

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА БЫСТРОГО БРОУНОВСКОГО ВРАЩЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОСТЯХ МЕТОДАМИ ЭПР И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

В. А. Лившиц, В. И. Криничный, А. П. Кузнецов

На примере растворов радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила в декалине проанализирована возможность совместного использования методов ЭПР и диэлектрической релаксации для установления характера вращения органических нитроксильных радикалов в неполярных жидкостях. Сравнение времен корреляции «быстрого» вращения исследованного радикала, полученных с помощью обоих методов, привело к выводу о существенно скачкообразном характере его вращения.

В последние годы нитроксильные радикалы широко используются в качестве спиновых зондов для изучения броуновского вращения примесных молекул в жидкостях методом ЭПР (например, [1—7]).

Как известно [7], в области «быстрых» вращений нитроксильных радикалов (10^{-11} сек $\leq \tau_2 \leq 10^{-9}$ сек) в отличие от области их «медленных» вращений (10^{-9} сек $\leq \tau_2 \leq 10^{-7}$ сек) форма спектра ЭПР нитроксильных радикалов не чувствительна к характеру их броуновского вращения, а зависит лишь от его интенсивности, определяемой временами корреляции вращения радикала τ_2 , являющимися временами корреляции для тензоров второго ранга. Характер вращения радикалов в этой области вращения может быть установлен, однако, если известно отношение времен корреляции для тензоров различного ранга, например первого и второго τ_1/τ_2 [8]. Поскольку нитроксильные радикалы имеют постоянный дипольный момент, время τ_1 может быть найдено из измерений диэлектрической релаксации раствора радикала в неполярной среде. Исследование этой возможности и является целью данной работы.

В качестве объекта исследования выбран раствор почти сферического по формуле радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила в декалине [1].

Диэлектрические потери растворов радикала (ϵ'') измеряли резонаторным методом на самодельной установке в 3 см диапазоне СВЧ. Чувствительность установки позволяла работать при концентрациях радикала в растворе до 10^{-2} М.

Макроскопическое время диэлектрической релаксации определялось без расчета абсолютных значений ϵ'' по положению максимума (T_m) температурной зависимости $\Delta\epsilon''$ (разности значений ϵ'' раствора радикала и чистого растворителя), который соответствует условию $2\pi f\tau = 1$, где f — рабочая частота прибора, равная в данном случае 9,15 ГГц. Поскольку в случае достаточно разбавленных растворов дипольных частиц в неполярном растворителе наблюдаемое время диэлектрической релаксации τ практически совпадает с молекулярным временем корреляции τ_1 , величина τ_1 при температуре T_m составит $1,8 \cdot 10^{-11}$ сек.

Спектры ЭПР растворов радикала при температуре T_m (в концентрации 10^{-3} М) регистрировали на радиоспектрометре Varian E-4 ($\lambda=3$ см). Время корреляции вращения радикала τ_2 определяли из спектров через интенсивности и ширины компонент с помощью соотношения (1) из [2] и методики добавочного уширения, предложенной в [6]. При расчете времен τ_2 , лежащих вблизи 10^{-11} сек, подобно [1], учитывалась поправка на несекулярные члены в спин-гамильтониане.

Как видно на рис. 1, максимум величины $\Delta\epsilon''$ лежит при $T_m = (-20 \pm 2)^\circ$ С. Положение этого максимума не зависело от концентрации радикала, изменяемой в пределах 10^{-2} — $4 \cdot 10^{-2}$ М. Величина τ_2 , определенная по этой температуре из спектров

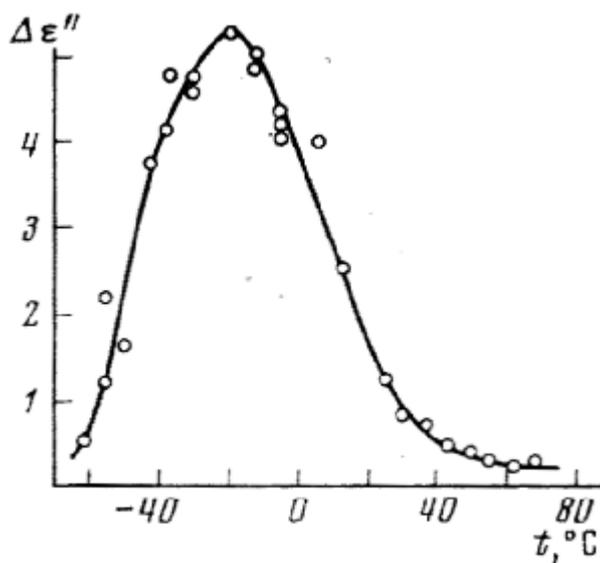


Рис. 1. Температурная зависимость величины $\Delta\epsilon''$ для радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперпдин-1-оксила в декалине.

