

Н. И. НИКОЛАЕВ, В. И. МУРОМЦЕВ, Г. А. ГРИГОРЬЕВА
С. Н. САФРОНОВ, В. И. ВОЛКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ПРОТОНОВ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ИОНИТАХ МЕТОДОМ Э. П. Р. РЕЛАКСАЦИИ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 18 V 1971)

Один из методов исследования подвижности в гетерогенных системах может быть основан на использовании радикальных спиновых меток, фиксированных на поверхности. В настоящей работе для получения сведений о подвижности протонов воды в ионитах типа КУ-1 исследовались релаксационные параметры спиновых меток. В ионитах КУ-1, представляющих собой бифункциональный катионит, содержащий фенольные и сульфогруппы, имеются феноксильные радикалы, обнаруженные и изученные в работах (1-3). Эти радикалы и использовались в качестве спиновых меток.

Исследовались образцы ионитов, очищенные от парамагнитных примесей по методике (4), находящиеся в водородной форме и имеющие диаметр зерен 0,25 мм. Методом э.п.р. регистрировались в диапазоне температур от -100 до $+80^\circ\text{C}$ времена спин-решеточной релаксации (с.р.р.) радикалов на импульсном релаксметре (5), а также ширины спиновых пакетов ($\Delta H_{\text{п}}$) на супергетеродинном спектрометре (6). Ширина пакетов определялась по методам, рассмотренным в (3, 7). Дополнительно проводились измерения ширины спектров ядерного магнитного резонанса протонов воды в фазе катионита на спектрометре РС-60.

Спектр э.п.р. радикалов, использующихся как спиновые метки, неоднородно уширен, а форма линии является гауссовой. Ширина неоднородной линии между точками максимальной крутизны составляет около 6 э и в пределах 10% не зависит от температуры и содержания воды (как H_2O , так и D_2O) в ионитах.

На рис. 1А показаны зависимости времен с.р.р. радикалов от температуры. В ионитах с большим количеством воды время с.р.р. в интервале от -5 до 0° имеет минимальное значение и увеличивается при температуре выше 0° . В образцах с дейтерированной водой (от 1 до 10% D_2O) время с.р.р. практически не зависит от концентрации воды. На рис. 1Б показаны зависимости ширины $\Delta H_{\text{п}}$ от температуры. Из кривых 1 и 2 видно, что с уменьшением количества воды температура, при которой ширина $\Delta H_{\text{п}}$ имеет экстремальное значение, существенно возрастает (максимумы кривых 1 и 2 сдвинуты один относительно другого на 77°). На рис. 2 показана зависимость от температуры ширины линии я.м.р. протонов молекул воды в фазе ионита.

В последнее время обнаружено (8, 9) что взаимодействия ядер соседних молекул с неспаренными электронами (н.э.) радикалов в определенных условиях дают существенный вклад в величину релаксационных параметров э.п.р. Экспериментальные кривые на рис. 1, на наш взгляд, можно объяснить лишь на основе этих эффектов. В рассматриваемом случае магнитные электронно-ядерные $S-I$ -взаимодействия между н.э. радикалов и протонами (дейтронами) молекул воды в фазе ионита дают вклад как во времена с.р.р., так и в ширины $\Delta H_{\text{п}}$ радикалов. Вклад от этих взаимодействий в релаксационные параметры э.п.р. зависит от подвижности магнит-

ных ядер (H и D) молекул воды. Если частота протонного (дейтронного) движения близка к ларморовой частоте н.э., электронно-ядерные взаимодействия будут укорачивать времена с.р. радикалов. При отклонении частоты протонного (дейтронного) движения от ларморовой частоты н.э. времена с.р. будет возрастать. Этот эффект виден из кривой 2 на рис. 1А, которая аналогична полученной в работе (10). Из этой кривой можно найти, что в окрестности от -5 до 0° в ионитах с 5% H_2O частота некоторых движений протонов воды составляет $\sim 10^{10}$ гц.

