

УДК 541(64+49)

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ «ЭФФЕКТА СОСЕДА»  
ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АКЦЕПТОРАМИ***Е. В. Стовбун, Э. Ф. Вайнштейн, Н. Г. Таганов,  
С. Г. Энтелис*

Предложен метод изучения распределения по длинам последовательностей, образуемых комплексами низкомолекулярных соединений с полимерным лигандом, содержащим донорный гетероатом в цепи макромолекулы. С учетом «эффекта соседа» рассчитано распределение по блокам на примере реакции комплексообразования триизобутилалюминия с полиэтиленоксидом на основании данных по калориметрии. Определены константа равновесия и теплота образующегося комплекса.

Реакции комплексообразования полимерных лигандов, содержащих гетероатом в цепи макромолекулы, с низкомолекулярными соединениями относятся к большой группе полимераналогичных превращений макромолекул. Получаемые полимераналоги характеризуются определенным распределением превращенных и непревращенных звеньев по длине макромолекулы. Информация о микроструктуре полимераналогов, т. е. о характере распределения звеньев, представляет исключительный интерес как для понимания и предсказания свойств такого полимера, так и для оценки реакционной способности отдельных звеньев в макромолекуле (концевые группы, долей которых можно пренебречь при достаточной длине макромолекулы, не учитываются).

В настоящей работе предложен метод изучения распределения по длинам последовательностей, образуемых комплексами низкомолекулярных соединений с полимерным лигандом, именуемых в дальнейшем блоками, на основании данных по калориметрии с учетом влияния предварительных актов комплексообразования на константу равновесия комплексообразования соседних гетероатомов — «эффекта соседа».

Пусть в системе низкомолекулярный агент (А) — полимерный лиганд (мономерное звено В) протекает реакция комплексообразования по схеме



«Эффект соседа» в рассматриваемом случае проявляется таким образом, что присоединение одной молекулы агента А к звену В полностью пассивирует соседнее звено В, т. е. делает его неспособным к комплексообразованию.

Рассмотрим возможность образования блоков различной длины. Блоки  $I_1$  (чередование закомплексованных и пассивированных звеньев) и блоки  $I_2$  (два пассивированных звена, заключенных между закомплексованными) могут образоваться только из блоков большей длины. Равновесная

реакция образования и гибели блоков  $I_1$  и  $I_2$  представлена формулами

$$2k_1[A] \cdot \sum_{j=3}^{\infty} [I_j] - 2k_{-1}[I_1] = 0 \quad (2)$$

$$2k_1[A] \cdot \sum_{j=4}^{\infty} [I_j] - 2k_{-1}[I_2] = 0, \quad (3)$$

где  $k_1$ ,  $k_{-1}$  — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Нижний предел суммирования определяется «эффектом соседа» и равен в общем случае  $j=n+2$ , где  $n$  — число звеньев в блоке, ограниченном двумя крайними закомплексованными звеньями. Верхний предел определяется размером макромолекулы, но для упрощения расчетов принимаем, что размеры макромолекулы много больше величины образующихся блоков.

Если принять константу равновесия комплексообразования  $K_p$ , равной отношению  $k_1$  и  $k_{-1}$ , то концентрация блоков  $I_1$  и  $I_2$ , выраженная через  $K_p$

$$[I_1] = K_p[A] \cdot \sum_{j=3}^{\infty} [I_j] \quad (4)$$

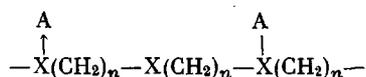
$$[I_2] = K_p[A] \cdot \sum_{j=4}^{\infty} [I_j] \quad (5)$$

С учетом «эффекта соседа» концентрация «активных» звеньев  $[B]$ , способных к присоединению низкомолекулярного агента, не равна исходной концентрации звеньев  $[B]_0$  и выражается формулой

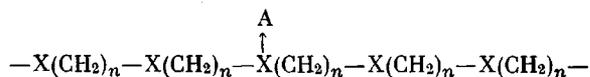
$$[B] = [B]_0 - l[AB], \quad (6)$$

где  $l$  — количество звеньев  $B$ , выбывшее из зоны реакции вследствие одного акта комплексообразования.

В пределе  $l=2$ , когда в бесконечно длинной макромолекуле существует регулярное чередование закомплексованных и пассивированных звеньев, т. е. существуют только блоки, состоящие из одного пассивированного звена — блоки  $I_1$ . Поясним это утверждение на примере. Пусть имеем макромолекулу  $-X-(CH_2)_n-X(CH_2)_n-$ , где  $X$  — донорный гетероатом или группа атомов, содержащих донорный гетероатом,  $n=1, 2, 3, \dots$ . Величина  $l=2$ , если соблюдается условие



Очевидно, что в соответствии с ранее постулированным «эффектом соседа»  $l$  не может принимать значения  $>3$  в том случае, если в системе имеется набор любых блоков, кроме блоков  $I_1$ , т. е.



