

УДК 541(64+183.12) : 539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ
И КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА
И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Ю. Э. Кирш, О. П. Комарова, Г. М. Луковкин,
В. А. Кабанов

Изучена реакция ионизационного равновесия поли-2-винилпиридина и поли-4-винилпиридина в спирто-водных средах потенциометрическим и ЯМР-Н¹ методами. Обнаружено и объяснено низкое рРК пиридиновых колец (3–3,5) в полимерах по сравнению с их аналогами 4-этилпиридина и 2-этилпиридина. Показана роль электростатических взаимодействий, сольватации и противоионов в реакции ионизационного равновесия полимеров.

Исследование ионизационных равновесий в полиэлектролитах может служить источником информации о влиянии макромолекулярной природы этих соединений на свойства функциональных групп, входящих в их состав.

В области синтетических полиэлектролитов наиболее детально изучены реакция ионизационного равновесия и сопровождающие эту реакцию конформационные изменения в макромолекулах полиметакриловой кислоты различной микроструктуры [1–10].

В данной работе изучены аналогичные явления в спирто-водных растворах полиоснований поли-2-винилпиридина (П-2-ВП) и поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) потенциометрическим, вискозиметрическим и методами ЯМР-Н¹.

П-4-ВП получали радикальной полимеризацией 4-ВП (т. кип. 65°/15 tor, n^{20}_D 1,5520) в метаноле в присутствии различного количества динитрила азоизомасляной кислоты, как описано в [11]. Полимеры фракционировали дробным осаждением: растворитель — метанол, осадитель — этилацетат. Выделяли фракции с молекулярными весами 10^6 , $1,8 \cdot 10^5$, $3 \cdot 10^4$. Значения последних определяли вискозиметрически в 92%-ном этаноле [12].

П-2-ВП получали из 2-ВП так же, как и П-4-ВП (т. кип. 58°/15 tor, n^{20}_D 1,5490). Для исследования использовали П-2-ВП с $M = 1,4 \cdot 10^5$, вычисленным из данных вискозиметрических измерений в метаноле [13].

Определение микроструктуры поливинилпиридинов проводили методом ЯМР-С¹³ [14].

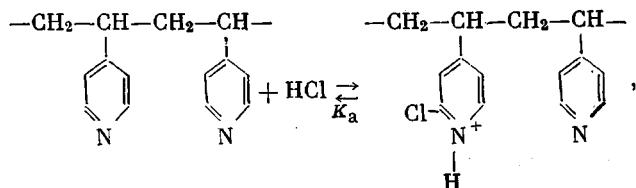
Низкомолекулярные аналоги полимеров 4-этилпиридин и 2-этилпиридин перегоняли под вакуумом (т. кип. 50°/10 tor, n^{20}_D 1,5010 и т. кип. 47°/18 tor, n^{20}_D 1,4960 соответственно). Спектры ЯМР-С¹³ указанных соединений измеряли на спектрометре «Varian XL-100-15». Титрование П-4-ВП и П-2-ВП с помощью метода ЯМР-Н¹ производили добавлением DCl (32,5%) к 15 вес.%-ному раствору полимера в 50 вес. % CD₃OD + D₂O. Потенциометрическое титрование осуществляли с помощью рРН-метра ЛПМ-60М в термостатированной ячейке. Проверку показаний стеклянного и хлорсеребряного электродов до и после измерения рРН производили по стандартным буферам 6,86, 4,01 и 1,68. Концентрацию [H⁺] в спирто-водных средах определяли так, как описано в [15].

Вискозиметрические измерения проводили при $25 \pm 0,1^\circ$. Для приготовления растворов использовали дезионизованную воду.

Впервые потенциометрическое титрование водного раствора частично протонированного П-4-ВП было выполнено Фуоссом [16]. Было найдено,

что pK ($\beta_i=0,5$) пиридиновых циклов в полимере равно $3,0 \pm 3,2$ и значительно ниже pK_a низкомолекулярного аналога 4-метилпиридина (6,1). Поскольку в этом случае не удается получить полной кривой потенциометрического титрования, то в качестве растворителя нами была использована спирто-водная среда различного состава.

