

УДК 539.19

ТЕТРАХЛОРУГЛЕРОД КАК ЖИДКАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ОРТО-ПАРА-ДИАГНОСТИКИ ВОДЫ. ВОЗМОЖНОСТИ ИК- И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В. С. Парбузин¹, М. В. Полякова¹, В. П. Быстров

Предложен вариант орто-пара-диагностики воды при комнатной температуре, основанный на совместном использовании оптической и ЯМР-спектроскопии воды, растворенной в тетрахлоруглероде в мономерном виде. В рамках данного исследования полностью реализованы возможности спектральной диагностики при работе с водой естественного орто-пара-состава (орто/пара = 3/1). Отработана экспериментальная методика приготовления больших количеств тетрахлоруглерода, осушенного до высокой степени (вода:CCl₄ < 1 : 10⁵). Результаты успешных ЯМР измерений содержания орто-изомера будут опубликованы позже.

Ключевые слова: орто-пара-диагностика воды, Фурье-ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, тетрахлоруглерод.

В последнее время большой интерес исследователей в области астрохимии, физики атмосферы Земли и других планет, экологии, оптической и ЯМР-спектроскопии, вызвала тема получения, анализа, исследования свойств и применения чистых или обогащенных ядерно-спиновых модификаций воды [1–7]. Особый интерес к этой теме проявили специалисты по медицинской ЯМР-томографии, которые инициировали международный поисковый Проект “Ортовода и паравода” [8]. Одна из задач этого проекта – исследование возможности использования метастабильной воды в качестве контрастного

¹Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова e-mail: vsp@phys.chem.msu.ru.

агента для медицинской ЯМР томографии за счет контраста между “ЯМР-невидимой” пара-водой и имеющейся в живом организме водой естественного орто-пара-состава (содержит 75% магнитоактивной орто-воды) [3].

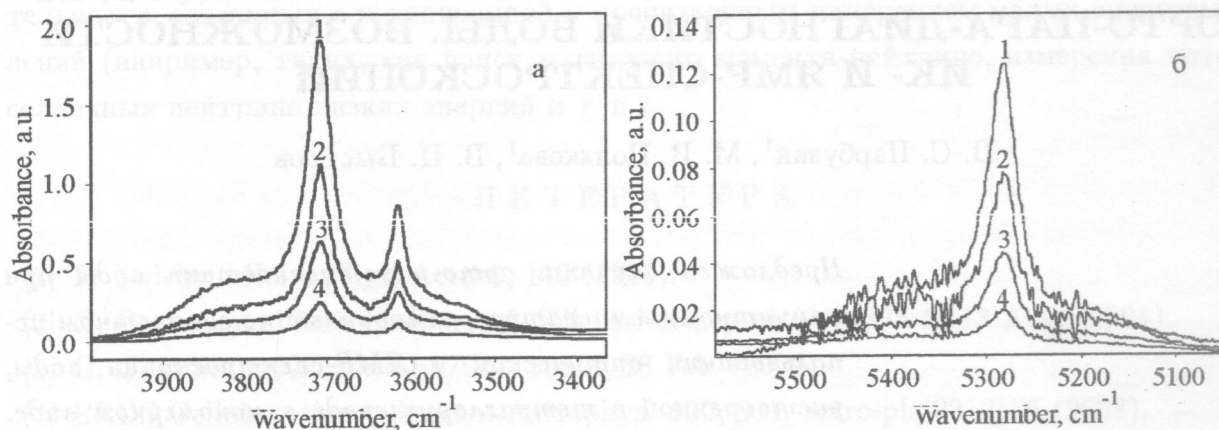


Рис. 1. а) ИК-спектр воды в растворе CCl_4 , в области антисимметричного ν_3 и симметричного ν_1 валентных колебаний. Содержание воды в пробах, в частях на миллион по весу (ppm): 1 – 69 (исходный раствор, насыщенный при 22°C); 2 – 43; 3 – 23; 4 – 11 (последние три пробы сушили в токе сухого азота). б) ИК-спектр воды в растворе CCl_4 , в области составной частоты $\nu_2 + \nu_3$. Содержание воды в пробах совпадает с рис. 1а.

