

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 Нафион, 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 квартетные спектры ЭПР с сателлитными 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. Плотно скрученные в «рулончик» кусочки, нейтрализованные Fe(II) мембраны Нафiona 117 помещались в кварцевые трубки с внешним диаметром 4 мм, на короткое время заливались раствором H₂O₂/H₂O, 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 TE₁₀₂, а РЭ 1306 – цилиндрическим – TM₁₁₀. Погрешность измерения магнитных параметров зависит, в основном, от погрешностей частотомера и магнитометра, стабильности резонансных условий, ширины линии ЭПР и составляет $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ Гс для констант СТС и $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ – 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 сателлитные линии из-за случайных взаимосвязанных параллельных спиновых перескоков электронных и соседних матричных протонов благодаря диполь-дипольному взаимодействию между ними. Отношение интенсивности сателлитной линии T₁ к наблюдаемой интенсивности основной линии 2T₂ дается [4] выражением $T_1/2T_2 = (g^2\beta^2/H^2)$, (1) где g – электронный g-фактор, β – магнетон Бора, H – приложенное магнитное поле и r_i – 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 g из отношения измеренных интенсивностей. Так как интенсивность сателлитной линии падает как g^{-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 $(\Delta E)^2 = (gN\beta NH)^2 + (ggN\beta\beta N/r^3)^2$, (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 $r_{eff}(n)$, 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 PO32- в монокристалле $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$, 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/Fe(II)/H₂O₂/H₂O 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/H₂O при 120 К и мощности СВЧ 0.2 мВт и симулированный спектр (прерывистая линия) чистого квартета с константой $STC \text{ aF} = 14.0 \text{ Гс}$ и шириной лоренцевой индивидуальной линии ЭПР $dH = 6.5 \text{ Гс}$, а на рис. 2b - разностный

спектр (сплошная линия) и его симулированный аналог (прерывистая линия) с квартетной константой $a_F = 142$ Гс, гипотетической константой $a^{2HL} = 11$ Гс и шириной линии $dH = 7.5$ Гс. Константа a^{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 $-SO_3H$ -групп которого нейтрализована ионами Fe^{2+} в 5% -ом водном растворе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в течение 1 часа с добавлением H_2O_2/H_2O ($[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 200:1$), 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/ $Fe(II)/D_2O_2/D_2O$ 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), 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_2O 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/H₂O при температурах 120 и 170K в зависимости от квадратного корня мощности СВЧ. При мощностях выше 4 мВт основной кватрлет 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 PO₃₂- в γ -облученном монокристалле Na₂HPO₃·5H₂O при комнатной температуре. Отношения интенсивностей сателлитной и основной линий кватрлетного сигнала Нафiona/H₂O при температурах 120 и 170 K 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 кватрлетного радикала в системе Нафion/H₂O 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 ~ 0.2 Вт. Рис. 3 - Изменения интенсивностей основной и сателлитной линий кватрлетного сигнала Нафiona/H₂O при температурах 120 и 170K 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 γ -облученном тефлоне. Аллильный макрорадикал с фрагментом дает изотропный спектр с g-фактором 2.0043 и доминирующей константой СТВ 4-х эквивалентных γ -фторов около 16 Гс. Наиболее подходящей структурой для аллильного радикала в системе Нафion/H₂O является следующая: где R – остаток боковой цепи. Три γ -фтора радикального фрагмента ответственны за мультиплет с константой $a = 14.2$ Гс в кватрлетных спектрах ЭПР. Исследования других перфторированных сульфокатионитовых мембран (Дау-800, ЗМ-1000 и ЗМ850) показали, что характер спектра не зависит от структуры боковой цепи. Поэтому утверждение о том, что радикал образуется в главной цепи, является оправданным. Предположение местоположения аллильного радикала рядом с боковой цепью обусловлено фактом наличия в кватрлетных спектрах ЭПР исследованных систем сателлитных линий, вызванных диполь-дипольным взаимодействием неспаренного электрона с матричными протонами. Последние являются протонами водных молекул в гидрофобных аморфных частях мембран. При этом

