

УДК 541.64:543.422.23

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
ЯДЕР ^{13}C ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В ФАЗЕ
ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ**

**Николаев Б. П., Пасечник В. А., Петров Л. Н.,
Полякова Е. А.**

Методом Фурье-спектроскопии в режиме полной гетероядерной развязки $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ были измерены времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C иона триэтилбензиламмония в полностью насыщенных смолах Дауэкс-50 и КРС с содержанием сшивателя 2, 4, 8, 12% при 33°. Анализ полученных данных в сочетании с результатами измерения ядерного коэффициента Оверхаузера свидетельствует о сильно заторможенном характере движения иона, возрастающем с увеличением степени сшивки смолы. Замедление молекулярного движения противоиона не сопровождается заметными изменениями в положении сигналов резонанса ядер ^{13}C . Во всех изученных смолах наблюдали большие отклонения отношения времен релаксации T_1/T_2 от единицы. Нижней границей времен корреляции общего вращения иона является 0,1 нс.

Согласно современным представлениям, гидрофобные взаимодействия между органическими ионами и полимерным матриксом ионообменной смолы — причина высокой селективности ионитов по отношению к этим ионам. Молекулярно-кинетическое обоснование вопросов селективности ионитов к органическим ионам представляет большую важность в связи с распространностью методов ионообменного выделения и очистки биоактивных соединений [1] и во многом зависит от полноты знаний о коэффициентах молекулярной подвижности противоионов в фазе ионообменных смол. Замедление интенсивности теплового движения носителей заряда в сетчатых полизелектролитах вызвано процессом образования ионных пар или ионной конденсации при формировании дебай-хюккелевской атмосферы в окрестности заряженных центров сорбции ионита. Экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии ионов металлов в сильнокислотных катионитах [2] и магнитной релаксации ядер ^7Li , ^{19}Na , ^{39}K в гелевых катионитах [3] подтверждают значительное замедление движения противоионов в полизелектролитах большой степени сшивки.

В случае ионов, содержащих гидрофобные группы, можно ожидать дополнительных потерь степеней свободы движения противоиона. Электрическое поле фиксированных на матрице заряженных центров сорбции, гидрофобные взаимодействия между противоионами и сеткой резината влияют не только на абсолютную величину коэффициентов трансляционной и вращательной диффузии гидрофобного иона, но и на сам характер диффузионного движения, в частности, способствуя усилению его анизотропии [4]. Последнее накладывает на экспериментальные методы исследования жесткое требование одновременного измерения корреляционных функций движения оптимального числа независимых элементов молекулы. Этому требованию удовлетворяет использованный в данной работе метод ЯМР ^{13}C . Высокая разрешающая сила в соединении с большой чувствительностью метода к деталям молекулярной динамики отдельных функциональных групп позволили исследовать картину молекулярного движения органического иона триэтилбензиламмония (TЭБА^+) в фазе сильно кислотных катионитов Дауэкс-50 и КРС.

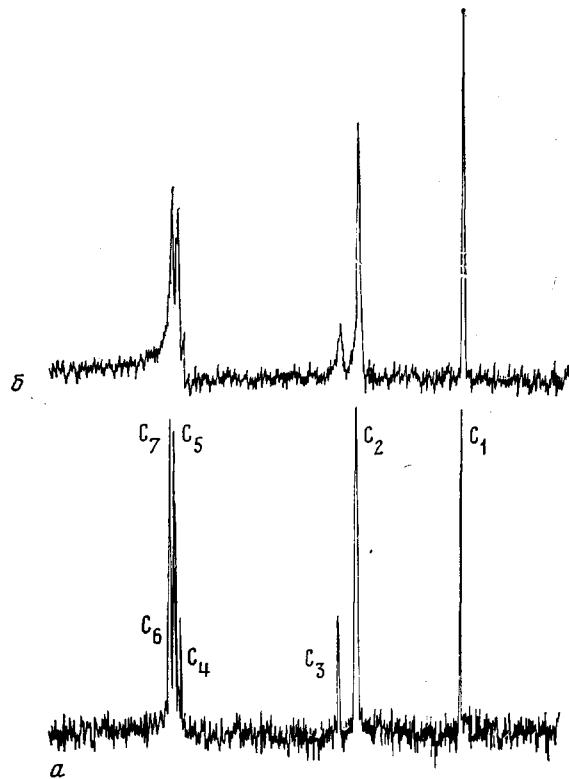


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C иона ТЭБА $^+$ в 1 н. растворе H_2O
(a) и в фазе ионообменной смолы КРС с содержанием
8% ДВБ (б)

