

УДК 538.113+541.183.123.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. П. ВИШНЕВСКАЯ, Р. Ш. САФИН, член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ,  
И. Н. ЛИГУНОВ, Е. И. КАЗАНЦЕВ

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ НА СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ В КАРБОКСИЛЬНЫХ СМОЛАХ МЕТОДОМ Э. П. Р.**

В настоящей работе методом э.п.р. изучено влияние степени гидратации на состояние ионов двухвалентной меди в карбоксильных катионитах КБ-2×7 и КБ-4×7. Методы получения, основные свойства катионитов, а также их предварительная подготовка приведены в (1). Степень насыщения катионита по ионам меди определяли как отношение количества сорбированных ионов к величине полной обменной емкости катионита (п.о.е.=9,2 для КБ-4 и 9,8 мг-экв/г для КБ-2). Количество меди в смоле менялось от 2 до 21,2% в КБ-4×7 и от 2 до 45% в КБ-2×7. Исследовались образцы, содержащие различное количество воды в смоле: максимально гидратированные, воздушносухие и дегидратированные смолы. Воздушносухие смолы после сорбции из раствора ионов меди выдерживались на воздухе до постоянного веса; для получения максимально гидратированных ионов воздушносухая смола в Си-форме в течение нескольких часов находилась в дистиллированной воде, затем сразу же производились измерения; дегидратированные смолы получали путем термической обработки воздушносухой смолы в течение 4–6 час. при одной из температур — 383°, 423°, 473°, 523° К. После тепловой обработки образцы сразу же запаивались в измерительные ампулы. Спектры э.п.р. снимались на спектрометре JES-3BS-X в трехсантиметровом диапазоне длин волн в области температур от 77° до 473° К.

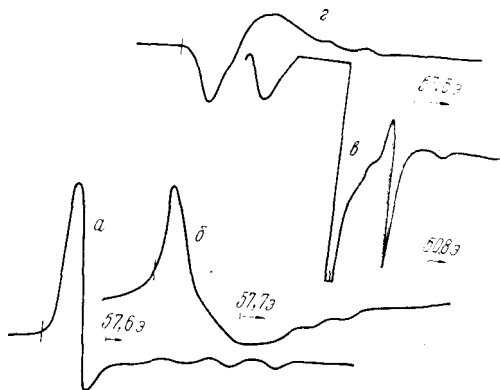


Рис. 1. Спектры э.п.р. воздушносухих (а, б, в) и гидратированных (г) карбоксильных смол при различных содержаниях меди (% от п.о.е.) и температурах (°К): а — 3%, 77–293°; б — 40%, 293°; в — 5%, 293°; г — 5%, 293°

На рис. 1 представлены некоторые из полученных спектров. Их анализ показал, что в зависимости от содержания воды в образце и концентрации  $\text{Cu(II)}$  ионы меди находятся в смоле в различных состояниях.

1. В воздушносухих смолах как при 77°, так и при 290° К наблюдаются анизотропные спектры, характерные для изолированных ионов меди в кристаллических полях тетрагональной симметрии (см. рис. 1а). Параметры спин-гамилтониана для этих ионов имеют следующие значения: при 77° К  $A_{\parallel} = (136 \pm 1)$  э,  $g_{\parallel} = 2,365 \pm 0,005$ ,  $g_{\perp} = 2,05 \pm 0,005$ ; при  $T = 290^{\circ}$  К  $A_{\parallel} = (131 \pm 2)$  э,  $g_{\parallel} = 2,367 \pm 0,005$ ,  $g_{\perp} = 2,052 \pm 0,005$ . Они совпадают с соответствующими параметрами ацетата меди в водном растворе уксусной кислоты при содержании воды, не превышающем 25% по объему и  $T = 77^{\circ}$  К (2). Поэтому следует считать строение комплексов меди в воздушносухих смолах аналогичным известному строению моноядерного комп-

лекса ацетата меди, т. е. в плоскости металла ближайшее окружение  $\text{Cu(II)}$  составляют 4 атома  $\text{O}$ , принадлежащие двум различным карбоксильным группам, и, кроме того, на осях, перпендикулярных этой плоскости, могут находиться молекулы воды.

