

индекс 3624



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Препринт ЕФИ-1071 (34)-88

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
YEREVAN PHYSICS INSTITUTE

М.Е. АРУСТАМОВА, Р.Т. МИНА, Г.Д. МОВСЕСЯН,
А.Х. САМВЕЛЯН, Н.П. ВОРОБЬЕВА, Н.П. КОЛОС,
В.Д. ОРЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ
ХРОМА (V) МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ



ЦНИИАтоминформ.
ЕРЕВАН—1988

Մ.Ե. ԱՌՈՒՍՏԱՄՈՎԱ, Ռ.Տ.ՄԻՆԱ, Գ.Դ. ՄՈՎՍԵՅԱՆ,
Ա.Խ. ՄԱՄԿԵԼՅԱՆ, Ն.Պ. ՎՈՐՈՒՅՈՎԱ*, Ն.Ն. ԿՈԼՈՍ*, Վ.Դ. ՕՌԼՈՎ*

ԵՐՈՄ (V) ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԼՈՒԿՈՒԹՅՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ
ԷՊՈ ՍՊԵԿՏՐՈՎԱԾՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Աշխատանքում էՊՈ եղանակով, սենյակային շերմաստիճանում հետազոտվում են էթիլեն զլյուկոլում լուծված HMBA Cr(V) աղերի հատկությունները: Համեմատություն է արվում $\text{Cr(V)(Cr(OCH}_2\text{-CH}_2\text{O})_2)$ կոմպլեքսի հետ: Երկու տիպի Cr(V) կոմպլեքսների միջև դիսամիկ հավասարակշռություն է բացահայտվել: Ցույց է տրված, որ պարամագնիսական կենտրոնների սկզբնական խտությունը լուծույթում էքսպոնենտորեն ընկնում է ~ 3 օր բնորոշ ժամանակի ընթացքում, անկախ նախնական խտությունից և նրանց ծագումից:

Երևանի ֆիզիկայի ինստիտուտ
Երևան 1988

Խորհրդի պետական համալսարան

Различные комплексы пятивалентного хрома широко применяются для динамической поляризации протонов, которые служат мишенями в экспериментах по физике элементарных частиц. Обычно их получают в растворе прямым воздействием бихромата калия или натрия с этиленгликолем [1], протоны которого поляризуются. Эти комплексы нестабильны во времени [1]. Их спектры ЭПР подробно изучены в интервале температур 77-320 К [1,2].

Позднее [3] были синтезированы стабильные комплексы пятивалентного хрома в виде мелкокристаллического порошка. Это калиевые (либо натриевые) соли бис (2-гидрокси-2-метилбутирато) оксохромата (V) (K-HMBA-Cr(V) или Na-HMBA-Cr(V)), соответственно.

Цель настоящей работы исследовать при комнатной температуре методом ЭПР свойства солей HMBA Cr(V) , растворенных в этиленгликоле, и сравнить с комплексами $\text{Cr(V)(Cr(OCH}_2\text{-CH}_2\text{O})_2)$ в растворе, полученном по технологии [1].

Измерения проводились на усовершенствованном ЭПР-спектрометре РЯ-1306. Точность определения ширины линии, согласно пас-

порту, составляла не менее 10%. Значение поля измерялось прибором ШИ-9 с точностью до $\pm 10^3$ мТ. Чувствительность спектрометра контролировалась стандартными образцами на основе ДФПГ.

Первоначальная молярная концентрация C_0 этиленгликолевых растворов НМВА $Cr(V)$ составляла $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что отвечало концентрации $N \sim 4,4 \cdot 10^{18}$ парамагнитных центров в 1 мл этиленгликоля. При этом наблюдается одна линия, шириной $\Delta H \sim 0,5$ мТ, g -фактор которой равен $1,9777 \pm 0,0002$. Приведенные здесь и ниже значения среднеквадратичной ошибки получены на основе многократного повторения измерений. При разбавлении раствора концентрации C_0 этиленгликолем вид ЭПР-спектра меняется. При концентрации $C = 0,13 C_0$ линия расщепляется и при $C = 0,02 C_0$ она распадается на девять эквидистантных узких линий (рис.1). Такой спектр, как известно [1], обусловлен взаимодействием спинов электрона со спинами окружающих протонов (дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС)). Ширина каждой линии составляла $\Delta H_i \sim 0,03$ мТ, расстояние A_i между отдельными пиками $\sim 0,06$ мТ g -фактор центральной линии равен $1,9799 \pm 0,0002$.