имеется два пассивированных и одно закомплексованное звено. В реальных условиях  $2 < l < 3$  и определяется количеством блоков  $I_1$ , которое может быть рассчитано только при условии известного распределения блоков

различной длины  $I_n$ . В самом общем случае выражение для величины  $l$  имеет вид

$$l = 3 - [I_1] / \sum_{j=1}^{\infty} [I_j], \quad (7)$$

где  $\sum_{j=1}^{\infty} [I_j] = [A]_0 - [A]$  представляет общую концентрацию всех имею-

щихся в системе блоков,  $[A]_0$ ,  $[A]$  — исходная и текущая концентрации низкомолекулярного агента, моль/л.

Рис. 1 иллюстрирует следующее из уравнения (7) типичное изменение величины  $l$  в зависимости от отношения  $[AB]/[B]_0$ .

Образование блоков, имеющих длины более двух звеньев, имеет свои особенности. Помимо реакций, аналогичных реакциям образования и гибели блоков  $I_1$  и  $I_2$  (уравнения (2) и (3)), следует учитывать: 1) реакции гибели данного блока в результате присоединения агента к  $(n-2)$  звеньям в блоке, т. е. превращение его в два других блока (третий член уравнения (8)), 2) реакции образования блока из двух меньших при отрыве от последних низкомолекулярного агента, причем для образования блока длины  $n$  необходимо наличие двух, рядом расположенных блоков, суммарная длина которых равна  $n-1$  (четвертый член уравнения (8)). Тогда равновесный процесс образования и гибели блока длиной  $n$  можно записать

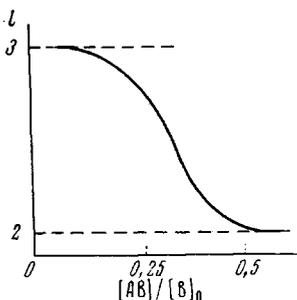


Рис. 1. Изменение величины  $l$  в зависимости от отношения  $[AB]/[B]_0$

$$2k_1[A] \sum_{n=2}^{\infty} [I_n] - 2k_{-1}[I_n] - k_1[A] \cdot (n-2) [I_n] + k_{-1} \sum_{j=1}^{n-2} [I_j] \frac{[I_{n-j-1}]}{\sum_{j=1}^{\infty} [I_j]} = 0 \quad (8)$$

третий член  
четвертый член

По аналогии, для блока длиной  $n+1$

$$2k_1[A] \sum_{n+2}^{\infty} [I_n] - 2k_{-1}[I_{n+1}] - k_1[A] \cdot (n-1) \cdot [I_{n+1}] + k_{-1} \sum_{j=1}^{n-1} [I_j] \cdot \frac{[I_{n-j}]}{\sum_{j=1}^{\infty} [I_j]} = 0 \quad (9)$$

Вычитая из уравнения (9) уравнение (8) и переходя к  $K_p$ , получим

$$2K_p[A][I_{n+2}] - 2[I_n] + 2[I_{n+1}] - (n-1) \cdot K_p[A] \{ [I_n] - [I_{n+1}] \} - K_p[A] \cdot [I_n] + \frac{1}{\sum_{n=1}^{\infty} [I_n]} \cdot \sum_{j=1}^{n-2} [I_j] \{ [I_{n-j-1}] - [I_{n-j}] \} - \frac{[I_{n-1}] \cdot [I_1]}{\sum_{j=1}^{\infty} [I_j]} = 0 \quad (10)$$

Для того, чтобы избежать повторного суммирования в формуле (10), удобно разделить верхний предел суммирования на 2, что приводит к различным выражениям для четного (11) и нечетного (11а) количества членов

в блоке. Понижая высший член до  $n$  и учитывая, что  $\sum_{j=1}^{\infty} [I_j] = [A_0] - [A]$ ,

