

УДК 541.64:543.422.27

**ИЗУЧЕНИЕ ГЕЛЕВЫХ КАТИОНИТОВ МЕТОДОМ  
СПИНОВОГО ЗОНДА**

**Иванова Т. В., Николаев Б. И., Петров Л. Н.,  
Торопов Д. К.**

Методом спинового зонда исследовано молекулярное движение в водной фазе ионообменной смолы КРС в интервале  $-60\text{--}+50^\circ$ . Спектры ЭПР спинового зонда в смолах при низких температурах имеют суперпозиционное строение, характер которого определяется присутствием в спектре частот трансляционно-поворотного движения молекул фракции связанный воды низкочастотных составляющих спектра молекулярных движений сетки спиртого полизелектролита. Низкое значение pH в фазе кационита не является препятствием для широкого применения метода спинового зонда в ионообменных материалах.

Формирование гелевой фазы ионообменных смол происходит при непосредственном участии воды, свойства которой при этом изменяются. Возмущающее влияние со стороны ионита, однако, не охватывает растворитель одинаковым образом, так что по ряду параметров сорбированная вода может быть разделена на две фракции — свободной и связанный воды. К числу характеристик, облегчающих разделение воды по фракционному составу, относится реакция системы ионит — вода на низкотемпературные воздействия. В области температур ниже  $0^\circ$  характер отклонений свойства фракции связанный воды ионита проявляется особенно отчетливо. Установлено, что она не испытывает фазового перехода в лед в широком интервале низких температур [1]. Исследование молекулярно-кинетических свойств связанный воды методом ЯМР [2] показало, что микровязкость фракции связанный воды может заметно отличаться от микровязкости обычной воды. Этот факт важен, так как микровязкостные свойства водной фазы сорбентов определяют скорость процессов ионообменной хроматографии. Для изучения молекулярно-кинетических характеристик водной фазы ионитов может быть успешно использован метод спинового зонда, спектры ЭПР которого обнаруживают большую чувствительность к интенсивности и характеру молекулярного движения окружающей среды. Имеющиеся в литературе сведения о применении спиновых зондов в ионитах отличаются несистематичностью и относятся к узкому классу объектов исследования и интервалов температур [3—5]. Скудность экспериментальных данных во многом связана с укоренившимся убеждением о невозможности использования нитроксильных радикалов в кислых средах ионообменных смол, основанием которому послужил факт неустойчивости радикалов в растворах сильных кислот.

Гибель радикалов в кислых средах происходит в результате реакций протонизации и последующего диспропорционирования до оксоаммониевого иона  $\text{N}^+=\text{O}$ . Не обратимое разрушение нитроксилов катализируется кислотами и обусловлено взаимодействием  $\text{N}^+-\text{O}$  с нуклеофильными молекулами. Скорость гибели радикалов сильно зависит от pH раствора. В концентрированной 2,5 н. соляной кислоте нитроксил погибает за время меньшее 30 мин, а в разбавленной 0,1 н. кислоте практически стабилен. Проведенные нами опыты по проверке устойчивости 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин-оксила (I) в растворах *n*-толуолсульфокислоты, низкомолеку-

лярного аналога сульфостирольных звеньев сильнокислотного катионита КРС, показали, что интенсивность сигнала ЭПР спинового зонда ТЕМПОЛ остается постоянной при  $\text{pH} > 1$  в течение нескольких дней наблюдения. Матрица ионообменных смол оказывает деполяризующее воздействие на группы  $\text{SO}_3^-$  смолы, действуя в сторону повышения значения внутреннего pH. Измерение состояния ионизации лизина и аминов в сульфокатионите КРС методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения свидетельствует о смещении внутреннего pH смолы на 1–2 единицы по отношению к равновесным растворам, причем значение pH не понижается ниже 1. Поэтому отмечаемые факты быстрой гибели стабильных радикалов на внутренних поверхностях неорганических и полимерных ионообменников, по-видимому, следует отнести к проявлению катализитического действия лабильных доноров электрона, в качестве которых могут выступать ионы металлов. Протекание редокс-реакций с участием неспаренного электрона нитроксила с электронодонорными молекулами облегчается подкислением среды. Вот почему протонированные поверхности слоистых минералов уничтожают спиновые зонды. В связи с этим особое значение приобретают вопросы тщательности отмычки смол от загрязнений.