наличие мостикового кислорода в месте ответвления боковой цепи имеет немаловажное значение. Скорее всего протоны водных молекул, ответственные за сателлитные линии в квартетных спектрах ЭПР, образуют водородные связи с мостиковым кислородом у главной цепи и являются малоподвижными настолько, насколько диполь-дипольное взаимодействие неспаренного электрона и этих матричных протонов не усредняется до нуля движениями молекул воды в исследованном температурном диапазоне вплоть до 260 К, когда еще наблюдаются спектры квартета. Сообщалось [11] о двухфазном характере протонной релаксации в солевых формах (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+) сульфокатионитовых перфторированных мембран. Измерение времен продольной и поперечной релаксации осуществляли с применением импульсных последовательностей $180^\circ - \tau - 90^\circ$ и $90^\circ - \tau - 180^\circ$ соответственно. Анализ температурных зависимостей скоростей продольной ($T_1^{-1}(T)$) и поперечной спин-спиновой $T_2^{-1}(T)$ релаксации свидетельствует о существовании в системе относительно малой доли молекул воды ($\sim 1\%$) с молекулярной подвижностью $\tau^{-1} \approx 107$ Гц при комнатной температуре, причем подвижность основной массы молекул воды $\tau^{-1} \approx 10^{10}$ Гц, и между этими двумя типами молекул воды в мембране наблюдается быстрый обмен с характерными временами 10^{-3} с, много меньшими времен магнитной релаксации ($\approx 10^{-2}$ с) протонов молекул воды в каждой из фаз. В своей монографии [12] С.Ф.Тимашев предполагает, что молекулы воды с малой подвижностью не входят в состав гидратных оболочек ионов. Они могут быть молекулами, взаимодействующими непосредственно с перфторированной матрицей мембран с образованием водородных связей с атомами фтора [191] или атомами кислорода эфирных групп [192]. Выше было получено хорошее соответствие сателлитных спектров в предположении мнимой константы матричных протонов 11.0 Гс. В частотных единицах это будет $\approx 3 \cdot 10^7$ Гц. Если принять вышеописанные предположения о молекулах воды с малой подвижностью как образующих водородные связи с эфирными группами и, возможно, с атомами фтора перфторированной матрицы мембран, то их протоны вполне удовлетворительно подходят в качестве матричных для исследованных аллильных радикалов с квартетными спектрами ЭПР. Ведь даже при комнатных температурах их подвижность равна 107 Гц. Таким образом, можно подытожить, что спин-флип сателлитные линии в аллильных радикалах перфторсульфонированных частично нейтрализованных ионами металлов мембран получают в результате диполь-дипольного взаимодействия неспаренного электрона с ближайшими протонами молекул воды у основания боковых групп. Эти молекулы воды образуют водородные связи с эфирными группами у основания боковой цепи и с атомами фтора перфторированной матрицы мембран и их подвижность примерно на три порядка меньше подвижности молекул воды у конца боковой цепи. Механизм образования аллильных радикалов. Как уже было видно выше, аллильные радикалы могут

образоваться непосредственно при облучении при 77 К без дополнительного отжига, из алкильных радикалов главной цепи при температурах отжига 200-240 К и из алкильных радикалов конца боковой цепи при тех же температурах отжига 180-240 К. Понятно, что появлению аллильных радикалов должно предшествовать образование двойных связей в главной цепи. Двойные связи могут образоваться в результате рекомбинации двух радикалов, появившихся в непосредственной близости в одной и той же макромолекуле, или при встрече двух алкильных радикалов внутри одного сегмента цепи в процессе миграции атома F. Алкильные радикалы образуются в результате гомолитической атаки гидроксильного радикала фрагмента C-F. Параллельно образующаяся при этом гипохлорная кислота HOF в присутствии воды быстро разлагается [13] на гидроперекись и HF: $\text{HOF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ (3) Образование аллильного радикала при 77 К объясняется приближением следующего алкильного радикала к двойной связи: π -электрон радикала оказывается вовлеченным в π -электронную систему двойной связи, что приводит к существенному возрастанию устойчивости образующегося при этом аллильного радикала

Схема 1 Образование аллильных радикалов из квинтетных алкильных радикалов главной цепи у основания боковой цепи можно объяснить перемещением радикального центра к двойной связи из-за миграции атома фтора. Образование аллильных радикалов из алкильных радикалов конца боковой цепи при температурах отжига 180-240 К можно представить атакой соответствующего алкильного радикала атома фтора рядом с двойной связью и его отщеплением. Энергетически такие реакции оправданы из-за большей устойчивости аллильных радикалов при более высоких температурах. Итак, полученные изотропные квинтетные спектры ЭПР, образующиеся в ПФС мембранах, частично нейтрализованных ионами Cu(II), Fe(II) и Fe(III), вакуумированных и облученных УФ излучением при 77 К, приписаны аллильному радикалу главной цепи у основания боковой цепи мембраны. Сателлитные линии квинтетных спектров ЭПР в системах мембрана/H₂O 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 квинтета позволяет оценить среднее расстояние от радикального центра до ближайших матричных протонов, а относительная интенсивность сателлитов – среднее число этих ближайших матричных протонов