Взаимодействие HCl с П-4-ВП может быть представлено следующей схемой:



где K_a — константа кислотной диссоциации пиридиниевого катиона.

Известно, что появление зарядов (положительных или отрицательных) на макромолекуле влияет на ионизационное равновесие, уменьшая константу диссоциации поликислоты K_a , либо увеличивая ее в случае полимерных оснований [17]. Изменение pK_a в зависимости от степени ионизации β_i полиоснования описывается формулой [17]

$$pK_{\text{каж}} = pH + \lg \frac{\beta_i}{1 - \beta_i} = pK_0 - \frac{\Delta G_i}{2,3RT},$$

где $\beta_i = \frac{[\text{HCl}] - [\text{H}^+]}{[\text{Py}]_{\text{общ}}}$, т. е. доля протонированных пиридинов в полимере.

Зависимости $pH + \lg \beta_i / (1 - \beta_i)$ для П-4-ВП и П-2-ВП от β_i в отсутствие соли NaCl в различных средах представлены на рис. 1. Вид кривых мало зависит как от концентрации полимера ($2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л), так и от его молекулярного веса в интервале $3 \cdot 10^4 - 10^6$. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что pK_0 (характеристическая константа диссоциации пиридиновых колец в полимерах в отсутствие электростатических сил, т. е. при $\beta_i \rightarrow 0$) имеет значительно меньшие значения в сравнении с pK_a низкомолекулярных аналогов 4-ЭП и 2-ЭП во всех средах.

Ниже представлены значения pK_0 П-4-ВП и pK_a 4-ЭП для спирто-водных сред различного состава при 25° .

Спирт, вес. %	25	35	45	65	80
П-4-ВП	3,5	3,40	3,25	3,05	2,80
4-ЭП	5,5	5,25	5,04	4,00	4,25

Видно, что по мере уменьшения содержания спирта разница в pK_0 увеличивается и достигает 2 единиц pK для 25%-ной смеси спирта. Это в свою очередь свидетельствует о различном влиянии среды на ионизационное равновесие звена полимера и аналогичного с ним по строению низкомолекулярного соединения 4-ЭП. Вопрос о том, какие причины вызывают такие различия для данных систем, представляет большой интерес, поскольку такое поведение в pK не наблюдалось для других полиэлектролитов.

Влияние полимерной природы на pK_0 основания было обнаружено для поливиниламина, pK_0 которого отличается от pK_a низкомолекулярного амина на $\Delta pK=1,2$ [18]. В этой же работе была сделана попытка объяснить это явление тем, что на начальной стадии протонирования наличие гидрофобной полиэтиленовой цепи препятствует подходу H_3O^+ к аминогруппе.

В данном случае для выяснения причин уменьшения pK_0 нами был проведен ряд исследований в предположении, что полимерная природа могла бы повлиять на распределение электронной плотности пиридинового кольца из-за возможных стерическихискажений в цикле.

Совпадение спектров ЯМР-С¹³ пиридиновых циклов в 4-ЭП и П-4-ВП [14], низкое значение рК₀ для сополимеров 4-ВП и метилметакрилата [19] и близкое значение констант скоростей нуклеофильной реакции второго порядка этих колец в полимере и 4-ЭП по отношению к *n*-нитрофенилacetату [20] служат доказательством идентичности распределения зарядов на углеродных атомах и, в особенности, на атоме азота кольца 4-ЭП и П-4-ВП.

