

Р. К. МАЗИТОВ

**РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ И ДЕЙТРОНОВ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 16 VI 1965)

Магнитная релаксация ядер водорода в парамагнитных растворах ионов группы железа (незаполненная  $3d$ -оболочка) детально изучена. Парамагнитные растворы ионов других групп исследованы гораздо слабее. В данной работе приведены экспериментальные результаты, касающиеся времен продольной  $T_1$  и поперечной  $T_2$  релаксации протонов и дейтронов в водных растворах, содержащих ионы пятивалентного молибдена ( $4d^1$ ).

Измерения выполнены методом ядерного спинового эхо и электронного парамагнитного резонанса. Резонанс протонов наблюдался в полях 6730 и 1030 эрст, а дейтронов в поле 6730 эрст. Спектры э.п.р. измерялись в поле  $\sim 3200$  эрст. Пятивалентный молибден был получен согласно (1). Для того чтобы устранить возможную разницу поведения  $Mo^{5+}$  в растворах HCl и DCl, ядерная релаксация обоих изотопов водорода была изучена в одних и тех же образцах, содержащих смесь HCl и DCl. Такая смесь была приготовлена растворением газа HCl в  $D_2O$ . Полученная 12,5 N соляная кислота содержала 22 ат. % протонов и 78 ат. % дейтронов.

На рис. 1 изображены зависимости времен релаксации протонов и дейтронов от концентрации пятивалентного молибдена. Здесь же приведены магнитные вклады во времена релаксации дейтронов,  $T_{1M}^D$  и  $T_{2M}^D$ , выделенные из измеренных величин  $T_1^D$  и  $T_2^D$  с помощью условия  $(T_{1,2M}^D)^{-1} = (T_{1,2}^D)^{-1} - (T_{1,2KB}^D)^{-1}$ , где  $T_{1,2KB}^D = 0,34$  сек. — время квадрупольной релаксации дейтронов в чистом растворителе (12,5 N HCl).

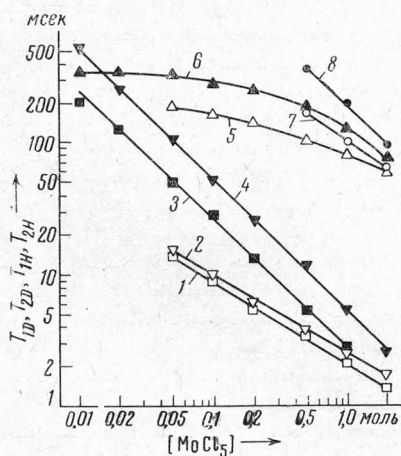


Рис. 1. Зависимость времен релаксации протонов и дейтронов от концентрации пятивалентного молибдена. 1 —  $T_2^H$ , 3 —  $T_1^H$  в поле 1030 эрст, 2 —  $T_2^H$ , 4 —  $T_1^H$  в поле 6730 эрст, 5 —  $T_2^D$ , 6 —  $T_{2M}^D$ , 7 —  $T_1^D$ , 8 —  $T_{1M}^D$  в поле 6730 эрст

Как и следовало ожидать, для продольных времен магнитной релаксации обоих изотопов водорода имеет место обратная пропорциональность этих времен от концентрации пятивалентного молибдена:  $NT_1^H = 5,2 \cdot 10^{-3}$  мсек,  $NT_{1M}^D = 100 \cdot 10^{-3}$  мсек в поле 6730 эрст. Этого нельзя сказать о поперечных временах релаксации (магнитной). Отклонение от условия  $NT_2 = const$ , как будет показано ниже, объясняется влиянием электронной релаксации. При концентрациях парамагнитных частиц меньших, чем 0,2 моля, времена релаксации дейтронов в основном обусловлены:  $T_2^D$  — самодиффузией, а  $T_1^D$  — квадрупольным взаимодействием. На рис. 1 приведены также значения времен релаксации протонов, измеренные в поле 1030 эрст.

Для интерпретации данных необходимо установить, определяются ли измеренные времена магнитными взаимодействиями, или же временами

«жизни» ядер водорода  $\tau$  в первой сфере парамагнитного иона; т. е. необходимо выяснить, какая из двух величин  $T_{1,2b}$  или  $\tau$  в формуле

$$(T_{1,2})^{-1} = (T_{1,2a})^{-1} + P_b(T_{1,2b} + \tau)^{-1} \quad (1)$$

является большой. В (1)  $T_{1,2b}$  и  $T_{1,2a}$  — времена релаксации ядер водорода в первой гидратной оболочке парамагнитного иона и вне ее соответственно,  $P_b = \frac{N \cdot n}{m}$ ,  $N$  — концентрация парамагнитных ионов, а  $m$  — ядер водорода в растворе,  $n$  — число мест, занимаемых ядрами водорода в первой гидратной оболочке парамагнитного иона. Предложенные в (2) методы определения соотношения между  $T_{1,2b}$  и  $\tau$  вряд ли пригодны для растворов пентавалентного молибдена, в которых изменения кислотности или температуры могут влиять не только на  $\tau$ , но и на концентрацию парамагнитных ионов.

