

УДК 544.431

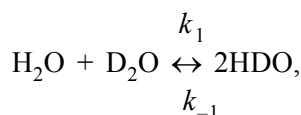
**МЕДЛЕННЫЙ ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ВОДЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ****Н.Д. Сергеева, В.Н. Торочешников, Н.М. Сергеев***(кафедра органической химии; e-mail: sergeyev@nmr.chem.msu.ru)*

Для изучения протонного обмена в воде была разработана методика количественного определения ее содержания при очень низких концентрациях в растворе и при низком давлении паров в газовой фазе (содержание воды 1–10 мкг/мл). В этих условиях существенно замедляется скорость протонного обмена. Для смесей паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  при давлении паров 10–17 мм рт.ст. время жизни протонов в процессе обмена составляет 10–30 мин, что удалось установить по медленному росту интенсивности сигнала смешанного изотомера  $\text{HDO}$ .

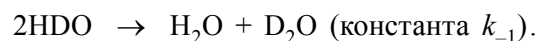
**Ключевые слова:** вода, ЯМР, протонный обмен, пары воды.

Протонный обмен в воде – важный процесс, отражающий ее электрохимические свойства. Экспериментально это явление мало изучено, хотя широко обсуждалось в литературе (например, [1, 2]). Протонный обмен в воде является вырожденным процессом, т.е. протоны из одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  переходят в другую молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , и новых продуктов не образуется. Определенные заключения о скорости и механизмах протонного обмена в воде были сделаны еще в 1961 г. [3]. Авторы этой работы выдвинули предположение, что обмен происходит через промежуточно образующиеся в воде катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  (оксоний) и анионы  $\text{OH}^-$  (гидроксил). Было показано, что в чистой воде при pH 7 скорость протонного обмена достаточно высока и время реакции (обмена) составляет  $\sim 10^{-3}$  с. Для измерения скоростей обмена использовали технику ядерной магнитной релаксации. Для этого была разработана теория, связывающая данные по времени релаксации ( $T_1$ ) со скоростью обмена. В связи со сложностью теоретического описания явления спин-решеточной релаксации [4] этот подход вряд ли можно рекомендовать для рутинных измерений. И в самом деле, после публикации [3] в литературе так и не появилось работ по развитию этого подхода (например, не исследован важный вопрос о температурной зависимости скорости реакции).

Ранее для изучения протонного обмена в воде мы использовали прием, позволяющий снять вырождение [5]. Для этого использовали смесь легкой и тяжелой воды и фактически изучали реакцию изотопного обмена



которая характеризуется двумя константами скорости



В предположении отсутствия влияния изотопного эффекта на равновесие ( $k_1 = k_{-1}$ ) константа равновесия будет равна четырем (по точным экспериментальным данным 3,87 [6]). Реально изучение обменного процесса происходит путем наблюдения двух сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  от форм  $\text{H}_2\text{O}$  (синглет) и  $\text{HDO}$  (триплет вида 1:1:1 от взаимодействия с ядром дейтерия с константой  $J_{\text{HD}}$ ). Такие исследования были проведены для разбавленных растворов воды в нитрометане и диоксане [5]. На основании анализа области разбавленных растворов воды были получены зависимости константы скорости от концентрации, которые для начального участка (концентрация порядка 1–10 мол.%) имели простую форму

$$k_{\text{экс}} = k_{\text{пр}} [c],$$

где  $k_{\text{пр}}$  – коэффициент пропорциональности, который, как оказалось, зависит от типа растворителя. Этот коэффициент равен 60–80 и 20  $\text{с}^{-1}$  и для нитрометана и диоксана соответственно. Предположим, что для предельно неассоциирующих сред ( $\text{CCl}_4$ , алканы,  $\text{CS}_2$ , газовая фаза) коэффициент  $k_{\text{пр}}$  имеет величину порядка 10  $\text{с}^{-1}$ , что соответствует временам жизни порядка 10 с при концентрации воды, равной 1 мол.%. Таким образом, для того чтобы наблюдать кинетику изотопного обмена в реальном масштабе времени, т.е. достичь времен жизни порядка  $10^3$  с (или 20 мин), нужно понизить концентрацию воды примерно в 100 раз по сравнению с ранее проведенными

