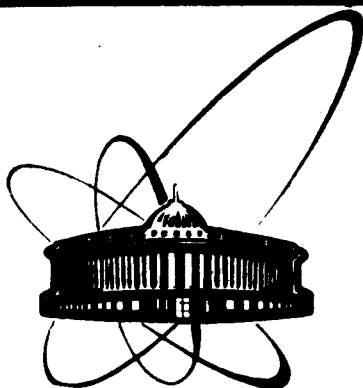


87-796



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

Б.В.

P12-87-796

Э.И.Бунятова, С.М.Малолетов\*, В.П.Шерстюк\*

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ  
СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(V) В ПЕНТАНОЛЕ  
ДЛЯ МИШЕНИ  
С ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЯДРАМИ ВОДОРОДА

Направлено в "Журнал теоретической  
и экспериментальной химии"

---

\* Институт физической химии им.Л.В.Писаржевского  
АН УССР, Киев

1987

## Введение

Комплексные соединения  $\text{Cr}(Y)$  нашли широкое применение в ядерной физике в качестве рабочих веществ в мишенях с поляризованными ядрами водорода и дейтерия. Наибольшее распространение получили комплексы  $\text{Cr}(Y)$ , которые синтезируют в двуатомных спиртах - диолах в темновых условиях путем термического восстановления солей хромовой кислоты. Свойства этих комплексов достаточно хорошо изучены /1-7/. Соли хромовой кислоты в присутствии органических веществ обладают высокой чувствительностью к свету. Реакцию восстановления соединений  $\text{Cr}(VI)$  в диолах можно проводить фотохимическим методом. В работе /5/ описан фотосинтез рабочего вещества мишени комплекса  $\text{Cr}(Y)$  в пропандиоле. При экспонировании растворов бихроматов в диолах возможно образование различных соединений  $\text{Cr}(Y)$ . Можно предположить, что в этом случае, как и при темновых реакциях, могут образовываться комплексы  $\text{Cr}(Y)$  хелатного типа с двумя гидроксильными группами и комплексы - продукты присоединения одной окисленной или неокисленной спиртовой группы /6/. Существенный вклад в выяснение механизма реакций образования соединений  $\text{Cr}(Y)$  в фотохимических реакциях внесли работы /8-II/ по изучению этих реакций методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Вещества мишени на основе комплексных соединений  $\text{Cr}(Y)$  в диолах содержат ~10% поляризуемых протонов от общего числа нуклонов. Для повышения содержания водорода в рабочем веществе мишени желательно использовать предельные одноатомные спирты, которые содержат ~14% поляризуемых протонов. Кроме того, одноатомные спирты, такие как бутанол и пентанол, обладают повышенной стойкостью к радиационным повреждениям по сравнению с диолами /12-15/. Радиационная стойкость вещества является важной характеристикой мишени. В экспериментах на ускорителях через вещество мишени проходит пучок ускоренных частиц, вызывая радиационные повреждения вещества. Эти повреждения снижают достигнутую поляризацию ядер /12-15/. Снижение поляризации принято оценивать характеристической дозой деполяризации мишени  $P_0$ , способной снизить поляризацию в  $e$  раз от начальной величины.  $P_{\text{конечная}} = P_0 \cdot e^{-\frac{P}{P_0}}$ , где  $P_{\text{конечная}}$  - поляризация после облучения потоком ускоренных частиц на  $\text{см}^2$ ;  $P_0$  - начальная поляризация (до облучения);  $\Phi_0$  - поток частиц на  $\text{см}^2$ , уменьшающий поляризацию ядер в  $e$  раз от начальной величины.

Для мишени на основе диолов  $\Phi = (1-2,5) \cdot 10^{14}$  электрон/см<sup>2</sup>.  
 Для мишени на основе бутанола, пентанола  $\Phi = 5 \cdot 10^{14}$  электрон/см<sup>2</sup>.

