

М. К. Кадилов, М. И. Валитов, Д. М. Кадилова

**ДЕГРАДАЦИЯ ПЕРФТОРСУЛЬФОНИРОВАННЫХ МЕМБРАН: АЛЛИЛЬНЫЕ МАКРОРАДИКАЛЫ**

*Ключевые слова:* перфторированные мембраны, аллильные радикалы, матричные протоны, водородная связь, диполь-дипольное взаимодействие, спектры ЭПР, спутельные линии, структурно-морфологические параметры.

*Генерированы аллильные радикалы в главной цепи у основания боковой цепи перфторированных мембран. Спутельные линии их кватерных спектров ЭПР в системах мембрана/вода образуются благодаря диполь-дипольному взаимодействию аллильного радикала с матричными протонами молекул воды, образующих водородные связи с мостиковыми кислородами у основания боковой цепи и атомами фтора главной цепи и становятся достаточно малоподвижными. Из анализа спектров ЭПР получены структурно-морфологические параметры.*

*Keywords:* perfluorinated membranes, allyl radicals, matrix protons, hydrogen bonding, dipole-dipole interaction, EPR spectra, satellite lines, structural and morphological parameters.

*Allyl radicals have been generated in the main chain at the base of the side chain of perfluorinated membranes. Satellite lines of the quartet EPR spectra of membrane systems/water are forming due to the dipole-dipole interaction of the allyl radical with matrix protons of water molecules forming hydrogen bonds with the bridging oxygen at the bottom of the side chain and fluorine atoms of the main chain and become quite inactive. Structural and morphological parameters have been obtained from the analysis of the EPR spectra.*

**Введение**

Ранее сообщалось [1-4] об обнаружении в температурном диапазоне 77-260 К алкильных радикалов конца боковой цепи в частично нейтрализованных ионами Fe(II) и Fe(III) и алкильных радикалах главной цепи у основания боковой цепи, в частично нейтрализованных ионами Cu(II) перфторсульфонированных иономерах Нафюн, которые предварительно были вакуумированы и облучены УФ-светом ртутной лампы низкого давления. Иногда при отжиге при температурах выше 77 К, а иногда, при определенных условиях приготовления и обработки, и без дополнительного отжига образуются изотропные кватерные спектры ЭПР с спутельными линиями меньшей интенсивности. В отличие от спектров алкильных радикалов, эти спектры насыщаются при доступных мощностях СВЧ. Целью настоящего сообщения является установление природы этих парамагнитных частиц и получение дополнительной информации, которая становится доступной при анализе спектров ЭПР этих частиц.

**Экспериментальная часть**

*Приготовление образцов.* Плотные скрученные в «рулончик» кусочки, нейтрализованные Fe(II) мембраны Нафюна 117 помещались в кварцевые трубки с внешним диаметром 4 мм, на короткое время заливались раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, длительное время вакуумировались и далее также исследовались под вакуумом. При 77 К в течение 10-60 мин. отжигались УФ-светом ртутной лампы низкого давления Mineralight Model PCQX1.

*ЭПР-исследования.* Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометрах трехсантиметрового диапазона EMX (фирмы Bruker), RadioPAN SE/X-2543 и РЭ 1306, работающие на

частотах 9.3–9.9 ГГц. Первые два спектрометра оснащены прямоугольным резонатором TE<sub>102</sub>, а РЭ 1306 – цилиндрическим – TM<sub>110</sub>. Погрешность измерения магнитных параметров зависит, в основном, от погрешностей частотомера и магнитометра, стабильности резонансных условий, ширины линии ЭПР и составляет ± 3·10<sup>-2</sup> Гс для констант СТС и ± 1·10<sup>-4</sup> – для g-факторов.

*Симуляция спектров.* Магнитно-резонансные параметры определялись компьютерной симуляцией экспериментальных спектров ЭПР, используя симуляционные программы SimFonia (Bruker) и WinSim (NIEH/NIH), причем последняя позволяет определять основные параметры изотропного спектра автоматической подгонкой.