Эти данные хорошо согласуются со спектрами ДСТС раствора полученного по технологии [1].

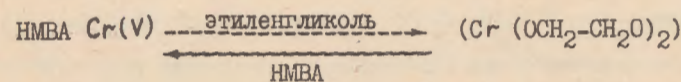
Далее были исследованы ЭПР-спектры этиленгликолевых растворов солей НМВА $Cr(V)$ при концентрации $0,02 C_0$ в присутствии добавок 2-метил-2-гидроксимасляной кислоты (НМВА). При добавлении этой кислоты спектр постепенно видоизменяется и появляется одиночный уширенный сигнал, смещенный в область сильных полей с $g = 1,9777 \pm 0,0002$. Уже при 10-12-кратном мольном

избытке НМВА в спектре практически отсутствует ДСТС.

Его интенсивность в ~ 50 раз меньше одиночной линии (рис.2).

Следует отметить, что в любой момент времени, если снова разбавлять раствор этиленгликолем, вновь появляется ДСТС, в то время как добавка воды приводит лишь к уменьшению амплитуды сигнала без видимого изменения спектра. Аналогичные результаты наблюдаются и в растворах комплекса $(Cr(OCH_2-CH_2O)_2)$, полученного по методике [1].

Совокупность вышеуказанных экспериментов позволяет сделать вывод о наличии подвижного равновесия между типами комплексов $Cr(V)$ в достаточно разбавленных растворах ($C = 0,02 C_0$) этиленгликоля. Являясь стабильными соединениями в твердом состоянии, все соли НМВА $Cr(V)$ в растворах этиленгликоля образуют комплексы состава $(Cr(OCH_2-CH_2O)_2)$, характеризуемого ДСТС. Эта реакция может быть представлена следующим образом:



Она возможна при условии соизмеримости констант комплексообразования этиленгликоля и НМВА с ионом $Cr(V)$. Соответствующие данные в литературе отсутствуют, но сопоставление констант комплексообразования этих лигандов с ионами переходных металлов [4] позволяют предположить, что они одного порядка. Лиганды комплекса НМВА $Cr(V)$ содержат 16 протонов трех сортов, удаленных от ядра хрома на четыре химических связи, что затрудняет обнаружение ДСТС. Об этом свидетельствует дополнительное исследование растворов комплекса НМВА $Cr(V)$ в метаноле, этаноле, ацетоне и

воде с концентрациями, соответствующими $N \sim 4,4 \cdot 10^{18}$ парамагнитных центров в 1 мл растворителя. Во всех этих растворах наблюдается одна линия с $g = 1,9779 \pm 0,0002$. Форма линии ЭПР и величина g -фактора не меняется при уменьшении концентрации в 100 раз.

Была также исследована стабильность комплекса НМВА $Cr(V)$ в растворе этиленгликоля двумя методами: по изменению амплитуды линии ЭПР и с помощью спектрофотометра СФ-26 на длине волны 420 нм, на которой наблюдается переход пятивалентного хрома в трехвалентный [3]. Как видно из рис.3, исходная концентрация падает экспоненциально с характерным временем ~ 3 дня независимо от изменения как концентрации парамагнитных центров в широком диапазоне, так и от их происхождения.

Таким образом, хотя существенной разницы в стабильности растворов солей НМВА $Cr(V)$ и полученных по методике [1] не наблюдается, технология приготовления вещества для протонных поляризованных мишеней с помощью соли значительно проще. Основное преимущество, однако, связано со стабильностью соли, что делает возможным её предварительную наработку и длительное хранение до начала эксперимента.

