

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 7

УДК 541(64+49)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ Na^+ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

*Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский Е. С.,
Шупик А. Н.*

Методами ЯМР ^{23}Na , вискозиметрии и кондуктометрии исследовано взаимодействие тетрафенилбората натрия в нитрометане при температурах 25 и 80° с полиэтиленгликолями молекулярных масс 400, 1000, 6000 и 20 000. Установлено образование комплексов, в которых Na^+ связан с несколькими (от 6 до 8) атомами кислорода одной макромолекулы по типу комплексов с краун-эфирами. Оценены константы равновесия образования комплексов. Рассмотрены особенности комплексообразования, обусловленные полимерной природой лиганда, а также пути использования такого рода взаимодействий.

Донорно-акцепторные взаимодействия вносят существенный вклад в механизм процессов ионной полимеризации. Их роль особенно значительна при полимеризации гетероциклов. В анионной полимеризации наиболее важными из такого рода взаимодействий является координация противоиона (чаще всего иона щелочного или щелочноземельного металла) с мономером или полимером. Комплексообразование гетероцепочных полимеров, обладающих, как правило, донорными свойствами, представляет и более широкий интерес, поскольку в последнее время эти полимеры часто используются для активации нуклеофильных реагентов в неполярных средах [1], для специфического связывания катионов [2], для получения нанесенных и иммобилизованных катализаторов [3] и поликомплексов [4], а также для солюбилизации неорганических реагентов [5]. В частности, известно, какое сильное воздействие оказывает, например, ПЭО на поведение карбанионных солей в бензоле и в ТГФ [6]. Комpleксы такого типа принимают участие в проводимости неорганических солей в ПЭО [7].

В анионной полимеризации окиси этилена особенно ярко выражены эффекты, которые можно приписать взаимодействиям растущей ионной пары с собственной макромолекулой (автосольватация) [8]. Такие взаимодействия были промоделированы недавно квантовохимическим методом [9]. Показано, что циклические структуры ионных пар, в которых противоион внутримолекулярно взаимодействует с атомами кислорода цепи, существенно выгоднее линейных. Все эти факты могут, однако, рассматриваться как косвенные доказательства упомянутого выше взаимодействия.

Перспективным методом исследования сольватации и донорно-акцепторной координации щелочных ионов является метод ЯМР непосредственно на ядрах щелочных металлов [10]. Ранее [11], используя ЯМР ^{23}Na , мы исследовали координацию ряда органических окисей с ионом Na^+ , а также показали, что полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M=400$ (ПЭГ-400) обладает существенно более высокий комплексообразующей способностью по отношению к Na^+ , чем мономерные α -окиси и даже ТГФ. Механизм этого взаимодействия в цитируемой работе, как и в появившейся недавно работе [12], не выяснен.

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования ионов Na^+ с ПЭГ с целью прогнозирования роли этих взаимодействий в полимеризационных системах, а также количественного подхода к оценке влияния комплексообразования на поведение полимеров в различных системах. В качестве модели в работе выбран тетрафенилборат натрия (ТФБН) в нитрометане. Наряду с ЯМР ^{23}Na в работе использованы вискозиметрический и кондуктометрический методы.

ТФБН марки х. ч. и ПЭГ производства фирм «Мерк» и «Флюка АГ» с $M=400$, 1000, 6000 и 20 000 высушивали путем продолжительного вакуумирования и использовали без дополнительной очистки. Нитрометан марки ч. высушивали и перегонали над P_2O_5 в аргоне на ректификационной колонке с отбором фракций, имеющей т. кип. $100^\circ / 99,35 \text{ кПа}$ и $d_4^{25} 1,1312$. Краун-эфир (18-краун-6 фирмы «Мерк») высушивали глубоким вакуумированием.

Исследуемые растворы готовили непосредственно в сосудах для измерений смешением растворов ТФБН и ПЭГ в нитрометане. Ошибка дозировки не превышала 2%.

