

СОСТОЯНИЕ НИТРОКСИЛЬНОГО ЗОНДА ЭПР В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л. А. Кульский, В. В. Маляренко, Н. Ф. Черноморец

Стабильные нитроксильные радикалы в последние годы широко применяются как зонды и метки ЭПР при изучении разнообразных химических объектов, в частности водных систем. Известно, что в водных растворах нитроксилы образуют с молекулами воды водородные связи, вода участвует также как переносчик заряда при рекомбинации радикалов [1]. Взаимодействие с водой приводит к перераспределению электронной плотности на фрагменте $-N\dot{O}$ молекулы радикала, а это изменяет параметры спектра ЭПР нитроксила [2]. Поскольку вода в растворе в значительной степени подвержена влиянию растворенного электролита, следует ожидать, что присутствие ионов отразится на парамагнитном состоянии нитроксила. Поэтому интересно было изучить спектры нитроксила в растворах, содержащих ионы преимущественно упрочняющих или разрыхляющих структуру воды (например, ионы Li^+ , K^+ [3]).

В данной работе изучены подвижность и устойчивость по отношению к кислой и щелочной среде стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксида (ТП). Водные растворы содержали 4 моль/л хлоридов лития или калия, рН изменяли добавлением HCl , $LiOH$ или KOH . Спектры ЭПР были записаны на спектрометре типа TSN-254 в диапазоне 3 см при комнатной температуре. Использовали плоскую кварцевую ячейку с толщиной рабочей щели 0,3 мм. Исходная концентрация ТП в растворах составляла $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Так как в кислой среде происходит постепенное уменьшение сигнала, то для стандартизации опытов все измерения производились через 1 ч после приготовления образца. Время вращательной корреляции, характеризующее подвижность радикала, рассчитывали по параметрам крайних компонент спектра согласно рекомендации [4].

Спектры ТП в растворах представляют собой триплет, характерный для высоких вращательных подвижностей нитроксильного радикала [4]. Известно, что образование нитроксилом водородной связи с молекулами воды увеличивает (по сравнению с другими средами) константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядром атома азота [5]. Эксперименты показали, что для изученных растворов заметного изменения константы СТВ не происходит. В то же время, от состава раствора зависит время вращательной корреляции τ и концентрация радикалов в растворе. Уменьшение концентрации радикалов в растворе оценивали по величине относительной интенсивности спектра I [6]: $I = Y \cdot H^2$, где Y , H — половина амплитуды сигнала и ширина линии между точками максимального наклона для низкополевой компоненты триплета соответственно. Отметим, что в нейтральной и щелочной среде (вплоть до 1 моль/л $LiOH$ или KOH) I практически не меняется в присутствии хлоридов лития и калия. Этот факт, а также постоянство константы СТВ, по нашему мнению, говорит об отсутствии прямого взаимодействия зонда с ионами раствора. По-видимому, молекулы ТП благодаря электронной нейтральности удалены от ионов, находясь в зонах их вторичной гидратации. Влияние ионов на парамагнитное состояние ТП возможно лишь как следствие изменения состояния ближайших к ТП молекул воды. В соответствии с такой моделью разрушение ТП в кислой среде тем больше, чем больше поляризующее действие ионов на молекулы воды, находящиеся в непосредственном окружении ТП.

В кислой среде действительно наблюдается различие электролитов по влиянию на I и τ (рис. 1, 2), что объясняется различной гидратацией ионов Li^+ и K^+ . В растворах $LiCl$ потеря парамагнетизма ТП больше, чем в растворах KCl , по-видимому, вследствие улучшения условий про-

тонизации нитроксила [2], способствующей диспропорционированию радикалов. Различие в гидратации отражается также на характере изменения τ , которое пропорционально вязкости локального окружения зонда [5]. В кислой среде, в растворе KCl, τ больше, чем в LiCl (см. рис. 2). По-видимому, вследствие малой гидратации иона K^+ , по сравнению с ионом Li^+ [3, 7], в растворе KCl ТП более гидратирован и менее подвижен. Добавление в раствор щелочи (рис. 3) вызывает понижение τ . Но если в кислой среде протонизация радикала приводит к

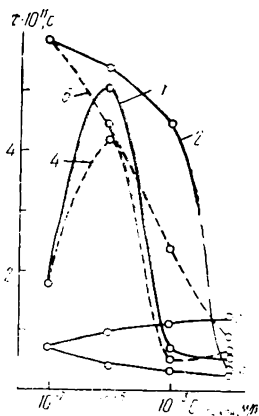
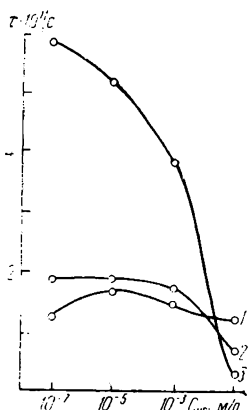
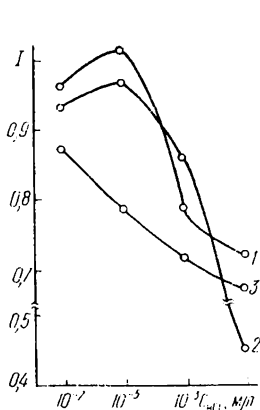


Рис. 1. Зависимость интенсивности I сигнала ЭПР тетраметилоксипиперидин-оксида от концентрации HCl в растворе: 1 — без добавок солей; 2, 3 — с добавками 4 моль/л LiCl и KCl соответственно.