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали методом Фурье-спектроскопии на приборе WH-90 (фирмы «Брукер») на частоте резонанса ядер ^{13}C 22,63 МГц. Измерение спектров ЯМР образцов солевых форм смол с естественным содержанием изотопа ^{13}C осуществлялось в режиме гетероядерного подавления спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ при $33\pm 1^\circ$. Химические сдвиги измеряли относительно внешнего эталона гексаметилдисилоксана или положения линий резонанса метильных групп ТЭБА $^+$. Точность измерения химических сдвигов составляла 0,01 м.д. Времена спин-спиновой релаксации T_2 оценивали по соотношению $T_2=(\pi\Delta\omega)^{-1}$, где $\Delta\omega$ – ширина линии ЯМР на половине высоты. Времена спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C измерены методом инверсии ядерной намагниченности. При наложении линий ЯМР в спектре иона ТЭБА $^+$ от нескольких незквивалентных групп (группы бензильного радикала иона ТЭБА $^+$ в смолах большой степени сшивки) измеряли общее время магнитной релаксации. Во всех случаях наблюдали экспоненциальное восстановление ядерной намагниченности. Коэффициент ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) измеряли в режиме импульского подавления $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ путем кратковременного включения декаплера во время и после окончания выборки цифровых данных в течение спада свободной прецессии. Погрешность измерения 40%. Воспроизводимость измерений времени T_1 не хуже 10%, ЯЭО – 20%.

В работе использовали промышленные образцы смол Дауэкс-50 и КРС, полученные сополимеризацией стирола и дивинилбензола (ДВБ) с содержанием 2, 4, 8, 12% с последующим сульфированием. Иониты кондиционировали многократной обработкой 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH . Полную обменную емкость ионитов определяли титрованием вытесненных ионов водорода. Она составляла для смол типа КРС (4,5–4,2) мг-экв/г, Дауэкс-50 – (5,3–5,1) мг-экв/г. Емкость смол по иону ТЭБА $^+$ имела меньшую величину (2,7–2,0) мг-экв/г, что связано с неполной стерической доступностью сульфогрупп ионита для этого иона. Образцы смол фракционировали по размеру гранул, который составлял (0,25–0,5) мм для смол с 2, 4, 8% ДВБ и (0,1–0,25) для смол с 12% ДВБ. В измерениях использовали образцы полностью замещенных форм смол в воде.

Спектры ЯМР ^{13}C насыщенных сульфосмол КРС, Дауэкс-50 в форме противоиона ТЭБА $^+$ представляют собой уширенные спектры ЯМР иона ТЭБА $^+$. В спектрах отсутствуют линии резонанса ядер полимерного матрикса смолы из-за малости времени спин-спиновой релаксации ядер ^{13}C , входящих в состав сетки ионита. Спектры ЯМР ^{13}C иона ТЭБА $^+$ в фазе

Таблица 1

Химические сдвиги сигнала ^{13}C иона ТЭБА $^+$ в фазе ионообменных смол КРС, Дауэкс-50 при 33° относительно линии резонанса метильной группы

Атом углерода	Химический сдвиг				
	1 н. раствор	смола КРС		смола Дауэкс-50	
		2% ДВБ	4% ДВБ	2% ДВБ	4% ДВБ
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	45	45,4	45	45	45,4
C ₃	53	52,8	52,5	52,8	52,3
C ₄	121	120	120	120,5	120,3
C ₅	121,5	122	122	122	122,3
C ₆	124,8	125,2	124,2	123,2	123,5
C ₇	123	123,1	125,1	125,7	124,9

