

на, а также вытеснение молекул ДБСК из микроокружения полимерной цепи противоионами и молекулами воды, гидратирующими пиридиневые катионы цепи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
2. А. К. Яцимирский, К. Мартинек, И. В. Березин, Успехи химии, 42, 1729, 1973.
3. Ю. Э. Кириш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
4. Ю. Э. Кириш, О. П. Комарова, Высокомолек. соед., A18, 191, 1976.
5. R. Pauter, Angew. Chem., 63, 188, 1951.
6. H. Zollinger, Helv. chim. acta, 38, 1623, 1955.

УДК 541.65:543.51.544

СОЛЬВАТАЦИЯ АЦЕТАТА КАЛИЯ ПРОСТЫМИ ПОЛИЭФИРАМИ

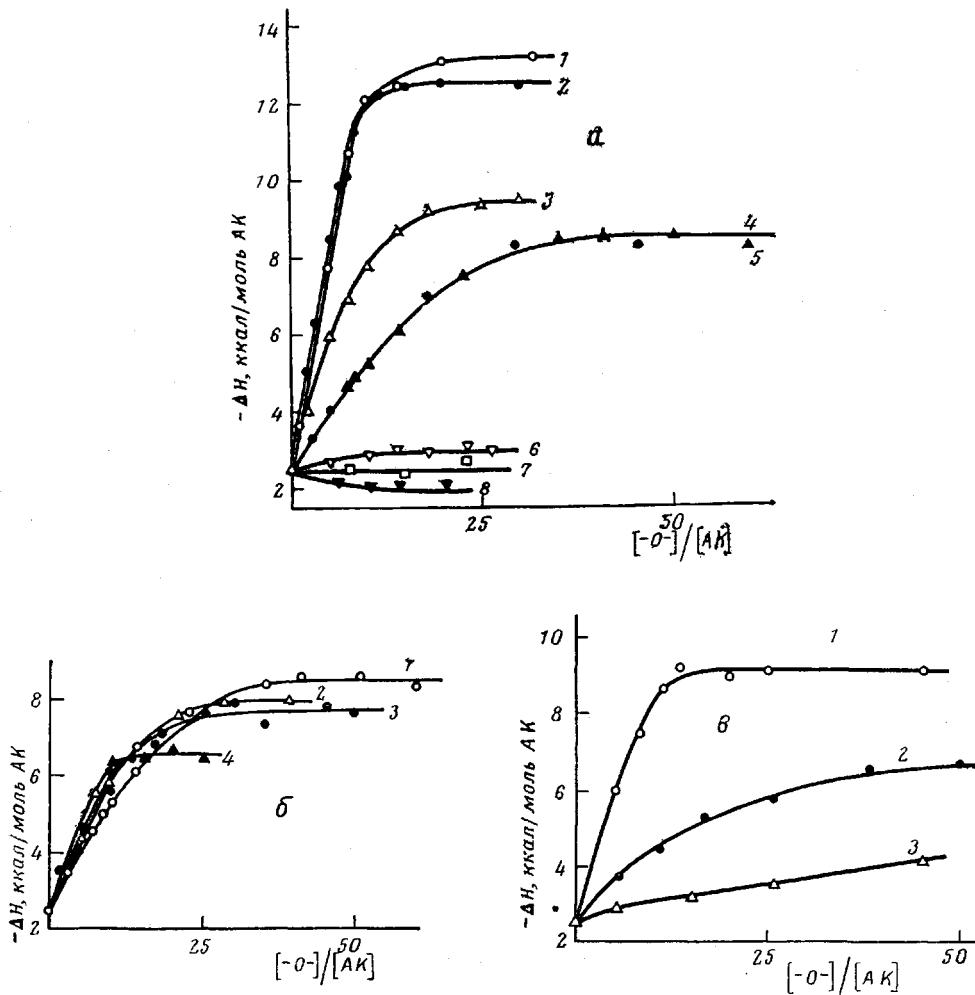
3. Н. Медведь, Н. А. Старикова, О. Г. Тараканов,
А. К. Житинкина

Специфическая сольватация катионов щелочных металлов электронодонорными соединениями приводит к поляризации связи катион — противоион, вследствие чего увеличивается подвижность аниона и возрастает активность металлоорганических соединений в реакциях, протекающих по анионному механизму [1—3]. Около 20 примеров ускорения анионных реакций в результате специфической сольватации катиона приводится в работе [4]. Хорошими сольвацирующими агентами являются глимы — диметиловые эфиры гликолов или эфирогликолов и циклические полиэфиры (ПЭФ) — крауны [5].