Рис. 2. Зависимость времени вращательной корреляции τ тетраметилоксипиперидин-оксида от концентрации HCl: 1 — без добавок солей; 2, 3 — с добавками 4 моль/л LiCl и KCl соответственно.

Рис. 3. Зависимость времени вращательной корреляции τ тетраметилоксипиперидин-оксида от концентрации LiOH (1—3) и KOH (4—6) в присутствии 4 моль/л LiCl (1, 4), KCl (2, 5) и без добавок (3, 6).

потере парамагнетизма, то в щелочной ослабление водородных связей ТП с молекулами воды лишь увеличивает его вращательную подвижность.

Следует учитывать, что при $pH > 7$ одновременно с протонизацией нитроксильной группы ТП происходит также перераспределение положительного заряда молекул воды, приводящее к разрушению ее структуры [3]. Если молекулы зонда, как мы приняли выше, локализованы вдали от ионов, преимущественное влияние одного из этих двух факторов может усложнить зависимость τ от pH . Именно этим мы объясняем появление максимумов на кривых 1, 4 (рис. 3). Малые добавки щелочей в раствор LiCl вызывают частичное разрушение гидратных оболочек иона Li^+ , а при больших концентрациях щелочи более ощутимым становится дегидратация ТП и, как следствие, уменьшение τ .

Таким образом, нейтральный нитроксильный зонд ЭПР чувствителен к особенностям структуры водных растворов электролитов, обусловленной различной природой ионов.

1. Briere R., Russat A., Rey P. Nitroxide XV. Synthesis and studies of stable nitroxide radicals of piperidine oxid and piperidone oxid.— J. Chim. Phys. 1966, 63, p. 1575—1582.
2. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов.— М.: Химия, 1979.—246 с.
3. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.— М.: Химия, 1976.—328 с.
4. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов / Л. И. Анциферова, А. М. Вассерман, А. И. Иванова и др.— М.: Наука, 1977.—160 с.
5. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда.— М.: Наука, 1976.—209 с.

6. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практическое применение метода ЭПР.— М.: Мир, 1975.—548 с.
7. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.—181 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 04.03.83

УДК 541.183.022

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕВОДОРОДОВ НА ДЕПРЕССОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ГЕКСАДЕКАНОЛА

М. В. Товбин, В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, Л. В. Глубокова

В работе [1] указано, что добавление к миристиновой кислоте жидких углеводородов способствует упорядочению монослоя кислоты на поверхности воды и соответственно увеличивает его плотность в конденсированном состоянии. В разреженных монослоях молекулы углеводородов располагаются между молекулами кислоты, но по мере уплотнения монослоя выжимаются из него и располагаются поверх него вторым, третьим и т. д. ярусом (в зависимости от количества добавленного углеводорода), образуя мультислой вплоть до пятикратного содержания углеводородов по отношению к миристиновой кислоте. При дальнейшем увеличении количества жидкого углеводорода на поверхности монослоя миристиновой кислоты образуются крошечные, не видимые невооруженным глазом, линзочки. Добавление твердого парафина ухудшает свойства пленки, делает монослой более рыхлым, молекулы твердого парафина из него полностью не выжимаются.

Закономерности, полученные для монослоев миристиновой кислоты, могут, очевидно, наблюдаться и в монослоях высших жирных спиртов (ВЖС), которые являются депрессорами испарения воды. Депрессорная активность монослоев ВЖС возрастает при увеличении их плотности [2]. Поэтому можно было ожидать, что добавление к ВЖС некоторого количества жидких углеводородов будет увеличивать депрессорное действие их монослоев. В то же время, согласно [3], наличие над монослоем пленки жидкого углеводорода затрудняет образование конденсированного (плотного) монослоя. Боковая когезия между длинными цепями молекул монослоя, погруженных в углеводород, гораздо слабее, чем находящихся в воздухе. Кроме того, согласно работе [3], молекулы жидкого углеводорода находятся в состоянии непрерывного движения и увлекают с собой цепи молекул пленки.

В работе [4] указано, что добавление к ВЖС небольших количеств жидких углеводородов увеличивает скорость растекания препарата по поверхности воды и, следовательно, скорость формирования монослоя. В связи с этим исследование влияния добавок углеводородов к ВЖС имеет не только практическое значение (для увеличения эффективности депрессора испарения), но необходимо также для выяснения поведения мономолекулярных слоев на границе вода — углеводород. Поэтому в данной работе мы исследовали влияние добавок жидких и твердых парафинов на депрессорную активность гексадеканола.

Использованные нами жидкие парафины (вазелиновое масло медицинское) — бесцветная прозрачная жидкость, не растекающаяся по поверхности воды, с удельным весом 0,74 (25°). Твердый парафин фракции C₂₅—C₂₇ дважды перекристаллизовывали из гексана. Гексадеканол отечественного производства марки «ч.» перекристаллизовывали из этанола. Смесь гексадеканола и определенного количества парафина (твердого или жидкого) наносили на поверхность воды в виде 5 %-ного раствора в бензоле.