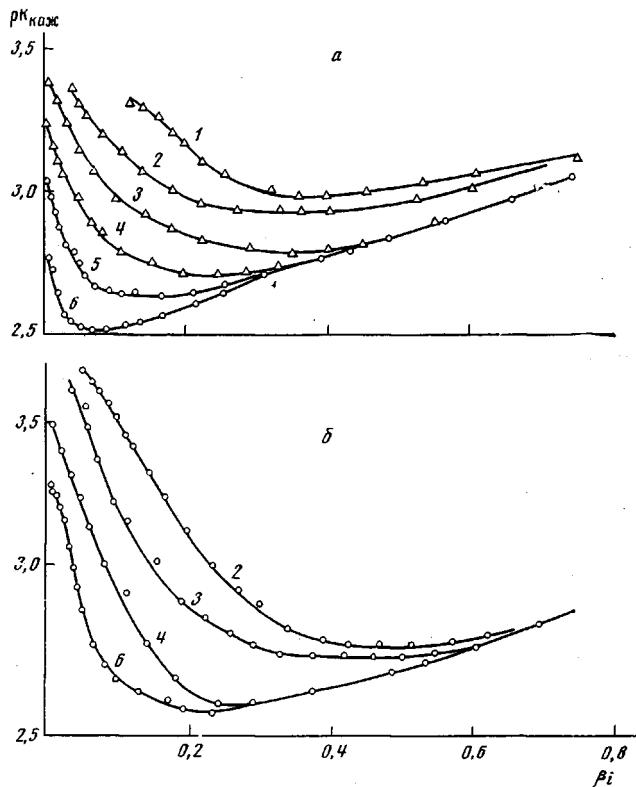


Рис. 1. Зависимость рK_{каж} для П-4-ВП (а) и П-2-ВП (б) от степени протонизации β_i в спирто-водной среде с содержанием спирта 15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4), 65 (5) и 80 вес.% (6). Условия измерения: $25\pm0,1^\circ$, концентрация полимеров $5\cdot10^{-3}$ моль/л, титрование 0,1 н. HCl, точность измерения $pH\pm0,04$, молекулярный вес П-4-ВП $1,8\cdot10^5$ и П-2-ВП $1,4\cdot10^5$

В таком случае остается предположить, что указанное падение рK₀ обусловлено десольватацией пиридинового кольца в полимере или, что тоже самое, уменьшением локальной диэлектрической проницаемости ϵ среды, окружающей азот пиридина по сравнению с раствором [19].

Естественно, эта особенность полимерного строения должна проявляться в форме кривых потенциометрического титрования. Из рис. 1 видно, что $pH + \lg \beta_i / (1 - \beta_i)$ для П-4-ВП и П-2-ВП резко падает в начале титрования, в интервале β_i от 0,005 до 0,1 и 0,005 до 0,2 соответственно, для всех сред. Затем падение рK_{каж} прекращается, и после некоторого значения β_i , зависящего от концентрации спирта, происходит слабое повышение рK_{каж}, по-видимому, из-за увеличения ионной силы раствора. Следует отметить здесь, что характер изменения рK_{каж} от β_i при малых β_i остается почти одинаковым для обоих полимеров и, что особенно важно, мало зависит от содержания спирта, т. е. диэлектрической проницаемости среды. Все это заставляет обратить внимание на ход рK_{каж} от β_i , поскольку он к тому же

еще и существенно отличается от зависимостей $pK_{\text{акж}}$ от β_i для полимерных кислот [17].

Резкое падение $pK_{\text{акж}}$ при введении малого количества зарядов может быть обусловлено электростатическими взаимодействиями, распространяющимися на необычно большие для водных сред расстояния. Это можно

понять лишь в том случае, если считать, что силовые линии электростатического поля распространяются не по растворителю, а через неполярную органическую часть макромолекулы. В противном случае, поскольку количество зарядов очень мало (от одного до двух-трех зарядов на 100 звеньев, т. е. в рыхлом клубке они должны находиться на больших расстояниях), их взаимодействие было бы погашено растворителем (например, для 35 вес. % спирта $\epsilon=60$).

Для объяснения величин констант диссоциации дикарбоновых кислот и диаминов, в которых ионогенные группы отделены друг от друга метиленовыми цепочками различной длины, ряд исследователей привлекают гипотезу, основанную на том, что электростатические взаимодействия осуществляются по органической области молекулы с малой ϵ (эффект поля) [21, 22]. По-видимому, в ПВП это явление проявляется более эффективно из-за присутствия объемных пиридиновых заместителей.