Настоящая работа является продолжением наших исследований по проблеме получения и орто-пара-диагностики воды [9]. В [9] предложен криоматричный вариант одновременного получения и *in situ* ИК-орто-пара-анализа метастабильной воды, обогащенной более устойчивым при низких температурах пара-изомером (при 15 К в аргоновой матрице получена 50%-ая пара-вода). Ключ успеха криоматричного подхода – использование известного явления квазисвободного вращения мономерных молекул воды в твердых матрицах инертных газов и вытекающая отсюда возможность спектральной диагностики орто-пара-соотношения в матричной моноводы по интенсивностям линий вращательного спектра индивидуальных спин-изомеров [9–11]. Весьма существенным преимуществом криоматричной техники является низкая скорость орто-пара-конверсии (несколько десятков минут) захваченной в криоматрице воды. В принципе, при наличии достаточно быстрой системы регистрации, это открывает перспективы проведения о/п-анализов “внешних” проб воды с замороженным за счет мгновенного охлаждения паров H_2O орто-пара-составом.

Однако, из-за большой сложности криоматричного спектрального эксперимента, связанной с необходимостью использования высоковакуумной и криогенной техники, было решено продолжить поиски в направлении более простого и доступного варианта спектральной спин-диагностики воды. Оптимальная система о/п-диагностики должна обеспечивать:

– удобство сбора обогащенных по одному из спин-изомеров фракций на выходе из разделительной установки;

– возможность работы при комнатной температуре на современной аналитической аппаратуре промышленного изготовления;

– минимизацию хорошо известных осложнений, присущих спектральному анализу орто-пара-изомерного состава паробразной воды в газовой фазе.

На наш взгляд, наиболее простой вариант обеспечить выполнение набора этих требований заключается в применении жидкого абсорбента воды, в качестве которого мы выбрали гидрофобный органический растворитель тетрахлоруглерод CCl_4 , практически прозрачный в интересующей нас области ИК-спектра и обладающий предельно низкой равновесной растворимостью воды (менее 0.01% по массе при комнатной температуре [12]). Тетраэдрическая молекула CCl_4 не обладает дипольным моментом и относительно слабо возмущает растворенную молекулу воды [13].

В результате в растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$, как и в криоматрицах инертных газов [10, 11], вращение изолированных молекул воды происходит практически свободно. Но есть и существенное отличие: из-за частых столкновений с молекулами жидкого растворителя в спектре воды отсутствует тонкая вращательная структура (см. ниже). Из-за этого возможности ИК-спектральной диагностики воды в растворе CCl_4 ограничиваются детектированием только полного содержания воды, т.е. суммы двух спин-изомеров орто- H_2O и пара- H_2O , но не каждого изомера по отдельности. Однако, это ограничение может быть преодолено за счет привлечения возможностей ЯМР-спектроскопии. Известно, что из двух ядерно-спиновых изомеров воды ЯМР-отклик дает только магнитоактивный орто-изомер, с полным спином единица, тогда как пара-вода (нулевой спин) является “ЯМР-невидимой” [14].

Таким образом, в общих чертах вырисовывается следующая методика совместной ИК- и ЯМР-диагностики воды произвольного орто-пара- состава в растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$. На выходе из установки разделения или синтеза спин-изомеров пары воды в токе чистого газа-носителя поглощают в определенном объеме тщательно осушенного CCl_4 , затем раствор делится на две части и производятся параллельные ИК- и ЯМР-анализы по-

