

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

423,83

12-82-732

19/11-83

Э.И.Бунятова, Р.М.Галимов, С.А.Лучкина

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭПР
СТАБИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ХРОМА (V)
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Направлено в журнал "Физика твердого тела"

1982

В исследованиях по физике элементарных частиц широко применяются мишени с поляризованными протонами и нейтронами. В качестве рабочего вещества в таких мишенях чаще всего используют комплекс Cr(V), который образуется в диолах путем восстановления Cr(VI) ^{/1,3/}. В последнее время были синтезированы несколько новых стабильных комплексов, содержащих Cr(V) ^{/4,6,7/}. Из них наибольшее распространение получил комплекс НМВА-Cr(V) ^{* /4/}, который был использован в поляризованных мишенях ^{/5,9/}. Однако несмотря на то, что парамагнитный комплекс НМВА - Cr(V) представляет безусловный интерес, он не был детально изучен методом электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/. Мы исследовали поведение НМВА - Cr(V) в различных растворителях, при различных концентрациях с целью оценить его в качестве рабочего вещества для поляризованных мишеней.

1. НМВА - Cr(V) В АЦЕТОНЕ

Состав НМВА - Cr(V) $K[OCr(O_2COOC(CH_3)C_2H_5)_2] \cdot H_2O$ мы обозначим $K[OCrX_2] \cdot H_2O$, где $X = O_2COOC(CH_3)C_2H_5$. В работе ^{/4/} показано, что стабильность этого комплекса ограничена. Наиболее устойчив он в растворе ацетона. Последний при комнатной температуре дает изотропный, хорошо разрешенный спектр, состоящий из центральной линии с шириной $\delta H = 1,9 \cdot 10^{-4} T$, обремененной ядрами четных изотопов хрома /ядерный спин $I=0$ /, и четырех сверхтонких компонент от изотопа $^{53}Cr /I=3/2/$. Для замороженного раствора $[OCrX_2]^{-1}$ в ацетоне при 77K записывается спектр ЭПР, который можно описать спин-гамильтонианом для случая аксиальной симметрии.

Параметры спектров приведены в таблице.

2. НМВА-Cr(V) В ДЕЙТЕРИРОВАННОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Особый интерес представляет изучение поведения комплекса НМВА-Cr(V) в дейтерированных матрицах с целью создания рабочего вещества для дейтронных поляризованных мишеней. $K[OCrX_2] \cdot H_2O$ растворяли в дейтерированном этиленгликоле /ДЭГ/ - $(1/3 C_2D_4(OH)_2 + 2/3 C_2D_6(O)_2)$. Для образцов с большими концентрациями $/C = 1,6 \cdot 10^{20}$,

* Диоксиметилбутиратооксохромат (V) калия моногидрат.

Таблица

Параметры спин-гамильтониана комплексов Cr(V)

Растворитель	Комплекс	$g_{из.}$	g_{\perp}	g_{\parallel}	$A_{из.} (^{53}Cr) \cdot 10^{-4} T$	$A_{из.} (^1H) \cdot 10^{-4} T$	$\delta H \cdot 10^{-4} T$
Ацетон	$[CrOX_2]^{1-}$	1,9778	1,9722	1,9849	18,23		1,9
этанол	I	1,9787	1,9724	1,9850	18,30		1,0
	II	1,9787	1,9751	1,9881	17,96		
пропиленгликоль	I	1,9783	1,9731	1,9832	18,10		2,2
	II	1,9783	1,9755	1,9832	17,50	0,76	1,2
	III	1,9789	1,9780	1,9819	16,60		3,5
дейтерированный этиленгликоль	I	1,9782	1,9735	1,9852	18,14		~1,3
	II	1,9793	1,9759	1,9852	18,05		0,6
	III	1,9804	1,9798	1,9824	17,88		~1,1
пропиленгликоль	$[CrO(ПГ)_2]^{1-}$						
	III	1,9795	1,9781	1,9828	16,35		~4,1

Ошибки измерений: $\Delta g = +0,0005$,
 $\Delta A = +0,05 \cdot 10^{-4} T$.