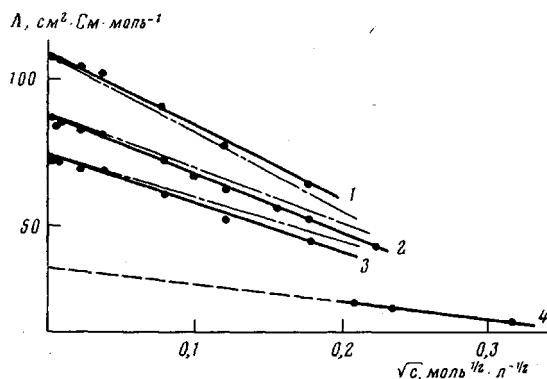


Рис. 1. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности ТФБН при 50 (1), 25 (2) и 10° (3); 4 — эквивалентная электропроводность ТФБН, полностью связанного с ПЭГ-6000 при 25° . Штрих-пунктирные линии рассчитаны по уравнению (1)

Приготовление исходных растворов и их дозировку в ампулы для ЯМР осуществляли в токе аргона.

Спектры ЯМР ^{23}Na снимали при температурах от 25 до 100° на спектрометре «Брукер» SXP-4-100 при частоте $23,8 \text{ МГц}$. В качестве внешнего эталона использовали раствор ТФБН в нитрометане той же концентрации, что и в исследуемой серии. Поправки на объемную восприимчивость не делали ввиду их малости.

Кондуктометрические исследования проводили с помощью полуавтоматического моста «Тесла» ВМ-484 при 1547 Гц в ячейке с плоско-параллельными электродами и постоянной $0,0529 \text{ см}^{-1}$ при температурах от 10 до 50° . Удельные электропроводности в изучаемом интервале концентраций составляли $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Во всех случаях вводили поправку на проводимость чистого нитрометана, которая составляла около $3 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для измерения вязкости использовали многошариковый вискозиметр типа Уббелеоде с висящим уровнем и временами истечения растворителя от 150 до 380 с . Измерения проводили при 25° . ТФБН вводили в вискозиметр в виде раствора в нитрометане, а при больших концентрациях — добавлением навески сухой соли. Расчет характеристической вязкости проводили по одноточечному методу [13], причем было показано, что применительно к исходным ПЭГ этот метод совершенно корректен. Измерение характеристической вязкости для ряда стандартных ПЭГ с $M=4000, 6000$ и 20000 дает величины $0,124 \pm 0,002; 0,149 \pm 0,003$ и $0,361 \pm 0,003 \text{ дL/g}$, что приводит к величине показателя степени при M в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, равной $0,50 \pm 0,02$.

Выбор ТФБН в нитрометане в качестве объекта исследования первоначально [11] был обусловлен лишь достаточной растворимостью в нем комплексов и отсутствием зависимости химического сдвига ^{23}Na от концентрации ТФБН, что указывало на высокую степень диссоциации исходной соли. Более детальный чем в работе [11] анализ проводимости ТФБН в нитрометане показал, что он действительно является сильным электролитом: на рис. 1 экспериментальные данные по эквивалентной электропроводности Λ сопоставлены с расчетом по уравнению

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{1/2}, \quad (1)$$

Таблица 1

Параметры концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности ТФБН в нитрометане

T°	D^*	$\eta \cdot 10^4$, Па·с	Λ_0^{**} , см ² ·См/моль	$\Delta_0\eta \cdot 10^2$	S^{**}	S^{***}	K_D , моль/л
					см ² ·л ^{1/2} ·См/моль ^{3/2}		
10	42,0	7,45	$73,4 \pm 0,6$	54,7	$162,2 \pm 6,3$	148,1	—
25	36,7	6,27	$87,3 \pm 0,6$	54,2	$199,7 \pm 7,2$	188,3	$0,28 \pm 0,15$
50	30,2	4,75	$110,3 \pm 0,8$	52,3	$260,1 \pm 8,9$	269,8	—

* Экстра- и интерполяция по данным работ [14, 15].