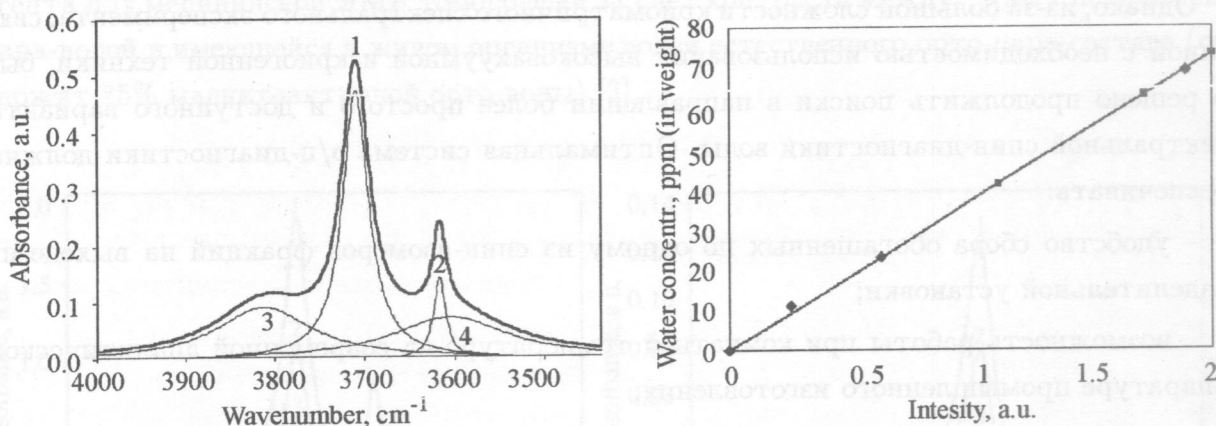


Рис. 2. Деконволюция колебательно-вращательного спектра воды в насыщенном растворе CCl_4 четырьмя лоренцианами: антисимметричное колебание при 3709 см^{-1} , симметричное колебание при 3617 см^{-1} и два вращательных крыла при 3812 см^{-1} и 3605 см^{-1} .

Рис. 3. Линейный график для определения концентрации воды в CCl_4 по интенсивности (усл. ед.) максимума полосы антисимметричного колебания ν_3 при 3709 см^{-1} . Ромбики – калибровка по Фишеру, квадраты – искомые концентрации. Насыщенный при 24°C раствор содержит 73 ppm H_2O .

лученных проб. Зная общее содержание воды из ИК-измерений и количество орто-воды из ЯМР-спектра, находим орто-пара-отношение в анализируемой фракции воды.

Результаты проведенной по этой программе серии экспериментов с водой естественного орто-пара состава (орто/пара = 3/1) оказались успешными. Настоящее сообщение содержит изложение результатов ИК-спектральной части общей программы. Результаты ЯМР-измерений будут опубликованы позже.

Экспериментальная часть. Работа строилась по следующему плану. На первом этапе отрабатывалась оптимальная методика осушки тетрахлоруглерода. Были испытаны два варианта осушки: а) на прокаленном при 250°C молекулярном сите с размером окон 3 \AA ; и б) продувка через жидкий CCl_4 сухого газа, образующегося при испарении жидкого азота из сосуда Дьюара. Был выбран второй вариант, так как он обеспечивал более чистый спектр. Регистрировали ИК-спектры готовых образцов растворов и параллельно проводили независимый контроль содержания воды в пробах титрованием по Фишеру. Помимо этого, для некоторых образцов $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ параллельно с записью ИК-спектра и контролем по Фишеру были проведены съемки протонных спектров на ЯМР-спектрометре Брукер "Аванс 600".

Спектральные измерения растворов воды в CCl_4 в интервале частот 2000–7000 см^{-1} проводили на не вакуумном Фурье-спектрометре Брукер “Тензор 27” при комнатной температуре. Использовали кювету с окнами из вольфрамата кальция длиной 50 мм. Хранение проб CCl_4 и заполнение кюветы проводили в атмосфере аргона.

Результаты и обсуждение. а) ИК-спектры воды в области ν_1 , ν_3 и $\nu_2 + \nu_3$ переходов. Типичный вид ИК-спектров воды, растворенной в CCl_4 , показан на рис. 1а и рис. 1б. Как видно из рис. 1а, колебательно-вращательный спектр воды в области среднего ИК-диапазона имеет характерную форму в виде двух достаточно узких и интенсивных пиков с максимумами при 3709 см^{-1} (антисимметричное колебание ν_3) и 3617 см^{-1} (симметричное колебание ν_1). С обеих сторон от этих пиков наблюдаются широкие вращательные крылья. Отметим, что аналогичный вид спектров воды в CCl_4 ранее наблюдался в работах [15, 16]. Такая форма спектра сохраняется в других образцах с понижающейся концентрацией воды. Сходный вид имеют спектры воды в области составных частот: деформационного ν_2 и антисимметричного валентного ν_3 (рис. 1б). Более выраженный “шум” нулевой линии здесь связан с невозможностью полного исключения вклада атмосферной влаги на не вакуумном спектрометре: относительный вклад паров в воздухе возрастает за счет более низкой интенсивности полезного сигнала в этой области спектра.

б) Деконволюция спектра воды в области ν_3 и ν_1 . Наиболее существенным моментом для реализации предложенного спектрального подхода является отсутствие посторонних, т.е. немномерных, ассоциатов воды. Для подтверждения мономерности воды была произведена деконволюция зарегистрированного спектра (спектр N 1 на рис. 1а) четырьмя лоренцианами с помощью имеющейся на Фурье-спектрометре программы Orus Viewer. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что результирующий спектр представляет собой огибающую из четырех составных частей с максимумами при 3709 см^{-1} (антисимметричное колебание ν_3), при 3617 см^{-1} (симметричное колебание ν_1) и два вращательных крыла при 3812 см^{-1} и 3605 см^{-1} . Такую же процедуру деконволюции проводили для спектров N 2, 3, 4. При этом максимумы полос фактически оставались неизменными. Этот результат является основным доказательством отсутствия димеров и более высоких ассоциатов воды в предельно разбавленных воды растворах гидрофобном тетрахлориде углерода CCl_4 . К аналогичному выводу ранее пришли французские [15] и американские [16] исследователи.