При достаточно высоких концентрациях меди, начиная примерно с 22% от п.о.е., наряду с анизотропным спектром возникает сигнал, представляющий собой одиночную симметричную линию с  $g_0 = 2,156 \pm 0,005$  (см. рис. 1б). Интенсивность его растет при дальнейшем повышении содержания меди в смоле, ширина же линии остается неизменной. Появление такого сигнала обязано обменному усреднению параметров анизотропных спектров э.п.р. в областях с повышенной концентрацией ионов меди. Наблюдаемая в нашем случае суперпозиция двух состояний ионов  $\text{Cu}$  связана с неоднородным распределением  $\text{Cu}$  в каркасе смолы. В силу нерегулярности структуры смолы и неравноценности карбоксильных группировок при заполнении сорбента медью в комплексобразование с металлом сначала вступают карбоксильные группы, образующие более прочные соединения с ионами  $\text{Cu}$  — они и дают анизотропный спектр. Начиная примерно с 20% от п.о.е.,  $\text{Cu}$  реагирует в основном с карбоксильными группами, образующими менее прочные соединения. Ослабление связи  $\text{Cu(II)}$  с  $\text{COO}^-$ -группами способствует образованию ассоциатов и возникновению между ионами меди обменных взаимодействий. Аналогичная ситуация наблюдалась и при исследовании методом э.п.р.  $\text{CuNaY}$ -цеолитов. В работе (3) показано, что усиление обменных взаимодействий между ионами меди возникает при ослаблении связи  $\text{Cu(II)}$  с каркасом цеолита.

Исследование карбоксильных катионитов методом и.к. спектроскопии (4) указывает на существование двух типов связей карбоксила с медью, одна из которых является более ковалентной, а другая — более ионной. При значительном заполнении сорбента медью связь  $\text{Cu-O}$  карбоксильной группы носит в основном ионный характер, что хорошо согласуется с нашими данными по спектрам э.п.р., так как усиление обмена между ионами меди свидетельствует об ослаблении связи между  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{COO}^-$ .

Наблюдаемая независимость ширины линии сигнала при  $g_0 = 2,156$  указывает на распределение ассоциатов отдельными группами по каркасу смолы и на ограниченность их размеров, лимитируемых емкостью по меди элементарных ячеек и пор, в которых способны образовываться ассоциаты. Заполнение их  $\text{Cu}$  приводит к усилению суммарной интенсивности сигнала э.п.р., ширина же линии определяется взаимодействиями внутри отдельной ячейки.

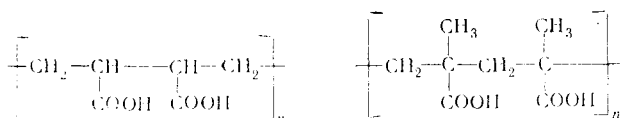
Укажем, что параметры анизотропного спектра не меняются при нагревании вплоть до 470° К (растет лишь ширина индивидуальных компонент с.т.с.), т. е. связь иона  $\text{Cu}$  с карбоксильными группами является достаточно прочной. Некоторые же изменения параметров спин-гамильтона при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота связаны, по-видимому, с влиянием замораживания на структурные характеристики смолы, в частности, на размеры пор (5).

Наряду с обсужденными нами спектрами от моноядерных соединений меди ( $S = 1/2$ ), в карбоксильных воздушносухих смолах наблюдаются также линии, обязанные двуядерным комплексам меди, парамагнетизм которых обусловлен образованием возбужденного триплетного состояния с  $S = 1$  (см. рис. 1в). Двуядерные карбоксилаты меди достаточно хорошо изучены (см., напр., обзор (6)) и представляют собой соединения, в которых атомы  $\text{Cu}$  связаны в пары четырьмя карбоксильными группами и двумя молекулами воды (место воды могут занимать и другие лиганды). Параметры спин-гамильтона мы определяли из положения линий при  $H = 6087$  э,  $H \sim 500$  э (они отвечают переходам в параллельной ориентации) и  $H = 4650$  э (переходы в перпендикулярной ориентации) по формулам, приведенным в (6). Они оказались равными:  $g_{\parallel} = 2,36$ ;  $g_{\perp} = 2,07$ ;

$D=0,36 \text{ см}^{-1}$ . Здесь  $D$  — параметр тонкой структуры, характеризующий расщепление в локальных электрических полях осевой симметрии.