В работе были исследованы спектры ЭПР водорастворимого незаряженного спинового зонда I хроматографической степени очистки в водной фазе сульфостирольного катионита КРС в интервале температур  $-40\text{--}+50^\circ$ . Образцы смол КРС с 2-, 4- и 12%-ным содержанием спивателя *n*-дивинилбензола (ДВБ) многократно промывались 0,1 н. раствором NaOH и HCl. Спиновый зонд ТЕМПОЛ вводили в смолы из водно-спиртового раствора концентрации 0,01 м. Свободный зонд отмывали дистиллированной водой до полного исчезновения сигнала ЭПР радикала в элюенте. Избыток растворителя удалялся контактным обезвоживанием.

Спектры ЭПР измеряли на приборе BER-420 («Брукер») в режиме охлаждения со скоростью 5 град/ч. Погрешность установки температуры  $\pm 1^\circ$ . Результаты наблюдения усреднялись по данным трех опытов. Точность определения времен корреляции  $\tau_c$  составляла 10%. Для измерения количества незамерзающей фракции воды в смоле КРС с 4%-ным содержанием ДВБ были сняты спектры ЯМР протонов воды в фазе ионита относительно сигнала резонанса остаточных протонов  $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ . Измерения спектров ЯМР проводили методом фурье-спектроскопии на приборе WH-90 («Брукер») с частотой резонанса 90 мГц. Погрешность измерения интегральной интенсивности линии ЯМР 5%.

Измерение спектров ЭПР радикала I оказалось возможным в смолах всех степеней спивания. Изменений в интенсивности сигнала ЭПР во времени не наблюдали, что свидетельствует об отсутствии заметного восстановления зонда в среде сильнокислотного катионита КРС. Характер изменений спектров ЭПР зонда ТЕМПОЛ, наблюдавшихся при медленном замораживании смол, следует закономерностям, общим для смол всех степеней спивания. Температурные зависимости спектров ЭПР для смолы с 4%-ным содержанием ДВБ представлены на рис. 1. При температурах выше точки плавления льда спектры представляют триплет, типичный для зондов, совершающих быстрое изотропное вращение с временем корреляции  $\tau_c = (10^{-12} - 10^{-9})$  с. Понижение температуры до  $-20^\circ$  вызывает уширение всех компонент спектра с последующим (ниже  $-40^\circ$ ) изменением формы, которое выражается в появлении дополнительных экстремумов. По мере понижения температуры интенсивность дополнительных экстремумов увеличивается с некоторым смещением пиков по полю.

Для определения из спектров времен корреляции вращения зонда в интервале  $5 \cdot 10^{-11} < \tau_c < 10^{-9}$  с использовали соотношение [6]

$$\tau_c = 6,65 \Delta H^+ \left( \sqrt{\frac{I^+}{I^-}} - 1 \right) \cdot 10^{-10} \text{ с}, \quad (1)$$

где  $I^+$ ,  $I^-$  – интенсивности низкopolевой и высокopolевой компонент спектра ЭПР;  $\Delta H^+$  – ширина низкopolевой компоненты спектра. В случае медленного вращения зонда ( $\tau_c > 7 \cdot 10^{-9}$  с) времена корреляции могут быть оценены сопоставлением экспериментальных спектров с рассчитанными для различных моделей движения радикала. В области низких температур

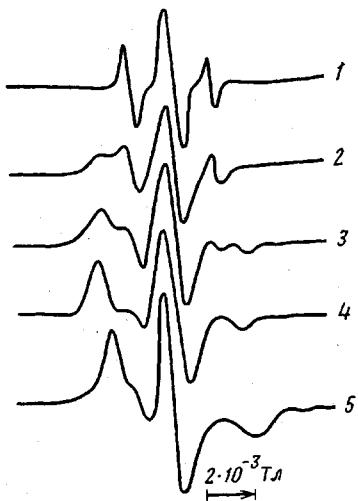


Рис. 1

Рис. 1. Вид спектров ЭПР спинового зонда ТЕМПОЛ в фазе ионообменной смолы КРС-8 в  $\text{H}^+$ -форме в зависимости от температуры: 1 – 298, 2 – 253, 3 – 238, 4 – 223 К, 5 – расчетный спектр

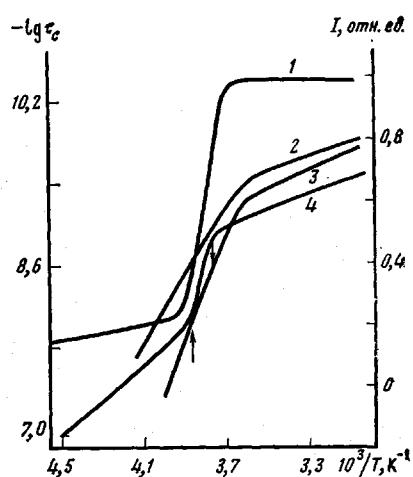


Рис. 2

Рис. 2. Изменение интегральной интенсивности протонного резонанса смолы КРС-2 (1) и температурной зависимости времен корреляции перориентационного движения спинового зонда I в смолах КРС со степенью сшивания 2 (2), 4 (3) и 8 (4) в форме противоиона  $\text{H}^+$ . Пояснения в тексте