смолы отличаются от спектров концентрированных водных растворов ТЭБА $^+$ большей шириной линий (рис. 1). Если для спектра водного раствора ТЭБА $^+$ характерно полное разрешение всех 7 линий неэквивалентных групп, то полностью разрешенные спектры ТЭБА $^+$ в смолах наблюдали только в случае смол с содержанием сшивателя 2,4% ДВБ. Положение линий в спектре относительно сигнала резонанса CH_3 -группы соответствует положению линий ЯМР водного 1 н. раствора ТЭБА $^+$ (табл. 1). Отнесение линий в спектре проводили сопоставлением с положением линий ЯМР ^{13}C производных бензола [5]. Результаты отнесения приведены на рис. 1. Согласно выполненному отнесению линии крайний высокополовой сигнал принадлежит ядру C₁ метильной группы, а низкополовой — концевому атому С бензильного радикала ТЭБА $^+$. Положение линий резонанса ядра C₄, занимающее крайнее высокополовое положение в группе линий резонанса ядер бензильного радикала, установлено в процессе релаксационных измерений по величине диполь-дипольных взаимодействий этого ядра с протонами окружения.

В спектрах смол со степенью сшивки выше 4% ДВБ линии резонанса групп бензильного радикала сливаются в линию шириной ~ 1 кГц, линии резонанса метильной и метиленовой групп сохраняют свою индивидуальность. Ширина линии ЯМР эталонного соединения гексаметилдисилоксана, помещенного в капилляр по центру исследуемого образца, не испытывает сильного уширения при варьировании типа и степени сшивки смол, оставаясь равной 20 Гц. Времена магнитной релаксации ядер ^{13}C отдельных групп ТЭБА $^+$ удалось определить в смолах со степенью сшивки не выше 4% ДВБ. При степенях сшивки 8, 12% ДВБ определяли общее время релаксации всех CH_n -групп бензильного радикала. Благодаря близости значений времен T_1 CH_n -групп бензильного радикала восстановление ядерной намагниченности общего сигнала ЯМР и в этом случае носило экспоненциальный характер.

Ввиду того что скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C при давлении спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ пропорциональна числу валентно связанных атомов водорода в группе CH_n , в качестве характеристики молекулярной подвижности рассматривали величину T_1 [6]. При возрастании степени сшивки смолы приведенное время спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C групп бензильного радикала испытывает двукратное уменьшение (рис. 2). Учитывая перекрывание линий резонанса ядер ^{13}C групп бензильного радикала, можно считать, что времена nT_1 этих групп изменяются слабо. Во всех образцах изученных смол наблюдали неравенство времен релаксации T_1 и T_2 , которое усиливалось при увеличении степени поперечной сшивки смолы (рис. 3). При этом величина ЯЭО испытывала уменьшение до минимальной величины 1 в смолах с 8, 12% ДВБ.

Измеренные параметры магнитной релаксации ядер ^{13}C иона ТЭБА $^+$ (T_1 , T_2 , ЯЭО) содержат исчерпывающую информацию о переориентированном движении межспиновых векторов связей $\text{C}-\text{H}$ групп CH_n в лабора-

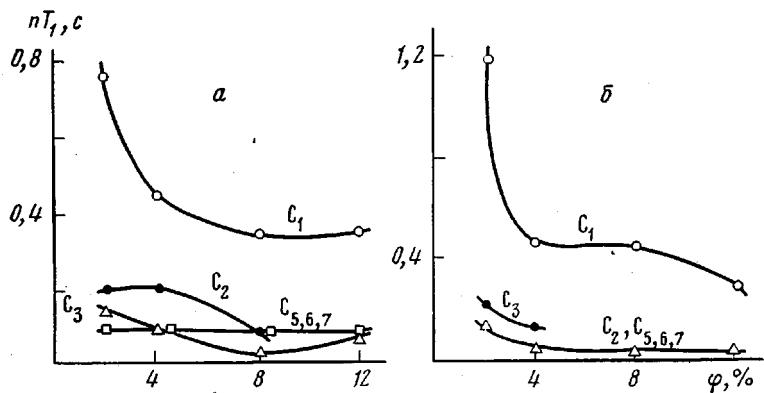


Рис. 2. Зависимость приведенного времени спин-решеточной релаксации nT_1 ядер ^{13}C протонсодержащих групп иона ТЭБА $^+$ в фазе смолы КРС (а) и смолы Дауэкс-50 (б) от содержания ϕ ДВБ при 33°