**Результаты и обсуждение**

Спектры ЭПР некоторых внедренных парамагнитных образцов проявляют запрещенные спин-флип спутельные линии из-за случайных взаимосвязанных параллельных спиновых перескоков электронных и соседних матричных протонов благодаря диполь-дипольному взаимодействию между ними. Отношение интенсивности спутельной линии T<sub>1</sub> к наблюдаемой интенсивности основной линии 2T<sub>2</sub> дается [4] выражением

$$T_1/2T_2 = \frac{3}{20} (g^2 \beta^2 / H^2) \left\langle \sum_{i=1}^n r_i^{-6} \right\rangle, \quad (1)$$

где g – электронный g-фактор, β – магнетон Бора, H – приложенное магнитное поле и r<sub>i</sub> – расстояние от парамагнитной частицы до i-го матричного ядра. Эта формула усреднена по всем углам, так что она применима к внедренным радикалам в поликристаллических и стеклообразных матрицах. Пока не предположено конкретное число ядер n, нельзя определить значение r из отношения измеренных интенсивностей. Так как интенсивность

сателлитной линии падает как  $r^{-6}$ , вносить вклад в нее будут только ближайшие ядра.

Разница энергии между переходами, соответствующими основной линии и сателлитным линиям, может быть использована для получения другого усреднения по расстоянию до ближайших протонов, вносящих вклад в сателлитные линии. Полагая [5], что диполь-дипольное взаимодействие достаточно мало по сравнению с приложенным внешним магнитным полем  $H$ , можно найти, что

$$(\Delta E)^2 = (g_N \beta_N H)^2 + \left(\frac{3}{4} g g_N \beta \beta_N / r^3\right)^2, \quad (2)$$

где  $r$  – среднее расстояние до всех ближайших матричных ядер, взаимодействующих с неспаренным электронным спином. А ур. (1), напротив, содержит расстояние  $r$  и имеет дело с интенсивностями, зависящими от числа матричных ядер, взаимодействующих с неспаренным электронным спином на расстоянии  $r$ . Используя ур. (2) можно найти расстояние  $r_{\text{eff}}(n)$ , которое зависит от предполагаемого числа ближайших взаимодействующих протонов. Таким образом, комбинируя уравнения (1) и (2), можно найти число ближайших матричных ядер, взаимодействующих с неспаренным электронным спином.

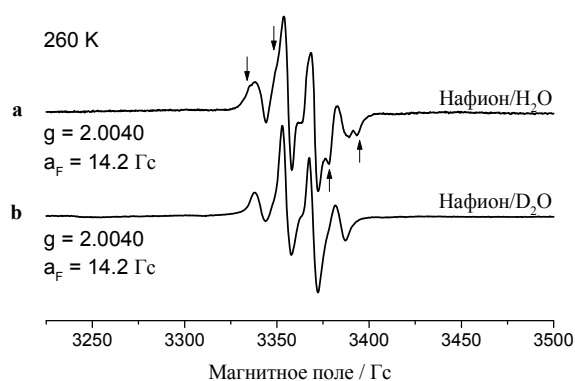
Шлик и Киван [6-7] вычислили интенсивности сателлитных линий для  $\text{PO}_3^{2-}$  в монокристалле  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , основываясь на знании кристаллографической структуры и распределения неспаренного спина в кристалле. Было предположено, что протоны воды вносят вклад в сателлитную интенсивность. В Q-диапазоне (35 ГГц) имеется хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными интенсивностями в пределах 10-20 %. В 3-сантиметровом диапазоне (9 ГГц) экспериментальные интенсивности оказались больше рассчитанных, в среднем, примерно в 3,5 раза, главным образом, из-за недостаточной адекватности высокопольного приближения.

*Спектры ЭПР и насыщение мощностью СВЧ.* Типичный квартетный спектр ЭПР Нафiona показан в верхней части рис. 1. А соответствующий спектр полностью дейтерированного Нафiona, приведена ниже на том же рисунке. Последний спектр приблизительно представляет собой чистый квартет 1:3:3:1.  $g$ -Фактор и константа сверхтонкой структуры, обусловленная взаимодействием неспаренного с ядрами атома фтора, указаны на рис. 1. В спектре выше для системы Нафion/ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  видны дополнительные линии, которые выражены более четко в высокопольной половине спектра.