экспериментами в диоксане и достичь концентрации порядка 0,01 мол.% ( или порядка 10 мкг/мл) в растворителе или в газовой фазе. Это означало для нас необходимость разработки соответствующей методики (см. ниже). Отметим, что методика измерения ЯМР-спектров воды при низкой концентрации также имеет принципиальное значение для экспериментов со спиновыми изомерами  $H_2O$ , поскольку для удерживания спиновой когерентности необходима очень низкая концентрация [7, 8].

### Количественное определение малых значений концентрации воды в газовой фазе и в разбавленных растворах в гидрофобных растворителях

Предлагаемый метод основан на измерении отношения интегральной интенсивности сигнала воды и некоего стандарта. Поскольку концентрация стандарта может быть известна (в соответствии с методикой введения стандарта в раствор), концентрацию воды можно рассчитать по уравнению

$$m_{H_2O} = (m_{ст} \times I_{H_2O}) / (2 I_{ст} / n),$$

где  $m_{ст}$  – концентрация (в молях) стандарта, который содержит  $n$  эквивалентных протонов,  $I_{H_2O} / (2I_{ст} / n)$  – отношение интегральных интенсивностей сигнала воды ( $I_{H_2O}$ ) и сигнала стандарта ( $I_{ст}$ ) в спектре ЯМР  $^1H$  (в протонных единицах).

При проведении экспериментов в газовой фазе в качестве стандарта для расчета концентрации воды мы выбрали дейтеротетраметилсилан (ТМС- $d_{12}$ ), ко-

торый служил также газом-носителем и внутренним стандартом для определения химических сдвигов, и веществом лока (в системе ЯМР-стабилизации). Для получения эталона интенсивности использовали сигнал остаточного протона в ТМС- $d_{11}$ , который присутствует в коммерческом ТМС- $d_{12}$  в количестве, определяемом степенью дейтерирования. Для того чтобы иметь возможность варьировать концентрацию ТМС- $d_{12}$ , мы провели измерение давления паров ТМС- $d_{12}$  при разных значениях температуры и нашли, что зависимость давления от температуры описывается уравнением  $\ln P = 16,174 - 2874,48/T$  в интервале 220–300 К (со стандартной погрешностью для давления  $\pm 5\%$ ). Для приготовления образцов использовали вакуумную линию (со степенью откачки порядка  $5 \times 10^{-4}$  мм Hg) и ампулы Янга (“Wilmad”), которые позволяют работать как при низком, так и при высоком давлении. Точное количество ТМС- $d_{12}$  (предварительно очищенного и осушенного над молекулярными ситами) получали с помощью испарения ТМС из сосуда хранения в ампулу Янга при определенной температуре. Дозировку воды проводили путем ее испарения при определенной температуре в сосуд с калиброванным объемом с последующим вымораживанием этой воды в ампулу Янга. Регистрацию спектров ЯМР проводили в следующей последовательности: пустая откачанная ампула, та же ампула после добавления ТМС- $d_{12}$  и затем та же ампула после добавления воды. Спектр ЯМР  $^1H$  такой смеси паров показан на рис 1. Данные по химическому сдвигу