торной системе координат [6]. При определенных допущениях о характере поворотного движения связей СН относительно друг друга можно определить совокупность времен корреляции r_c , описывающих поворотное движение иона ТЭБА⁺. Наиболее простой вид решение имеет в случае выполнения условий предельного сужения линий резонанса ¹³C, т. е. при быстром молекулярном движении иона, когда $\omega_c \tau_c \ll 1$, где ω_c — частота ларморовой прецессии ядра ¹³C. При естественном содержании изотопа ¹³C и гетероядерном подавлении ¹³C-¹H наблюдается пропорциональность измеряемого времени корреляции τ_c вращения группы CH_n ($n=1, 2, 3$) скорости диполь-дипольной спин-решеточной релаксации. Время корреляции τ_c определяется по формуле [6]

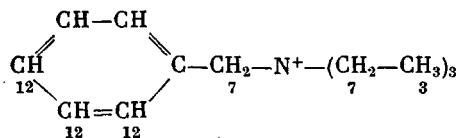
$$\tau_c = r^6 / (n \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 T_{1d}), \quad (1)$$

где n — число протонов в молекулярной группе; r — длина межспинового вектора связи между ядрами ^{13}C и ^1H ; γ_{c} , γ_{n} — гиромагнитные отношения ядер ^{13}C , ^1H ; \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; T_{1d} — время диполь-дипольной спин-решеточной релаксации.

Величина вклада диполь-дипольной спин-решеточной релаксации T_{1d} в условиях предельного сужения линии с величиной ЯЭО определяется соотношением

$$T_{1d} = \frac{R\Theta - 1}{4,988} T_1^{-1}$$

Измеряя вклады диполь-дипольной релаксации ядер ^{13}C иона ТЭБА $^+$ в 1 н. растворе соли по этому соотношению и предполагая изотропно диффузионный характер вращения связей CH_n , вычисляли времена корреляции τ_c движения отдельных неэквивалентных групп CH_n , которые приведены ниже.



Времена корреляции τ_c вращения групп СН₂ иона ТЭБА⁺ в растворе имеют величину ~ 1 пс. Малость порядка τ_c — показатель интенсивного молекулярного движения иона в растворе. Времена корреляции τ_c отдельных групп не равны друг другу, что указывает на внутреннюю свободу движения групп этильного радикала.

В сильноакислотных катионитах наблюдало заметное укорочение времен T_1 , T_2 ядер ^{13}C ТЭБА $^+$ по сравнению с водным раствором соли (табл. 2). Неоднородное уширение линии ЯМР за счет магнитной неод-

нородности образца ионита можно считать незначительным, так как в противном случае оно оказалось бы на ширине линии внешнего эталона гексаметилдисилоксана. Малый масштаб уширения линии резонанса эталона в капилляре дает основание пренебречь этим типом уширения. Тщательная отмыка смол от ионов металлов гарантирует малость скалярных вкладов за счет псевдоконтактных и контактных взаимодействий ядер ^{13}C с неспаренными электронами парамагнитных примесей. Единственно эффективным механизмом релаксации ядер ^{13}C протоносодержащих групп CH_n иона ТЭБА $^+$ в фазе смол можно считать внутримолекулярную диполь-дипольную релаксацию ядер ^{13}C с протонами [6]. В этом случае приведенное время спин-решеточной релаксации является характеристи-