Анализ интенсивностей спектров э.п.р. моно- и двуядерных соединений меди показал, что двуядерные комплексы при любых степенях сорбции составляют лишь небольшой процент по отношению к мономерам, т. е. структурные особенности карбоксильных смол с данной степенью сшивки, по-видимому, являются мало подходящими для образования большого количества двуядерных карбоксилатов меди.

На механизм сорбции ионов металлов существенное влияние может оказывать тип карбоксильного катионита. Известно, что катионит КБ-4, полученный на основе метакриловой кислоты, сорбирует ионы меди в меньшем количестве, чем катионит КБ-2, для производства которого используется акриловая кислота. Мы склонны считать, что различие в сорбируемости ионов меди на данных катионитах объясняется в основном стерическими факторами рассматриваемых полиэлектролитов, вызванными пространственным строением исследуемых смол. Сополимерам КБ-2 и КБ-4 приписывают строение элементарных ячеек <sup>(1)</sup> соответственно:



При таком строении наиболее выгодным геометрическим расположением карбоксильных групп для образования хелата с ионами поливалентных металлов должен обладать катионит КБ-2. Действительно, анализ интенсивностей спектров э.п.р. двуядерных комплексов меди в соответствующих смолах показал, что их содержание в катионите КБ-2×7 примерно в 2,5 раза выше, чем в КБ-4×7. Однако на основании этих данных мы не можем утверждать, что все карбоксильные группы в смоле КБ-2 расположены строго регулярно рядом. Не исключено, что какой-то процент СООН-групп в этой смоле, как предположено в <sup>(1,7)</sup>, не обладает таким регулярным расположением.

II. В максимально гидратированных образцах карбоксильных смол, в отличие от сульфосмол, не наблюдаются сигналы, обязанные чисто водным комплексам  $\text{Cu}(\text{II})$  <sup>(8)</sup>. Однако и в карбоксильных смолах гидратация оказывает заметное влияние на изменение состояния ионов меди в смоле. Так, сигнал от двуядерных комплексов меди в смоле практически исчезает; уменьшается интенсивность анизотропного спектра от индивидуальных ионов  $\text{Cu}$ , но в то же время значительно усиливается сигнал при  $g_0=2,158$  от ионов  $\text{Cu}$ , связанных обменными взаимодействиями: он появляется при концентрациях  $\text{Cu}(\text{II})$  значительно более низких, чем в воздушносухих смолах (рис. 1г). Таким образом, гидратация, хотя и не приводит к образованию чисто водных комплексов, но вызывает разрушение димеров и сильно ослабляет связь меди с каркасом смолы, что, видимо, способствует образованию ассоциатов с повышенной локальной концентрацией меди.

При малых концентрациях меди в гидратированной смоле КБ-4×7 параметры анизотропного спектра  $A_{\parallel}=(128 \pm 1)$  э,  $g_{\parallel}=2,4 \pm 0,005$ ,  $g_{\perp}=2,062 \pm 0,005$  несколько отличаются от соответствующих параметров  $A_{\parallel}=(134 \pm 2)$  э,  $g_{\parallel}=2,38 \pm 0,005$ ,  $g_{\perp}=2,056 \pm 0,005$  при более высоких концентрациях меди в катионите КБ-4×7 и при всех концентрациях меди в смоле КБ-2×7. Уменьшение величины  $A_{\parallel}$  и увеличение  $g$ -фактора указывает на разрыхление экваториальных  $\sigma$ -связей при одновременном упрочнении аксиальных  $\sigma$ -связей (см., напр., <sup>(6, 9)</sup>). В работе <sup>(10)</sup> при использовании в качестве растворителя смеси уксусной кислоты с более чем 25% воды указывалось на возможность образования комплекса меди состава  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ac})_2$  с молекулами воды, координированными уже в плоскости металла, и ацетатными группами, координированными в аксиальном по-

ложении. Не исключено, что и в нашем случае образуется комплекс аналогичной структуры.