** Из рис. 1 методом наименьших квадратов.

*** Расчет согласно работе [16].

где c – концентрация, а для расчета предельного наклона S использованы значения лиэлектрической проницаемости D и вязкости η , найденные из лит. данных [14, 15]. В табл. 1 результаты расчетов величин Λ и S по данным рис. 1 сопоставлены, с одной стороны, с величинами S , рассчитанными из теории [16], с другой – с вязкостью растворителя в соответствии с правилом Вальдена. В обоих случаях наблюдается удовлетворительное согласие. Средняя величина вальденовского произведения составляет $0,537 \pm 0,010$ (1,8%).

Отклонения от линейности при высоких концентрациях позволяют оценить константу диссоциации

$$K_D = \frac{c\alpha^2 f_{\pm}^2}{1-\alpha}, \quad (2)$$

где c – концентрация ТФБН, моль/л; α – степень диссоциации, f_{\pm} – среднеионный коэффициент активности ($-\lg f_{\pm} = 1,587 \text{ с}^{1/2}$ для нитрометана при 25° [16]). Результаты этой оценки также представлены в табл. 1.

Проведенный анализ показывает, таким образом, что ТФБН практически полностью диссоциирован в нитрометане при концентрациях, меньших 0,1 моль/л, что перекрывает весь использованный в работе интервал концентраций.

Механизм диссоциации может быть качественно охарактеризован, как это часто делается, путем сопоставления экспериментальной величины K_D с рассчитанной по известному уравнению Фуосса $K_D = (3000/4 \pi N_0 a^3) \exp(-N_0 e^2/aDRT)$ [17]. Необходимые для этого расчета размеры ионов могут быть определены из предельных проводимостей ($\Lambda_0^- = 32,4 \text{ см}^2 \text{ См/моль}$ [14]; $\Lambda_0^+ = \Lambda_0^- - \Lambda_0^- = 53,6 \text{ см}^2 \text{ См/моль}$), что приводит к $r_+ = 2,44 \text{ \AA}$, $r_- = 4,03 \text{ \AA}$ и величине межионного расстояния $a = 6,47 \text{ \AA}$. Напомним, что радиус Na^+ в кристалле составляет 0,98 \AA, а в ТГФ, где он сольватирован, 4,09 \AA. Рассчитанное из величины a значение константы диссоциации составляет 0,14 моль/л, что, учитывая погрешность, вносимую неопределенностью значения a , хорошо согласуется с экспериментом. Такое сопоставление показывает, что в нитрометане оба иона слабо сольватированы и ТФБН диссоциирует только за счет высокой диэлектрической проницаемости растворителя. Таким образом, в данном растворителе сольватирующие агенты взаимодействуют с практически «голым» свободным катионом.

Ядерный магнитный резонанс ^{23}Na . Метод ЯМР ^{23}Na позволяет непосредственно следить за изменением свободы катиона при добавлении комплексообразующего полимера. На рис. 2 представлены характерные зависимости химического сдвига $\Delta\delta$ и ширины $\Delta\nu$ сигнала ЯМР ^{23}Na от соотношения исходных мольных концентраций эфирных кислородов и ТФБН $[\text{O}]_0/c_0 = \beta$ для ПЭГ с $M=1000$ и 6000. Существенное изменение ширины и значительный химический сдвиг сигнала с ростом β указывает на сильное взаимодействие иона Na^+ с полимерной молекулой.