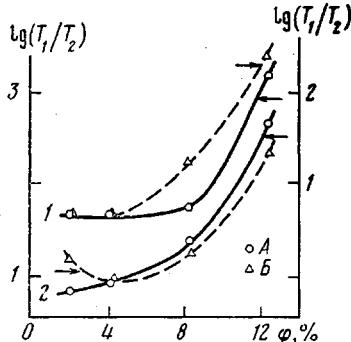


Рис. 3

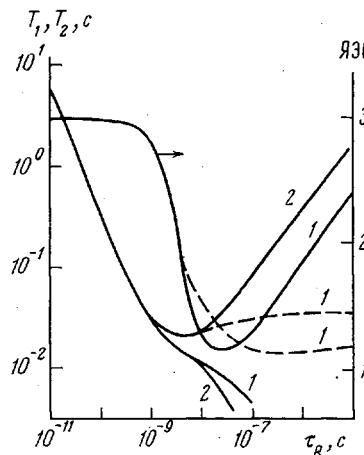


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость отношения времен ядерной магнитной релаксации T_1/T_2 от содержания ДВБ в смоле КРС (1) и Дауэкс-50 (2) для метильной группы (A) и бензильного радикала (B)

Рис. 4. Расчетные зависимости времен ядерной магнитной релаксации T_1, T_2 и ЯЭО ядер ^{13}C иона ТЭБА $^+$ согласно модели изотропного вращения радикала C_2H_5^- с временем корреляции внутреннего вращения 10^{-8} (1) и 10^{-6} с (2)

кой молекулярной подвижности иона ТЭБА $^+$ в ионите и выражается через набор времен корреляции его молекулярного движения. Зависимость параметра T_1 ядер ^{13}C иона ТЭБА $^+$ от степени сшивки смолы носит неодинаковый характер для групп этильного и бензильного радикалов. Наиболее сильные изменения времени $n \cdot T_1$ наблюдаются при переходе от смол с низким содержанием сшивателя (2% ДВБ) к сильноспищтым полимерам (рис. 2), причем увеличение сетчатости ионита оказывается наиболее сильно на релаксации ^{13}C метильной группы. Уменьшение времени релаксации T_1 с увеличением числа узлов зацеплений полимера происходит симбатно поведению времени релаксации ядер сорбента, которое, как следует из теории, является следствием сильной анизотропии внутримолекулярного движения сегментов цепи между узлами [7]. Неодинаковый тип зависимости $n \cdot T_1$ ядер ^{13}C этильного радикала и бензила от степени сшивки свидетельствует о том, что несмотря на близость величин емкости смол КРС и Дауэкс-50, эти смолы далеко не тождественны по своей микроструктуре.

Сильное уменьшение времен магнитной релаксации T_1 и T_2 ядер ^{13}C иона ТЭБА $^+$ в смолах — следствие ограничения молекулярной подвижности противоиона в сетчатых полизелектролитах. Масштаб замедления молекулярного движения иона ТЭБА $^+$ настолько велик, что оценка времен корреляции τ_c групп CH_n по формуле (1) уже не представляется возможной ввиду нарушения условий предельного сужения линии $\omega_c \tau_c \ll 1$. Свидетельством нарушения условий предельного сужения линии служит несовпадение времен релаксации T_1 с T_2 и уменьшение ЯЭО до минимальной величины. Функциональный ряд зависимостей T_1 и T_2 от τ_c отклоняется

Таблица 2

Времена магнитной релаксации T_1 , T_2 и ЯЭО ядер ^{13}C иона ТЭБА $^+$ в фазе смол Дауэкс-50 и КРС при 33°