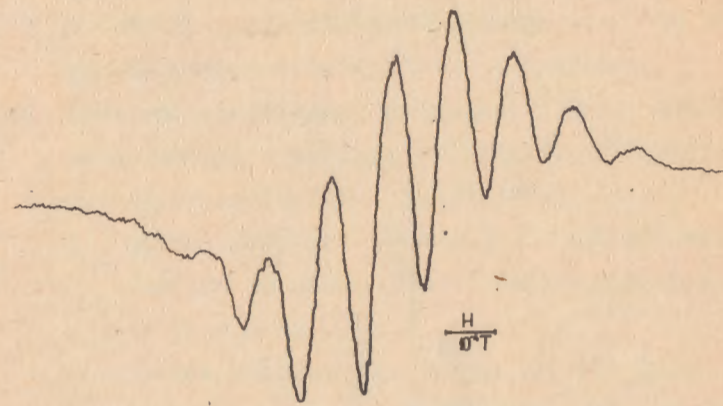


Рис.1

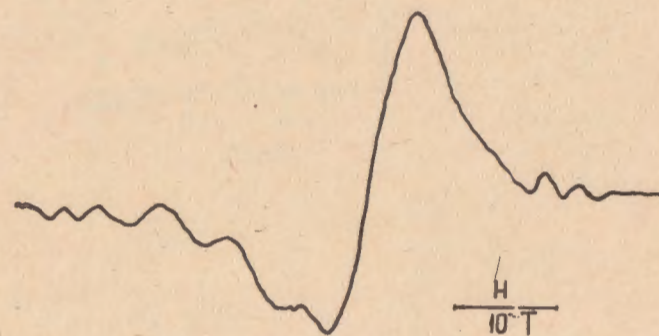


Рис.2

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис.1 ЭПР-спектр этиленгликолевого раствора соли HMBA Cr(V) при $C = 0,02 C_0$.

Рис.2 ЭПР-спектр этиленгликолевого раствора соли HMBA Cr(V) при 10-кратном мольном избытке HMBA кислоты.

Рис.3 Изменение относительной концентрации N/N_0 парамагнитных центров в растворе этиленгликоля со временем

□ - данные, полученные с помощью СФ-26;

△ - данные, полученные из сигнала ЭПР для этиленгликолевого комплекса Cr(V) в растворе, полученном по технологии [1];

× - данные, полученные из сигнала ЭПР для этиленгликолевого раствора соли HMBA Cr(V) 10^{18} а.ц.моль⁻¹.

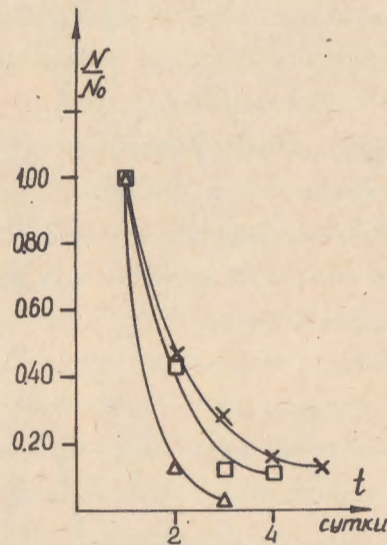


Рис.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М., Федотов В.Н. Ширина линии ЭПР жидких растворов этиленгликолевого комплекса для четных и нечетных изотопов хрома: ДАН СССР, 1968, № 176, с.808.
2. Ацаркин В.А., Будковский П.Е. и др. Динамическая поляризация протонов и релаксационные процессы в этиленгликоле с комплексом Cr(V). ФТТ, 1973, № 15, с.843.
3. Krsnipolc M., De Boer B., Rocek J. A stable Cr(v) compound synthesis properties and crystal structure of HMB A J. Am. Chem. Soc. 1978, vol.100, p.145.
4. Martell A.E., Sallen L.Y. Stability constants of metal-ion complexes. The chemical society, London, 1971, vol.25, p.856.

Рукопись поступила 10 марта 1968 г.

М.Е.АРУСТАМОВА, Р.Т.МИНА, Г.Д.МОИСЕСЯН, А.Х.САМВЕЛЯН,
Н.П.ВОРОБЬЕВА, Н.Н.КОЛОС, В.Д.ОРЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА (V) МЕТОДОМ
ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Редактор Л.П.Мукаян

Технический редактор А.С.Абрамян

Подписано в печать 24/У-88г. ВФ-03126 Формат 60x84/16
Офсетная печать. Уч.изд.л. 0,5 Тираж 299 экз. Ц.8 к.
Зак. тип. № 256 Индекс 3624

Отпечатано в Ереванском физическом институте
Ереван 36, Маркарян 2

The address for requests:
Information Department
Yerevan Physics Institute
Markaryan St., 2
Yerevan, 375036
Armenia, USSR