$1 \cdot 10^{20}$, $0,7 \cdot 10^{20}$ парамагнитных центров /п.ц./ в 1 см^3 / при комнатной температуре спектр ЭПР комплекса в ДЭГ подобен спектру ЭПР раствора в ацетоне. Зависимость ширины центральной линии от концентрации раствора показана на рис.1. Изменение температуры этих образцов приводит к существенному преобразованию формы линий /рис.2/. После нагрева до 363 К комплексы разрушаются.

При разведении исходного образца с концентрацией $c = 0,7 \cdot 10^{20}$ п.ц./ см^3 , принятой за единицу, дейтерированным этиленгликолем в соотношении 1:5, 1:15, 1:50, 1:250 спектр ЭПР изменяется, как видно из рис.3. Дальнейшее разбавление образца до $c = 1:5000$ не вызывает ни изменения вида спектра, ни значительного перераспределения величин интенсивностей пиков. Температурные изменения образцов с малой концентрацией $K[OCrX_2] \cdot H_2O$ в пределах 293-370 К существенно не влияют на вид спектра.

При 77К для сильно концентрированных растворов $[OCrX_2]^{1-}$ был записан спектр ЭПР. Спектр указывает на аксиальную симметрию

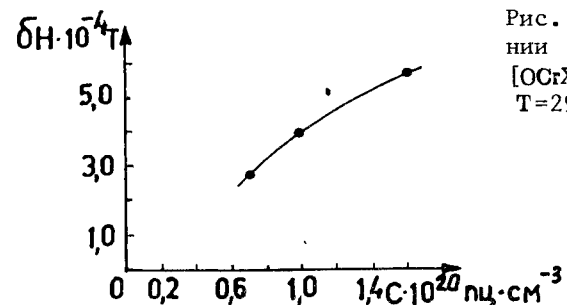


Рис.1. Зависимость ширины линии δH от концентрации $[OCrX_2]^{1-}$ в растворе ДЭГ при $T=293 \text{ К}$.

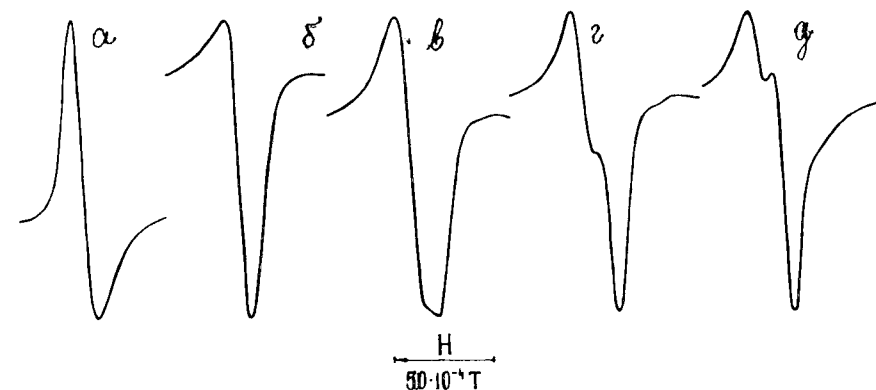


Рис.2. Центральные линии от четырех изотопов хрома в спектрах ЭПР $[OCrX_2]^{1-}$, растворенного в ДЭГ с концентрацией $c = 0,7 \cdot 10^{20}$ п.ц./ см^3 при температурах: а - 328 К, б - 338 К, в - 357 К, г - 361 К, д - 363 К.