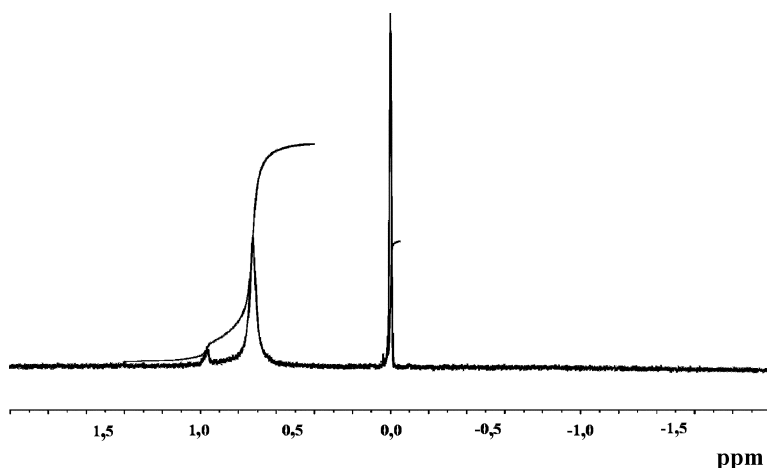


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1H$  в газовой фазе для смеси 3,3 мг/мл ТМС- $d_{12}$  (степень дейтерирования 99,67%) и 16 мкг/мл  $H_2O$ . Сигнал при 0 ppm – сигнал ТМС- $d_{11}$ , сигнал при 0,72 м.д. – сигнал воды в газовой фазе. Сигнал воды имеет ширину линии около 20 Гц. Это уширение обусловлено спин-вращательным вкладом в магнитную релаксацию, что характерно для газовой фазы [4, 10]

воды в газовой фазе хорошо согласуются с литературными данными [9, 10].

Анализ полученных данных показывает, что удовлетворительное согласие между количеством воды, добавленной и определяемой по спектрам ЯМР, достигается при ее концентрации, превышающей 2 мкмоль/л (~15 мкг/мл). При меньшей концентрации воды появляется один или несколько сигналов в высокопольной области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (200–1000 Гц), что вызвано, вероятно, тем, что на стенках ампулы адсорбируется вода. Большие значения ширины линий затрудняют проведение точного интегрирования (рис. 2). Заметим, что нам не удалось найти каких-либо экспериментальных данных по ЯМР-параметрам адсорбированной воды, вероятно, потому что эта область концентрации воды с помощью спектров ЯМР ранее была почти не исследована.

Далее общую методику определения малого количества воды мы использовали в экспериментах с

гидрофобными растворителями (концентрация до 5 мкг/мл). Эта методика основана на использовании стандартного запаянного капилляра-вкладыша ("Wild-mad"), содержащего дейтеробензол с высоким уровнем дейтерирования, помещенного внутрь стандартной (5 мм) ампулы ЯМР с исследуемым растворителем (четырёххлористый углерод). Содержание воды в растворителе ( $C_{\text{мол}} = m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{CCl}_4}$ ), содержащемся во внешней ампуле, можно рассчитать, используя соотношение интегральных интенсивностей сигнала воды и остаточного протона дейтеробензола, т.е.

$$C_{\text{мол}} = m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{CCl}_4} = m_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}/m_{\text{CCl}_4} \times (I_{\text{H}_2\text{O}}/2I_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}).$$

Молярное отношение бензола  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  в капилляре и четырёххлористого углерода в пространстве между капилляром и внутренними стенками ампулы ( $m_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}/m_{\text{CCl}_4}$ ) – величина, постоянная для данной конфигурации ампула-капилляр (далее обозначается

