

СПЕКТР ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ^1HO В АССОЦИИРОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Г. А. Ляхов, К. Ф. Шипилов, О. Н. Шумилов

Обнаружена температурная особенность протонного магнитного резонанса в расслоенном водном растворе 2,4,6-триметилпиридина. Обсуждена возможная связь ее с изменением средней структуры ближнего порядка в растворе.

Эксперименты /1 – 3/ показали, что в ассоциированном растворе (составляющие которого вступают в достаточно прочные водородные связи) поведение физических параметров может быть аномальным не только в точке расслоения. Сечение и ширина рэлеевского крыла /1, 3/, скорость и поглощение звука /2/, интенсивность и ширина некоторых ИК линий водного раствора 2,4,6-триметилпиридина (ТМП) нсмонотонно (или со сменой знака второй производной по температуре) изменяются при переходе через область около $\tilde{T} \approx 38 - 43^\circ\text{C}$ (критическая температура $5,7^\circ\text{C}$).

Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) раствора ТМП получен на приборе Tesla-6897 с напряженностью магнитного поля 14 кГс и частотой модуляции 60 МГц. Температура раствора во время измерений поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. В области резонанса ^1HO молекул воды спектр состоит из резкого синглета, легко отождествляемого с известной линией H_2O , и более размытого мультиплета (рис. 1). С изменением температуры T обе линии сдвигаются по частоте в одну сторону, но с разными скоростями (рис. 2). В выделенной экспериментами /1 – 3/ точке $\tilde{T} \approx 40^\circ\text{C}$ исследуемые линии сливаются. Наклон $\Delta\nu/T$ составляет $\sim 1 \text{ Гц}\cdot\text{K}^{-1}$ (синглет) и $0,5 \text{ Гц}\cdot\text{K}^{-1}$ (центр мультиплета).

Теории экранирования протонов в растворах исследуемого типа (как и вообще теории расслоения ассоциированных растворов) не существует. Данный результат может быть использован для построения адекватной модели. Первые соображения на этом пути таковы.

Выбор смеси вода – ТМП не случаен: сродство к протону азотосодержащих соединений, таких как: $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{3-n}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{NH}_{3-n}$ и в данном случае $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{5-n}\text{C}_5\text{N}$ растет с числом $n = 0 - 3$ заместителей /4/, с. 107. Это означает, что в ряду пиридин – ... – ТМП последний образует с молекулами H_2O самую прочную водородную связь $\text{N} \dots \text{HO}$. Факт существования таких связей для пиридина твердо установлен /5/. Сама по себе эта связь геометрически близка к водяной связи $\text{O} \dots \text{HO}$ (длины обеих $\sim 2,80 \text{ \AA}$), поэтому молекулы ТМП со своими связями компактно вкладываются в (примерно тетраэдрическую) статистическую структуру связей воды.

Концентрационные зависимости типа показанных на рис. 2 (эксперимент проводился каждый раз по установлению равновесного состава и изменение T однозначно влечет изменение концентрации в соответствии с кривой расслоения) характерны для спектров ПМР водных растворов солей аммония /4/, с. 147. Они дают синглет H_2O и триплет NH_4^+ , причем в нейтральном растворе линии сливаются в одну благодаря обменным реакциям с участием ионов NH_4^+ и OH^- . В данном случае речь должна идти об обмене водородными связями: здесь может быть эффективно использован аппарат теории химической кинетики.

Аналогию с рис. 1 обнаруживают спектры ядерного магнитного резонанса некоторых стекол. Спектр ^{11}B гидрата $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, например, включает высокий пик – за который отвечает атом бора, “вытянутый” из октаэдра B_4O_6 донорно-акцепторной связью (аналогичной водородной) с атомом кислорода, принадлежащим оксиду серебра и объемлющий его низкий дублет – за который ответственны три атома В, расположенных на неискаженных гранях октаэдра (сигналы от пары соседних с “вытянутым” и одного дальнего). Существенно, что высокий пик дает ^{11}B в тетраэдрическом окружении атомами О; дублет – атомы В в плоской конфигурации (в центре треугольника, вершины которого заняты атомами О).