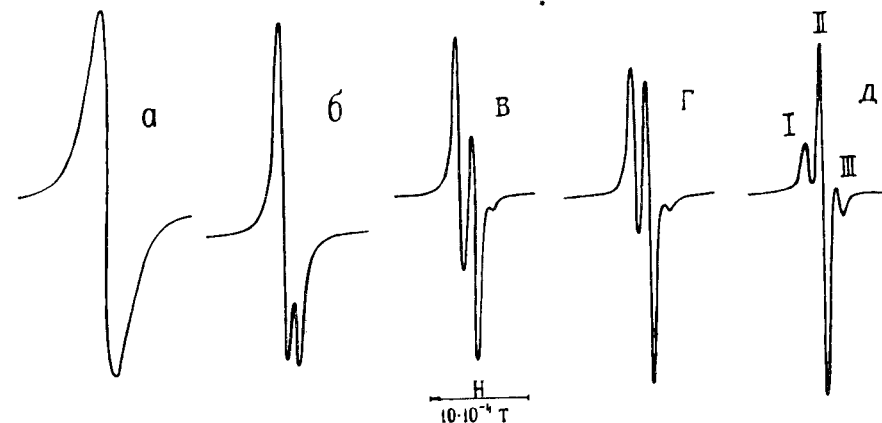


Рис.3. Центральные линии спектров ЭПР $[OCrX_2]^{1-}$, растворенного в ДЭГ с концентрациями: а - $0,7 \cdot 10^{20}$ п.ц./ см^3 , б - 1:5, в - 1:15, г - 1:50, д - 1:250 при $T=293 \text{ К}$.

локального поля на комплексообразователе. С разведением образцов анизотропный спектр усложняется /рис.4/, появляются новые пики. Кроме того, положение линий анизотропного спектра в поле несколько изменяется.

Все экспериментальные данные, описанные выше, позволили предположить, что комплекс НМВА-Сr(V), растворенный в дейтерированном этиленгликоле, - неустойчив. Происходит обмен лиганда X с молекулой растворителя. В результате этого в растворе одновременно присутствует не один, а три комплекса: I - $[\text{OCrX}_2]^{1-}$, II - $[\text{OCr} \cdot \text{X}(\text{ДЭГ})]^{1-}$, III - $[\text{OCr}(\text{ДЭГ})_2]^{1-}$. На основе анализа спектров ЭПР растворов с большими концентрациями трудно сделать вывод о наличии комплексов II и III при комнатной температуре, поскольку линия ЭПР сильно уширена вследствие диполь-дипольных взаимодействий. Однако с повышением температуры образцов по изменению формы линии /см. рис.2/ можно судить о нестабильности комплекса $[\text{OCrX}_2]^{1-}$ и образовании в растворе новых соединений. Доля комплекса I в таких растворах преобладает.

С разведением образцов факт наличия трех комплексов становится очевидным. Вероятность диполь-дипольных взаимодействий уменьшается, линия сужается. В спектре образца, разведенного до $c=1:250$ однозначно идентифицируются линии комплексов I, II, III. Интенсивность линии, соответствующая комплексу II, как и следует ожидать, значительно больше, поскольку вероятность существования в растворе комплекса II вдвое больше, чем комплексов I и III. Параметры спин-гамильтониана для соединений I и III совпадают в пределах ошибки измерений с данными, полученными для

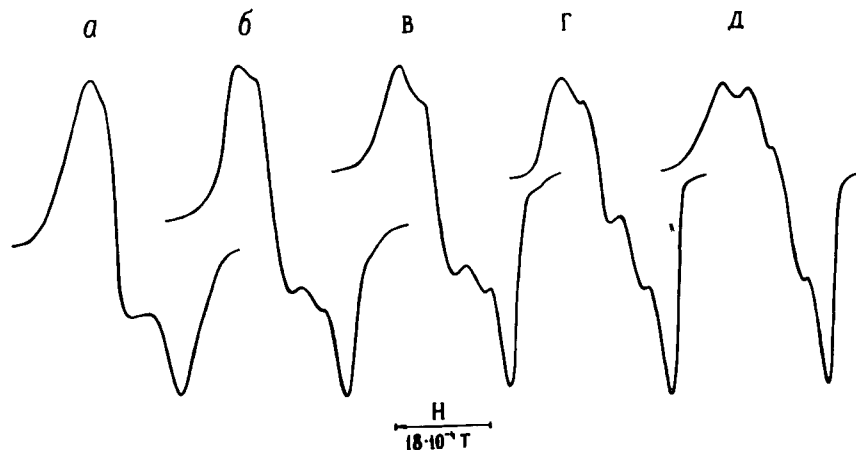
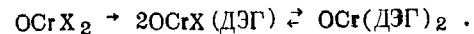


Рис.4. Анизотропные спектры ЭПР $[\text{OCrX}_2]^{1-}$, растворенного в ДЭГ с концентрациями: а - $0,7 \cdot 10^{20}$ п.ц./см³, б - 1:5, в - 1:15, г - 1:50, д - 1:250 при T=77 К.