Одноатомные спирты уже использовались в качестве растворителей при приготовлении вещества мишени /16,12,15,17/. В качестве парамагнитной добавки, необходимой для осуществления процесса динамической поляризации протонов, использовались стабильные свободные радикалы или стабильные комплексы /15-19/. Процесс растворения связан с различными физическими или химическими взаимодействиями между растворителем и растворенным веществом. При охлаждении спиртовых растворов стабильных комплексов Cr(V) может происходить кристаллизация либо парамагнитной добавки, либо растворителя /17/. Наличие в рабочем веществе мишени нескольких фазовых состояний не позволяет эффективно осуществлять процесс поляризации /16,20,21/. При растворении в спиртах стабильных комплексов Cr(V) возможно также образование нескольких парамагнитных комплексов с различными  $g$ -факторами, представляющих собой в основном продукты замещения лигандов комплекса лигандами растворителя /22/. Присутствие в веществе мишени различных парамагнитных добавок осложняет получение максимально возможной поляризации ядерных спинов. Учитывая эти свойства растворов, целесообразно было бы синтезировать Cr(V) непосредственно в одноатомном спирте. Однако проведение термического процесса восстановления Cr(VI), как в диолах, в одноатомных спиртах не дает результатов. Мы сделали попытку провести реакцию восстановления бихроматов в спиртах под воздействием света.

#### Фотохимический синтез

Одноатомные спирты весьма легко окисляются хромовой кислотой и её солями, особенно под действием света в водных растворах /11/. При этом соединения Cr(VI) превращаются в комплексы Cr(III), и долго не удалось зафиксировать образование соединений Cr(V).

При фотовосстановлении солей хромовой кислоты в этиловом спирте были зарегистрированы методом ЭПР две разновидности соединений Cr(V) /23/, одна из которых является продуктом фотохимической реакции, а другая образуется в темновом процессе. В связи с этим, по-видимому, соединения Cr(V) в этаноле оказались бы плохим рабочим веществом для ядерных мишеней, так как в таких системах динамическая поляризация может сопровождаться различной спин-решеточной релаксацией от неоднородных спиновых примесей. При фотовосстановлении бихромата в н.бутиловом и трет.бутиловом спиртах зарегистрированы соответственно два и один сигнал ЭПР соединений Cr(V). Можно ожидать, что в гомологическом ряду предельных спиртов существуют соединения, фотовосстановление в которых протекает с образованием одной разновидности соединений Cr(V).

Продолжая работу с предельными спиртами, мы провели исследование фотохимических и последующих темновых реакций при облучении растворов бихромата аммония в н.пентаноле. В отдельных опытах для увеличения исходной концентрации бихромата был использован краун-эфир-добензо-18-6-эфир.

В первичной реакции фотовосстановления бихромата аммония в н.пентаноле образуется промежуточный продукт, регистрируемый методом импульсного фотолиза. При этом в электронном спектре поглощения исследуемой системы появляется длинноволновая полоса с максимумом в области  $\lambda = 640$  нм (рис.1, штриховая линия) и раствор приобретает ярко-синюю окраску. Прекращение облучения приводит к быстрому исчезновению длинноволновой полосы и гибели промежуточного продукта (рис.1.3). Время жизни интермедиата при 295 К составляет  $10^{-3}$  с, а при 77 К - несколько секунд. При непрерывном облучении раствора светом гелий-кадмиевого лазера ( $\lambda = 441$  нм) или излучением лампы ДРШ-1000 указанный первичный продукт живет довольно долго.

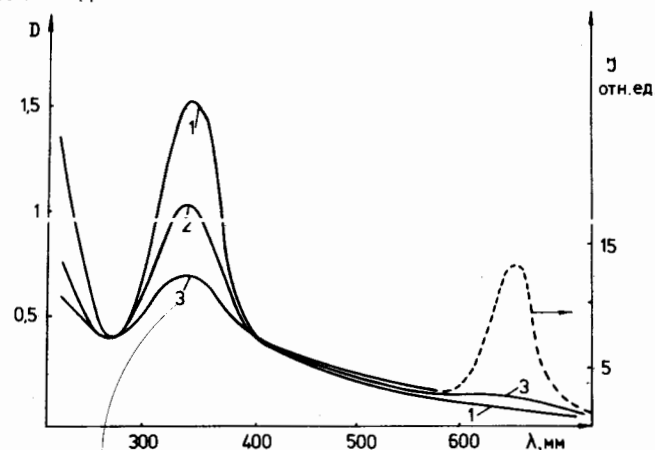


Рис.1. Спектры поглощения бихромата аммония (БХА) в н.пентаноле: 1 - до облучения, 2 - при облучении светом гелий-кадмиевого лазера ( $\lambda = 441$  нм), 3 - после прекращения облучения. Штрихом показана спектральная полоса промежуточного продукта, полученная методом импульсного фотолиза.