Предполагая, что эти рассуждения являются справедливыми, и

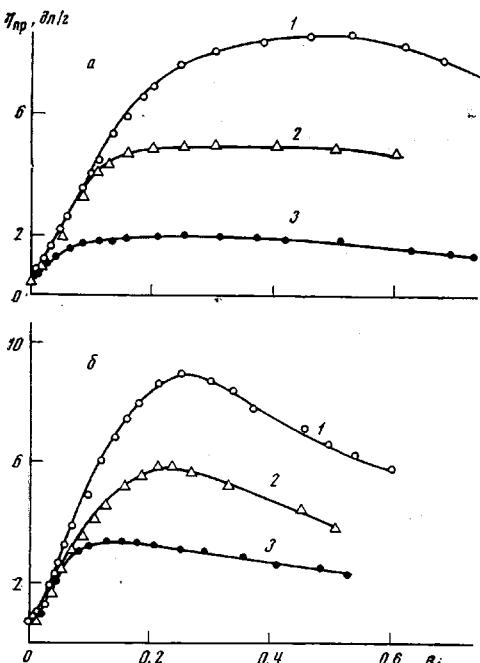


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости спирто-водных растворов П-4-ВП (а) и П-2-ВП (б) с содержанием этанола 25 (1), 45 (2) и 80 вес. % (3) от β_i при $25 \pm 0,01^\circ$ и концентрации полимеров 0,01 г/дл

используя расчетные данные по зарядовому распределению в протонированном пиридиновом кольце [23] и данные рис. 1 (изменение $pK_{\text{акж}}$ при β_i от 0,005 до 0,03), мы подсчитали локальную диэлектрическую проницаемость ϵ цепи ПВП. Эти значения ϵ для П-2-ВП и П-4-ВП, как было показано в [19], оказались равными 8–10. Дело в том, что когда первые пиридиновые кольца протонируются, то при этом на них, а именно, на α - и γ -углеродных атомах, возникают частичные положительные заряды [23]. Конечно, такой процесс происходит и с низкомолекулярным соединением 4-ЭП, но эти заряды экранированы молекулами растворителя. В полимере они менее доступны для растворителя по стерическим причинам. Это обстоятельство, по-видимому, уменьшает локальную диэлектрическую проницаемость среды, в которой находятся заряды, и способствует эффективному взаимодействию образовавшихся зарядов на полимерной цепи. Последнее ведет к набуханию макромолекулы, увеличивая ее гидродинамические размеры при β от 0,005 до 0,1 (рис. 2). Последующее увеличение $\eta_{\text{пп}}$ полимеров при средних $\beta_i=0,1-0,3$, по-видимому, связано с сольватацией, поскольку пиридиновая группа сильнее гидратируется, чем непротонированные кольца. Очень важный факт следует из рис. 2, подтверждающий гипотезу о взаимном влиянии зарядов через неполярные области цепи. Поведение $\eta_{\text{пп}}$ для начальных β П-4-ВП остается практически одинаковым для растворов с разным содержанием спирта. Это свойство характерно также и для П-2-ВП.

По-видимому, различие в $\eta_{\text{пр}}$ полимеров при $\beta_i=0,2-0,3$ в растворах с разным содержанием спирта обусловлено именно водной оболочкой около цепи, увеличивающейся в размере при переходе от среды с малым содержанием H_2O (80%-ный спирт) к среде с большим содержанием воды (25%-ный спирт).

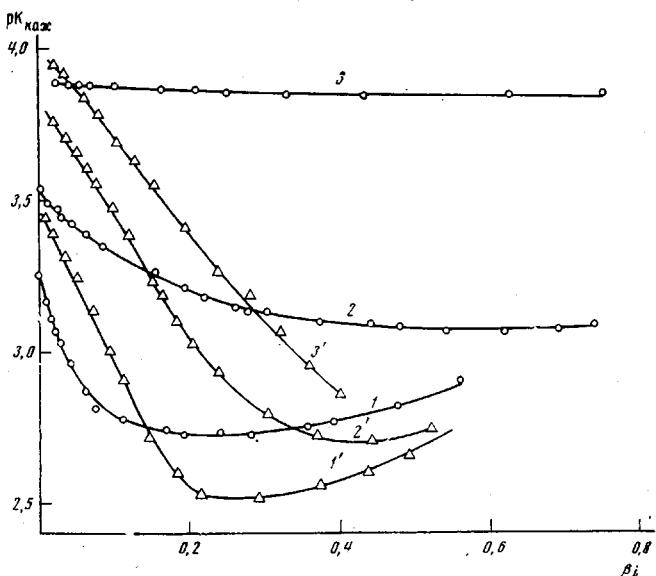


Рис. 3. Зависимость $pK_{\text{каj}}$ для П-4-ВП (1-3) и П-2-ВП (1'-3') от степени протонизации в 45 вес.%-ном спирте в присутствии 0 (1, 1'), 10⁻² (2, 2') и 5·10⁻² моль/л NaCl (3, 3')

