

Д О К Л А Д Ы
АКАДЕМИИ НАУК СССР

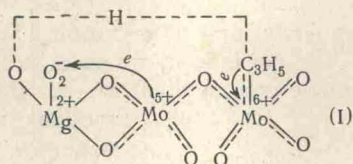
1972

т. 205, № 1

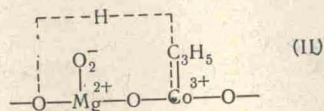
A. I. Filippov, I. S. Donskaya and B. M. Kozyrev
"Effect of High Pressure on the EPR Line Width
of Chromium and Manganese Nitrate Aqueous
Solutions." Dokl. Akad. Nauk SSSR, 205, 138-41
(1972)

NOV 16 1973

денные исследования показали, что на катализаторе $\text{CoO} - \text{MgO}$, наряду с продуктами глубокого окисления, при пуске смеси пропилена с кислородом образуются акролеин и акриловая кислота. Во всех изученных системах на поверхности существует лишь небольшое число центров, катализирующих мягкое окисление, причем в состав каждого центра входят как ионы переходного металла, так и катионы решетки носителя. Катионы решетки, входящие в активный центр, обладают определенной координацией и эффективным зарядом, отличным от зарядов катионов остальной решетки. Можно представить схему образующегося на поверхности Mo / MgO комплекса:



Для $\text{CoO} - \text{MgO}$ схема должна отличаться — C_3H_6 взаимодействует с уже стабилизировавшимся O_2^- .



Обе схемы позволяют объяснить наблюдающиеся изменения спектров э.п.р. Различие этих двух систем заключается в том, что на $\text{CoO} - \text{MgO}$ адсорбция кислорода и стабилизация его на Mg^{2+} способствует образованию более прочной связи олефина с соседним ионом Co^{3+} . На Mo / MgO слабо хемосорбированный кислород, получающий электрон от Mo^{5+} , входящего в пару $\text{Mo}^{5+} - \text{O} - \text{Mo}^{6+}$, способствует закреплению олефина вблизи иона Mo^{6+} , при этом Mo^{6+} восстанавливается до Mo^{5+} , т. е. возникает центр типа $\text{Mo}^{5+} - \text{O} - \text{Mo}^{5+}$, который, как показано в (7), необходим для прочной хемосорбции кислорода в виде $\text{O}_2^- / \text{Mg}^{2+}$.

Таким образом обнаружено, что при адсорбции смесей углеводород — кислород происходит перенос электрона от углеводорода к кислороду с участием иона переходного металла и ионов решетки. Обнаружено также различие в механизме переноса электрона от донорного иона переходного металла к молекуле кислорода на катализаторах глубокого и мягкого окисления, вероятно, этим и можно объяснить различие каталитического действия катализаторов мягкого и глубокого окисления.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. З. Табасаранская, А. А. Кадушин, Кинетика и катализ, 12, № 3, 590 (1971). ² Л. Е. Дерлюкова, А. В. Крылова, Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 116. ³ А. А. Фирсова, Н. Н. Хованская и др., Кинетика и катализ, 12, № 3, 796 (1971). ⁴ К. Н. Спиридонов, Г. Б. Парийский, О. В. Крылов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2161. ⁵ К. Н. Спиридонов, Г. Б. Парийский, О. В. Крылов, Кинетика и катализ, 12, 1448 (1971). ⁶ Структура и связь, М., 1969, стр. 293. ⁷ О. V. Krylov, G. B. Pariiskii, K. N. Spiridonov, J. Catalysis, 22, 372 (1971).

УДК 541.67

A. J. Filippov J. S. Donskaya

А. И. ФИЛИПОВ, П. С. ДОНСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ШИРИНУ ЛИНИИ Э.П.Р. ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ Cr^{3+} и Mn^{2+}

В работе (1) описано влияние давления до 5000 ат. на ширину линии э.п.р. и g -фактор водных растворов нитрата меди. В данной работе сообщается о влиянии давления до 6000 ат. на ширину линии водных растворов нитратов Cr^{3+} и Mn^{2+} . Измерения проводились при комнатной температуре на спектрометре РЭ1301, оборудованном специаль-