Экспонирование раствора бихромата аммония в н.пентаноле лазером непосредственно в резонаторе радиоспектрометра приводит к появлению характерного для Cr(V) сигнала ЭПР с  $g = 1,973$  (рис.2.1). Кинетические кривые изменения концентрации соединений Cr(V) в фотохимических и темновых процессах приведены на рис.3. Видно, что при выключении све-

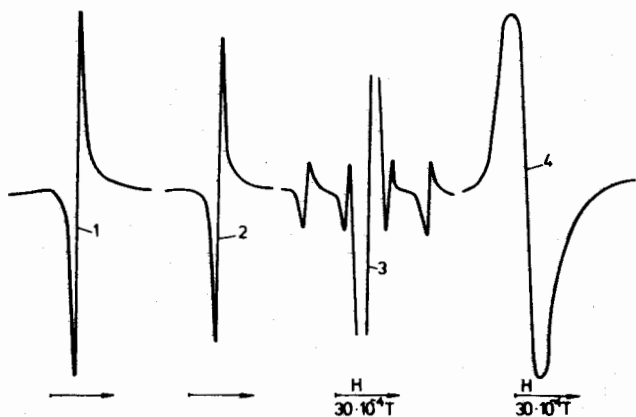


Рис.2. Спектры ЭПР соединений Cr(V) в н.пентаноле:

1 - раствор облучен 1 мин светом лазера ( $\lambda = 441$  нм) (концентрация БХА- $10^{-2}$  моль/л), 2 - через 0,5 мин после прекращения облучения (концентрация БХА- $10^{-2}$  моль/л), 3 - раствор облучен лазером в течение 1 мин (концентрация БХА- 1 моль/л,  $T = 295$  К), 4 - раствор облучен лазером в течение 1 мин (концентрация БХА-1 моль/л,  $T = 77$  К).

та, то есть в условиях быстрой гибели интермедиата, концентрация соединений Cr(V) изменяется незначительно, а форма линии ЭПР (рис.2.2) остается практически неизменной, что указывает на отсутствие у промежуточного продукта сигнала ЭПР. Полученные экспериментальные результаты, а также анализ литературных данных<sup>24,25</sup> дают основание предположить, что фотовосстановление бихромата аммония в н.пентаноле (при концентрации бихромата  $10^{-2}$  моль/л) идет через стадию образования интермедиата-ион-радикальной пары, представляющей собой комплекс оксианиона Cr(V) с катион-радикалом спирта. Гибель ион-радикальной пары может протекать в результате элиминирования иона водорода из катион-радикала с образованием свободного радикала. Последний может быстро удаляться от иона Cr(V). В результате образуются соединения Cr(V), которые не взаимодействуют с радикальными продуктами. Отсутствие у ион-радикального комплекса спектра ЭПР может объясняться уширением спектральной линии вследствие спин-спинового взаимодействия партнеров.

При значительном повышении исходной концентрации бихромата до одного моль/л облучение лазерным светом ( $\lambda = 441$  нм) приводит к значительному повышению интенсивности спектра ЭПР Cr(V) (рис.2.3). При этом наряду с интенсивной центральной компонентой, обаянной ядрами четных изотопов хрома, проявляются и четыре линии сверхтонкой структуры (СТС) от изотопа  $^{53}\text{Cr}$ . Соотношение интенсивностей и ширины компо-

