

В. И. ПОРХУН

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА В СПЕКТРОМЕТРАХ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Описана установка для проведения фотолиза непосредственно в датчике спектрометров ядерного магнитного резонанса. Приведены блок-схема синхронизации импульса света ксеноновой лампы ДКсШ-500 со спектрометром и принципиальная схема питания и поджига лампы.

Ключевые слова: фотолиз, импульсное облучение, спектрометр ядерного магнитного резонанса.

Инициирование светом химических реакций непосредственно в спектрометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет исследовать механизм и кинетику фотохимических превращений в органической химии, биохимии, фармакологии, молекулярной физике. Серийные спектрометры ЯМР оснащены термостатированной кюветой, что позволяет проводить термические реакции с непосредственной регистрацией получаемых соединений, в датчике прибора при этом невозможно проводить фотохимические реакции.

В настоящей работе описано устройство для проведения импульсного фотолиза, представлена методика измерения кинетики нестабильного промежуточного продукта. Эксперименты проводились на спектрометре TESLA-587A. Рабочая частота 100 МГц. Устройство позволяет облучать светом ампулу с исследуемым веществом. Для этого в заднюю стенку датчика вмонтирован жесткий кварцевый световод, один конец которого расположен вблизи приемной катушки датчика, а на второй фокусируется свет от источника облучения.

На рис. 1 приведена конструкция установки: 1 — датчик спектрометра ЯМР, 2 — ампула с исследуемым образцом, 3 — кварцевый световод, 4 — фильтродержатель, 5 — котировочный винт, 6 — выходная линза, 7 — тепловой фильтр, 8 — конденсор, 9 — ДКсШ-500, 10 — кожух лампы. Осветитель, прикрепленный к ядру магнита спектрометра, состоит из

кожуха 10, внутри которого расположены лампа 9, двухлинзовый конденсор 8, тепловой фильтр 7, заполненный дистиллированной водой, держатель 4 для установки стеклянных фильтров, а также выходная линза 6 для фокусировки света на наружный торец кварцевого световода. Конструкция позволяет легко производить юстировку оптической системы, и в то же время механически не связана с самим датчиком ЯМР-спектрометра. Диаметр светового пятна на наружном торце световода около 5 мм.

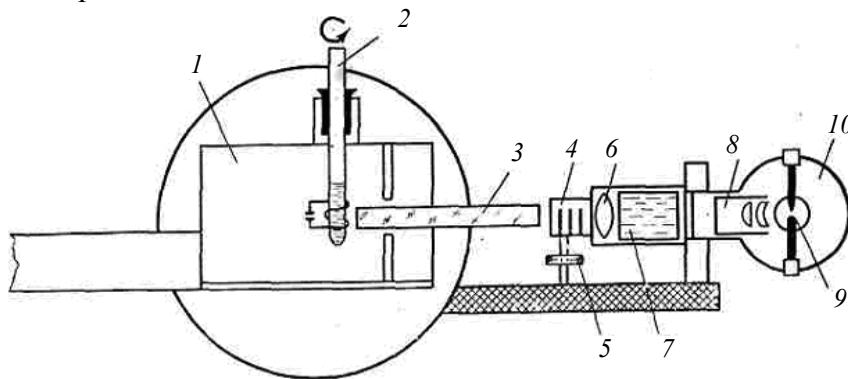


Рис. 1

Ксеноновая лампа высокого давления ДКсШ-500 работает в импульсном режиме. Энергия электрического разряда в импульсе ≈ 400 Дж, длительность импульса 1 мс. Блок-схема синхронизации вспышки лампы со спектрометром приведена на рис. 2. Генератор парных импульсов Г5-26 запускается от ЭВМ спектрометра через блок импульсов модулятора. Выходные импульсы генератора Г5-26 подаются на схему поджига лампы (Л), они используются для блокировки спектрометра от воздействия помех при поджиге и вспышке лампы. Напряжение поджига ~ 20 кВ, длительность импульса 1 мкс, ток разряда через лампу 800 А.