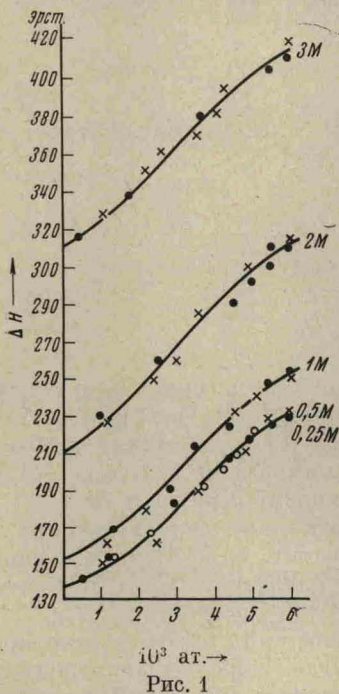


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость от давления ширины линии э.п.р. водного раствора нитрата Cr^{3+}

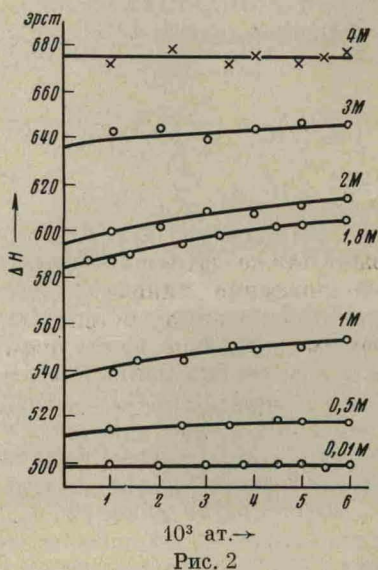


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость от давления ширины линии э.п.р. водного раствора Mn^{2+}

ной приставкой (2). Исследования проведены в широком диапазоне концентраций парамагнитных солей.

Наложение давления на водные растворы нитрата Cr^{3+} приводит к значительному увеличению ширины линии э.п.р. (рис. 1). Небольшие отклонения от правильной формы линии, наблюдаемые в области слабых полей при наложении давления, мы здесь обсуждать не будем. Для всех концентраций с ростом давления наряду с изменением ширины линии наблюдается незначительное увеличение g -фактора. Зависимость от давления полной ширины линии э.п.р. для водных растворов нитрата Mn^{2+} показана на рис. 2. Для больших концентраций (4 и 3M) g -фактор, по-видимому, слегка увеличивается с ростом давления, при меньших концентрациях g -фактор остается постоянным. При концентрациях 4 и 3M наблюдается одна широкая линия э.п.р. Слабое разрешение с.т.с., наблюдаемое при концентрации 2M, полностью снимается давлением в 1000 ат. Для

концентрации $1,8M$ разрешение с.т.с. более значительно, но и оно почти полностью снимается давлением 4000 ат. (рис. 3). Полная ширина линии э.п.р., т. е. расстояние между крайними пиками с.т.с., начиная с концентрации $0,125M$ и ниже уменьшается лишь на $3-4$ э. С концентрации $0,03M$ ширина отдельных компонент с.т.с. практически не зависит от дальнейшего разведения.

Для изучения влияния давления на ширину линий с.т.с. была взята концентрация $0,01M$. Давление до 6000 ат. почти не влияет на константу с.т.с. $\langle a \rangle$. Для разбавленного раствора концентрации $0,01M$ наблюдается лишь незначительное уменьшение ($1-2$ э) суммарной постоянной Σa , что согласуется с результатом для монокристалла ⁽³⁾. Зависимость ширины 1-й и 4-й линий с.т.с. (со стороны слабых полей) от давления приведена на рис. 4.

Ширина линий э.п.р. при больших концентрациях определяется диполь-дипольным взаимодействием спинов. Увеличение ширины линии с давлением должно быть пропорционально росту вязкости раствора $\eta(p)$ и увеличению плотности частиц $n(p)$, обусловленному сжимаемостью жидкости. Подобная зависимость наблюдается только для растворов нитрата хрома при концентрации $3M$. Возможной причиной замедления роста ширины линии марганца может быть образование ассоциатов молекул ⁽⁹⁾. Качественное объяснение наблюдаемому изменению ширины линии может также дать теория ⁽⁴⁾, согласно которой уширение линии обусловлено диполь-дипольным взаимодействием спинов, модулируемым тепловым движением и обменным взаимодействием. Обменное взаимодействие, в свою очередь, также зависит от теплового движения частиц. Ширина линии определяется характеристическим временем $K = \tau_c / (1 + \tau_1 \tau_c \omega_e^2)$, τ_c — время корреляции броуновского движения, пропорциональное вязкости раствора, $\tau_1 \sim \tau_c$ — время, в течение которого реализуется обменное взаимодействие, ω_e — обменная частота. Уширение линии нитрата марганца ($3M$) в $\sim 1,02$ раза ($\eta_p / \eta_1 = 1,56$) при $p = 6000$ ат., объясняется этой теорией, если принять $\omega_e Mn = 0,38 \cdot 10$ сек. и $\tau_c = 2 \cdot 10^{-14}$ сек. при атмосферном давлении. С уменьшением концентрации влияние факторов, ослабляющих диполь-дипольные взаимодействия (образование ассоциатов или обменные взаимодействия), уменьшается и при концентрации $\sim 2M$ барометрическая зависимость ширины линии становится сильнее. Однако окончательное заключение о причинах, обуславливающих ширины линий при высоких концентрациях, можно сделать, лишь зная изменение вязкости высоко концентрированного раствора под давлением, которое, вероятно, отличается от увеличения вязкости чистой воды.