Наблюдаемая картина является, однако, сложной и нетривиальной. Здесь можно выделить три области. Начальный ход кривых ($\beta < 7$), где происходит резкое изменение параметров спектра, один из которых $\Delta\delta$ в большей степени отражает химическое окружение ядра, а другой $\Delta\nu$ – его динамические характеристики, явно указывает на мощное связывание иона Na^+ макромолекулами. Столь же очевидно, что при большом избытке полимера ($\beta > 15$), когда, видимо, комплексы находятся в цепи на значительных расстояниях, весь Na^+ связан в комплексы, струк-

тура которых далее с увеличением β не изменяется. Промежуточная область, где оба параметра проходят через максимум, может быть обусловлена либо изменением механизма комплексообразования, например стехиометрии и константы устойчивости комплексов, либо резким ограничением сегментальной подвижности макромолекулы и связанных с ней комплексов в области, где они находятся относительно близко друг от друга.

Однозначных доводов в пользу того или иного варианта трактовки в настоящее время привести нельзя. Так, симметричность изменения $\Delta\delta$ и $\Delta\nu$ с β в большей степени свидетельствует об изменении механизма комплексообразования при сближении комплексов в цепи. Сглаживание и даже исчезновение максимумов с ростом температуры, а также то, что в случае более жесткого ПЭГ-1000 они выражены слабо, является доводом в пользу динамических эффектов.

О взаимном влиянии комплексов свидетельствуют расчеты, базирующиеся на изменении ширины сигнала. Поскольку ядро ^{23}Na обладает значительным квадрупольным моментом, время спин-спиновой релаксации T_{2k} и связанная с ним ширина сигнала $\Delta\nu = 1/\pi T_{2k}$, являются параметрами, весьма чувствительными к окружению ядра. Для случая быстрого вращения при $\tau_c \omega_0 \ll \ll 1$ (ω_0 — резонансная частота, τ_c — время корреляции квадрупольного взаимодействия, которое можно рассматривать

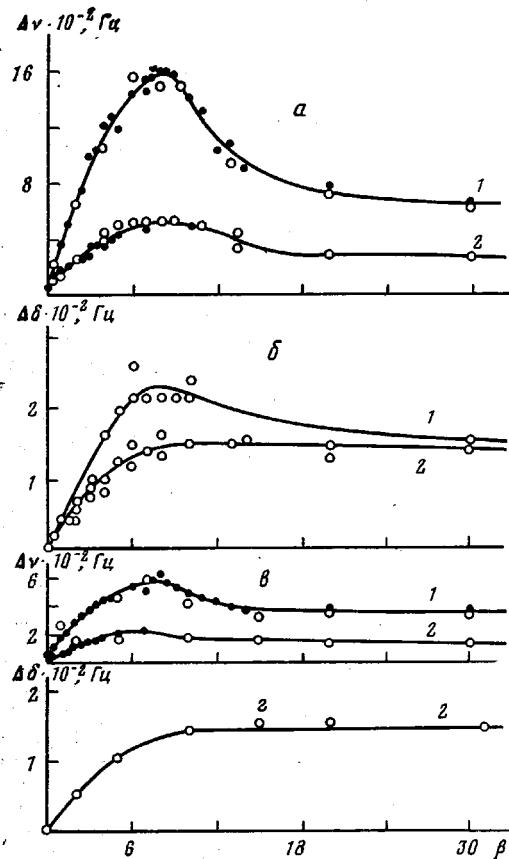


Рис. 2. Зависимость ширины $\Delta\nu$ (α, γ) и химического сдвига $\Delta\delta$ (β, δ) сигнала ЯМР ^{23}Na для ПЭГ-6000 (α, β) и ПЭГ-1000 (γ, δ) $\beta = [O]_0$: c_0 при 25 (1) и 80° (2). Концентрация ТФБН 0,1 (темные точки) и 0,05 моль/л (светлые). Кривая на рис. γ рассчитана по уравнению (7) при $K_e'' = 220$ л/моль

как время корреляции диффузионного вращения фрагмента макромолекулы, содержащего ядро ^{23}Na) величина T_{2k} определяется выражением [10]

$$T_{2k}^{-1} = \frac{3}{40} \cdot \frac{2I+3}{I^2(2I-I)} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{3} \right) \chi^2 \tau_c, \quad (3)$$

где I — спин ядра, ε — фактор симметрии, пренебрежимо малый в случае ^{23}Na [18], χ — константа квадрупольного взаимодействия, слабо изменяющаяся в ряду кислородных аддуктов Na^+ и принятая равной $2 \pm 0,4$ МГц [19]. Радиус этого фрагмента r может быть в таком случае рассчитан по Стоксу

$$\tau_c = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{f_r}{kT} \eta, \quad (4)$$

где η — вязкость растворителя, f_r — коэффициент вращательной диффузии, принятый равным 1/6 [20].