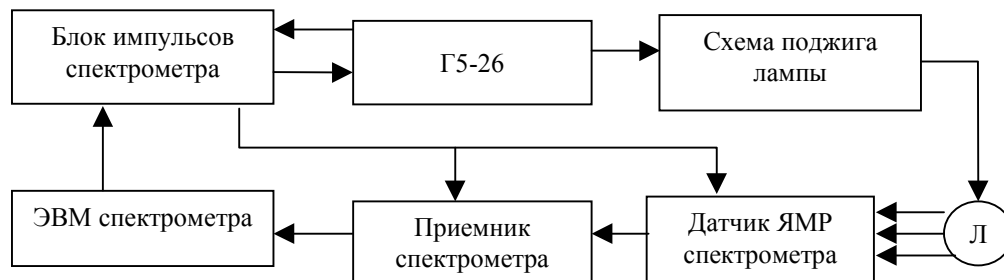


Рис. 2

На рис. 3 представлена схема питания и поджига лампы (T_1 — ГТ403, T_2, T_4 — МП26Б; $D_1 - D_4$ — Д246А, D_5, D_6 — Д1005А, $D_7, D_{12}, D_{14} - D_{16}$ — Д220Б, D_8, D_{10} — Д814А, D_9 — КЦ407А, $D_{11} - D_{211}$, D_{13} — КУ201Л; P_1 — разрядник Р-24; L_1 — ксеноновая лампа ДКсШ-500; Tr_1 — сердечник Ш40×80, w_1 — 330 витков, w_2 — 350 витков ПЭВ-2 1,2 мм; Tr_2 — сердечник Ш20×40, w_1 — 1300 витков ПЭВ-2 0,21 мм, w_2 — 6000 витков ПЭВ-2 0,1 мм, w_3, w_4 — 90 витков ПЭВ-2 0,2 мм, w_5 — 750 витков ПЭВ-2 0,15 мм; Tr_3 — импульсный высоковольтный, сердечник М2000НМ К120 х 80 х 20, $w_1 = 1$ виток, $w_2 = 20$ витков (медная шина 12×2 мм; Tr_4 — импульсный, ГХ0.472 004; Tr_5, Tr_6 — МИТ-4В; C, C_{20} — К50-3Ф; C_{21}, C_{22} — ПКГИ; R_1, R_2 — ПЭВ-100). Емкостный накопитель на конденсаторах $C_1 - C_{20}$ заряжается от выпрямителя на $D_1 - D_4$. Инициирование дугового разряда в лампе производится высоковольтным поджигающим импульсом. Этот импульс формируется при разряде конденсатора C_{21} через первичную обмотку импульсного трансформатора Tr_3 , вторичная обмотка которого включена последовательно с емкостным накопителем и лампой. Схема внутреннего поджига обеспечивает равномерность дугового разряда в лампе, а также позволяет существенно уменьшить уровень помех в момент поджига. Коммутатором импульса поджига служит раз-

рядник P_L , который запускается через импульсный трансформатор $Tr4$ от формирователя импульсов, собранного на T_2 и тиристоре D_{13} . Поджиг лампы осуществляется вручную кнопкой „Пуск“ через одновибратор на T_3 и T_4 . В рабочем режиме импульс поджига запускается от спектрометра через генератор Г5-26, подключенный к входу „Внешний запуск“.