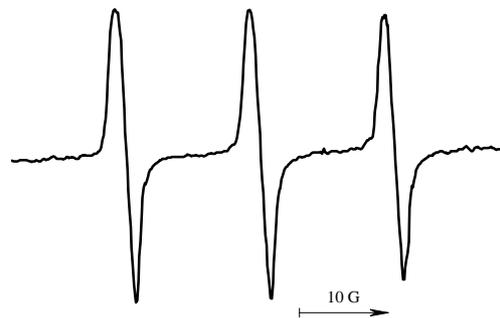


Рис. 2. Спектр ЭПР радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперпдин-1-оксила в декалине при 20°C (образец не откачан, концентрация радикала $10^{-3} M$).

ЭПР раствора радикала при атмосферном давлении кислорода (рис. 2), составляла $(3,4 \pm 1) \cdot 10^{-11}$ сек. Таким образом, отношение времен корреляции τ_1/τ_2 в исследованной нами системе составляет $0,5 \pm 0,2$.

Согласно теории [8], отношение τ_1/τ_2 в случае броуновского вращения частицы может лежать в интервале от 1 до 3, равняясь трем в случае диффузионного (непрерывного) вращения частицы и единице — в случае ее скачкообразного броуновского вращения при достаточно больших средних углах поворота $\geq 120^\circ$. Однако, как показано в [9], значение τ_1/τ_2 в принципе может стать и меньше единицы при тех же средних углах поворота, если дисперсия углов мала по сравнению со средним размером скачка.

В случае исследованной нами системы мы не можем утверждать, что полученное значение τ_1/τ_2 обусловлено именно этим обстоятельством, поскольку при определении величины τ_2 сделаны некоторые приближения: в соответствии с соотношением (1) работы [2] приближенно взяты значения компонент A - и g -тензоров радикала и на основании сферической формы радикала предложена модель его сферически симметричного вращения. Анализ возможного влияния этих приближений показал, что, несмотря на то что уменьшению величины τ_1/τ_2 по сравнению с единицей, по-видимому, не стоит придавать большого значения, вывод о скачкообразном (причем на достаточно большие средние углы поворота) характере вращения радикала в декалине при $\tau_2 \sim 10^{-11}$ сек является достаточно достоверным.

Следует отметить, что этот результат совпадает с выводами, сделанными для радикалов (подобных исследованному), в области их «медленных» вращений [3—5].

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
18.VIII.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Poggi, C. S. Johnson, J. Magn. Res., 3, 436, 1970.

2. A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman, A. U. Volkov. N. N. Korst, Chem. Phys. Lett., 32, 103, 1971.
3. S. A. Goldman, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, J. H. Freed, J. Chem. Phys., 56, 716, 1972.
4. L. I. Antsiferova, N. N. Korst, V. B. Stryukov, A. N. Ivanova, N. S. Nazemets, N. V. Rabinkina, Mol. Phys., 25, 909, 1973.
5. А. Н. Кузнецов, Б. Эберт, Ж. физ. химии, 49, 1622, 1975.
6. А. Н. Кузнецов, А. Ю. Волков, В. А. Лившиц. А. Т. Мирзоян, Ж. физ. химии, 49, 1617, 1975.
7. А. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», М., 1976.
8. К. И. Валиев, Е. Н. Иванов, Успехи физ. наук, 109, 31, 1970.
9. I. E. Anderson, Far. Symp. Chem. Soc., 82, 1972.

УДК 532.379.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

С. М. Айзин, Г. Р. Аллахвердов, А. С. Жеребович,
О. Д. Волкова

Растворимость кристаллогидратов при соответствующем выборе способа задания концентрации может быть описан тем же уравнением, что и растворимость безводной соли. Для ряда солей рассчитаны численные значения параметров предложенного уравнения. Установлено хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными.

Как показано в [1], растворимость безводных неорганических солей может быть описана уравнением

$$m = m^* \left[\frac{1 + G(T - 273)}{GT} \right]^{\frac{LG}{\nu R(1-273G)^2}} \exp \left\| - \frac{L}{\nu R(1-273G)T} \right\| \quad (1)$$

где m — моляльность насыщенного раствора; m^* , G и L — параметры, зависящие от свойств коэффициента активности растворителя и теплоты кристаллизации; ν — стехиометрический коэффициент, численно равный числу ионов, на которые диссоциирует исследуемая соль; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная. Если при исследовании температурной зависимости растворимости солей, содержащих кристаллизационную воду, под концентрацией соли понимать концентрацию кристаллогидрата, то (так как в этом случае рассматривается равновесие между растворами и реально кристаллизующейся солью) должны быть справедливы выводы, сделанные в [1] для безводных солей. Растворимость кристаллогидратов в этом случае должна описываться уравнением (1).

С помощью уравнения (1) была исследована растворимость ряда солей [2—4]. Рассчитанные значения параметров этого уравнения и ошибки аппроксимации экспериментальных равновесных кривых для исследованных солей представлены в таблице. Как следует из таблицы, температурная зависимость растворимости кристалли-