Сравнительное изучение релаксации обоих изотопов водорода (3, 4) позволяет решить эту задачу. Отношения магнитных времен релаксации протонов и дейтронов в растворах молибденила оказались равными:

$$\frac{NT_{1M}^D}{NT_1^H} = 38,5 \quad \text{и} \quad \frac{NT_{2M}^D}{NT_2^H} \cong 39,$$

т. е. в пределах точности опыта совпадают с теоретически ожидаемой величиной  $\gamma_H^2 / \gamma_D^2 = 42,5$ . Следовательно,  $T_{1,2b} \gg \tau$  и верхний предел  $\tau$  меньше  $1,3 \cdot 10^{-4}$  сек. Приведенные на рис. 1 времена релаксации (кривые 1, 4, 6, 8) должны описываться уравнениями:

$$(T_1)^{-1} = \frac{4}{30} S(S+1) \gamma_I^2 g^2 \beta^2 P_b r^{-6} \tau_c [3 + 7(1 + w_s^2 \tau_c^2)^{-1}], \quad (2)$$

$$(T_2)^{-1} = \frac{4}{60} S(S+1) \gamma_I^2 g^2 \beta^2 P_b r^{-6} \tau_c [7 + 13(1 + w_s^2 \tau_c^2)^{-1}] + \frac{1}{3} S(S+1) P_b A^2 \hbar^{-2} \tau_{об} [1 + (1 + w_s^2 \tau_{об}^2)^{-1}], \dots \quad (3)$$

где обозначения общепринятые (5) и пренебрежено обменным вкладом в  $T_1$ . Здесь неизвестными являются  $\tau_c$ ,  $P_b$ ,  $A$ ,  $\tau_{об}$ . Определим их.

Время корреляции  $\tau_c$  найдем из сравнения скоростей релаксации протонов при низких и высоких частотах. Решение соответствующего квадратного уравнения дает два корня:  $\tau_{c1} = 6,8 \cdot 10^{11}$  сек,  $\tau_{c2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$  сек при  $300^\circ \text{K}$ . Выбор между ними может быть сделан с помощью измерения  $T_1^H$  еще при каком-либо третьем значении напряженности поля. Однако существует и другой путь: при нагревании раствора время  $T_1^H$  удлиняется, при этом скорость роста зависит от того, сравнимо  $w_s \cdot \tau_c$  с единицей или нет. Опытное сравнение влияния нагревания на  $T_1^H$  растворов на двух частотах 4,4 и 28,7 Мгц показало, что из двух значений времен корреляции подходящим является  $\tau_c = 1,2 \cdot 10^{-11}$  сек.

Подставляя  $\tau_c = 1,2 \cdot 10^{-11}$  сек. и  $r = 2,7 \text{ \AA}$  в уравнение (2), находим  $P_b = 0,045$ , т. е. количество ядер водорода  $n$ , находящихся в ближайшем окружении иона, равно 4,3 или, в пределах точности опыта, 4.

Н. С. Гарифьянов и В. Н. Федотов (6) исследовали э.п.р. в жидких растворах пентавалентного молибдена. Они показали: наличие связи  $\text{Mo}=\text{O}$  в комплексах молибдена дает возможность наблюдать узкие линии э.п.р. в жидких растворах при комнатной температуре. Сама возможность наблюдения э.п.р. с  $g \cong 2$  свидетельствует о том, что ионы  $\text{Mo}^{5+}$  находятся в мономерных комплексах, а не димерных. В совокупности все эти данные приводят к следующему составу комплексов  $\text{Mo}^{5+}$  в сильно кислой среде ( $\sim 12 N \text{ HCl}$ ):  $[\text{MoOCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ .