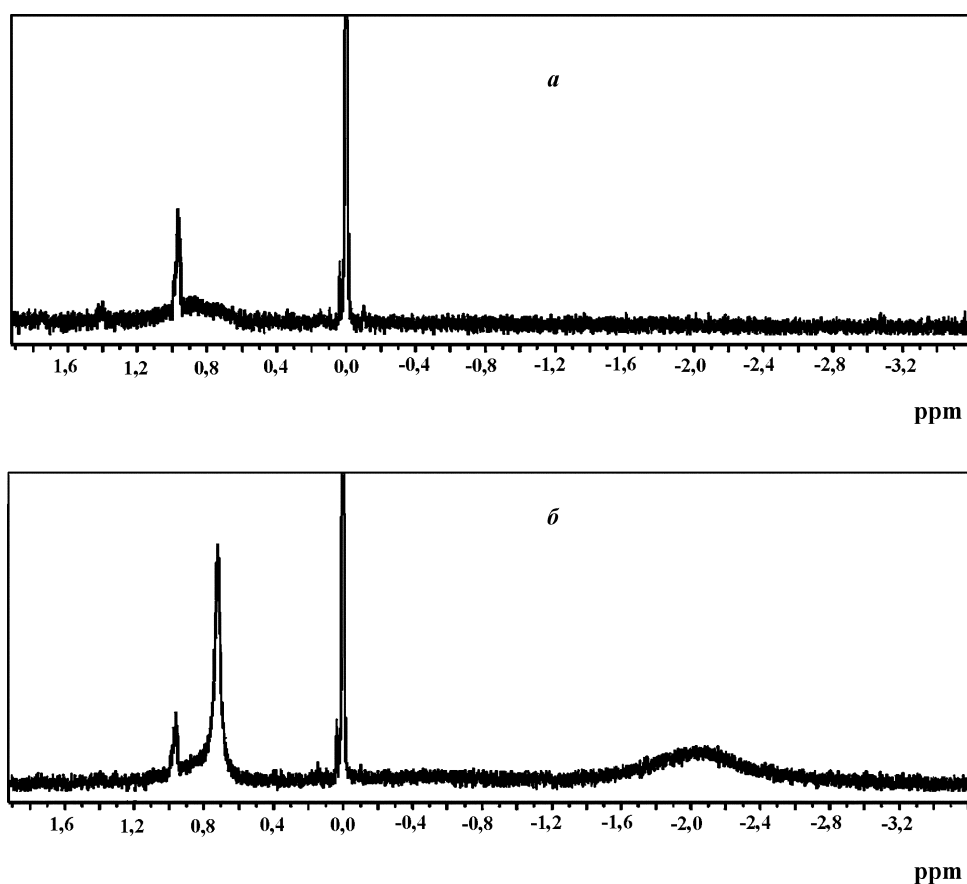


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц) газообразного образца, содержащего сухой TMS- $\text{d}_{12}$  (3,3 мг/мл) до (а) и после (б) добавления воды ( $\text{H}_2\text{O}$  4 мкг/мл). Широкий сигнал с центром при 0,9 м.д. обусловлен, вероятно, наличием аппаратной воды, и он наблюдается в спектре в отсутствие ампулы ЯМР («сигнал датчика»). Узкий сигнал в области 1 м.д. является сигналом микропримеси неизвестной структуры в дейтеротетраметилсилане

как  $R_{\text{CCl}_4}$ ). Ее можно измерить, используя насыщенный при данной температуре раствор воды в четыреххлористом углероде. Мы измерили значения интегральной интенсивности сигнала воды и бензола  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  при температуре 303 К в спектрах трех образцов, несколько различающихся по содержанию блочной воды. В результате измерений для трех образцов  $\text{CCl}_4$  мы получили среднее значение фактора  $R$ , равное  $3,64 \pm 0,05$ . Эта величина  $R$  хорошо согласуется с величиной  $R_{\text{CCl}_4} = 3,67 \cdot 10^{-4}$ , рассчитанной с помощью известных геометрических параметров ампулы, капилляра и степени дейтерирования дейтеробензола (99,96%).

Далее содержание воды рассчитывали по уравнениям:

в мольных долях

$$C_{\text{мол}} = 1,83 \cdot 10^{-4} \times I_{\text{H}_2\text{O}} / 2I_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}$$

в весовых долях

$$C_{\text{вес}} = C_{\text{мол}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{CCl}_4} = 2,15 \times 10^{-5} \times I_{\text{H}_2\text{O}} / 2I_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}$$

При определении содержания воды в другом гидрофобном растворителе величина  $R$  может быть рассчитана с помощью соотношения

$$R_{\text{раств}} = R_{\text{CCl}_4} M_{\text{раств}} / M_{\text{CCl}_4}$$

где  $M_{\text{раств}}$  и  $M_{\text{CCl}_4}$  – мольные массы растворителя и четыреххлористого углерода.

