

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРЫ, СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОЙ
СШИВКИ И ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ОБРАЗЦОВ
НА ФОРМИРОВАНИЕ В КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНЕНТЕ
КБ-2 МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II)
ПО ДАННЫМ ЭПР**

Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Радионов Б. К.

Проведенные ранее исследования медьсодержащих карбоксильных катионитов [1—4] показали широкие возможности метода ЭПР для получения избирательной информации о каждом из видов образующихся в ионитах металлоцентров в зависимости от структуры и способов обработки ионообменных материалов.

В данной работе метод ЭПР применен для изучения особенностей комплексообразования и распределения ионов Cu^{2+} в широко используемых на практике кислой (Н) и солевой (Na) формах катионита КБ-2 с содержанием сшивющего агента — ДВБ от 4 до 20%.

Сорбцию ионов меди(II) проводили по известной методике [5]. Концентрация Cu^{2+} в ионите составляла 2—5 и 15% от полной обменной емкости, которая для 4, 6, 10, 12 и 20% ДВБ в смоле соответственно равна 12,0; 11,4; 10,8; 9,12 и 7,7 мг-экв/г. Исследовали воздушно-сухие образцы, а также гидратированные, полученные выдерживанием воздушно-сухого ионита в дистиллированной воде в течение 1 сут, и дегидратированные, высущенные при 378 К в течение 8—10 ч без вакуумирования. Спектры ЭПР снимали на спектрометре JES-3BS-X в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Интегрирование первой производной спектров ЭПР при оценке их интенсивностей проводили с помощью интегратора модели JES-4D-2.

Анализ полученных данных ЭПР показал, что в зависимости от условий в карбоксильных катионитах возможно образование магнитных центров различной природы:mono- и полиядерных комплексов меди, ассоциатов моноядерных комплексов. Поскольку преимущественное формирование определенного вида металлоцентров в ионите в значительной мере определяет его практическое применение, полезно выяснить, каким образом на образование и перераспределение каждого из этих центров влияет исходная форма, влагосодержание и степень поперечной сшивки ионита.

Моноядерные комплексы. Как и в более ранних работах [1—3], параметры анизотропных спектров ЭПР меди(II) в карбоксильных катионитах близки к соответствующим параметрам спектров ЭПР модельных соединений меди с карбоновыми кислотами (рис. 1а и б, таблица) и не зависят от содержания ДВБ в смоле. Отсюда следует, что и строение этих комплексов идентично: в плоскости металла координируются две карбоксильные группы, осевое же положение могут занимать молекулы воды.

**Параметры спектров ЭПР моноядерных ионитных комплексов меди(II)
в Н- и Na-формах карбоксильного катионита КБ-2**

Исходная форма катионита и влагосодержание	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$g_{\perp} \pm 0,005$	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$A_{\perp} \pm 1,9$
Н-форма				
Гидратированный	2,365	2,060	131	—
Воздушно-сухой	2,367	2,060	130	—
Дегидратированный	2,371	2,070	121	—
Na-форма				
Гидратированный	2,336	2,059	138	21
Воздушно-сухой	2,331	2,056	148	21
Дегидратированный	2,329	2,053	146	21
Cu (ацетат) ₂ [12]	2,370	2,060	135	—
Cu (полиакрилат) ₂ [13]	2,320	2,059	157	18,3

Примечание. Содержание ДВБ 4—20%; $[Cu^{2+}] = 2—15\%$ от полной обменной емкости; температура 295 К для катионита, 77 К для ацетатных и полиакрилатных комплексов Cu (II).

В то же время, изменение параметров спектров ЭПР меди в солевой форме ионита по сравнению с его кислой формой, а именно увеличение значения A_{\parallel} и уменьшение значений g_{\parallel} и g_{\perp} (таблица), характерное для упрочнения экваториальных связей металла с лигандами в комплексах меди [6], свидетельствует о более сильной связи сорбированных ионов с высокомолекулярными лигандами для солевой формы катионита. Этому способствует и состояние активных групп ионита: карбоксильные группы