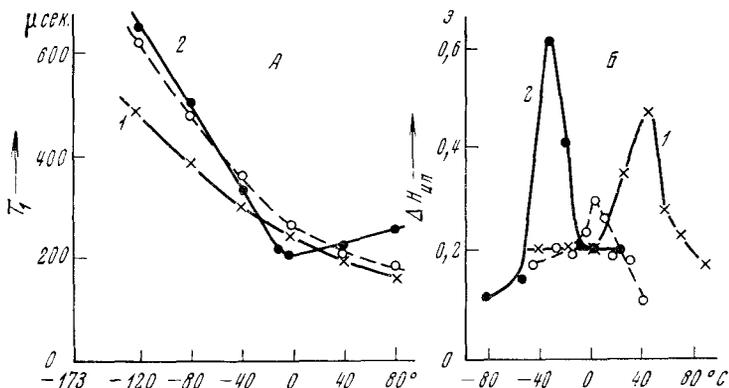


Рис. 1. Зависимости времен спин-решеточных релаксаций (А) и ширины спиновых пакетов (Б) от температуры для радикалов в ионитах, содержащих: 1 — 1% H_2O и $1,5 \cdot 10^{19}$ спин/см³; 2 — 5% H_2O и $3 \cdot 10^{18}$ спин/см³; пунктирная кривая — 10% D_2O и $4 \cdot 10^{18}$ спин/см³.

С понижением температуры происходит монотонное уменьшение подвижности. Представляется целесообразным пояснить, почему зависимости ширины ΔH_n от температуры имеют экстремальный характер. При высоких температурах скорости протонного движения в ионитах настолько велики, что локальное поле на н.э. от протонов воды усредняется так, что вклад в ширину ΔH_n от $S-I$ -взаимодействий незначителен. При низких температурах переориентация протонов происходит относительно редко, локальное поле от ядер в первом приближении можно считать постоянным и, следовательно, оно дает вклад только в ширину неоднородной линии и не оказывает заметного влияния на процессы фазовой релаксации и спектральной диффузии.

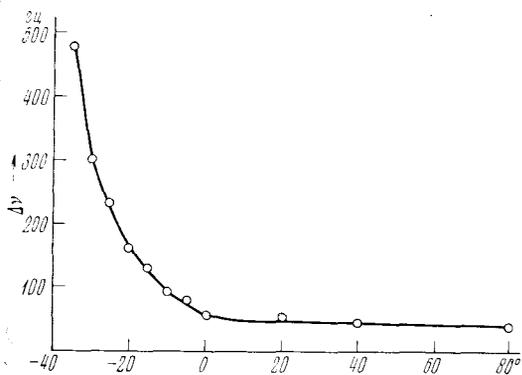


Рис. 2. Зависимость ширины линии ядерного магнитного резонанса протонов молекул воды в фазе ионита от температуры для образцов, содержащих 55% H_2O .

Электронно-ядерные взаимодействия будут в наибольшей степени укорачивать время фазовой релаксации (давать наибольший вклад в ширину ΔH_n), когда частота переориентации протонов воды совпадает с частотой (11).

$$f_{\text{л}} \approx 4\gamma H_{\text{лок}},$$

где $\gamma = 2,8$ Мгц/гаусс — гиромагнитное отношение; $H_{\text{лок}}$ — локальное магнитное поле на н.э. от протонов воды. Значение $H_{\text{лок}}$ в рассматриваемом случае можно оценить, исходя из максимальной величины ΔH_n (см.