концентрация  $[I_n]$  блока

$$[I_n] = [I_{n-2}] \cdot \left( \frac{1}{K_p[A]} + \frac{n-4}{2} \right) - [I_{n-1}] \cdot \left( \frac{1}{K_p[A]} + \frac{n-3}{2} \right) - \frac{1}{K_p[A] \cdot ([A]_0 - [A])} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{\frac{n-4}{2}} [I_j] ([I_{n-j-3}] - [I_{n-j-2}]) - I_{\frac{n-2}{2}}^2 / 2 \right\} \quad (11)$$

$$[I_n] = [I_{n-2}] \cdot \left( \frac{1}{K_p[A]} + \frac{n-4}{2} \right) - [I_{n-1}] \cdot \left( \frac{1}{K_p[A]} + \frac{n-3}{2} \right) - \frac{1}{K_p[A] \cdot ([A]_0 - [A])} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{\frac{n-3}{2}} [I_j] ([I_{n-j-3}] - [I_{n-j-2}]) - I_{\frac{n-3}{2}}^2 / 2 \right\} \quad (11a)$$

Как следует из приведенных выше уравнений,  $I_n > I_{n+1}$ . Поскольку значение  $I_n$  не может быть получено в явном виде, а значения всех остальных  $I_n$  ( $n=2, 3, 4 \dots$ ) выражаются через  $I_1$ , при расчете была использована схема решения системы уравнений, при которой за значение  $I_1$  принималась его величина, дающая максимальное число положительных значений концентраций блоков  $I_n$ . Так как константа  $K_p$  не может быть определена без учета «активных» звеньев  $V$ , то для определения функции распределения по длинам последовательностей может быть использован любой метод, позволяющий определить величину  $K_p$ . В настоящей работе, с учетом представленной системы уравнений (4), (5), (7), (11), (11а), были обработаны результаты измерений тепловых эффектов комплексообразования триизобутилалюминия (ТИБА) с полиэтиленоксидом (ПЭО) при различных соотношениях низкомолекулярный акцептор — полимерный лиганд в широком интервале концентраций.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Реакцию комплексообразования изучали на микрокалориметре МК-2 [1]. Вследствие высокой чувствительности ТИБА к кислороду и влаге воздуха эксперимент проводили в инертном газе или вакууме. ТИБА дважды перегоняли в вакууме и хранили в запаянных стеклянных ампулах. Очищенный ТИБА обладал следующими характеристиками:  $d_{20}^{20} 0,7901$ , т. кип.  $34-36^\circ/0,2$  мм. ПЭО фирмы Schuchardt, München (ФРГ) с  $M=20\,000$  сушили в вакууме при  $30^\circ$ . Бензол очищали по стандартной методике [2], дегазировали и перемораживали в вакууме.

В табл. 1  $[A]_0'$ ,  $[A]_0$  — исходная и конечная концентрация ТИБА моль/л,  $q_n$  — количество тепла, выделяемое при реакции, ккал. Тепловые эффекты, связанные с побочными явлениями, а именно, с разбиением ампулы, перемешиванием реагентов, а также эффект разбавления, вследствие их малости, не поддаются количественной оценке.

При оценке экспериментальных данных учитывалось, что ТИБА частично ассоциирован [3]. Теплота и константа равновесия процесса диссоциации ТИБА, измеренные в бензоле, соответственно равны  $\Delta Q = -10,9 \pm 0,3$  ккал/моль,  $K_d = 11,1 \pm 0,1$  л/моль. Тогда процесс комплексообразования может быть записан в виде  $[A]_2 \xrightleftharpoons{K_d} 2[A]$ ;  $[A] + [V] \xrightleftharpoons{K_p} [AV]$ .

Для уравнения материального баланса и теплоты комплексообразования получим выражения

$$[A]_0 = 2[A]_2 + [A] + [AB] \quad (12)$$

$$[B]_0 = [B] + [AB] \quad (13)$$

$$q_n = -Q_d([A_2]_0 V_0 - [A_2]_\infty V_\infty) + Q_{к0}[AB] \cdot V_\infty, \quad (14)$$

где  $[A_2]_0$ ,  $[A_2]_\infty$  — исходная и конечная концентрация димера ТИБА, моль/л;  $Q_d$  — мольная теплота диссоциации ТИБА, ккал/моль;  $Q_{к0}$  — мольная теплота образования комплекса ТИБА — ПЭО, ккал/моль;  $V_0$ ,  $V_\infty$  — исходный и конечный объемы системы соответственно, л.