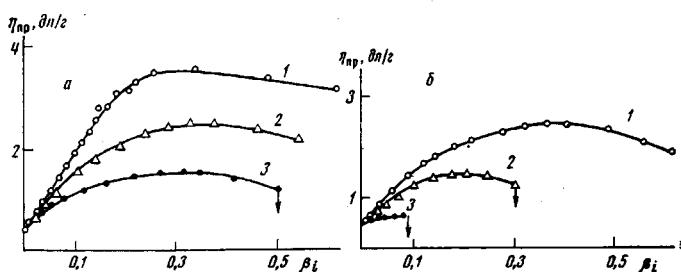


Рис. 4. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ водно-спиртовых растворов П-2-ВП (а) и П-4-ВП (б) с содержанием спирта 25 (1), 45 (2) и 80 вес.% (3) от степени протонирования при титровании 0,1 н. H_2SO_4 , 25°. Концентрация полимера 0,01 г/дл

Далее представляло интерес изучить влияние ионной силы на зависимость $pK_{\text{каj}}$ от β_i для П-2-ВП и П-4-ВП (рис. 3). Здесь особенно наглядно проявляются различия между реакциями ионизационного равновесия в этих макромолекулах.

Если в случае П-4-ВП добавление NaCl изменяет всю картину титрования, то для П-2-ВП этого не происходит (рис. 3). Видно, что для П-4-ВП уже в 0,05 н. NaCl $pK_{\text{каj}}$ почти не зависит от степени ионизации, и пиридиновая группа П-4-ВП титруется как низкомолекулярное соединение. В то же время для П-2-ВП в 0,05 н. NaCl характер зависимости $pK_{\text{каj}}$ от β_i остается таким же, как и в отсутствие соли. Различное поведение константы диссоциации при титровании П-2-ВП и П-4-ВП как в отсутствие, так и в присутствии NaCl может быть связано с различным экранированием

зарядов на макромолекуле противоионами. Вероятно, взаимодействие ионизированного пиридинового кольца с противоионом для П-4-ВП в областях с малой локальной β сопровождается образованием «ионных пар» между Cl^- и соответствующими положительно заряженными атомами вблизи атома азота в кольце. Для П-2-ВП образование таких пар стерически затруднено из-за расположения атома азота в непосредственной близости к полиэтиленовой цепи. Это как раз и обуславливает указанное различие между двумя полимерами.

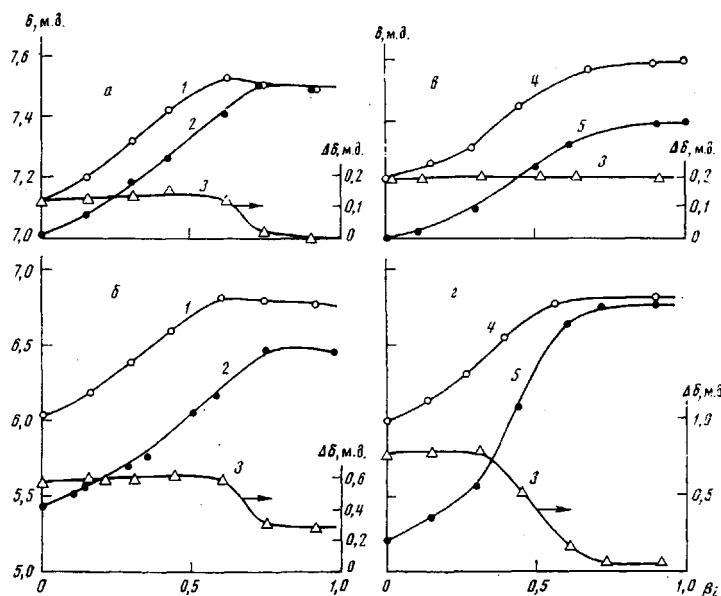


Рис. 5. Зависимость химических сдвигов α - (a, c) и β -протонов (b, d) пиридинового кольца 4-ЭП (1), П-4-ВП (2), 2-ЭП (4) и П-2-ВП (5) от β_i ; 3 — кривые аномального экранирования