Описанные сигналы стабильны при температурах ниже 180 К. При более высоких температурах они уменьшаются по интенсивности, причем чем выше температура, тем круче спад интенсивности. А при температурах выше 260 К квартетный сигнал исчезает за считанные минуты.

На рис. 2а показаны квартетный спектр (сплошная линия) Нафiona/ $\text{H}_2\text{O}$  при 120 К и мощности СВЧ 0.2 мВт и симулированный спектр

(прерывистая линия) чистого квартета с константой СТС  $a_F = 14.0$  Гс и шириной лоренцевой индивидуальной линии ЭПР  $dH = 6.5$  Гс, а на рис. 2б - разностный спектр (сплошная линия) и его симулированный аналог (прерывистая линия) с квартетной константой  $a_F = 142$  Гс, гипотетической константой  $a_{\text{2HL}} = 11$  Гс и шириной линии  $dH = 7.5$  Гс. Константа  $a_{\text{2HL}}$  представляет собой мнимое расщепление, равное удвоенной ларморовой частоте протона в единицах магнитного поля. Как видно из рисунка, реальные и симулированные спектры имеют хорошее соответствие, что подтверждает правильность сделанных предположений о спин-флип сателлитных линиях. Уже упомянутые выше расстояние 5.50 Гс между основной квартетной линией и ее сателлитом и соответствующее значение ларморовой частоты в полевых единицах 5.12 Гс будут иметь важное значение при дальнейших расчетах.



**Рис. 1 - а) Спектр ЭПР при 260 К Нафiona 117, часть  $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп которого нейтрализована ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в 5% -ом водном растворе  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в течение 1 часа с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 200:1$ ), вакуумированного до  $10^{-4}$  Торр и облученного УФ-светом ртутной лампы низкого давления в течение 30 минут при 77 К (стрелки указывают сателлитные линии); б) то же для системы Нафion/ $\text{Fe(II)}/\text{D}_2\text{O}_2/\text{D}_2\text{O}$**

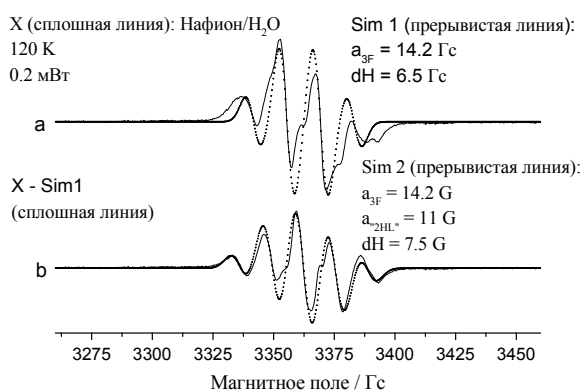
Второй важной характеристикой является величина отношения интенсивностей сателлитной и основной линий. В обсуждаемом случае она равна 0.5. Однако, согласно выводам работы [7], в X-диапазоне это отношение завышено примерно в 3.5 раза из-за неадекватности высокопольного приближения, применяемого в расчетах отношения соответствующих интенсивностей. Скорректированная величина отношения интенсивностей сателлитной и основной линий будет равна 0.143.

Полученные выше данные позволяют оценить характер распределения матричных протонов в ближайшем окружении неспаренного электрона. Подстановка в уравнение (2) разницы энергии между переходами, соответствующими основной линии и сателлитным линиям, в единицах магнитного поля  $\Delta E = 5.5$  Гс, значения

напряженности магнитного поля в положении третьей линии квартета  $H = 3370.8$  Гс дает эффективное расстояние  $r_{eff} = 2.19$  Å между неспаренным электроном и ближайшими матричными протонами. Полагая в уравнении (1)

$$\frac{n}{r_{eff}^6} \equiv \left\langle \sum_i \frac{1}{r_i^6} \right\rangle, \text{ мы можем определить и число } n$$

ближайших к неспаренному электрону матричных протонов. Для отношения интенсивностей сателлитной и основной линий 0.143 искомая величина  $n$  будет равна 3.5. Таким образом, 3-4 матричных протона расположены ближе остальных по отношению к неспаренному электрону, на среднем расстоянии 2.19 Å.