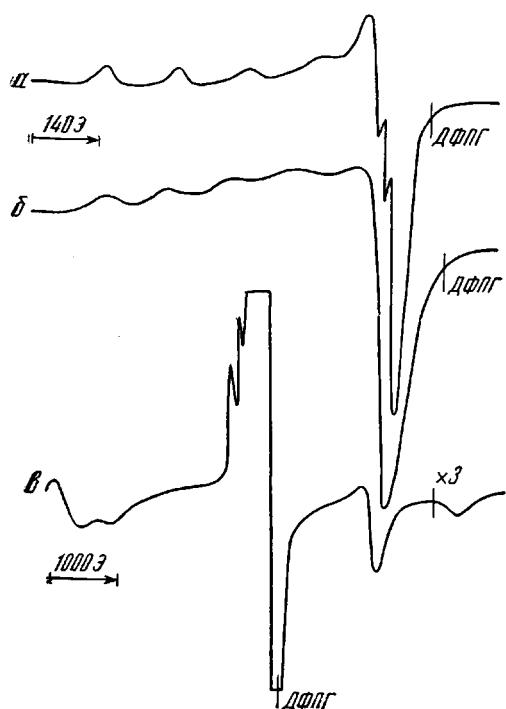


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР моноядерных (*а* и *б*) и двуядерных (*в*) комплексов меди (II) в воздушно-сухом карбоксильном катионите КБ-2 при сорбции на Na- (*а*) и H-формах (*б* и *в*) ионита. 295 К. Содержание меди в образцах (% от полной обменной емкости) 2 (*а*), 5 (*б* и *в*)

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности сигналов ЭПР двуядерных и моноядерных соединений меди (II) в дегидратированном (*а*), воздушно-сухом (*б*) и гидратированном (*в*) карбоксильном катионите КБ-2 в зависимости от степени содержания ДВБ. Содержание меди в образцах 15% от полной обменной емкости

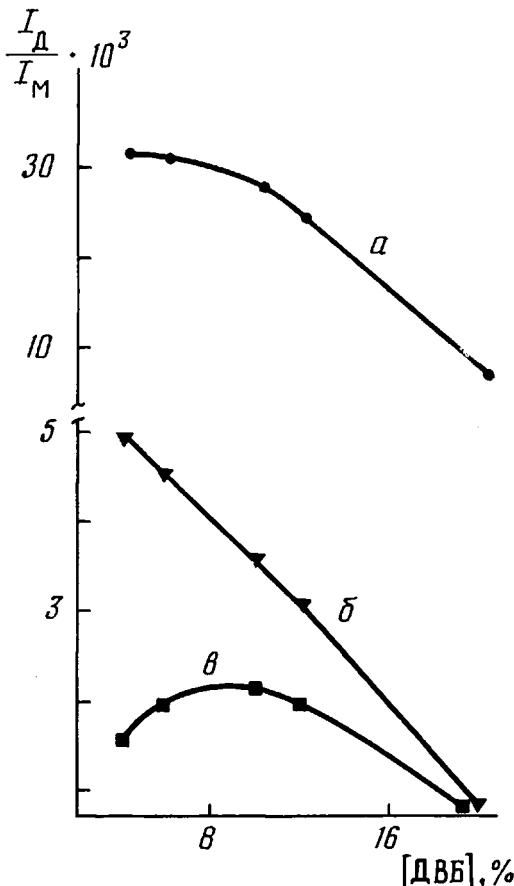


Рис. 2

в Na-форме катионита практически все являются ионизированными и более склонны к обмену Na^+ на Cu^{2+} . Кроме того, в фибрillярной структуре исходной солевой формы ионита в отличие от глобуллярной структуры водородной формы [7] свойственно более регулярное расположение ионогенных групп. Отсюда и структура образующихся моноядерных комплексов меди в натриевой форме смолы более однородна. Это проявляется в меньшем разбросе параметров спектров ЭПР, следовательно, и в меньшей ширине отдельных компонент сверхтонкой структуры. Так, в солевой

форме ионита в отличие от кислой формы разрешается сверхтонкая структура в перпендикулярной ориентации (рис. 1, а).

Полиядерные комплексы. Наиболее сильное влияние структурная организация полимера оказывает на формирование двуядерных комплексов меди(II), параметры которых обусловлены образованием возбужденного триплетного состояния со спином $S=1$. Спектры ЭПР этих комплексов (рис. 1, в) в Н-форме катионита имеют параметры: $g_{\parallel}=2,378 \pm 0,005$, $g_{\perp}=2,060 \pm 0,003$, $D=0,361 \text{ см}^{-1}$, $J=214 \text{ см}^{-1}$ и являются характерными для двуядерных карбоксилатов меди(II) [6]. Таким образом, в димерных ионитных комплексах, как и в димерах карбоксилатов меди, два атома металла связаны в пары четырьмя карбоксильными группами и молекулами воды.

Анализ интегральных интенсивностей спектров ЭПР показал, что количество двуядерных комплексов меди относительно моноядерных существенно уменьшается с увеличением содержания в ионите ДВБ (рис. 2). Так, при увеличении содержания ДВБ от 4 до 20% концентрация моноядерных комплексов при одинаковом содержании металла в катионите возрастает в воздушно-сухих образцах в 1,4 раза, а в дегидратированных — в 3,5 раза. Таким образом, при больших концентрациях сшивющего агента в смоле катионы более изолированы и преимущественно формируются моноядерные комплексы.