При малых концентрациях (меньше $0,5M$ для хрома и $\sim 0,12M$ для марганца) ширина линии будет обусловлена только одночастичным взаимодействием. Для парамагнитных ионов с электронным спином $S > 1/2$ и анизотропным тензором тонкого расщепления ширина линии определяется механизмом релаксации Мак-Гарви ⁽⁵⁾, а для комплексов с высокой симметрией кристаллического поля — механизмом Альтшулера — Валиева ⁽⁶⁾.

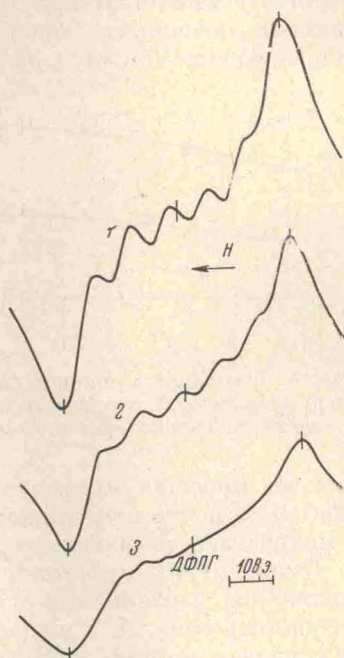


Рис. 3. Влияние давления на спектр э.п.р. водного раствора нитрата Mn^{2+} концентрации $1,8 M$. 1 — $p = 1$ ат., 2 — 1200 ат., 3 — 4000 ат.

Водный комплекс марганца имеет октаэдрическую симметрию и ширина линии выражается соотношением (6)

$$T_2^{-1} \simeq \gamma \tau_r \operatorname{cth} \frac{h\omega_j}{2kT}, \quad \omega_0 \tau_r \ll 1, \quad (1)$$

где $\omega_j \sim 100-800 \text{ см}^{-1}$ — частота собственных колебаний комплекса, γ — характеристический параметр данной теории. Величины, определяющие его, как было установлено для октаэдрических комплексов кобальта (7), меняются с давлением незначительно, поэтому параметр γ можно считать постоянным при всех значениях p . Не располагая данными о влиянии давления на колебательную структуру оптического спектра вещества, предполагаем, что при комнатной температуре, когда $\operatorname{cth}(h\omega_j/2kT) \sim$

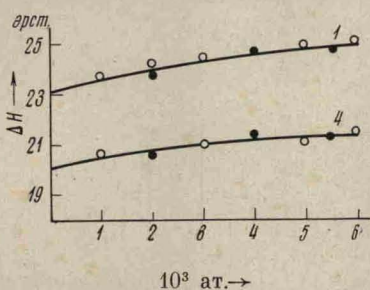


Рис. 4. Зависимость ширины линии э.п.р. сверхтонкой структуры водного раствора нитрата Mn^{2+} от давления

нормальных колебаний не повлияет на ширину линии (8). Таким образом, при малых концентрациях зависимость ширины линии марганца от давления определяется в основном корреляционным временем поворотного движения τ_r . Из экспериментальных исследований вязких растворов марганца и хрома (9, 10) следует, что τ_r связано не с макроскопической вязкостью раствора как целого, а с микроскопической вязкостью на границе парамагнитный комплекс — растворитель. Поскольку четвертая линия, не имеющая уширения от сверхтонкого взаимодействия, оказывается для $0,01M$ почти постоянной при всех значениях p , то τ_r , а следовательно, и микровязкость зависят от давления незначительно.

Отметим, что несоответствие изменения скорости вращательного движения под давлением и макровязкости отмечалось также при изучении ядерного резонанса в жидкостях под высоким давлением (11). В отличие от случая марганца, линия хрома испытывает значительное уширение при малых концентрациях. Предполагая, что микровязкость здесь также почти постоянна, наблюдающееся увеличение ширины можно объяснить увеличением постоянной тонкого расщепления $D(p)$. Парамагнитный ион Mn^{2+} , в отличие от иона Cr^{3+} , находится в основном состоянии 6S и поэтому электрическое поле, создаваемое лигандным окружением, приводит к расщеплению энергетических уровней иона только с учетом высших порядков теории возмущения. Очевидно, поэтому же влияние искажения симметрии кристаллического поля комплекса под давлением, сильнее скажется на постоянной тонкого расщепления хрома, находящегося в состоянии 4F , чем марганца.