НМВА - Сr(V) в ацетоне и для комплекса Сr(V) в пропиленгликоле соответственно. Магнитные параметры комплекса Сr(V) в пропиленгликоле также приведены в таблице для сравнения.

Таким образом, в растворе дейтерированного этиленгликоля при наличии достаточного количества растворителя существует равновесие:



3. НМВА - Сr(V) в пропиленгликоле /ПГ/

Так же, как и в дейтерированном этиленгликоле, комплекс НМВА - Сr(V) неустойчив при растворении в пропиленгликоле. Линия исходного образца с концентрацией $c=0,7 \cdot 10^{20}$ п.ц./см³ является уширенной $\delta H=2,8 \cdot 10^{-4}$ Т / в результате диполь-дипольных взаимодействий. Она сужается при разбавлении пропиленгликолем исходного образца в соотношении 1:10, 1:100 до значения $\delta H=0,7 \cdot 10^{-4}$ Т. При дальнейшем разбавлении /1:500/ проявляется структура. С повышением температуры /293-333 К/ для слабоконцентрированных образцов записывается сложный сигнал ЭПР /рис.5/. Он представляет собой суперпозицию линий, принадлежащих трем комплексам. Первый из них /I/ - $[\text{OCrX}_2]^{1-}$ с параметрами спин-гамильтониана, приведенными в таблице. Второй (II) - центральный сигнал - расщепляется на две компоненты дополнительной сверхтонкой структуры /ДСТС/. Мы полагаем, что одна молекула пропиленгликоля координируется таким образом, что группа ОН сохраняется. Один протон ($H^1, I=1/2$) попадает в первую координатную сферу комплекса. Он и определяет величину константы ДСТС $A(H)=0,76 \cdot 10^{-4}$ Т. Остальные параметры комплекса $\text{OCrX}(\text{ПГ})$, найденные из эксперимента, приведены в таблице. Наконец, линия III принадлежит комплексу $[\text{OCr}(\text{ПГ})_2]$. Интенсивность ее растет с разбавлением до концентрации $0,5 \cdot 10^{19}$ п.ц./см³. Поскольку ширина линии для $[\text{OCr}(\text{ПГ})_2]$ примерно в три раза больше, чем для комплекса II /см. таблицу/, а интенсивность мала, ожидать разрешения ДСТС нет оснований.

Спектры замороженных растворов не однозначны и представляют собой суперпозицию линий отдельных комплексов. Они видоизменяются при изменении как концентрации, так и температуры. Иден-

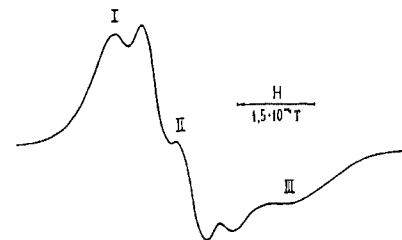


Рис.5. Центральная линия спектра ЭПР $[\text{OCrX}_2]^{1-}$, растворенного в пропиленгликоле с $c=0,7 \cdot 10^{19}$ п.ц./см³ при T=323 К.

тификация оказывается возможной в результате анализа большого цикла анизотропных спектров, записанных при различных температурах и концентрациях /см. таблицу/.

4. HMBA - Cr(V) В ЭТАНОЛЕ

Спектр ЭПР раствора комплекса в этаноле при комнатной температуре представлен на рис.6а,б. Образцы для измерений имели слабую концентрацию, диполь-дипольные взаимодействия в них отсутствовали. Из спектра видно, что в растворе содержится два комплекса, g - факторы которых не различаются, но константы СТС имеют различные значения /см. таблицу/. Центральная линия от четных изотопов хрома несимметрична /рис.6б/. Разделить спектры этих двух комплексов не удалось ни повышением температуры образца до 328 К, ни изменением концентрации комплекса в растворе; ДСТС в спектре не наблюдается.