рис. 1Б). Полагая $H_{\text{лок}} \approx 1$ э, получим ориентировочно, что максимумы кривых 1 и 2 на рис. 1Б соответствуют температурам, при которых характерная частота протонного движения равна $f_{\text{л}} \approx 10^7$ гц. Учитывая значения спина и магнитного момента дейтрона, из пунктирной кривой на рис. 1Б можно получить, что характерная частота движения дейтронов при температуре, где $\Delta H_{\text{п}}$ имеет максимальное значение, составляет примерно $2 \cdot 10^6$ гц. Оценить с высокой точностью вклады в ширины $\Delta H_{\text{п}}$, обусловленные электронно-ядерными и электрон-электронными спин-спиновыми взаимодействиями, сложно. Приблизненно, из рис. 1Б можно получить, что для образцов с большим количеством воды (H_2O и D_2O) вклад в ширину $\Delta H_{\text{п}}$ от электронных спин-спиновых взаимодействий составляет 0,15 э. С учетом этой величины из рис. 1Б можно получить, что отношение ширины $\Delta H_{\text{п}}$ в экстремальных точках, обусловленных $S - I$ -взаимодействием в образцах с большим содержанием H_2O и D_2O равно примерно 3 (см. рис. 1Б). Отношение локальных полей от протонов и дейтронов равно 3,2. Хорошее совпадение указанных величин свидетельствует в пользу высказанного выше предположения, что кривые на рис. 1Б, обусловлены модуляцией $S - I$ -взаимодействий движением протонов и дейтронов.

О наличии высокой подвижности протонов воды в фазе ионита свидетельствуют спектры я.м.р. (см. рис. 2), которые даже при -35° представляют собой синглетную линию с шириной $\Delta\nu \approx 480$ гц. Сужение этих спектров нельзя объяснить только вращательными движениями молекул воды, так как при таких движениях не полностью усредняются взаимодействия с ядрами соседних молекул, а также взаимодействия с н.э. радикалов. В рассматриваемом случае взаимодействия с н.э. дают основной вклад в ширину линии я.м.р. Следовательно, сужение линий я.м.р. может быть обусловлено либо быстрым протонным обменом, либо большой трансляционной подвижностью молекул воды. Известно (¹²⁻¹⁴), что трансляционная подвижность молекул H_2O и D_2O примерно одинакова.

Учитывая сказанное, а также данные, свидетельствующие, что при одинаковых условиях (температура, количество воды в фазе ионита) подвижность дейтронов, по крайней мере, на порядок ниже протонной подвижности, по-видимому, можно предположить, что в ионитах КУ-1 имеет место быстрый протонный обмен. Частоты протонного движения, измеренные методами э.п.р. релаксации, по-видимому, характеризуют время элементарного акта обмена протонов, находящихся вблизи радикала.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить А. П. Бучаченко, К. И. Замараева, Г. М. Жидомирова, Я. С. Лебедева, В. В. Поморцева, за полезные обсуждения рассматриваемых вопросов, а также И. Г. Ахвледзиани за помощь при определении концентрации радикалов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
30 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Николаев, В. И. Муромцев и др., В сборн. Окислительно-восстановительные высокомолекулярные соединения, 1967, стр. 47. ² В. И. Муромцев, И. Г. Ахвледзиани и др., ФТТ, 10, 2541 (1968). ³ В. И. Муромцев, И. Г. Ахвледзиани и др., Теоретич. и эксп. хим., 4, 83 (1968). ⁴ О. Самуэльсон, Пинообменные разделения в аналитической химии, М., 1966. ⁵ В. Н. Соколов, М. С. Фогельсон, В. И. Муромцев, Приборы и техн. эксп., № 1, 224 (1968). ⁶ В. И. Муромцев, А. К. Пискунов, Н. В. Берейн, Радиотехника и электроника, 7, 1206 (1962). ⁷ В. И. Муромцев, С. Н. Сафронов и др., ФТТ, 10, 1475 (1968). ⁸ D. A. Boronics, K. S. Kricorian et al., J. Chem. Phys., 50, 3606 (1969). ⁹ В. И. Муромцев, В. В. Поморцев и др., ФТТ, 13, 611 (1971). ¹⁰ N. Bloembergen, E. M. Purcell, P. V. Pound, Phys. Rev., 73, 697 (1948). ¹¹ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963. ¹² J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 73, 510 (1957). ¹³ J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 73, 4181 (1957). ¹⁴ О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов, Изд. АН СССР, 1957.