время корреляции оценивали по приближенной формуле Фрида [7], справедливой для модели скачкообразного и диффузационного движения сферического радикала при  $\tau_c > 10^{-9}$  с,

$$\tau_c = 3,58 \left( 1 - \frac{A_z'}{A_z} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot 10^{-10} \text{ с}, \quad (2)$$

где  $A_z'$ ,  $A_z$  – половина расстояния между внешними экстремумами в экспериментальном спектре и спектре полностью иммобилизованного радикала.

Расчеты времени  $\tau_c$  по формулам (1) и (2) позволили построить температурную зависимость времени корреляции  $\tau_c$  зонда I в оводненных смолах КРС в аррениусовских координатах, представленную на рис. 2. Температуры появления в спектрах крайних экстремумов, а также мест перехода на пересчет по формуле (2) отмечены на графиках стрелками. Выше  $0^\circ$  вращение зонда I осуществляется с временем  $\tau_c < 10^{-10}$  с, что соответствует маловязкому окружению зонда, близкому по величине микровязкости объемной воды. Температурная зависимость времени  $\tau_c$  в этой области описывается процессом с энергией активации 8–12 кДж/моль. Охлаждение смол ниже точки плавления льда вызывает резкое падение подвижности спинового зонда, что обусловливает появление перегиба на графике рис. 2 при  $-10^\circ$ . Замедление молекулярного движения зонда свидетельствует о перераспределении спинового зонда в водное окружение большей вязкости, фракция которой не претерпевает фазового перехода при  $0^\circ$ .

Быстрый межмолекулярный обмен и интенсивное молекулярное движение зонда при положительных температурах приводит к тому, что его спектр ЭПР описывается единственным временем корреляции  $\tau_c$  – усредненной характеристикой всей воды ионита. При вымораживании всей воды ионита в сорбente остается фракция связанной воды, которая не способна образовывать регулярную кристаллическую решетку. Измерение интегральной интенсивности линии резонанса протонов воды I в смоле КРС показало, что вымораживание свободной воды происходит в интервале  $-20$ – $0^\circ$  (рис. 2, кривая 1). Фракция незамерзающей воды составляет  $\sim 20\%$  от всей сорбированной ионитом воды.

Молекулярно-кинетические свойства незамерзающей фракции воды отличаются от свойств микрофазы жидкой воды, образующейся при замораживании концентрированных растворов солей и бинарных смесей неводных растворителей [8]. Микрофаза жидкой воды имеет меньшую микроподвижность и характеризуется единственным временем корреляции  $\tau_c = 10^{-10} - 10^{-11}$  с вращения радикала, локализованного в ней. В противоположность жидкой микрофазе воды, спектры ЭПР спиновых зондов в набухших ионообменных смолах при низких температурах нельзя описать моделью изотропного вращения радикала с одним временем корреляции  $\tau_c$ . Спектры ЭПР радикала ТЕМПОЛ в смолах КРС при температурах ниже  $-20^\circ$  допускают многозначное разложение на спектры, симулируемые молекулярным движением зонда с несколькими временами  $\tau_c$ . Такие спектры часто рассматривают как суперпозицию спектров зонда с двумя временами корреляции  $\tau_c < 10^{-9}$  с и  $\tau_c > 10^{-9}$  с.

Двухкомпонентное строение спектров ЭПР приписывают двухфазной структуре растворителя, образующего окружение зонда. Подобная интерпретация спектров ЭПР ранее предлагалась для систем самой различной природы: композитных материалов [9], гелей [10], лигнитных жидкостей кристаллов и биомембран [6]. Суперпозиционное строение спектров ЭПР радикалов, однако, не может служить окончательным доводом в пользу предположения о двух типах локализации зонда в смоле. Микрогетерогенное строение гелевой структуры ионитов КРС, большая доступность всех групп матрицы ионита для молекулы зонда малых размеров, отсутствие областей кристалличности и однородность в распределении размеров пор ( $\sim 10$  нм) создают трудности для внутренне непротиворечивой двухпозиционной модели локализации зонда в смолах типа КРС. Вместе с тем характер низкотемпературного поведения спектров ЭПР допускает интерпретацию в рамках континуальной модели движения молекул во фракции связанной воды. Предполагая непрерывное распределение логарифма времени корреляции  $\lg \tau_c$  по гауссовому закону [11]

$$P(\tau_c) = \pi^{0.5} \alpha^{-0.5} \exp[-\alpha^{-1}(\lg \tau_c - \lg \bar{\tau}_c)^2] \quad (3)$$

( $P(\tau_c)$  — плотность вероятности нахождения молекулы с временем корреляции  $\tau_c$ ;  $\bar{\tau}_c$  — среднее время корреляции;  $\alpha$  — ширина распределения), можно рассчитать форму спектров ЭПР зонда с различными временами  $\tau_c$ .