На рис. 2 представлены зависимости  $NT_{об}^H$ , обменного вклада в поперечную релаксацию и ширины линии э.п.р.  $\Delta H$  в кислом (12,5 N) водном

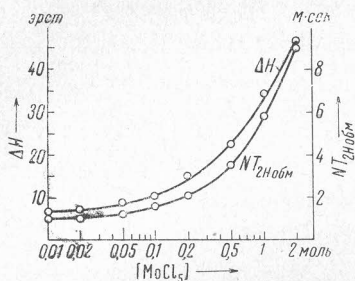


Рис. 2. Зависимость ширины линии э.п.р.  $\Delta H$  и обменного вклада  $NT_{2обм}^H$  в поперечную релаксацию протонов от концентрации  $Mo^{5+}$ .  $\Delta H$  — расстояние между точками максимального наклона кривой э.п.р.

время электронной релаксации  $\tau_s$ . Считая, что линия э.п.р. лоренцовой формы, мы нашли предельное значение  $\tau_s = 10^{-8}$  сек. Тогда константа обменного взаимодействия для протонов  $(A_H/h) = 3,3 \cdot 10^5$  гц, для дейтронов  $(A_D/h) = 4,7 \cdot 10^4$  гц. Из сравнения величин  $A_H$  и  $A_D$  следует, что плотность неспаренных электронов иона  $MoO^{3+}$  на протонах  $|\psi(0)|_H^2$  несколько больше, чем на дейтронах  $|\psi(0)|_D^2 \cong \cong 1,06 |\psi(0)|_D^2$ . Аналогичная ситуация была установлена в растворах ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  (3, 4). Это согласуется с известным фактором более слабой гидратации тяжелой воды по сравнению с легкой (8).

Так как  $\tau_{об} = \tau_s$ , нижний предел времени пребывания ядер водорода в составе парамагнитного комплекса  $10^{-8}$  сек.

Известно (7), что парамагнетизм в водных растворах  $Mo^{5+}$  зависит от кислотности. Интересно было бы проследить влияние кислотности среды на скорость релаксации протонов и дейтронов. Такие зависимости были сняты и показаны на рис. 3. Все образцы, использованные для этих опытов, содержали  $0,2 M Mo^{5+}$ . Вариация кислотности среды осуществлялась изменением концентрации дейтерированной  $HCl$ . Мы видим, что в пределах от  $12,5$  до  $5 N HCl$  времена продольной релаксации протонов и дейтронов не претерпевают изменений. При концентрациях кислоты меньших, чем  $5 N$ , времена продольной релаксации резко растут из-за уменьшения концентрации парамагнитных ионов;  $Mo^{+5}$  переходит в  $Mo^{+6}$ , который диамагнитен. Совершенно иначе ведут себя поперечные времена релаксации. При уменьшении кислотности они уменьшаются, проходят через минимум и резко возрастают. Рост их происходит при той же концентрации, что  $T_1$ , и обусловлен уменьшением концентрации парамагнитных частиц. Для того чтобы сделать какие-либо заключения относительно причины уменьшения  $T_2$ , необходимо сопоставить влияние кислотности на ширину линии э.п.р. и на обменный вклад в  $T_2$ . Такое сравнение для протонов приведено на рис. 4.

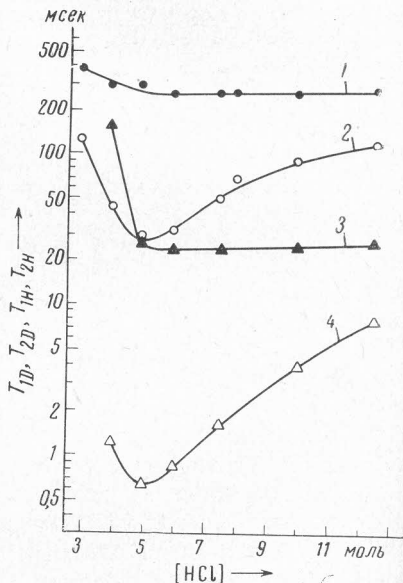


Рис. 3. Зависимость времен релаксации протонов и дейтронов от кислотности среды в  $0,2 M$  растворе  $Mo^{5+}$ . 1 —  $T_1^D$ , 2 —  $T_2^D$ , 3 —  $T_1^H$ , 4 —  $T_2^H$



Никакой корреляции между изменением  $\Delta H$  и  $T_{2\text{об}}^H$  не существует. Тот факт, что времена релаксации дейтронов в данном случае определяются в значительной мере влиянием квадрупольной релаксации и самодиффузией, не позволил нам построить аналогичную зависимость для  $T_{2\text{об}}^D$ . Сравнение же минимальных значений  $T_{2\text{об}}^H$  и  $T_{2\text{об}}^D$  (последнее равно 27 мсек и потому влиянием отмеченных факторов можно пренебречь) дает  $(T_{2\text{об}}^D / T_{2\text{об}}^H) = 42$ . Так как эта величина очень близка к отношению квадратов гиромагнитных факторов  $(\gamma_H / \gamma_D)^2 = 42,5$ , то можно заключить, что в этой точке (5 N HCl) усреднение обменного взаимодействия между парамагнитным ионом и ядром водорода происходит не из-за ухода ядер водорода из комплекса.