Было проведено измерение нескольких образцов  $\text{CCl}_4$  с разной степенью осушки (при вымораживании над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и/или над молекулярными ситами). В результате измерений при 303 К получены значения мольных долей 4,26; 3,45 и 1,13 с относительной точностью 1–2%. Таким образом, было показано, что количество воды может быть уменьшено вплоть до 10 мкг/мл, т.е. более чем в 10 раз по сравнению с насыщенным раствором (отношение значений интегральной интенсивности  $I_{\text{H}_2\text{O}}/I_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}$  изменяется от 6 до 0,8). Полученная точность измерений позволяет заключить, что имеется возможность измерения очень малых концентраций воды (вплоть до 0,1 мг/мл), так как отношение значений интегральной интенсивности  $I_{\text{H}_2\text{O}}/I_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}}$  может быть измерено с достаточно высокой точностью (0,05). Отметим, что данная методика может оказаться полезной при оценке степени осушки растворителей.

#### Изучение медленного протонного обмена в воде в газовой фазе

Использование техники наблюдения сигналов воды в газовой фазе, описанной выше, позволило нам впер-

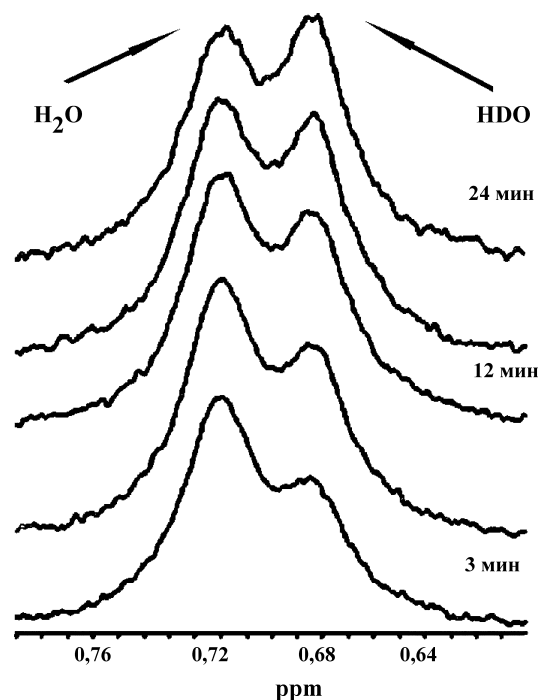


Рис. 3. Фрагмент спектра (0,6–0,8 м.д.) ЯМР  $^1\text{H}$  600 МГц смеси паров легкой и тяжелой воды (20 мкг) с  $\text{TMS-d}_{12}$  (20 мкг). Спектры регистрировались при 303 К через определенные промежутки времени после смешения легкой и тяжелой воды (начиная с 3 мин)

вые наблюдать медленный (время реакции  $\sim 10$ –30 мин) протонно-дейтеронный обмен в смесях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Эксперимент проводили следующим образом. В нижнюю часть ампулы Янга намораживали сначала  $\text{TMS-d}_{12}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ , а после этого в верхнюю часть ампулы намораживали  $\text{D}_2\text{O}$ . Образец до измерений хранился при температуре жидкого азота, затем быстро размораживался и помещался в датчик спектрометра ЯМР. Первую регистрацию проводили спустя три минуты после помещения ампулы в датчик, в результате достигалось выравнивание температуры по образцу. В спектре, зарегистрированном при температуре 303 К, уже через несколько минут наблюдали два перекрывающихся сигнала от  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  [11, 12]. Их интенсивность изменялась во времени (рис. 3). В спектрах, снятых при температуре 283 К, перекрывание сигналов было очень большим из-за уширения линий воды при понижении температуры на  $20^\circ$ . В обоих случаях для разделения сигналов и точного интегрирования сигналов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  использовали процедуру деконволюции. Математическое описание зависимости концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  от времени имеет вид