Для замороженного раствора комплекса в этаноле /77 К/ записывался спектр, показанный на рис.7. Он представляет собой наложение линий двух комплексов. Эти линии по-разному ведут себя с увеличением мощности СВЧ поля. Сигнал комплекса I вследствие быстрого насыщения не возрастает по интенсивности /что имеет место и для HMBA - Cr(V) в ацетоне/, в то время как линии, относящиеся к комплексу II, продолжают расти с увеличением мощности. Этот факт позволил разделить и рассчитать анизотропные спектры /см. таблицу/. Из экспериментальных данных очевидно, что один комплекс /I/ имеет состав $[OCrX_2]^{1-}$. Состав другого комплекса (II), находящегося в растворе этанола, методом ЭПР нам установить не удалось.

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод. Комплекс HMBA - Cr(V) неустойчив и вступает в реакцию практически с любым растворителем, образуя несколько различных парамагнитных комплексов.

Исследования динамической поляризации протонов в этиленгликоле /ЭГ/ и пропиленгликоле с добавкой HMBA - Cr(V) проведены в работе /8/. Авторы указывают на большую ширину ЭПР-линии $/2,15 \cdot 10^{-2} \text{ Т}/$ при $T=4,2 \text{ К}$, асимметрию g -фактора, спин-спиновые взаимодействия при концентрации $1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В работе /9/ приводится сравнение рабочих веществ для поляризованных протонных мишеней HMBA - Cr(V) в ЭГ с комплексом Cr(V), образуемым в ЭГ путем восстановления Cr(VI), в основном по параметру времени релаксации протонов. Для HMBA - Cr(V) в ЭГ релаксация протонов в поле 2,7 Т при $T=0,4 \text{ К}$ равна 90 мин, тогда как для Cr(V) - комплекса при тех же экспериментальных условиях релаксация оценена в 7 мин. Следует отметить, что Де Бюер /10/ для Cr(V) - комплекса в ЭГ при тех же условиях получил релаксацию, равную 300 мин. Такой величины релаксации не наблюдается ни в одном из образцов HMBA - Cr(V).

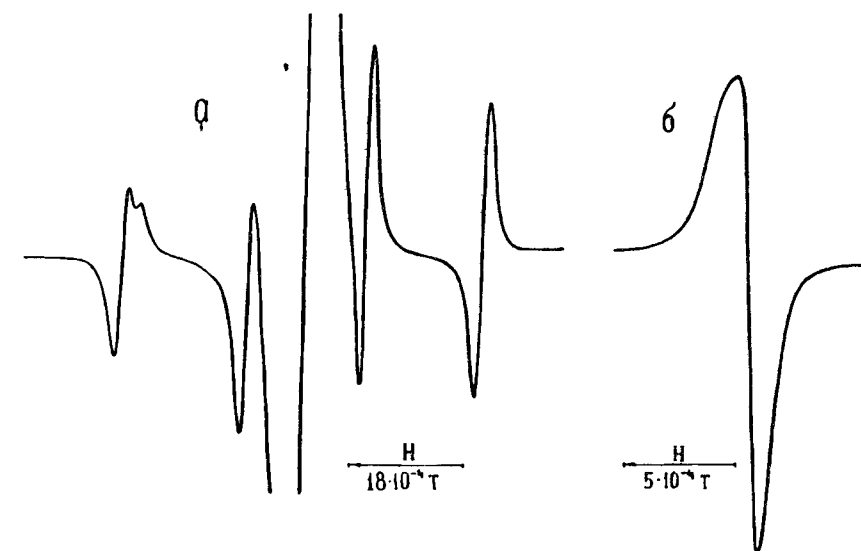


Рис.6. а/ Изотропный спектр ЭПР $[OCrX_2]^{1-}$, растворенного в этаноле при $T=293 \text{ К}$; б/ центральная линия спектра "а" при $T=293 \text{ К}$.