Дополнительной проверкой гипотезы о мономерности воды в CCl_4 является найденная нами линейная зависимость между концентрацией воды ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$, ppm) и интенсивно-

стями (I , усл.ед.) максимумов полос ν_3, ν_1 и $(\nu_2 + \nu_3)$ для проб с разным содержанием воды (рис. 3). Найдено, что прямая, проведенная по калибровочным точкам (ромбики) – результатам замеров воды методом Фишера, проходит через начало координат и записывается в виде уравнения:

$$C_{H_2O}(ppm) = 36.6 \cdot I_{\nu_3}.$$

Значения найденных по этому уравнению концентраций для неизвестных проб отложены на графике в виде квадратиков. По спектральным данным, насыщенный при температуре 24°C раствор CCl_4 содержит 73 ppm H_2O .

Предложен вариант орто-пара-диагностики воды, растворенной в мономерном виде в гидрофобном тетрахлориде углерода, за счет параллельного использования оптической и ЯМР-спектроскопии. В рамках данной работы полностью реализованы возможности спектральной диагностики при работе с водой нормального орто-пара-состава (орто/пара = 3/1). Отработана экспериментальная методика приготовления больших количеств тетрахлоруглерода, осушенного до высокой степени (вода: $\text{CCl}_4 \ll 1 : 10^5$), что обеспечивает возможность работать с длинными кюветами на не вакуумном Фурье-спектрометре. Получено линейное уравнение, которое позволяет определять полное содержание воды в CCl_4 (сумму двух ядерно-спиновых изомеров) по интенсивности антисимметричного валентного колебания с максимумом при 3709 см^{-1} . Проведены предварительные успешные измерения содержания орто-воды в изученных пробах с использованием ЯМР-спектроскопии. Планируются дальнейшие исследования в данном направлении с использованием обогащенной пара-воды.

Работа поддержана Проектом ЕС “Ортовода и паравода”.

Авторы благодарят “Центр сертификации авиа-ГСМ ГосНИИГА” за проведение анализов содержания воды методом Фишера и профессора М. Шульц из университета Тафтс за полезную дискуссию по вопросу о мономерности воды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] N. D. Russo, B. P. Bonev, M. A. DiSanti, et al. *Astrophys. J.*, **621**, 537 (2005).
- [2] S. M. Pershin. *Phys. Wave Phenomena*, **13**, 192 (2005).
- [3] S. A. Potekhin and R. S. Khusainova. *Biophys. Chem.* **118**, 84 (2005).
- [4] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov. *Science* **296**, 2363 (2002).
- [5] V. I. Tikhonov and A. A. Volkov. *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1026 (2006).
- [6] E. Stepanov, V. I. Tikhonov, and V. A. Milyaev. *Quant. Electronics.* **35**, 205 (2005).

- [7] S. M. Pershin. *Laser Phys.* **16**, 1184 (2006).
- [8] "Ortho and Para Water" (<http://nmr.ch.unito.it/parawater/>).
- [9] В. С. Парбузин, Д. И. Давлятшин, В. П. Быстров. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 1, 13 (2007).
- [10] J. P. Perchard. *Chem. Phys.* **273**, 217 (2001).
- [11] X. Michaut, A. M. Vasserot, and L. Abouaf-Marguin. *Vibrat. Spectr.* **34**, 83 (2004).
- [12] *Химическая энциклопедия*, Изд. БРЭ. М., 5 776 (1998).
- [13] П. Г. Бахшиев. *Введение в молекулярную спектроскопию*. (Изд. ЛГУ, Ленинград 1987).
- [14] <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>.
- [15] Y. Danten, T. Tassaing, and M. Besnard. *J. Phys. Chem. A* **104**, 9415 (2000).
- [16] M. H. Kuo, A. David, N. Kamelamela, et al. *J. Phys. Chem. C* **111**, 8827 (2007).

Институт общей физики

им. А. М. Прохорова

Поступила в редакцию 27 июня 2007 г.