Атом углерода	2% ДВБ				4% ДВБ				8% ДВБ				12% ДВБ			
	T_1 , с	T_2 , с	T_1/T_2	ЯЭО	T_1 , с	T_2 , с	T_1/T_2	ЯЭО	T_1 , с	T_2 , с	T_1/T_2	ЯЭО	T_1 , с	T_2 , с	T_1/T_2	ЯЭО
Фаза смолы Дауэкс-50																
C ₁	0,4	0,06	7,0	1,1	0,15	0,02	6,8	1,3	0,15	0,03	14	1	0,1	0,003	300	1
C ₂	0,07	0,03	2,5	1,6	0,02	0,01	1,7	1,8	0,02	0,007	2,8	1	0,01	—	—	1
C ₃	0,1	0,06	1,6	1,4	0,06	0,02	3	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₄	0,9	0,02	64	1,6	0,3	0,03	10	1,7	0,2	0,015	13	1	0,1	—	—	1
C ₅	0,15	0,01	16	1,6	0,06	0,06	10	1,77	0,07	0,003	23	1	0,1	0,001	1000	1
C ₆	0,15	0,01	16	176	0,06	0,006	10	1,7	0,07	0,003	23	1	0,1	0,001	1000	1
C ₇	0,15	0,01	16	1,6	0,06	0,006	10	1,7	0,07	0,003	23	1	0,1	0,001	1000	1
Фаза смолы КРС																
C ₁	0,3	0,05	5	2,6	0,2	0,04	3,8	1	0,1	0,02	5	1	0,1	0,0006	170	1,2
C ₂	0,1	0,03	3,3	3	0,1	0,02	5	1	0,01	0,06	1,7	1	0,03	0,0002	150	1,2
C ₃	0,1	0,04	1,8	2,8	0,04	0,01	4	0	0,01	0,06	1,7	1	—	—	—	1,2
C ₄	1	0,05	20	2,8	0,04	0,04	1	1	0,15	—	—	1	—	—	—	1,2
C ₅	0,1	0,02	5	2,8	0,08	0,02	4	1	0,08	0,03	26,6	1	0,05	0,002	310	1,2
C ₆	0,1	0,02	5	2,8	0,08	0,02	4	1	0,08	0,03	26,6	1	0,05	0,002	310	1,2
C ₇	0,1	0,03	3,3	2,8	0,08	0,02	4	1	0,08	0,03	26,6	1	0,05	0,02	310	1,2

няется от предсказываемого соотношением (1) и определяется полной формой автокорреляционной функции вращательного движения молекулы, т. е. совокупностью параметров внутреннего и общего движения групп CH_n в ионе TЭБА^+ . Динамическое поведение межспиновых векторов \mathbf{r} CH_n -групп этильного радикала TЭБА^+ можно представить как движение углеводородной цепи, закрепленной на изотропно вращающемся теле. Влияние сетки полимера на диффузационное движение противоиона проявляется в виде переноса низкочастотных мод микроброуновского движения полимерного матрикса смолы на сорбируемый ион во время образования короткоживущей ионной пары $\text{SO}_3^- \dots \text{TЭБА}^+$. С учетом этих требований магнитная релаксация ядер ^{13}C этильного радикала описывается в рамках математического формализма модели релаксации двухспиновой системы $^{13}\text{C}-\{\text{H}_2\}$, совершающей изотропное движение. Согласно этой модели, результирующее движение межспинового вектора \mathbf{r} ядер ^{13}C и ^1H этильного радикала складывается из внутреннего движения вокруг оси ox на теле R с временем корреляции τ_R . Вращение оси ox обусловлено внутримолекулярным движением сетки полимера. Зависимость времен магнитной релаксации T_1 , T_2 и ЯЭО ядер ^{13}C метильной и метиленовой групп TЭБА^+ от времени корреляции общего и внутреннего движения определяется соотношениями [8]

$$T_1^{-1} = \sum_{i=1}^3 a_i T_{1i}^{-1}$$

$$T_2^{-1} = \sum_{i=1}^3 a_i T_{2i}^{-1}$$

$$\text{ЯЭО} = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \sum_{i=1}^3 a_i Y_i \left(\sum_{i=1}^3 a_i z_i \right)$$

$$T_{1i}^{-1} = \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 z_i / r^6$$

$$T_{2i}^{-1} = \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 [X_i + 4\tau_i + 6\tau_i (1 + \omega_H^2 \tau_i^2)^{-1}] / 20r^6$$

$$Z_i = \tau_i / [1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau_i] + 3\tau_i / [1 + \omega_C^2 \tau_i^2] +$$

$$+ 6\tau_i / [1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau_i^2]$$

$$Y_i = 6\tau_i / [1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau_i^2] -$$

$$- \tau_i / [1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau_i^2],$$

где $a_1 = 1/4(3 \cos^2 \theta - 1)^2$, $a_2 = 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$, $a_3 = 3/4 \sin^4 \theta$.