нент СТС (рис.2.3), величина сверхтонкого расщепления  $A = 18 \cdot 10^{-4}$  Т могут свидетельствовать, что данный спектр ЭПР принадлежит одной разновидности соединений Cr(V). В аналогичных условиях (тех же концентрациях бихромата) при 77 К фиксируется неразрешенный сигнал ЭПР (рис.2.4) соединений Cr(V). При этом в электронных спектрах поглощения не удается обнаружить образование промежуточного ион-радикального комплекса, что может быть обусловлено способностью образованных при фотоокислении н.пентанола органических радикалов эффективно восстанавливать ионы Cr(V) и Cr(VI). А это, в свою очередь, должно приводить к появлению нескольких разновидностей соединений Cr(V) в н.пентаноле. Однако попытки разрешить сигналы ЭПР, приведенные на рис.2.3 и рис.2.4, как температурным воздействием, так и насыщением мощности СВЧ-излучения успеха не имели. Кроме того, не удалось достичь удовлетворительного соответствия при последовательном сопоставлении теоретически синтезированных на ЭВМ спектров ЭПР, в предположении нескольких разновидностей соединений Cr(V), с экспериментальными.

Таким образом, есть основания предполагать, что в результате фотохимической реакции бихромата аммония в н.пентаноле образуются однородные соединения Cr(V). С одной стороны, это связано с наличием в н.пентаноле условий для перемещений неспаренного электрона по углеводородной цепи и удаления его от иона Cr(V). В итоге стабилизируется первичный продукт фотореакции - Cr(V). С другой стороны, увеличение вязкости среды по сравнению с низшими спиртами также препятствует протеканию темновых реакций Cr(V), приводящих к образованию соединений Cr(IV), диспропорционирование которых может приводить к появлению других разновидностей соединений Cr(V).

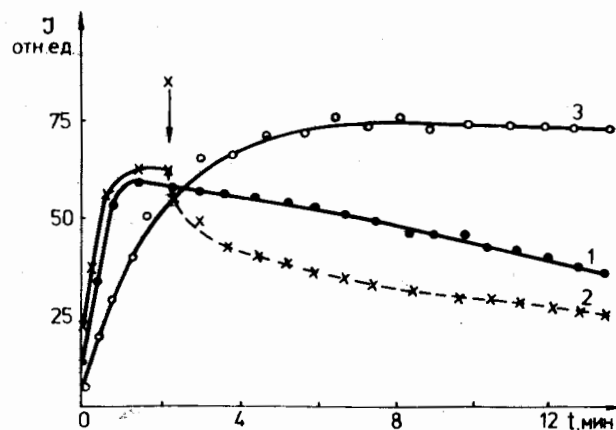


Рис. 3. Кинетические кривые уменьшения концентрации Cr(V) при облучении БХА в н.пентаноле: 1 - облучение лазером при  $T = 295$  К, 2 - облучение лазером, а затем без света (стрелкой показан момент выключения света), 3 - облучение лазером при  $T = 77$  К.

Отметим, что в наших условиях проведения эксперимента (чувствительность радиоспектрометра ЭПР -  $10^{11}$  спин/см<sup>3</sup>) не удалось зарегистрировать в исследуемой системе соединений Cr(III) и других парамагнитных продуктов.

Предельно достижимая концентрация соединений Cr(Y) при прочих равных условиях зависит от исходной концентрации бихромата аммония, растворимость которого в спиртах, особенно в н.пентаноле, ограничена. Известно, что растворимость многих неорганических соединений в органических растворителях можно повысить, солюбилизируя их применением макроциклических реагентов, например краун-эфиров. Однако введение дополнительных соединений может осложнить процесс генерации и стабилизации комплексов Cr(Y).

Скорость фотогенерации соединений Cr(Y) в присутствии краун-эфиров заметно повышается, увеличивается также максимально достижимая их концентрация (рис.4.2). Это обусловлено, скорее всего, повышением исходной концентрации бихромата в растворе и, соответственно, увеличением доли поглощенного ими света. Дальнейшее увеличение экспозиции приводит к быстрому расходованию соединений Cr(Y), с заметно большей скоростью, чем в растворе без краун-эфира (рис.4.1). Причиной этого может быть либо фотохимическая реакция, либо более быстрый темновой процесс гибели соединений Cr(Y). Кинетический анализ (рис.5) показывает, что если в отсутствие краун-эфира гибель соединений Cr(Y) описывается кинетическим уравнением первого порядка, то в присутствии макроциклического реагента - по гиперболическому закону (уравнение вто-