Параметры, характеризующие подвижность ядер натрия в комплексах для разных участков зависимости Δv от β , представлены в табл. 2.

Полученные величины указывают на увеличение локальной жесткости цепей в области наибольшей концентрации комплексов, в результате чего во вращении участвует большое число элементов макромолекулы. Значения r , видимо, завышены, в том числе и для области плато, так как использование в расчетах вязкости чистого растворителя не учитывает связьность вращающихся сегментов в макромолекуле, а также взаимное влияние макромолекул в растворе.

Таблица 2

Динамические характеристики комплексов Na^+ с ПЭГ, найденные из спектров ЯМР

ПЭГ	$T, \text{К}$	β	$\Delta v, \text{Гц}$	$\tau_c \cdot 10^{10}, \text{с}$	$\eta \cdot 10^4, \text{Па}\cdot\text{с}$	$r, \text{\AA}$
6000	298	>15,0	660±20	1,32	6,27	11,0
	298	7,5	1700±20	3,20	6,27	14,7
	323	>15,0	400±20	0,80	4,75	10,3
	323	7,5	900±10	1,80	4,75	13,5
	363	>15,0	280±20	0,56	3,30	10,3
	363	7,5	525±40	1,05	4,75	12,7
1000	298	>15,0	370±15	0,74	6,27	9,0
	298	7,5	600±20	1,20	4,75	11,0

Приложение. Величины τ_c и r оценены по уравнениям (3) и (4) соответственно с погрешностью 15—20%.

Качественное рассмотрение закономерностей изменения Δv и Δb с ростом β приводит к выводу, что в данной системе образуются комплексы, в которых на один ион Na^+ приходится несколько эфирных кислородов. Об этом свидетельствуют значения β в области запределивания этих зависимостей (например кривые 2 на рис. 2, б, г). С другой стороны, из рис. 2, а, в видно, что изменение параметров спектра при изменении β однозначно определяется соотношением, а не абсолютными значениями концентраций компонентов, от которых наблюдаемая картина практически не зависит. Этот факт свидетельствует, по нашему мнению, в пользу образования комплекса Na^+ только с атомами кислорода, принадлежащими одной цепи, т. е., по существу, внутримолекулярно.

Отметим, что комплексообразование протекает равновесно, поскольку параметры спектра полностью восстанавливаются при обратном изменении температуры (аналогичные данные получены и при кондуктометрических исследованиях).

Несомненно, что выбор между различными механизмами образования комплексов можно сделать только путем количественного описания зависимостей Δb и Δv от β . Следует, видимо, рассматривать следующие варианты: 1) все атомы кислорода системы независимы и образуют комплекс как низкомолекулярные лиганды; 2) полимер представляет собой набор краун-эфиров, сегментов или других заготовок образующих комплекс с одним ионом Na^+ ; 3) атомы кислорода цепи, входящие в комплекс, конформационно зависимы. В двух последних случаях предполагается, что комплексы являются исключительно внутрицепочечными.