Эту гипотезу мы попытались качественно проверить, изучая вязкость полимеров при титровании не только HCl (рис. 2), но и H_2SO_4 . На рис. 4 представлены зависимости $\eta_{\text{пп}}$ П-2-ВП и П-4-ВП в различных спирто-водных смесях при добавлении H_2SO_4 . Из этих данных следует, что, во-первых, значения $\eta_{\text{пп}}$ П-4-ВП заметно меньше таковых в случае П-2-ВП при тех же β_i . Во-вторых, П-4-ВП выпадает в осадок при значительно меньших концентрациях H_2SO_4 , чем П-2-ВП.

Все это может быть обусловлено только высокой локальной концентрацией противоионов, в частности SO_4^{2-} около заряженной полимерной цепи, которые как бы ссыпают положительно заряженные пиридины разных макромолекул П-4-ВП, но не П-2-ВП.

С целью установления влияния протонирования на микроконформации звеньев полимеров нами были изучены спектры ЯМР- H^1 протонированных образцов П-4-ВП и П-2-ВП. К настоящему времени известно, что в полимерах вида $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ (R — ароматический заместитель) на-

блудается явление аномального экранирования [24, 25]. Этот эффект проявляется в том, что в полимерах такого строения сигналы ПМР практически всех протонов сдвигаются в сильное поле по сравнению с низкомолекулярными аналогами звена. Указанное свойство связывается с влиянием кольцевых токов ароматических заместителей, взаимное расположение которых в полимере может быть частично упорядоченным.

Поскольку магнитные поля кольцевых токов воздействуют лишь на ближайшее пространственное окружение, можно считать, что химические сдвиги протонов исследуемого полимера должны быть чувствительны к изменению локальных конформаций звеньев цепи [26].

Из рис. 5 видно, что при протонировании химические сдвиги сигналов ароматических протонов смещаются в сторону слабого поля. Увеличение химических сдвигов протоносодержащих групп вызвано как образованием пиридиниевых колец, так и изменением аномального экранирования. Затем из полученных экспериментальных кривых были выделены составляющие кривые аномального экранирования. Для этого из кривой, соединяющей значения химических сдвигов 4-ЭП(2-ЭП) и 4-ВПН⁺(2-ЭПН⁺), были вычтены кривые зависимостей химических сдвигов соответствующих протонов полимера при одних и тех же степенях протонирования β_i (рис. 5).

Таким образом были получены кривые изменения аномального экранирования для α - и β -протонов кольца П-2-ВП и П-4-ВП (рис. 5) от степени ионизации β_i .

В отличие от приведенной вязкости и констант ионизации химические сдвиги ароматических протонов начинают заметно изменяться лишь при достижении определенного заряда цепи (кривая аномального экранирования, рис. 5). Это свидетельствует о том, что резкое возрастание $\eta_{\text{пп}}$ и уменьшение pK_a при малых степенях ионизации макромолекулы не сопровождаются значительными изменениями усредненной по макромолекуле микроконформации звена. Наоборот, химические сдвиги ароматических протонов, особенно β -протонов, являющиеся функциями взаимного расположения колец, начинают меняться при тех значениях β_i , когда $\eta_{\text{пп}}$ и $pK_{\text{как}}$ практически слабо зависят от заряда макромолекулы. Таким образом, эти данные свидетельствуют о том, что конформационное состояние мономерного звена в полимере может быть изменено электростатическими взаимодействиями лишь в том случае, когда протонированные пиридиновые остатки находятся на небольших расстояниях. И как следует из рис. 5, это расстояние между зарядами будет различным в макромолекулах П-2-ВП и П-4-ВП, так как критическая величина $\beta_{\text{кр}}$, с которой начинаются конформационные изменения звеньев, в П-2-ВП и П-4-ВП равна 0,3 и 0,6 соответственно. Кроме того, изменение $\Delta\delta$ β -протонов в случае П-2-ВП равно 0,8 м.д., а для П-4-ВП – 0,3 м.д. Эти данные свидетельствуют о более сильных локальных конформационных изменениях в макромолекулах П-2-ВП по сравнению с П-4-ВП и находят свое подтверждение в специфике поведения $pK_{\text{как}}$ П-2-ВП (рис. 1). Интересно отметить, что с помощью метода Раман-спектроскопии наблюдали локальные конформационные изменения синдиотактической и атактической полиметакриловой кислоты в интервале от 20 до 50% нейтрализации [8]. В случае П-2-ВП эти изменения, обнаруженные методом ЯМР-Н¹, происходят в интервале от 30 до 70%, П-4-ВП – от 60 до 75%.