Нами установлено [6, 7], что анионная реакция полициклотримеризации изоцианатов, катализатором которой является спиртовый или гликоловый раствор ацетата калия (АК), значительно ускоряется в присутствии простых ПЭФ — полиэтилен- и полипропиленоксидов. Предполагаемой причиной такого действия ПЭФ является сольватация катиона K^+ в АК электронодонорными центрами молекул ПЭФ. На примере полиоксипропилентриола (ПОПТ) установлена симбатность изменения каталитической активности спиртовых растворов АсОК при добавлении к ним ПОПТ с сольватирующей способностью этого ПЭФ по отношению к АК. В литературе отсутствуют сообщения о взаимодействии в таких системах. В данной работе исследована сольватирующая способность ряда простых ПЭФ различной химической природы, ММ, функциональности по отношению к АК. Для сравнения изучена сольватация АК глимами и некоторыми низкомолекулярными аналогами простых ПЭФ. Сольватирующую способность простых ПЭФ и их аналогов по отношению к АК оценивали по изменению теплот растворения АК в метаноле при добавлении к нему указанных соединений. Правомочность такого подхода обоснована тем, что теплота сольватации определяется как разница между теплотой растворения и энергией кристаллической решетки [8], последняя в случае одного и того же вещества постоянна.

На рисунке, *a* представлено влияние химической природы ПЭФ на теплоту растворения АК в смесях метанола с ПЭФ. Согласно этим данным, введение ПЭФ в метанол приводит к увеличению теплоты растворения АК в несколько раз: с 2,3 ккал/моль в чистом метаноле до 12—13 ккал/моль в присутствии некоторых ПЭФ. Зависимость теплоты растворения от соот-

напоминания $[-O-]/[AK]$ имеет вид кривых с насыщением, величина которого определяется природой ПЭФ. Прежде всего следует отметить отсутствие влияния концевых гидроксильных групп ПЭФ на наблюдаемые тепловые эффекты. Замещение гидроксильных групп на аллильные (кривые 1 и 2), как и ацетилирование их (кривые 4 и 5), не изменяет сольватирующую



Зависимость теплоты растворения ацетата калия от содержания в метаноле электронодонорных соединений:

a: 1—4 — образцы 1—4 из таблицы, 5 — ацетилированный образец 4, 6 — диоксан, 7 — ПФ, 8 — дибутиловый эфир; *b:* 1, 3 — ПОПТ с $M = 3060$ и 500 , 2, 4 — ПОПД с $M = 2170$ и 280 ; *c:* 1 — тетраглим, 2 — диглим и 3 — глим

щую способность ПЭФ. Эти данные позволяют заключить, что взаимодействие ПЭФ с катионом K^+ осуществляется за счет наличия в молекуле ПЭФ электронодонорных групп — простых эфирных связей. О том, что такие соединения координируются именно с катионом, свидетельствуют проведенные недавно [9] квантовомеханические расчеты молекулы одного из циклических ПЭФ — аналогов, применявшимся в данной работе. В результате расчетов показано, что такие ПЭФ обладают электронодонорными свойствами, а в качестве акцепторов электронов выступать не могут. Возможно, взаимодействию ПЭФ с катионом в наших системах способствует среда — метанол, который сольвatiрует преимущественно анион [10].

По данным рисунка, *a*, оксиэтилированные ПЭФ (кривые 1 и 2) лучше сольвatiруют катион K^+ , чем оксипропилированные (кривая 3) равной

степени полимеризации, несмотря на несколько более высокую электроно-донорность простого эфирного кислорода последних вследствие индуктивного влияния группы CH_3 [11]. Очевидно, такое ухудшение сольватирующей способности ПЭФ при введении в цепь метильной группы обусловлено стерическими факторами, как и отсутствие сольватации АК дибутиловым эфиром (кривая 8).

Влияние ММ и функциональности оксипропиленовых ПЭФ на их сольватирующую способность по отношению к АК представлено на рисунке, б. ПЭФ выбраны таким образом, что при различной функциональности их эквивалентная ММ примерно одинакова: 140 и 170 для низкомолекулярных диола и триола, 1085 и 1020 для высокомолекулярных, что

Химическая природа и некоторые характеристики простых ПЭФ

№ п/п	ПЭ	Исходное соединение	ММ	Содержание ОН-групп, %	n_D^{20}	ρ_{4}^{20} , г/см ³	Влажность, %
1	ПЭО *	Бутанол	575	—	1,457	1,04	0,01
2	ПОЭД *	Диэтиленгликоль	400	8,50	1,466	1,13	0,03
3	ПОПД	»	520	6,60	1,450	1,02	0,03
4	ПОПТ	Глицерин	3060	1,67	1,452	1,01	0,02
5	ПОПТ	»	500	10,20	1,457	1,04	0,05
6	ПОПД	1,2-Пропиленгликоль	2170	1,57	1,450	1,00	0,02
7	ПОПД	»	280	12,20	1,445	1,00	0,05
8	ПФ	Тетрагидрофуран	2000	1,70	—	—	0,01

* Удлинитель цепи — окись этилена, у остальных образцов — окись пропилена. Образец 8 — полимер чистого тетрагидрофурана.

позволяет сравнивать их между собой. Зависимость теплоты растворения от соотношения $[-\text{O}-]/[\text{АК}]$ имеет такой же вид, как на рисунке, а; с увеличением ММ и функциональности ПЭФ в изученных пределах их сольватирующая способность несколько увеличивается.