$$[\text{H}_2\text{O}] = Y_0 A_1 \exp(-t/t_1)$$

Для двух экспериментов при  $[\text{D}_2\text{O}] = 2[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $T = 303$  К (1 серия) и при  $[\text{D}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]$ ,  $T = 283$  К (2 серия) коэффициенты  $Y_0$  и  $A_1$  имеют вид:

$$1) Y_0 = 4,5 \times 10^{-4} \pm 1,3 \times 10^{-6}, A_1 = 1,5 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-6},$$

причем постоянная времени реакции  $t_1$  оказалась равной  $7,0 \pm 0,3$  мин;

$$2) Y_0 = 2,1 \times 10^{-4} \pm 1,5 \times 10^{-6}, A_1 = 9 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6},$$

где постоянная времени реакции  $t_1 = 5,9 \pm 0,5$ . Оценки первых производных этих экспонент при  $t = 0$  позволяют получить следующие величины так называемых нулевых скоростей реакции обмена:

$$V_0(\text{при } 303 \text{ K}) = 2,27 \times 10^{-5} \text{ моль/л /мин};$$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 06-03-32995 и № 09-04-00867).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bell R.P. The Proton in Chemistry. 1973.
2. Conway B. E., Bokris J. O.M. and Linton H. // J. Chem. Phys. 1956. **24**. P. 834.
3. Meiboom M. // J. Chem. Phys. 1961. **34**. P. 375.
4. Александров И. В. // Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых немагнитических парамагнетиках. М., 1975.
5. Sergeyev N. M., Sergeyeva N. D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. **4**. P. 2994.
6. Libnau F. O., Christy A. A., Kvalheim O. M. // Appl. Spectro. 1995. **49**. P. 1431.
7. Сергеев Н. М., Торочешников В. Н., Сергеева Н. Д. // ЯМР в письмах. 2007. С. 1810.
8. Ustynyuk Y. A., Gavrikov A. V., Sergeyev N. M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. **8**. P. 5181.
9. Hindman J. C. // J. Chem. Phys. 1966. **44**. P. 4582.
10. Jackowski K. // J. Mol. Struct. 2006. **786**. P. 215.
11. Sergeyev N. M., Sergeyeva N. D., Strelenko Yu. A., Raynes W. T. // Chem. Phys. Lett. 1997. **227**. P. 142.
12. Sergeyev N. M., Sergeyeva N. D., Raynes W. T. // J. Magn. Res. 1999. **137**. P. 311.
13. Agmon N. // Chem. Phys. Lett. 1995. **244**. P. 456.
14. Marx D., Tuckerman M. E., Hutter J., Parrinello M. // Nature. 1999. **397**. P. 601.

Поступила в редакцию 29.12.08

## LOW PROTON EXCHANGE IN WATER AND IN THE GAS PHASE

N.D. Sergeyeva, V.N. Torocheshnikov, N.M. Sergeyev

(Division of Organic Chemistry)

**For studying proton exchange in water the technique of quantitative measurements of water has been developed applicable for very low concentrations of water in solutions or at low vapour pressure in a gas phase (for the maintenance of water at the level of water of 1–10 mkg in 1 ml). In these conditions it is possible to slow down the rate of proton exchange essentially. In particular, for mixtures of vapours of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the gas phase at low pressure the life times of protons during exchange had the values of the order of 10–30 minutes. The life times were measured using gradual growth of intensity of the signal of the mixed isotopomer HDO.**

**Key words:** water, proton exchange, vapour of water.

**Сведения об авторах:** Сергеева Наталья Дмитриевна – науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (nsergeyeva@org.chem.msu.ru); Торочешников Владимир Николаевич – науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (vi.tor@nmr.chem.msu.ru); Сергеев Николай Михайлович – науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sergeyev@nmr.chem.msu.ru).