Были выполнены численные расчеты параметров магнитной релаксации ^{13}C этильного радикала TЭБА^+ при значениях $r = 1,1$ нм, $\theta = 120^\circ$, результаты которых представлены на рис. 4. Из графиков видно, что с замедлением общего движения противоиона TЭБА^+ первоначально должно наблюдаться уменьшение времен T_1 и T_2 , равных друг другу. Начиная с времени корреляции $\tau_R = 0,1$ нс, на графике имеется перегиб, после которого время T_1 испытывает возрастание с одновременным понижением времени T_2 . Области перегиба зависимостей T_1 и T_2 от τ_R соответствует снижение коэффициента ЯЭО до минимальной величины, равной 1. Положение и форма перегиба на графиках изменяется в зависимости от интенсивности внутреннего вращения групп CH_n , причем все изменения реализуются в области времен $\tau_R = 0,01$ мкс. Сопоставление данных расчета с результатами эксперимента показало, что удовлетворительное согласие всех трех параметров T_1 , T_2 и ЯЭО магнитной релаксации ядер ^{13}C иона TЭБА^+ в смолах Дауэкс-50 и КРС возможно, если допустить, что переориентационное движение противоиона TЭБА^+ в этих смолах осуществляется со временем корреляции поворотного движения $\tau_c = (0,1 - 0,01)$ нс.

Таким образом, совокупность результатов исследования молекулярного движения иона TЭБА^+ в фазе сильнокислотных катионитов согласуется

с представлением о движении противоиона как сильно заторможенном тепловом движении иона с сохранением интенсивного внутреннего вращения групп этильного радикала. Сорбция не приводит к полному связыванию органического противоиона на центре сорбции, хотя и сопровождается сильным ограничением вращательного движения в результате предпочтительной ориентации противоиона в силовом поле заряженных групп матрицы ионита. Нижней границей времени корреляции вращения иона ТЭБА⁺ в фазе сульфосмол типа КРС и Даузекс-50 является величина 0,1 нс, находящаяся в удовлетворительном согласии с оценками этой величины для неорганических ионов в смешанных полизелектролитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Эскин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. М.: Наука, 1969, с. 336.
2. Boyd G. E., Soldano B. A. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 75, № 24, p. 6091.
3. Быстров Г. С., Григорьева Г. А., Николаев Н. И. Успехи химии, 1976, т. 45, № 9, с. 1621.
4. Sternlicht H., Kengon G. L., Packer E. L., Sinclair J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 1, p. 199.
5. Levy G. C., Cargioli J. D., Anet F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 5, p. 1527.
6. Kuhlmann K. F., Grant D. M., Harris R. R. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, № 7, p. 3439.
7. Гоглиб Ю. Я., Либшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Балашов И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
8. Doddrell D., Glushko V., Allerhand A. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 7, p. 3683.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт особо чистых биопрепараторов

Поступила в редакцию
19.V.1982

MOLECULAR MOTION AND MAGNETIC RELAXATION OF ¹³C NUCLEI OF ORGANIC IONS IN THE PHASE OF ION-EXCHANGE RESINS

*Nikolaev B. P., Pasechnik V. A., Petrov L. N.,
Polyakova Ye. A.*

Summary

The times of spin-spin and spin-lattice relaxation of ¹³C nuclei of triethylammonium ion in completely saturated Dowex-50 resins having 2, 4, 8, 12% of crosslinking agent have been measured at 33° by Fourier spectroscopy method in the regime of complete heteronuclear discrimination ¹³C-{¹H}. The analysis of these results in combination with results of measuring of Overhauser nuclear coefficient points out the strongly retarded character of ion motion being increased with increasing of the degree of crosslinking of the resin. The retardation of molecular motion of counterion is not accompanied by essential changes in position of signals of ¹³C nuclei resonance. For all studied resins the significant deviations of the ratio of relaxation times T_1/T_2 from unity are observed. The lower limit of correlation times of general rotation of the ion is 0.1 nsec.