \pm 0,13$	$5,33 \pm 0,10$	$4,14 \pm 0,42$	0,63
CH_3CN	$2,50 \pm 0,21$	$7,76 \pm 0,15$	$3,10 \pm 0,27$	0,56
CH_3COCl	$0,87 \pm 0,08$	$4,27 \pm 0,08$	$4,91 \pm 0,46$	-
$(CH_3)_2S$	$6,46 \pm 0,40$	$10,05 \pm 0,20$	$1,56 \pm 0,10$	0,19
$(C_2H_5)_3N$	$12,30 \pm 1,30$	$14,73 \pm 0,29$	$1,20 \pm 0,13$	0,10
$(C_2H_5)_4NJ$	$4,20 \pm 0,45$	$8,90 \pm 0,17$	$2,12 \pm 0,23$	0,92
$(CH_2OH)_2$	$3,26 \pm 0,30$	$6,70 \pm 0,13$	$2,05 \pm 0,20$	0,35
C_3H_6O ^[3] (ацетон)	$6,6 \pm 0,8$	$10,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	0,28
$C_2H_4Cl_2$ ^[2] (дихлорэтан)	$1,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,5$	0,64
$C_5H_{11}Cl$	$7,30 \pm 0,47$	$10,80 \pm 0,21$	$1,48 \pm 0,10$	-
$C_5H_{11}NO_2$	$6,00 \pm 0,39$	$9,79 \pm 0,19$	$1,63 \pm 0,11$	-
$(C_3H_7)_2O$	$10,50 \pm 0,50$	$13,74 \pm 0,27$	$1,31 \pm 0,07$	-
$C_6H_{10}O$ (циклогексанон)	$6,12 \pm 0,32$	$10,54 \pm 0,21$	$1,72 \pm 0,10$	-
C_6H_5F	$1,23 \pm 0,12$	$2,76 \pm 0,24$	$2,24 \pm 0,29$	0,45
C_6H_5Cl	$1,00 \pm 0,10$	$2,38 \pm 0,21$	$2,38 \pm 0,32$	0,42
C_6H_5Br	$1,17 \pm 0,11$	$1,82 \pm 0,16$	$1,56 \pm 0,20$	0,45
C_6H_5J	$0,85 \pm 0,09$	$1,58 \pm 0,14$	$1,86 \pm 0,26$	0,42
$C_6H_5NO_2$	$1,22 \pm 0,13$	$2,17 \pm 0,18$	$1,78 \pm 0,24$	0,68
C_6H_5COCl	$0,45 \pm 0,08$	$2,24 \pm 0,20$	$4,98 \pm 0,99$	-
C_5H_5N	$2,37 \pm 0,16$	$3,29 \pm 0,30$	$1,39 \pm 0,16$	-
$o-C_6H_4Cl_2$	$0,63 \pm 0,10$	$1,50 \pm 0,14$	$2,38 \pm 0,44$	0,84
$p-C_6H_4Br_2$	$0,30 \pm 0,10$	$0,99 \pm 0,09$	$3,30 \pm 1,10$	0,90
$C_{12}H_{10}N_2$ (азобензол)	$1,60 \pm 0,20$	$2,89 \pm 0,18$	$1,81 \pm 0,25$	-