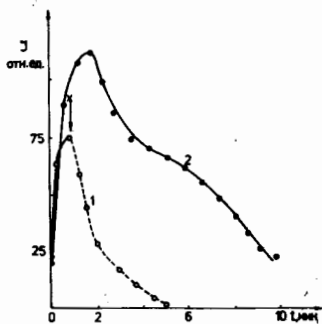
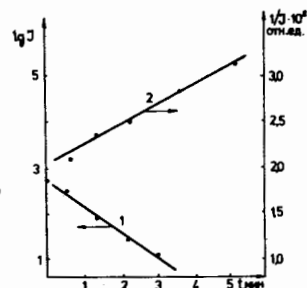
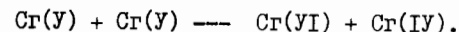


Рис.4. Фотохимические и последующие темновые превращения Cr(Y) в н.пентаноле при облучении лазером: 1 - без краун-эфира (стрелкой обозначен момент прекращения облучения), 2 - в присутствии краун-эфира.

Рис.5. Кинетические анаморфозы кинетических кривых гибели соединений Cr(Y) в н.пентаноле: 1 - без краун-эфира, 2 - в присутствии краун-эфира.



рого порядка по Cr(Y). Таким образом, краун-соединение влияет на механизм превращений соединений Cr(Y). Так, в присутствии краун-эфира соединения Cr(Y), скорее всего, восстанавливаются при взаимодействии с молекулами растворителя или путем внутрисферного превращения комплекса Cr(Y). Однако относительно высокая вязкость пентанола по сравнению с низшими спиртами, по-видимому, препятствует протеканию реакций, приводящих к образованию соединений Cr(IV). Причиной этого может быть то, что из-за способности краун-эфира вступать в реакцию комплексообразования с ионом аммония происходит отделение противоионов аммония от оксианионов Cr(Y). В результате последние несут больший отрицательный заряд и не могут сближаться друг с другом вследствие кулоновского отталкивания, более предпочтительным путем гибели соединений Cr(Y) является окислительно-восстановительный процесс с участием молекул спирта. В отсутствие же краун-эфира возможно диспропорционирование соединений:



Однако относительно высокая вязкость пентанола по сравнению с низшими спиртами, по-видимому, препятствует протеканию реакций, приводящих к образованию соединений Cr(IV) и дальнейшему диспропорционированию.

Факт более быстрой гибели соединений Cr(Y) в присутствии краун-эфира свидетельствует о том, что в экспериментах по динамической поляризации протонов введение краун-эфира дибензо-18-6-эфира может приводить не к повышению качества рабочего вещества, а даже к снижению стабильности его характеристик.

#### Заключение

Таким образом, осуществлен фотохимический синтез соединений Cr(Y) в н.пентаноле. Полученные соединения исследованы методами ЭПР и оптической спектроскопии. Проведен кинетический анализ реакции. Структура полученных соединений точно не установлена. Можно предположить, что в результате фотохимической реакции образуются однородные соединения Cr(Y). Введение в реакцию краун-эфиров приводит к ухудшению стабильности соединений.

На основании полученных результатов есть все основания ожидать, что соединения Cr(Y) в пентаноле, синтезированные под воздействием лазерного излучения ( $\lambda = 441$  нм), смогут эффективно работать в поляризованных ядерных мишенях.

Авторы благодарят академика АН УССР В.Д.Походенко, проф. И.И.Дилунга, проф. Ю.М.Казаринова за поддержку и внимание к работе, проф. Н.Н.Бубнова за помощь и полезные обсуждения.