Зависимость на рис. 2, г по внешним признакам напоминает кривые обычного комплексообразования по типу



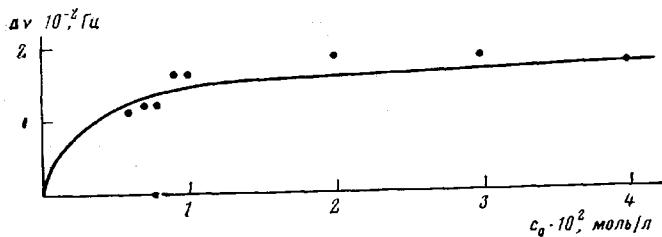


Рис. 3. Зависимость ширины сигнала ЯМР ^{23}Na для ПЭГ-1000 от исходной концентрации ТФБН при 80° ($\beta=20$). Кривая рассчитана по уравнению (7) при $K_e''=120$ л/моль. Разброс экспериментальных данных везде одинаковый ($\sim 10\%$)

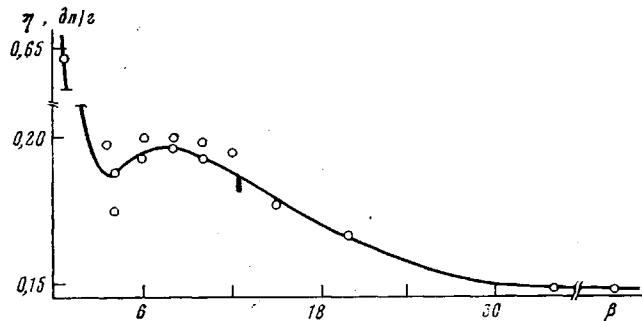


Рис. 4. Изменение характеристической вязкости ПЭГ-6000 с изменением β при 25° ($c=1,1$ г/дл). Последняя точка соответствует вязкости ПЭГ-6000 в отсутствие добавок ТФБН

и может быть использована для качественного выбора механизмов. Очевидно, что в случае 1 выражение для константы равновесия должно иметь вид

$$K_n' = [\text{NaO}_n]/[\text{Na}] \cdot [\text{O}]^n, \quad (6)$$

а кривые накопления комплекса при $n > 1$ — S-образный характер, чего не наблюдается в экспериментальных зависимостях.

Нетрудно показать, что выбранная кривая (рис. 2, г) согласуется с механизмом 2 при стехиометрии комплекса $n=6$ (выбор этой величины несколько произволен) и при величине константы равновесия

$$K_n'' = \frac{[\text{NaO}_n]}{[\text{Na}] \cdot [\text{O}_n]} = \frac{n[\text{NaO}_n]}{[\text{Na}] \cdot [\text{O}]} = \frac{nx}{(1-x)c_0(\beta-nx)}, \quad (7)$$

равной 220 ± 70 л/моль (80°); кривая 1 на рис. 2, г рассчитана по уравнению (7) с указанными параметрами. Величина x в уравнении (7) представляет собой долю связанного Na^+ , рассчитанную из химического сдвига $x = \Delta\delta/\Delta\delta_{\text{пред}}$. Этот результат показывает, что в образующихся комплексах Na^+ взаимодействует с большим числом атомов кислорода подобно тому, как это происходит при взаимодействии катионов с краун-эфирами и криптандами.

Аналогичной трактовке поддается кривая изменения ширины сигнала при разбавлении системы, т. е. зависимость $\Delta\delta$ от c_0 при фиксированном $\beta=20$ (рис. 3). Здесь расчет приводит к $K_e''=120 \pm 40$ л/моль (80° , ПЭГ-1000).

Высокая прочность комплексов при более низких температурах и осложнения, обусловленные спецификой метода ЯМР, чувствительного к

динамике ядер, не позволяют использовать для подобных расчетов остальные экспериментальные данные.

Следует отметить, что попытки трактовать область максимумов совокупностью двух комплексов с различной (например, 1:1 и 8:1) стехиометрией и различной устойчивостью дают качественное согласие с экспериментом, но вряд ли такая схема может быть принята без достаточных дополнительных подтверждений, а ее анализ требует более высокой точности эксперимента.

Вискозиметрия. Этот метод был выбран в качестве простейшего теста на изменение конформации и размеров макромолекул под влиянием комплексообразования. В θ -условиях, к которым близка данная система, характеристическая вязкость прямо пропорциональна объему полимерного клубка.