В заключение необходимо отметить, что исследование ионизационного равновесия макромолекул П-4-ВП и П-2-ВП в спирто-водной среде различными методами позволило получить ряд данных, которые свидетельствуют о сильном влиянии заряженных групп как на кажущиеся константы диссоциации, так и на микроконформацию звена в полимере. Обнаружено, что сильное возрастание $\eta_{\text{пп}}$ спирто-водных растворов П-4-ВП в самом начале титрования обусловлено, по-видимому, взаимодействием электростатических полей, силовые линии которых эффективно проходят по органической части макромолекулы с малой диэлектрической проницаемостью, и оно не сопровождается изменением локальных конформаций звеньев. Последнее наблюдается лишь после достижения определенного количества протонированных групп, когда имеется возможность появления близко расположенных зарядов. Данные, которые получены вискозиметрическим и ЯМР-методами, свидетельствуют о том, что различное расположение зарядов в звене относительно основной цепи макромолекулы могут вызвать

различные изменения не только в конформационном наборе цепи, но и в локальном расположении звеньев. Можно полагать, что полученные результаты могут быть использованы для понимания особенностей реакций в клубке, а также для построения новых микроконформаций звеньев, которые приведут к изменению функциональных, в частности катализитических свойств групп в полимере.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Oth, P. Doty, J. Phys. Chem., 56, 43, 1952.
2. J. C. Leyte, M. Mandel, J. Polymer Sci., A2, 1879, 1964.
3. M. Nagasawa, T. Murose, K. Konda, J. Phys. Chem., 69, 4005, 1965.
4. J. C. Leyte, J. Polymer Sci., B4, 245, 1966.
5. G. Barone, V. Crescenzi, B. Pispani, F. Quadrifoglio, J. Macromolec. Sci., A1, 761, 1966.
6. L. Constantino, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, V. Vitagliano, J. Polymer Sci., 5, A-2, 771, 1967.
7. V. Crescenzi, F. Delben, F. Quadrifoglio, D. Dolar, J. Phys. Chem., 77, 539, 1973.
8. J. B. Lando, J. L. Koenig, J. Semen, J. Macromolec. Sci., B7, 319, 1973.
9. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
10. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., A10, 297, 1968.
11. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. М. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
12. A. G. Boeys, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1956.
13. S. Arichi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 439, 446, 1966.
14. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
15. Р. Бейту, Определение pH, «Химия», 1972.
16. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
17. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
18. A. Katchalsky, J. Mazur, P. Spitnik, J. Polymer Sci., 23, 513, 1955.
19. Ю. Э. Кирш, О. П. Комарова, Г. М. Луковкин, Europ. Polymer J., 9, 1405, 1973.
20. С. Г. Стародубцев, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 213, 105, 1973.
21. J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, J. Chem. Phys., 6, 506, 1938.
22. R. E. Dood, F. E. Miller, W. F. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., 1961, 2790.
23. G. W. Emsley, J. Chem. Soc., A, 1968, 1387.
24. F. A. Bovey, G. V. Tiers, G. Filapovich, J. Polymer Sci., 38, 73, 1959.
25. P. F. Holt, H. Lindsay, J. Chem. Soc., C, 1969, 1012.
26. J. A. Pople, J. Chem. Phys., 24, 1111, 1956.