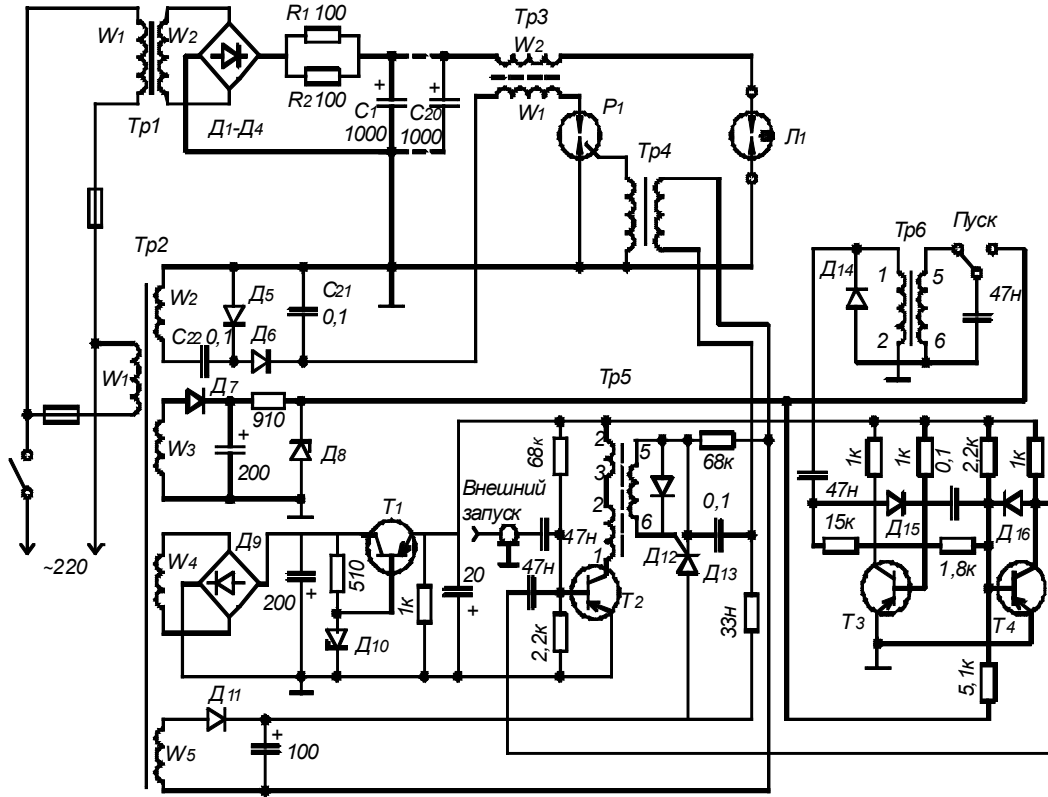


Рис. 3

Изменяя время задержки радиочастотного импульса спектрометра относительно вспышки лампы и регистрируя спектр ЯМР, можно получить зависимость амплитуды сигналов отдельных линий спектра от времени задержки. С помощью указанного способа регистрации спектров ЯМР при апробации прибора было измерено время жизни нестабильного продукта (енола ацетона), образующегося при фотолизе кетона $CH_3COC(OH)(CH_3)_2$, и уточнен механизм фотолиза. С помощью данной установки были получены и объяснены многие результаты механизмов фотореакций, доказаны элементарные акты переноса протона и электрона при фотолизе различных хинонов [1—9]. При импульсном инициировании реакции (при условии, что время задержки значительно меньше времени ядерной релаксации) амплитуды линий спектра ЯМР пропорциональны абсолютным коэффициентам ядерной поляризации (при наличии химической поляризации ядер) и не зависят от времени ядерной релаксации [10]. Эти данные можно использовать при расчете параметров молекулярной и спиновой динамики радикальных пар. Следует отметить, что при непрерывном облучении светом и периодической регистрации спектров ЯМР интенсивность сигналов зависит от времени ядерной релаксации отдельных линий спектра, от диффузии продуктов реакции внутри ампулы в процессе измерения и от других параметров, связанных с длительным облучением, что увеличивает ошибки измерения. При импульсном облучении эти недостатки не проявляются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов Б. Д., Сердобов М. В., Порхун В. И., Попонова Р. В. Механизм реакции взаимодействия 2,6-дифенил 1,4-бензохинона с алифатическими диаминами // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 105—112.

2. Порхун В. И., Свиридов Б. Д. Механизм фотолиза бензохионов в треххлористом фосфоре // ЖОХ. 1986. Т. 57, № 7. С. 1268—1270.
3. Порхун В. И., Свиридов Б. Д., Рыгалов Л. Н. Механизм фотолиза 2,6-дифенил-1, 4-бензохиона в ароматических углеводородах // Там же. 1988. Т. 58, № 2. С. 410—412.
4. Порхун В. И., Свиридов Б. Д., Никифоров Г. А. Фотовосстановление замещенных парабензохионов // Там же. 1990. Т. 60, № 9. С. 1607—1611.
5. Порхун В. И., Рыков С. В., Никифоров Г. А., Рыгалов Л. Н. Механизм фотолиза 2,6-дифенил- 1 ,4-бензохиола с 2- меркаптоэтанолаом // Там же. 1991. Т. 61, № 1. С. 244—247.
6. Порхун В. И., Рахимов А. И. Изучение элементарных актов фотохимических реакций 2,6-замещенных 1,4-бензохионов с алифатическими аминами // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, вып. 6. С. 58—60.
7. Порхун В. И., Рахимов А. И. Исследование элементарных фотохимических процессов 2,6-дифенил-1,4-бензохиона с циклическими эфирами // Там же. 2005. Т. 48, вып. 6. С. 134—136.
8. Порхун В. И., Рахимов А. И. Комплексообразование спиранных циклогексадиенонов и хиноназидов в спиртах с ионами тяжелых металлов // Там же. 2007. Т. 50, вып. 5. С. 117—119.
9. Порхун В. И., Рахимов А. И. Хинон-гидрохионовая таутомерия в кристаллической фазе и в растворах замещенных дифенохионов // Там же. 2007. Т. 50, вып. 6. С. 85—88.
10. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 294 с.

Сведения об авторе

Владимир Иванович Порхун

— канд. хим. наук, доцент; Волгоградский государственный технический университет, кафедра экспериментальной физики

Рекомендована кафедрой
экспериментальной физики

Поступила в редакцию
28.11.08 г.