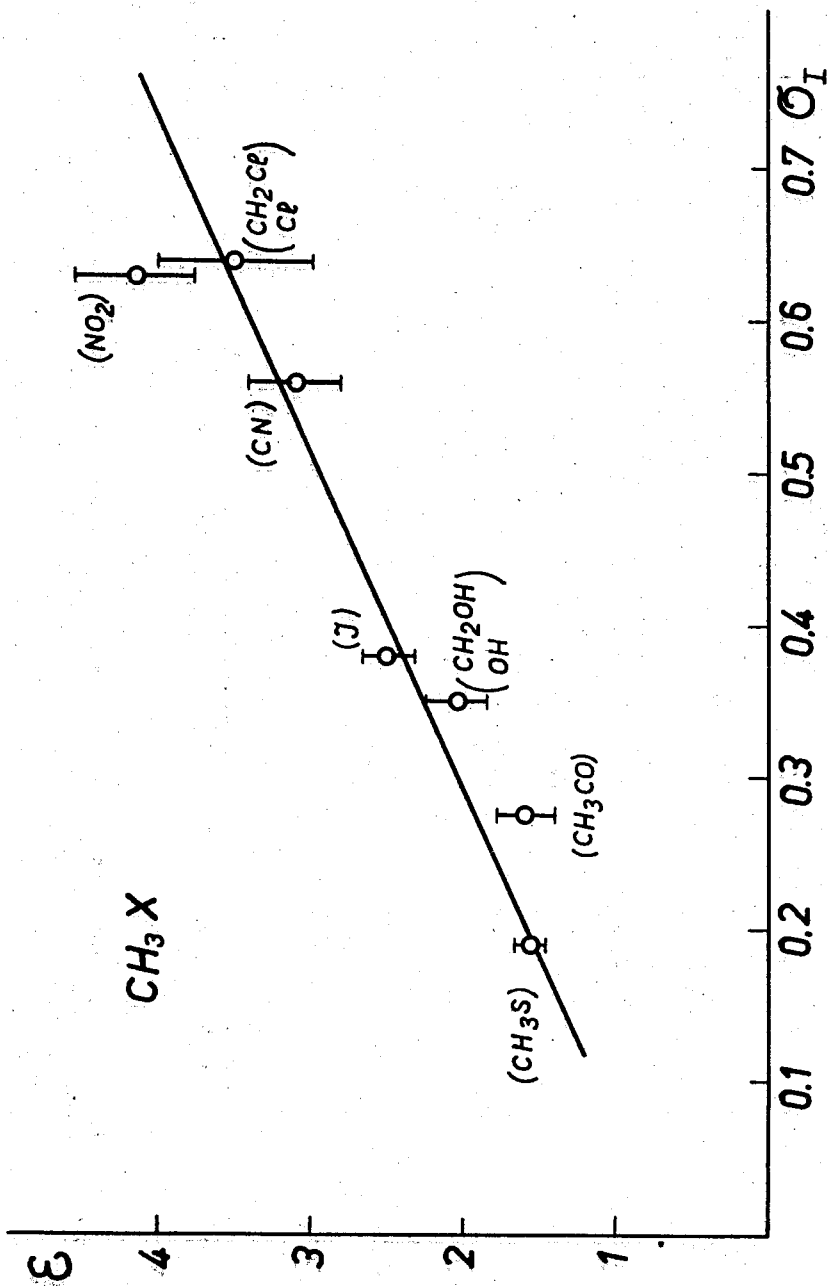


Рис. 1. Зависимость подавления ϵ от индукционных констант заместителей σ_I в метильных производных. В скобках указаны заместители X. Прямая описывается уравнением $\epsilon = a\sigma_I + \beta$, где $a = 4,7 \pm 0,6$; $\beta = 0,6 \pm 0,2$; $\chi^2(7) = 2,6$; $S(a\beta) = 0,1$.

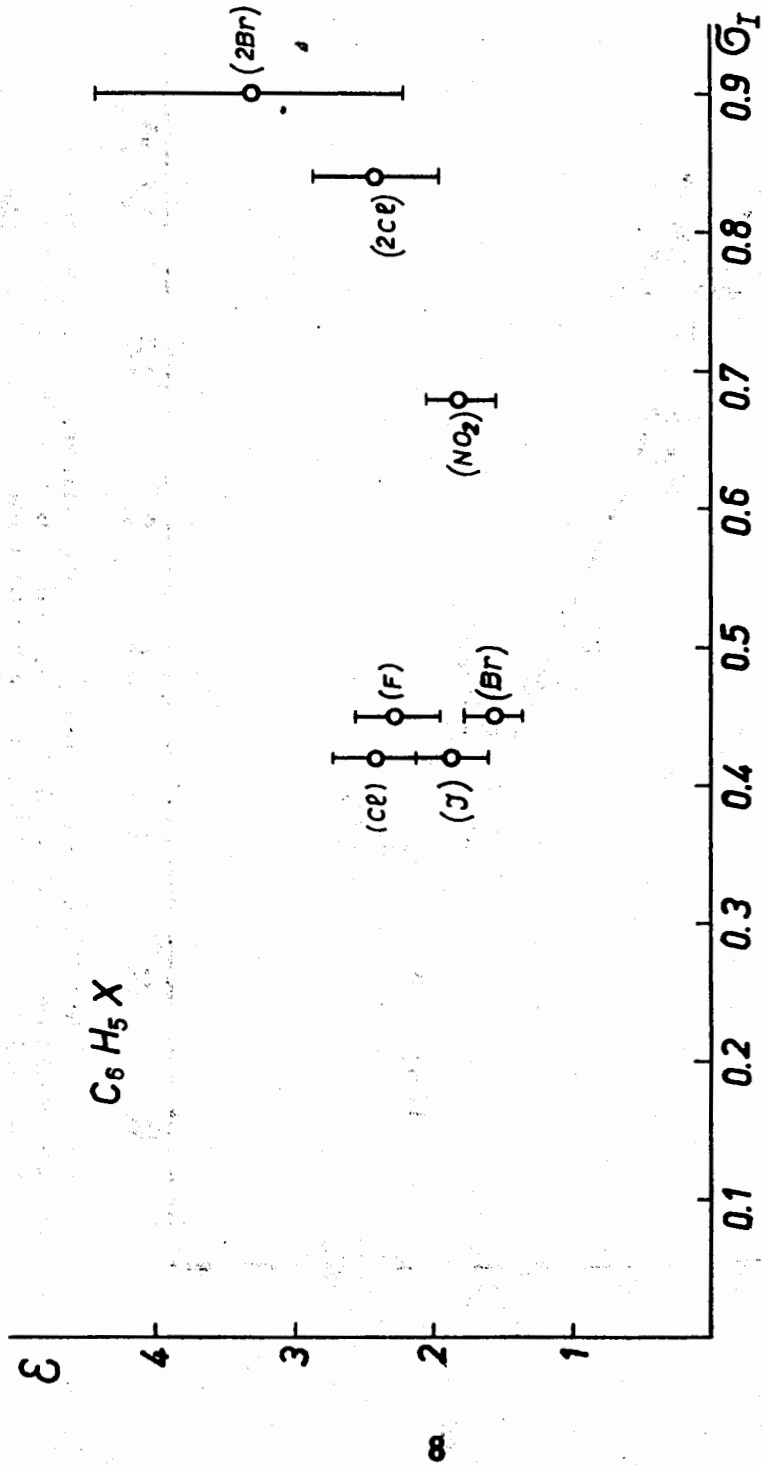


Рис. 2. Зависимость подавления ϵ от индукционных констант заместителей σ_I в производных бензола. В скобках указаны заместители X.