Концентрация образующегося комплекса в соответствии с законом действующих масс

$$[AB] = K_p [A] \cdot [B]$$

Учитывая, что  $[B] = [B]_0 - l[AB]$  (уравнение (6)), получим

$$[AB] = K_p [A] \cdot \{[B]_0 - l[AB]\} \quad (15)$$

Проведя несложные преобразования уравнения (14), и обозначив

$$R = \frac{q_n}{[A]_0 V_0}, \text{ получим:}$$

$$\left( R + Q_d \cdot \frac{[A_2]_0}{[A]_0'} \right) \cdot [A]_\infty = Q_d [A_2]_\infty + Q_{к0} [AB] \quad (16)$$

Решение системы уравнений, описывающих распределение по блокам (4), (5), (11), (11а) совместно с уравнениями материального баланса (12), (13) и тепловыделения (16), выполнялось на цифровой ЭВМ методом итераций. При вычислении задавался диапазон констант и определялось оптимальное значение константы равновесия, при котором разброс теплот комплексообразования минимальный. Как видно из табл. 2, в случае правильно записанной схемы процесса представляется возможным оценить термодинамические параметры комплексообразования с учетом «эффекта соседа», и, следовательно, распределение по блокам. Типичная функция распределения по блокам при  $K_p = 16,0 \pm 0,5$  л/моль представлена на рис. 2.

При необходимости можно оценить теплоту комплексообразования по градуировочному графику, полученному любым другим методом.

Существенным критерием для оценки корректности предложенного расчета являются границы разброса значений теплоты комплексообразования. Если схема записана неверно, границы разброса увеличиваются и значительно превышают ошибку эксперимента. Ошибка в значениях теплот может быть предварительно рассчитана или экспериментально определена в аналогичных условиях. Экспериментальная ошибка в определении теплоты комплексообразования была получена при изучении реакции комплексообразования дибутилового эфира с ТИБА и равна 0,5 ккал/моль. Разброс значений теплот, как следует из табл. 2, при постоянной  $K_p$  не превышает 0,5 ккал/моль. Таким образом, можно предположить, что полученные данные хорошо иллюстрируют возможности предложенного метода.

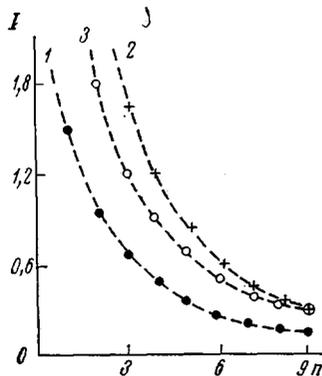


Рис. 2. Типичная функция распределения блоков по длинам при  $[A]_0 = 0,118$  (1), 0,181 (2) и 0,124 моль/л (3) и  $[B]_0 = 0,235$  (1), 0,429 (2) и 0,367 моль/л (3)

Таблица 1

Калориметрические данные процесса  
комплексообразования ТИБА — ПЭО  
(28°)

[A] <sub>0</sub> /[B] <sub>0</sub>	[A] <sub>0</sub> , моль/ л	[A] <sub>0</sub> , моль/ л	[B] <sub>0</sub> , моль/ л	q <sub>п</sub> , кал
5,66:1	1,28	0,444	0,078	0,38
4,36:1	1,71	0,281	0,064	0,32
3,72:1	0,72	0,163	0,044	0,26
2,1:1	1,40	0,270	0,128	0,89
1:1,02	1,40	0,230	0,234	1,47
1:2,05	0,73	0,118	0,253	0,96
1:2,95	0,73	0,124	0,367	1,28
1:3,15	1,28	0,138	0,484	1,84

Таблица 2

Термодинамические параметры процесса  
комплексообразования ТИБА с ПЭО,  
определенные с учетом «эффекта соседа»

Опыт, №	[A] <sub>0</sub> , моль/л	[B] <sub>0</sub> , моль/л	Q, ккал/ моль	[A] <sub>0</sub> /[B] <sub>0</sub>	K <sub>p</sub> , л/моль
1	0,167	0,180	16,08	1:1,07	15,52
2	0,118	0,253	17,19	1:2,05	15,52
3	0,181	0,429	16,24	1:2,37	15,52
4	0,124	0,367	17,10	1:2,95	15,52
5	0,230	0,234	18,43	1:1,02	16,2
6	0,216	0,222	18,26	1:1,03	16,2

Q<sub>ср</sub> = 16,6 ± 0,5 \*

\* Значение Q<sub>ср</sub> вычислено по результатам опытов 1—4.

При увеличении исходного соотношения низкомолекулярный агент — полимерный лиганд эти закономерности перестают соблюдаться, и значение теплот, рассчитанное описанным методом, возрастает, что свидетельствует, видимо, о начале присоединения агента А на соседнее с занятым мономерное звено, сопровождающееся уменьшением величины K<sub>p</sub>.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Галюк, Ю. И. Рубцов, Г. Ф. Малиновская, Г. Б. Манелис. *Ж. физ. химии*, 39, 2319, 1965.
2. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., 1958.
3. М. В. Smihl, *J. Organomet. Chem.*, 22, 273, 1970.