### Литература

- I. Гарифьянов Н.С. и др. ДАН СССР, 1968, 178, с.808.
2. Glattli H. et al. Phys.Lett., 1969, 29A, p. 250.
3. Glattli H. In: Proc.2nd Int.Conf.on Polarized Targets. Berkeley, 1971, LBL 500, UC-34.Physics, 1972, p. 281.
4. Bontchev P.R. et al. Inorg.Chim.Acta, 1972, 6, p. 499.
5. De Boer W. Nucl.Instr.and Meth., 1973, 107, p.99.
6. Derouane E.J., Ouhadi T. Chem.Phys.Lett., 1975, 31,1, p. 70.
7. Борисов Н.С. и др. ОИЯИ, I3-I0257, Дубна, 1976.
8. Mitewa M. et al. Inorg.and Nucl.Chem.Lett, 1972, 8, 1, p. 51.
9. Mitewa M. et al. Inorg.Chim.Acta., 1974, 81, 1, p. 17.
10. Mitewa M. et al. C.r.Acad.Sci., 1976, 29, 1, p. 81.
- II. Крюков А.И. и др. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты, "Наукова думка", Киев, 1982.
12. Hartmann G. et al. In: Proc.2nd Int.Conf.on Polarized Targets, Berkeley, 1971, LBL 500, UC-34.Physics, 1972, p. 289.
13. Morehouse C.C. Desy, F-34-72/1, Hamburg, 1972.
14. Fernow R.C. Nucl.Instr.and Meth., 1978, 148, p. 311.
15. Fernow R.C. Nucl.Instr.and Meth., 1979, 159, p. 557.
16. Borghini M. et al. In:Proc.Int.Conf.on Polarized Targets and Ion Source Saclay, 1966, CEN Saclay, 1966, p. 389.
17. Niinkoski T.O. In: Proc.of 2nd Workshop on Polarized Target Materials, Kutherford Lab. 1979, RB50-060, 1980, p. 60.
18. Ball J. et al. In: Proc.of 4th Int.Workshop on Polarized Target Material and Technique Bad Honnef 1984, Phys.Institut,Bonn, 1985, p. 112.
19. Krumpole M. and Rocek J. J.Am.Chem.Soc., 1976, 98, p. 872.
20. Hill D., Krumpole M. In: Proc.Conf.on High Energy Spin Physics, 1982, AIP Conf.Proc., 1983, No 95, p. 779.
21. Hill D. et al. In: Proc.of the 4th Int.Workshop on Polarized Target Material, Bonn, 1984, p. 84.
22. Лучкина С.А. и др. ОИЯИ, I2-82-732, Дубна, 1982.
23. Шерстюк В.П., Мазур Л.Е. Укр.хим.журнал, 1981, 47, № 12, с.1254.
24. Киселева О.Б. и др. Химия высоких энергий, 1978, I2, с.87.
25. Плюснин В.Ф. и др. Координац.химия, 1980, 6, № 6, с.856.

Рукопись поступила в издательский отдел  
6 ноября 1987 года.

Бунятова Э.И., Малолетов С.М., Шерстюк В.П.  
Фотохимический синтез соединения хрома (V)  
в пентаноле для мишени с поляризованными ядрами водорода

P12-87-796

Проведено исследование фотохимических и последующих темновых реакций при облучении светом гелий-кадмиевого лазера  $\lambda = 441$  нм/ растворов бихромата аммония в пентаноле. Экспонирование раствора лазером непосредственно в резонаторе радиоспектрометра приводит к появлению характерного для соединений хрома (V) сигнала электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/ с  $g = 1,973$ . Синтезированные соединения исследованы методами ЭПР и оптической спектроскопии. Проведен кинетический анализ реакции. Полученные результаты дают основание предполагать, что в ходе фотохимической реакции образуются однородные соединения Cr(V). В исследуемой системе не зарегистрировано соединений Cr(III) и других парамагнитных продуктов. Можно ожидать, что синтезированные соединения смогут эффективно работать в поляризованных ядерных мишенях.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Bunyatova E.I., Maloletov S.M., Sherstyuk V.P.  
Photochemical Synthesis of Chromium (V) Compounds  
in Pentanol for a Target with Hydrogen Polarised Nuclei

P12-87-796

Photochemical processes and reactions in darkness which follow them were investigated at irradiation of ammonium bichromate dissolved in pentanol with He-Cd laser light ( $\lambda = 441$  nm). Exposing the solution to laser light directly in the resonator of the radiospectrometer results in an EPR signal with  $g = 1.973$ , which is typical of Cr(V) compounds. The produced compound were investigated by EPR and optical-spectroscopy methods. The reaction kinetics was analysed. The results obtained allow an assumption that the photochemical reaction yields homogeneous Cr(V) compounds. No Cr(III) compounds and other paramagnetic products are detected in the system under investigation. One can expect that the synthesized compounds will effectively work in polarised nuclear targets.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987