В этом случае уширение линии нитрата хрома при концентрации $0,05M$ можно объяснить релаксационным механизмом Мак-Гарви (5)

$$1/T_2 \sim D^2(p)\tau_r, \quad \omega_0 \tau_r < 1, \quad (2)$$

если считать, что $D(p)$ увеличивается в 1,31 раза. Допустимость такого увеличения постоянной тонкого расщепления подтверждается в работах Уолша (12), изучавшего э.п.р. в твердых солях хрома под давлением до $10\,000 \text{ ат.}$ и наблюдавшего приращение распределения в кристаллическом поле $\delta = 2D$ на 30%.

Авторы выражают благодарность Г. П. Вишневецкой за обсуждение результатов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

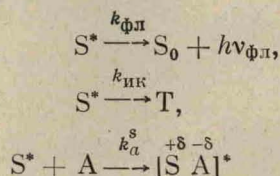
- ¹ А. И. Филиппов, И. С. Донская, Б. М. Козырев, ДАН, 202, № 5 (1972).
² А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. эксп., № 6, 161 (1971).
³ M. Walter, W. M. Walsh, Phys. Rev., 122, 762 (1961). ⁴ Р. Х. Тимеров, ДАН, 142, 870 (1962). ⁵ R. McGarvey, J. Phys. Chem., 61, 1232 (1957). ⁶ С. А. Альтшулер, К. А. Валиев, ЖЭТФ, 35, в. 4 (10), 947 (1958). ⁷ G. B. Benedec, Magnetic Resonance at High Pressure, 1963. ⁸ L. S. Whatley, A. V. Valkenburg, High Pressure Optics. In Advances in High Pressure Research, 1, London — N. Y., 1963. ⁹ Г. П. Вишневская, А. Ф. Каримова, Б. М. Козырев, ЖСХ, 12, 40, 321 (1974). ¹⁰ Г. Ф. Усачева, ЖЭТФ, 41, в. 6 (12), 1771 (1961). ¹¹ J. Jonas, Ber. Bunsen Phys. Chem., 75, 257 (1971); J. Phys. Chem., 52, 4553 (1970). ¹² W. M. Walsh, Phys. Rev., 114, 1485, 1473 (1959).

А. К. ЧИБИСОВ

**УЧАСТИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ
ФОТООКИСЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 21 X 1971)

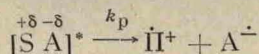
Согласно современным представлениям о механизме окислительно-восстановительных фотореакций пигментов типа хлорофилла перенос электрона может происходить с участием как синглетно-возбужденного, так и триплетного состояний. Точка зрения на участие синглетно-возбужденного состояния в таких реакциях, выдвигаемая в ряде работ (1-3), основывается на данных зависимости тушения флуоресценции хлорофилла от окислительного потенциала акцептора (А). В этом случае тушение флуоресценции происходит в результате образования комплекса переноса заряда в синглетно-возбужденном состоянии



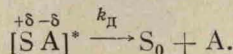
и наблюдается при концентрации акцептора, удовлетворяющего условию

$$[S^*]_0/[S^*] = (1 + \tau_s k_a^s [A]) > 1, \quad (1)$$

где τ_s — время жизни S^* . Однако эффективность переноса электрона на акцептор с образованием катион-радикала пигмента (\dot{P}^+)



зависит от эффективности конкурирующего процесса безызлучательной деградации энергии синглетного возбуждения комплекса



Протекание реакции k_d разрешено спиновыми правилами отбора и, следовательно, эта реакция должна заметно подавлять реакцию k_p (3). Однако до последнего времени нельзя было сделать однозначных выводов об участии синглетно-возбужденных молекул хлорофилла в образовании катион-радикала пигмента, так как не были выполнены прямые измерения \dot{P}^+ в условиях тушения флуоресценции.

Вместе с тем акцепторы электрона также являются эффективными тушителями триплетного состояния пигментов (4). Экспериментальным обоснованием точки зрения на триплетное состояние как реакционное при фотоокислении хлорофилла является совпадение значений константы скорости тушения триплетного состояния пигмента и константы скорости накопления \dot{P}^+ (5), а также уменьшение концентрации \dot{P}^+ в результате конкурентного тушения триплетного состояния пигмента нафтаценом (6).