Необходимо также отметить, что не только увеличение концентрации соляной кислоты вызывает рост  $T_{2\text{об}}^H$ . Аналогичное происходит при добавлении в раствор, содержащий 6 M HCl, и соли LiCl. Так, например, добавление 5 молей HCl увеличивается  $T_{2\text{об}}^H$  в 11 раз, а добавление 5 молей LiCl увеличивает  $T_{2\text{об}}^H$  в 10 раз. Следовательно, изменение концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ , а не  $\text{H}_3\text{O}^+$  влияет на поперечное время. Образование других мономерных комплексов  $\text{Mo}^{5+}$  в растворе, например  $[\text{MoO}_{5-n}(\text{H}_2\text{O})_2]^{-2+n}$ , может вызвать изменение  $T_2$ . Ширина линии э.п.р. в этих комплексах не меняется, так как она определяется по-прежнему связью  $\text{Mo}=\text{O}$ . Уменьшение атомов хлора в составе комплекса приведет к упрочению связи  $\text{Mo}-\text{OH}_2$  и, следовательно, к увеличению константы  $A$ .

С другой стороны упрочение связи молекул воды с ядром комплекса может вызвать удлинение времени пребывания молекул воды  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  в комплексе. Как было показано выше, время жизни молекулы воды в комплексе  $[\text{MoOCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  не может служить временем корреляции обменного взаимодействия между ионами и ядрами водорода, т. е.  $\tau_{\text{H}_2\text{O}} > \tau_{\text{об}} = \tau_s$ . Удлинение времени  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  в предлагаемых новых комплексах при постоянстве  $\tau_s$  не может изменить ситуацию.

При упрочении связи  $\text{Mo}-\text{OH}_2$  может ослабнуть связь  $\text{O}-\text{H}$ , тогда отдельные ядра водорода могут быстрее обмениваться между комплексом и растворителем, т. е. может оказаться, что время жизни ядер водорода в комплексе станет временем корреляции обменного взаимодействия. Однако выше было показано, что даже в растворе, содержащем 5 N HCl, т. е. там, где концентрация предполагаемых комплексов должна быть максимальной, этого не происходит. Следовательно, укорочение времени  $T_2$  при уменьшении концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  необходимо отнести за счет увеличения константы  $A$  в предполагаемых комплексах. Дальнейшее уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$  вызовет еще большее обеднение хлором этих комплексов и еще большее упрочение связи  $\text{Mo}-\text{OH}_2$ . Последним этапом этого процесса будет выход ядер водорода из состава комплекса и превращение последнего в  $\text{MoO}_3$ .

Автор благодарен А. И. Ривкину за обсуждение.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
22 V 1965

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, 1953. <sup>2</sup> R. G. Pearson, J. Palmer et al., Zs. Elektrochim., **64**, № 1, 110 (1960). <sup>3</sup> Р. К. Мазитов, ДАН, **152**, 375 (1963). <sup>4</sup> Р. К. Мазитов, ДАН, **156**, 135 (1964). <sup>5</sup> R. A. Verneheim, T. H. Brown et al., J. Chem. Phys., **30**, 950 (1959). <sup>6</sup> Н. С. Гарифьянов, Н. С. Федотов, ЖЭТФ, в. 2 (8), 376 (1962). <sup>7</sup> J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., **32**, 1583 (1960). <sup>8</sup> П. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, 1958, стр. 258.

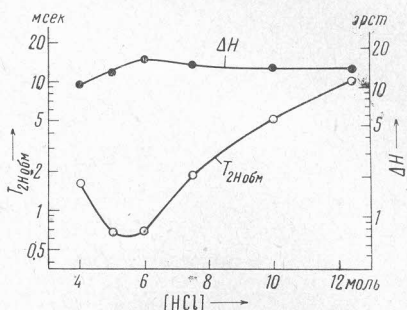


Рис. 4. Зависимость ширины линии э.п.р.  $\Delta H$  и обменного вклада  $T_{2\text{об}}^H$  в поперечную релаксацию протонов от кислотности среды в 0,2 M растворе  $\text{Mo}^{5+}$