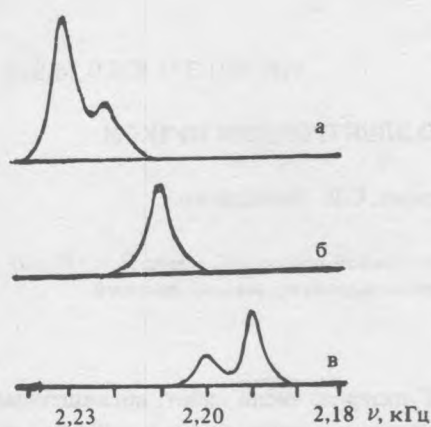


Рис. 1. Спектр ПМР раствора вода-ТМП в области резонанса $^1\text{H}\text{O}$ при трех значениях температуры: 10°C (а); 40°C (б); 60°C (в).

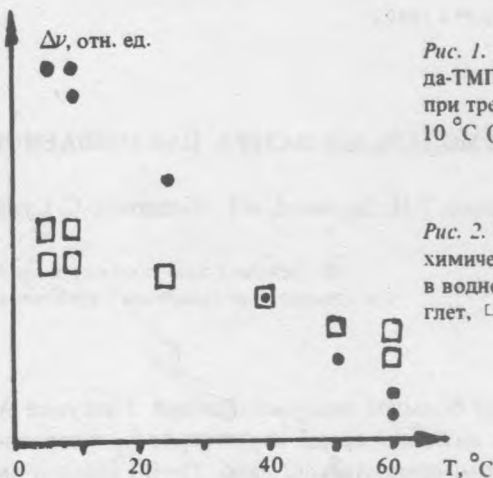


Рис. 2. Температурная зависимость химического сдвига ^1H -линий ПМР в водном растворе ТМП: ● – сигнал, □ – центр мультиплета.

Принимая во внимание сказанное, а также то, что в водных растворах протон предположительно реализуется в виде иона $(\text{H}_3\text{O}_4)^+$ [4], с. 277, можно наметить основные черты структуры ближнего порядка в данном ассоциированном растворе. Благодаря легкой "встраиваемости" молекулы ТМП в (статические, то есть с конечным временем жизни) тетраэдры H_2O , раствор имеет водоподобную структуру, в которой часть связей $\text{O} \dots \text{HO}$ заменяют связи $\text{N} \dots \text{HO}$ (положительный заряд, локализующийся на CH_3 в положении 4, способствует дополнительной стабилизации этого выстраивания). Протоны этой структуры и дают высокий пик спектра.

Расщепленный сигнал, вероятно, дают участвующие в обменных связях с O либо N протоны молекул воды, вытесненных из нормальной для данной температуры водной структуры. Аналог с нейтральностью раствора, влекущей слияние сигналов, виден в топологическом подобии структур чистой воды и раствора в особой точке \tilde{T} . На это указывает как отношение чисел молекул H_2O и ТМП в точке \tilde{T} , равное 3:1 (опять тетраэдрический "мотив"), так и предварительный результат ИК спектроскопии колебания атома N в ТМП: при $T = \tilde{T}$ практически все молекулы ТМП находятся в водородной связи с молекулами H_2O .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бункин Ф. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 37, 147 (1983); ЖЭТФ, 86, 963 (1984).
2. Гнедой С. А. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 3, 58 (1985).
3. Бункин Ф. В. и др. Изв. АН СССР, сер. физич., 52, 407 (1988).
4. Белл Р. Протон в химии. М., Мир, 1977.
5. Fratiello A., Douglass D. C. Journ. Mol. Spectr., 11, 465 (1963); Villa M., Farrington G. C. Phil. Mag. B, 56, 147 (1987).

Поступила в редакцию 11 января 1989 г.