В Na-форме катионита при изученных нами степенях сорбции меди полиядерные соединения Cu^{2+} не обнаружены, что связано с различием морфологической структуры ионитов. Действительно, по данным работ [8, 9], в кислой форме смолы карбоксильные группы за счет сильных водородных связей ассоциированы, и, следовательно, уже в исходном катионите «настроены» на образование полиядерных соединений с металлом. Отсутствие же большого количества близко расположенных карбоксильных групп в солевой форме ионита, имеющего фибрillярную структуру полимерных цепей, препятствует образованию полиядерных комплексов.

Как видно из рис. 2, наибольшее количество двуядерных комплексов меди в Н-форме смолы образуется в дегидратированных ионитах, так как стягивание полимерных цепей при дегидратации создает благоприятные условия для увеличения локальной концентрации активных групп и, следовательно, формирования полиядерных соединений металла. Растворение полимерных цепей при гидратации ионита, наоборот, способствует их разрушению. Наиболее существенно относительное содержание двуядерных комплексов в процессе гидратации — дегидратации изменяется при малых степенях сшивки полимера (рис. 2). Это естественно, поскольку слабосшитые полимеры обладают большей лабильностью матрицы, чем сильносшитые.

Наличие конкуренции между сорбированными ионами металла за выгодно расположенные карбоксильные группы при одновременном формировании полиядерных и моноядерных соединений способствует тому, что в Н-форме ионита в моноядерных комплексах связь металла — лиганд в процессе дегидратации ослабляется (значение A_{\parallel} уменьшается, таблица). Отсутствие такого рода конкуренции в солевой форме ионита приводит к некоторому усилению связи металла с карбоксильными группами (A_{\parallel} возрастает) в результате сближения полимерных цепей при дегидратации.

Ассоциаты моноядерных комплексов. Такие ассоциаты образуются в областях матрицы ионита с повышенной локальной концентрацией высокомолекулярных лигандов [1, 2]. Как показали настоящие исследования, на их формирование существенно влияет морфологическая структура исходного катионита. Изотропный сигнал, обвязанный усреднению обменными взаимодействиями параметров анизотропных спектров ЭПР моноядерных комплексов в ассоциатах [1, 2], в солевой форме смолы появля-

ется при значительно меньших концентрациях металла ($\sim 5\%$ от полной обменной емкости), чем в кислой форме ионита ($\geq 15\%$ от полной обменной емкости). Следовательно, при равных средних концентрациях характер распределения катионов в смоле различен: а именно в Na-форме ионита возможно образование повышенных по сравнению с H-формой локальных концентраций меди. Это утверждение хорошо коррелирует с данными работы [7] по изучению рентгеновских микрофотографий ионитов, где было установлено, что заполнение зерна водородной формы ионита происходит равномерно, в то время как в натриевой форме смолы зона сорбции перемещается от периферии к центру зерна по мере увеличения концентрации сорбируемого металла.

Отметим также, что разрушение полиядерных соединений меди (II) при гидратации H-формы ионита приводит к повышенной концентрации моноядерных комплексов и к образованию ассоциатов, в которых проявляются обменные взаимодействия по механизму, характерному для концентрированных систем [10, 11]. Отсутствие перераспределения различных ионитных комплексов меди (солевая форма ионита) способствует тому, что наибольшая концентрация ассоциатов соответствует дегидратированному и воздушно-сухому состоянию смолы.

Таким образом, морфологическая структура катионита существенным образом влияет на процесс комплексообразования катионов металла с лигандами полимера, а также на количественное соотношение образующихся в фазе ионитов моно- и полиядерных комплексов меди. Учет этих особенностей необходим при практическом использовании данных форм карбоксильных катионитов.

В заключение авторы благодарят Л. С. Молочникова за участие в обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Козырев Б. М., Липунов И. Н., Казанцев Е. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 2. С. 371.
2. Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш., Липунов И. Н., Казанцев Е. И. // Теорет. и эксперим. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 651.
3. Vishnevskaia G. P., Saphin R. Sh., Molotshnikov L. S., Lipunov I. N., Kazantsev E. I. // Molec. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
4. Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 767.
5. Салдадея К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., 1960.
6. Радиоспектроскопия/Под ред. Козырева Б. М. М., 1973. С. 31.
7. Эфендиев А. А., Шахтахтинская А. Т. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 314.
8. Юфракова Н. К., Чувелева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В., Кавтарадзе Н. Н., Соколова Н. П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 7. С. 1767.
9. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 722.
10. Anderson P. W., Weiss P. R. // Red. Mod. Phys. 1953. V. 25. P. 269.
11. Тимеров Р. Х. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 4. С. 870.
12. Grasdalen H. // J. Magnet. Res. 1973. V. 9. № 1. P. 166.
13. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.

Казанский физико-технический
институт им. Е. К. Завойского
Казанского филиала АН СССР

Уральский лесотехнический институт

Поступила в редакцию
8.IV.1986