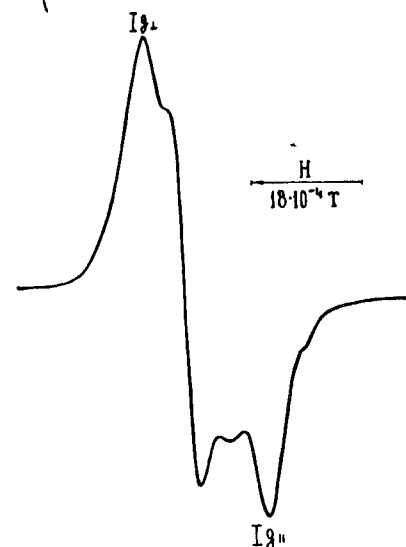


Рис.7. Анизотропный спектр ЭПР $[OCrX_2]^{1-}$, растворенного в этаноле при $T=77 \text{ К}$.

В заключение отметим, что проведенный методом ЭПР анализ показал, что раствор комплекса HMBA - Cr(V) в качестве рабочего вещества для поляризованных мишеней уступает комплексам Cr(V) в гликолях, которые образуются путем восстановления Cr(VI)^{1-3,11/}

Динамическая поляризация протонов в растворах HMBA - Cr(V), содержащих несколько различных парамагнитных примесей, может сопровождаться внутренней спиновой кросс-релаксацией, различной

спин-решеточной релаксацией от неоднородных спиновых примесей и другими нежелательными явлениями⁷⁷.

Авторы благодарны М.И.Карнаухову за предоставление комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М., Федотов В.Н. ДАН СССР, 1968, 178, с. 808.
2. Glättli H. In: Proc. 2nd Int.Conf.Polarized targets, Berkeley, 1971, p. 281-287.
3. De Boer W. CERN, 74-11, Geneva, 1974.
4. Krumpolc M., De Boer B.G., Roček J. J.Am.Chem.Soc., 1978, 100, No.1, p. 145-153.
5. Hill D., Miller R.C., Krumpolc M. et al. Nucl.Inst.and Meth., 1978, 150, p. 331-332.
6. Hiramatsu S. et al. Nucl.Instr. and Meth., 1979, 160, p. 193-194.
7. Niinikoski. In: Proc. of the Second Workshop on polarized target materials, Rutherford, Oxford, 1980, p. 56-75, p. 24.
8. Вертий А.А. и др. ДАН СССР, 1981, 260, №5, с. 1093-1095.
9. Get'man V.A. et al. Nucl.Instr. and Meth., 1981, 188, p. 25-27.
10. De Boer W. Nucl.Instr. and Meth., 1973, 107, p. 99-104.
11. Derouane E.G., Ouhadi T. Chem Phys.Lett., 31, No.1, p. 70-74.

Рукопись поступила в издательский отдел
18 октября 1982 года.

Бунятова Э.И., Галимов Р.М., Лучкина С.А. 12-82-732
Исследования методом ЭПР стабильного комплекса хрома (V)
в различных растворителях

Проведено исследование поведения стабильного парамагнитного комплекса HMBA-Cr(V) в частично дейтерированном этиленгликоле, в пропиленгликоле, в этиловом спирте и в ацетоне. В работе приведены спектры ЭПР растворов с различной концентрацией парамагнитных центров, записанные при различных температурах. Установлено, что комплекс неустойчив и вступает в реакцию практически с любым растворителем, образуя различные парамагнитные комплексы. Исследование выполнено с целью оценки и возможного использования комплекса в качестве рабочего вещества для поляризованных мишеней.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Bunyatova J.I., Galimov R.M., Luchkina S.A. 12-82-732
Investigation of Stable Paramagnetic HMBA (V) Complex in
Different Solvents

Behaviour of the stable paramagnetic HMBA-Cr (V) complex has been studied in partly deuterated ethylene glycol, propylene glycol, ethyl alcohol and acetone. The EPR spectra of solutions with various concentrations of paramagnetic centres at various temperatures are presented. The complex is found to be unstable and reacts with any diluent producing various paramagnetic complexes. The investigation has been aimed at estimating and possible application of the complex as an operating material for polarized targets.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.