Результаты двух параллельных серий измерений характеристической вязкости как функции β (рис. 4) показывают, что наблюдается качественно согласующийся с данными ЯМР рост вязкости, свидетельствующий об увеличении размеров макромолекулы. Не очень ясной здесь является только природа резкого скачка при низких значениях β .

С одной стороны, это может быть результатом раскручивания макромолекул из-за сильного взаимодействия комплексов в цепи при ее насыщении катионами. С другой стороны, на этот эффект может параллельно накладываться образование межмолекулярных комплексов, ролью которых можно пренебречь для невозмущенных клубков с меньшими размерами. Первый из вариантов кажется нам наиболее вероятным. Для подтверждения этого можно указать, что концентрация, при которой начинается взаимодействие клубков, $c \sim 1/[\eta]$, существенно выше используемой в эксперименте ($c=1,1$ дл/г) даже для самых больших значений вязкости. Таким образом, эти данные также указывают на внутримолекулярный механизм комплексообразования.

Аналогичные зависимости изменения вязкости были обнаружены при исследовании взаимодействий ПЭО с КF в метаноле [21]: максимум вязкости при $\beta \approx 9$ указывал, по мнению авторов, на связывание девяти оксиэтиленовых звеньев с молекулой КF.

Кондуктометрия. Поскольку получение количественной информации о концентрации образующихся комплексов из данных ЯМР оказалось затруднительным, что не позволило уточнить механизм комплексообразования, то мы использовали кондуктометрический метод, применение которого для решения подобных задач основано на разности подвижностей ионов, в данном случае катиона в свободном и связанном состояниях. Этот метод, кроме того, почти не имеет концентрационных ограничений.

На рис. 5 *a, b* показаны зависимости эквивалентной электропроводности Λ ТФБН при разных концентрациях в зависимости от β для ПЭГ с $M=400, 1000, 6000$ и $20\ 000$, а также для 18-крауна-6.

Эти кривые с очевидностью подтверждают высокую прочность и стехиометрию комплексов, а также их внутримолекулярный характер, поскольку при концентрациях 10^{-3} – 10^{-4} моль/л не может быть и речи о взаимодействии клубков в растворе. Переход к низким концентрациям позволил получить кривые, которые можно использовать для анализа закономерностей комплексообразования.

Уравнение для полной проводимости системы имеет вид

$$\Lambda = \frac{[\text{Na}^+]}{c_0} \Lambda_0^+ + \frac{[\text{Na}_{\text{захв}}^+]}{c_0} \Lambda_0^+_{\text{захв}} + \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \Lambda_0^-, \quad (8)$$

где Λ_0^+ , $\Lambda_0^+_{\text{захв}}$ и Λ_0^- — предельные эквивалентные электропроводности свободного Na^+ и захваченного $\text{Na}^+_{\text{захв}}$ катионов и аниона A^- соответственно. Используя уравнение (8), уравнение баланса и условия электро-