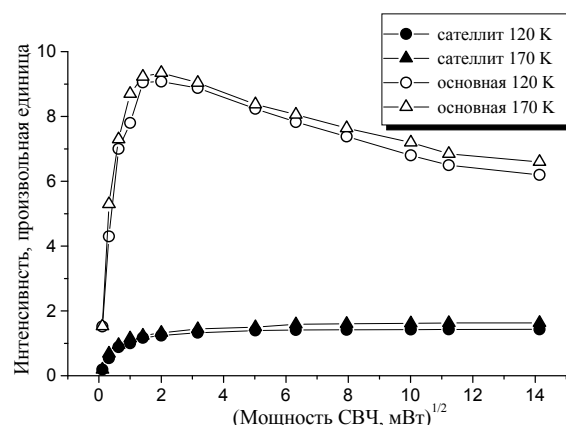


**Рис. 2 - а) Квартетный спектр (сплошная линия) Нафiona/H<sub>2</sub>O при 120 К и мощности СВЧ 0.2 мВт и симулированный спектр (прерывистая линия) чистого квартета с константой СТС  $a_{3F} = 14.2$  Гс и шириной лоренцевой индивидуальной линии ЭПР  $dH = 6.5$  Гс; б) разностный спектр (сплошная линия) и его симулированный аналог (прерывистая линия) с квартетной константой  $a_{3F} = 14.2$  Гс, гипотетической константой  $a_{2HL} = 11$  Гс и шириной  $dH = 7.5$  Гс**

На рис. 3 четко виден характер зависимости интенсивностей основной и сателлитной линий квартетного сигнала Нафiona/H<sub>2</sub>O при температурах 120 и 170К в зависимости от квадратного корня мощности СВЧ. При мощностях выше 4 мВт основной квартет начинает насыщаться и интенсивность спектра идет на убыль. Для сателлитных линий уменьшение интенсивности не наблюдается во всем диапазоне мощностей, а лишь замедляется рост интенсивности с увеличением мощности. Примерно такой характер зависимости интенсивностей основной и сателлитных линий от квадратного корня мощности СВЧ уже наблюдался [6] для  $PO_3^{2-}$  в  $\gamma$ -облученном монокристалле  $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$  при комнатной температуре. Отношения интенсивностей сателлитной и основной линий квартетного сигнала Нафiona/H<sub>2</sub>O при температурах 120 и 170 К в зависимости от квадратного корня мощности СВЧ (рис. 3) изменяются примерно всего в 2,4 (от 0,1 до  $\approx 0,24$ ) раза во всем исследованном диапазоне мощностей. Это соответствует случаю, рассмотренному Шимицу

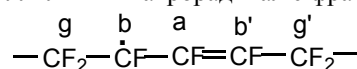
[8], когда при изотропном g-факторе доминирующим механизмом спин-решеточной релаксации является модуляция колебаниями решетки электрон-протонного диполь-дипольного взаимодействия.

*Структура радикалов и природа матричных протонов.* Относительная стабильность сигнала ЭПР и легко насыщаемая мощностью ЭПР природа основного квартетного радикала в системе Нафion/H<sub>2</sub>O указывают на то, что эти радикалы, вероятно, должны быть аллильными. В монографии Н.М.Эмануэля и А.Л.Бучаченко [9] упоминается о том, что аллильные радикалы имеют длинные времена релаксации и легко насыщаются уже при уровнях мощности сверхвысокочастотного поля  $\sim 0.2$  Вт.