Из литературы хорошо известна высокая способность глинов к координации с катионами металлов. Нами для сравнения с изучавшимися простыми ПЭФ определены теплоты растворения АК в метаноле, содержащем добавки глинов. Согласно полученным данным (рисунок, в), растворение АК в таких системах также сопровождается выделением тепла, величина которого зависит от числа способных к координации с катионом центров в молекуле глима. Сольватирующая способность глинов по отношению к катиону K^+ в АК уменьшается в ряду: тетраглим > диглим > глим, который совпадает с рядом, сообщавшимся в [1] для координации глинов с флуоренильными солями металлов.

Таким образом, сравнение данных по теплотам растворения АК в метаноле, содержащем добавки простых ПЭФ и глинов, позволяет сделать вывод о высокой сольватирующей способности простых ПЭФ по отношению к этой соли. Сольватация АК простыми ПЭФ уменьшается в ряду: полиоксиэтилендиолы (ПОЭД) > полиоксипропилендиолы (ПОПД) \approx ПОПТ, высокомолекулярные > низкомолекулярные — и объясняется наличием в их молекулах простых эфирных связей, способных к координации с катионом металла. Однако наличие таких связей является необходимым, но недостаточным условием возникновения сольватирующей способности ПЭФ. Так, полифурит (ПФ), также содержащий простые эфирные связи, но, в отличие от ПЭО, разделенные четырьмя группами CH_2 , не сольватирует катион K^+ . Не обладает сольватирующей способностью по отношению к катиону K^+ и диоксан — низкомолекулярный циклический простой эфир, в котором простые эфирные связи разделены двумя группами CH_2 , как и у ПЭО (кривые 7 и 6 на рисунке, а). Очевидно, сольватирующая способность простых ПЭ обусловлена не только химиче-

ским строением, но и конформацией молекул. Согласно [12], конформация ПЭО — спираль, представляющая собой комбинацию двух транс- и одной гош-формы; ПФ — плоский зигзаг; диоксана — кресло. Только первая из конформаций обеспечивает одновременное участие двух или больше соседних электронодонорных групп во взаимодействии с катионом металла (эффект полидентатной структуры ПЭФ). В соответствии со своим координационным числом катион в этом случае окружен несколькими электронодонорными атомами, что напоминает «полости» макроциклических ПЭФ.

Описание калориметра, подготовка АК и метанола для калориметрических опытов приведены в [6]. Калориметрические измерения проводили при 25° и концентрации АК 0,5 мол. %. Простые ПЭФ получали методом анионной полимеризации окиси этилена или пропилена, инициируемой алкоголятами одно- или многоатомных спиртов или эфирспиртов, очищали от остатков катализатора активированными бентонитами, осушали барботированием сухого аргона под вакуумом при повышенных температурах. Их характеристики приведены в таблице. Глим, диглим, тетраглим осушали барботированием сухого аргона и перегоняли под вакуумом. Температуры кипения составляли 34, 63 и 96° соответственно. Диоксан марки ч. выдерживали в течение суток над KOH, декантавали и перегоняли над металлическим натрием. Использовали фракцию с $t_{\text{кип}}=101,1^\circ$; $n_D^{25}=1,4200$, влажность 0,03%. Дибутиловый эфир марки ч. высушивали и перегоняли над металлическим натрием. Использовали фракцию с $t_{\text{кип}}=141,3^\circ$; $n_D^{25}=1,3970$; влажность 0,01%.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Смид, Успехи химии, 42, 799, 1973.
2. М. Шварц, Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», 1975.
3. С. Г. Энгелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», 1973.
4. А. И. Шатенштейн, В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, Ж. общ. химии, 36, 2040, 1966.
5. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, Успехи химии, 36, 269, 1967.
6. З. Н. Медведь, Н. А. Старикова, А. К. Житинкина, О. Г. Тараканов, Н. А. Толстых, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 18, «Наукова думка», 1976, стр. 39.
7. А. К. Житинкина, Л. Т. Китаева, Н. А. Толстых, З. Н. Медведь, О. Г. Тараканов, Там же, 1976, стр. 43.
8. Е. М. Стрельцова, Н. К. Маркова, Г. А. Крестов, Сб. Термодинамика и строение растворов, вып. 1, Иваново, 1973, стр. 101.
9. К. Б. Яцумирский, Ю. А. Кругляк, А. Ю. Посудиевский, Докл. АН СССР, 223, 924, 1975.
10. К. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», 1973, стр. 381.
11. К. К. Ингольд, Там же, 1973, стр. 70.
12. В. Г. Дашевский, Конформация органических молекул, «Химия», 1974, стр. 346.

УДК 541(64+183.12):546.131

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТИ С РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Полухина, И. П. Шамрицкая, В. П. Мелешко

Широко известны перспективы использования анионообменных смол для выделения ионов металлов из сточных вод, отделения электролитов от неэлектролитов, разделения близких по свойствам ионов и других целей. Однако созданию рациональных методов ионообменной хроматографии часто препятствует отсутствие достаточных сведений о механизме взаимодействия анионитов с концентрированными растворами, в частности с наиболее часто используемыми солянокислыми растворами. Необменное поглощение соляной кислоты, происходящее в процессе установления равновесия, может оказывать существенное влияние на селективные свойства ионитов [1]. Выяснению причин этого влияния, имеющему