Как видно из рис. 1 (кривая 1), варьированием параметров  $\alpha$ ,  $\bar{\tau}_c$  можно добиться удовлетворительного соответствия расчетных спектров экспериментальным в широком интервале низких температур. Расчетные значения  $\tau_c$ , получаемые по формуле (2), в этом случае среднестатистические величины  $\bar{\tau}_c$ . Эксперимент показывает, что понижение температуры сопровождается смещением центра кривой распределения  $P(\tau_c)$  в сторону больших значений  $\tau_c$ . Появление низких частот в спектре молекулярных движений растворителя не является следствием только одного низкотемпературного уменьшения интенсивности теплового движения молекул, а определяется совокупным фактором влияния матрицы смолы и противоионов при дегидратации смол. Кристаллизация свободной воды и уменьшение набухания смол при охлаждении приводят к дегидратации ионита и сильному уменьшению межмолекулярного обмена в фракции связанной воды. Это приводит к тому, что автокорреляционная функция поворотно-трансляционного движения молекулы воды отклоняется от экспоненциального вида, являясь суммой экспонент с набором времени  $\tau_c$ . Наличие низкочастотных гармоник в спектре молекулярного движения воды обуславливает сильное уширение линии протонного резонанса воды в дегидратированных смолах и является причиной наблюдения эффекта кажущегося вымораживания связанный воды ниже  $-20^\circ$  [12]. Наблюданное уменьшение интегральной интенсивности I линии протонов воды в интервале  $-20 \div -60^\circ$  (рис. 2, кривая 1) свидетельствует об уменьшении доли резонирующих ядер, совершающих движение с малыми временами  $\tau_c$ , что при ограниченной полосе пропускания приемной системы спектрометра ЯМР высокого разрешения приводит к обрезанию крыльев линии резонанса и наблюдению кажущегося вымораживания растворителя.

Смещение центра кривой распределения времен  $\tau_c$  при охлаждении происходит при одновременном размывании всего гауссова распределения. Реагируя на низкочастотные составляющие спектра молекулярного движения окружающей среды, спиновый зонд переориентируется в пространстве с близкими частотами вращения, что вызывает появление в спектре ЭПР новых экстремумов. Результаты исследования температурного поведения времен ядерной магнитной релаксации  $T_1$ ,  $T_2$  воды в сильнокислотных катионитах не противоречат приведенным выше доводам в пользу представлений о широком распределении времен корреляции  $\tau_c$  молекулярного движения связанной воды сильнокислотных катионитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И., Григорьева Г. А., Шапелько Н. Н., Архипов В. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 2, с. 369.
2. Быстрое Г. С., Григорьева Г. А., Николаев Н. И. Успехи химии, 1976, т. 45, № 9, с. 1620.
3. Голиков В. П., Попков Ю. М., Муромцев В. И., Николаев Н. И. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 9, с. 2436.
4. Chestnut D. B., Hower J. F. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 7, p. 907.
5. Ramasseul R., Rassat A., Rey P., Rinaudo M. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 186.
6. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976, с. 210.
7. Фрид Дж. В кн.: Метод спиновых меток. М.: Мир, 1979, с. 64.
8. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Криохимия. М.: Химия, 1978, с. 178.
9. Fox K., Robb J., Smith R. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, v. 70, № 1, p. 1186.
10. Кузнецов А. Н., Тальрозе Р. В., Тенчев В. П., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1332.
11. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванов А. Н., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 160.
12. Resing H. A. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 2, p. 669.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт особо чистых биопрепараторов

Поступила в редакцию  
6.III.1984

#### STUDY OF GEL CATION EXCHANGERS BY SPIN PROBE METHOD

Ivanova T. V., Nikolaev B. P., Petrov L. N.,  
Toropov D. K.

#### Summary

The molecular motion in the aqueous phase of ion exchanger resin KRS has been studied by the spin probe method in the  $-60\text{--}50^\circ$  range. ESR spectra of the spin probe in resins at low temperatures have the superposition structure dependent on the presence in the spectrum of frequencies of translation-turn motion of molecules of the fraction of bound water of low-frequency components of the spectrum of molecular motions of the network of crosslinked polyelectrolyte. The low pH value in the cation exchanger phase does not prevent the wide application of the spin probe method in ion exchangers.