Известно, что способность сорбировать воду у катионита в  $\text{Cu}$ -форме значительно ниже, чем в  $\text{H}$ -форме (<sup>11</sup>), поэтому следует ожидать, что при повышении концентрации меди в смоле ухудшается ее гидратирующая способность. В этих условиях, по-видимому, более выгодным становится образование комплекса состава  $\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молекулами воды в аксиальном положении, как и в воздушносухих смолах. Отсутствие комплекса  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{COO})_2$  в смоле КБ-2×7, нужно полагать, связано с особенностью расположения ее карбоксильных группировок — «голова к голове» (<sup>1</sup>), поэтому и при малых концентрациях ион меди прежде всего координирует в своей плоскости две рядом стоящие карбоксильные группы.

Однако, как отмечалось и в (<sup>2</sup>), предположение о сильной координации карбоксильных групп в аксиальном положении, т. е. об инверсии геометрии комплекса, следует делать с известной осторожностью. Возрастающие  $g$ -фактора и уменьшение  $A_{\parallel}$  можно также объяснить усилением аксиального связывания в результате присоединения, например, второй аксиальной молекулы воды. Но с этой точки зрения не совсем понятно, почему подобное явление не наблюдается при малых концентрациях меди в гидратированных смолах КБ-2.

III. Дегидратация карбоксильных смол вызывает значительно меньшие изменения в состоянии ионов меди, чем дегидратация сульфосмол (<sup>8</sup>). В дегидратированных карбоксильных смолах наблюдаются сигналы, аналогичные сигналам и в воздушносухих образцах, т. е. имеется спектр от изолированных ионов меди в кристаллических полях тетрагональной симметрии; при высоких концентрациях меди наряду с анизотропным сигналом появляется линия с  $g_0 = 2,156$ , которую мы приписываем обменно связанным ионам меди в областях с повышенной локальной концентрацией  $\text{Cu}(\text{II})$ ; и, наконец, сигнал от небольшого количества двуядерных карбоксильных комплексов меди.

Дегидратация приводит к некоторому изменению параметров анизотропного спектра. Константа  $A_{\parallel}$  уменьшается, принимая значение  $(129 \pm \pm 1)$  э при  $77^\circ \text{K}$  и  $(120 \pm 1)$  э при  $290^\circ \text{K}$ . Значения  $g$ -факторов остаются теми же, что и в воздушносухих смолах. Наши данные не дают однозначного ответа о причинах изменения  $A_{\parallel}$ , оно может быть, например, связано с ослаблением плоскостной  $\sigma$ -связи карбоксил — медь в процессе дегидратации. Последнее оправдано, так как в дегидратированных образцах линия с  $g = 2,156$  более интенсивна, чем в воздушно-сухих смолах при эквимолярных концентрациях меди.

С целью проверки устойчивости смолы к нагреванию проводили дегидратацию смол при разных температурах от  $370^\circ$  до  $520^\circ \text{K}$ . Оказалось, что до  $470^\circ \text{K}$  включительно изменений в спектрах э.п.р.  $\text{Cu}(\text{II})$  не наблюдается. Необратимые изменения возникают при температуре дегидратации порядка  $520^\circ \text{K}$ .

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность В. Ф. Ануфриенко за участие в обсуждении полученных результатов.

Казанский физико-технический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
8 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. М. Салдадзе, А. В. Пашков, В. С. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960. <sup>2</sup> Н. Grosdalen, J. Magnet. Res., v. 9, 166 (1973). <sup>3</sup> Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко и др., ЖСХ, т. 13, 1020 (1972). <sup>4</sup> Н. К. Юфрякова, Э. А. Чувелева и др., ЖФХ, т. 44, 2338 (1970); т. 45, 2306 (1971). <sup>5</sup> Л. М. Шарыгин, В. Г. Чулашцев, ЖФХ, т. 45, 2315 (1971). <sup>6</sup> Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов, Л. Н. Ромажко, Радиоспектроскопия, «Наука», 1973. <sup>7</sup> П. П. Назаров, Э. А. Чувелева, К. В. Чмутов, ЖФХ, т. 43, 2096 (1969). <sup>8</sup> Г. П. Вишневецкая, И. Н. Липунов и др., ДАН, т. 243, 618 (1973). <sup>9</sup> А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко и др., ДАН, т. 207, 138 (1972). <sup>10</sup> G. Nyberg, J. Phys. Chem., v. 75, 2228 (1971). <sup>11</sup> Б. И. Середин, Н. И. Николаев, ЖФХ, т. 45, 2588 (1971).