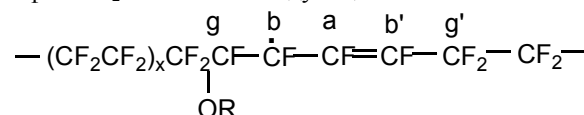


**Рис. 3 - Изменения интенсивностей основной и сателлитной линий квартетного сигнала Нафiona/H<sub>2</sub>O при температурах 120 и 170К в зависимости от квадратного корня мощности СВЧ**

С помощью спектроскопии ЭПР высокого разрешения (длина волны сверхвысокочастотного поля  $\lambda = 2$  мм) авторам [10] удалось зарегистрировать и соотнести аллильный, алкильный и перекисные макрорадикалы в  $\gamma$ -облученном тефлоне. Аллильный макрорадикал с фрагментом



дает изотропный спектр с g-фактором 2.0043 и доминирующей константой СТВ 4-х эквивалентных  $\gamma$ -фторов около 16 Гс. Наиболее подходящей структурой для аллильного радикала в системе Нафion/H<sub>2</sub>O является следующая:



где R – остаток боковой цепи. Три  $\gamma$ -фтора радикального фрагмента ответственны за мультиплет с константой  $a = 14.2$  Гс в квартетных спектрах ЭПР. Исследования других перфторированных сульфокатионитовых мембран (Ду-800, 3М-1000 и 3М850) показали, что характер спектра не зависит от структуры боковой цепи. Поэтому утверждение о том, что радикал образуется в главной цепи, является оправданным. Предположение местоположения



Fe(III), вакуумированных и облученных УФ излучением при 77 К, приписаны аллильному радикалу главной цепи у основания боковой цепи мембраны. Сателлитные линии квартетных спектров ЭПР в системах мембрана/H<sub>2</sub>O образуются благодаря диполь-дипольному взаимодействию аллильного свободного радикала главной цепи с матричными протонами молекул воды, которые образуют водородные связи с мостиковыми кислородами у основания боковой цепи и атомами фтора главной цепи и становятся достаточно малоподвижными. Расстояние между сателлитной линией и главной линией аллильного квартета позволяет оценить среднее расстояние от радикального центра до ближайших матричных протонов, а относительная интенсивность сателлитов – среднее число этих ближайших матричных протонов.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060.*

## Литература

1. Sh.Schlick, M.K. Kadirov, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **46**, 1, 307-308 (2005).
2. M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, Sh. Schlick, *J.Phys.Chem. B*, **109**, 16, 7664-7670 (2005).
3. M.K. Кадилов, М.И. Валитов, И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев, О.Г. Синяшин, *Вестник КТУ*, **6**, 255-262 (2010).
4. M.K. Кадилов, *Вестник КТУ*, **5**, 171-178 (2008).
5. M.K. Bowman, L. Kevan, R.M. Schwartz, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 2, 208-211(1975).
6. Sh. Schlick, L. Kevan, *J. Magn. Resonance*, **21**, 129-133 (1976).
7. Sh. Schlick, L. Kevan, *J. Magn. Resonance*, **22**, 171-181 (1976).
8. H. Shimizu, *J. Chem. Phys.*, **42**, 10, 3603-3612 (1965).
9. Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко, *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1982, 360 с.
10. O.Ya. Grinberg, A.A. Dubinsky, A.P. Moravsky, *20-th Congress AMPERE (Tallin, USSR, 1978) Proceedings*, Tallin, 571.
11. В.И. Волков, И.А. Нестеров, А.В. Чичагов, *Физ. Химия*, **4**, 5, 644-649 (1985).
12. С.Ф. Тимашев *Физико-химия мембранных процессов*, Химия, Москва, 1988, 238 с.
13. J. Ostrowska, A. Narebska, *Colloid & Polymer Sci.*, **261**, 2, 93-98 (1983).

© М. К. Кадилов - канд. физ.-мат. наук, доц. каф. физики КНИТУ, с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, kamaka59@gmail.com; М. И. Валитов – м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, vmurad\_5@mail.ru; Д. М. Кадилова – асс. каф. ИЯПК КНИТУ, dine@inbox.ru.