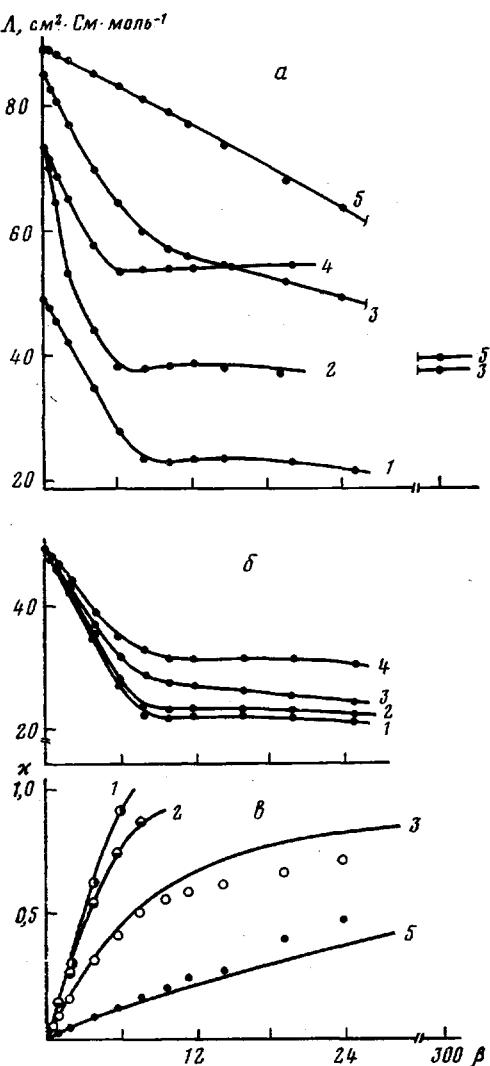


Рис. 5. Зависимость эквивалентной электропроводности Λ и степени комплексообразования x ТФБН от β при 25° : a — ПЭГ-6000 при $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); $5 \cdot 10^{-4}$ (3) и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (5); 18-краун-6 при $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4); b — ПЭГ-20 000 (1), 6000 (2), 1000 (3) и 400 (4), $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; a — ПЭГ-6000, обозначения как на рис. a , кривые рассчитаны по уравнению (7) при $K_n''/n = 500$ л/моль и $n = 6-8$.

нейтральности, получим выражение для степени связывания катиона

$$x = \frac{[\text{Na}_{\text{зах}}^+]}{c_0} = \frac{[\Lambda_0 - \Lambda]}{[\Lambda_0 - \Lambda_\infty]}, \quad (9)$$

в котором символы Λ_0 и Λ_∞ означают начальное и конечное значения электропроводности на кривой $\Lambda = f(\beta)$, соответствующие проводимости свободного и полностью связанного ТФБН. Зависимость этих величин от концентрации (рис. 1) несколько осложняет процедуру расчета x из эксперимента. Так, для ПЭГ-6000 величины Λ_0 и Λ_∞ находили из данных рис. 1, а в других случаях — непосредственно из зависимости Λ от β . Изменение x , рассчитанное из данных рис. 5, a по уравнению (9), с ростом β показано точками на рис. 5, a для ПЭГ-6000.

Закономерное ослабление степени связывания катиона с уменьшени-

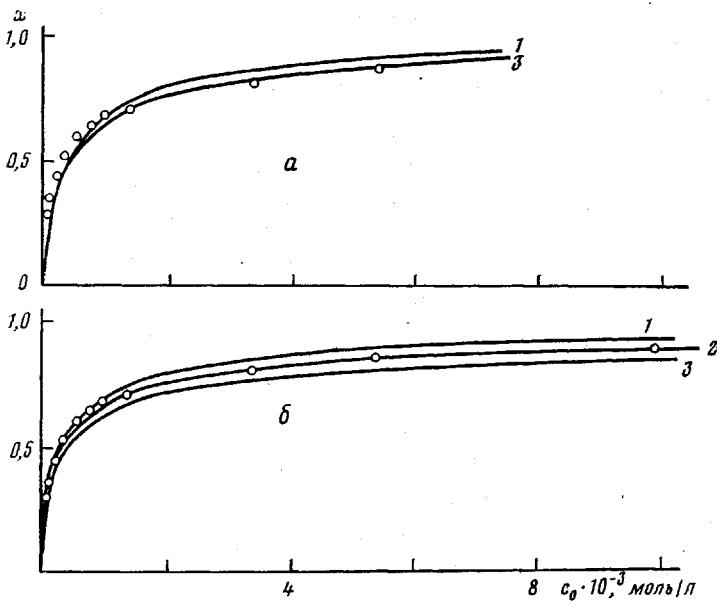


Рис. 6. Концентрационная зависимость степени комплексообразования ТФБН при 25° ($\beta=11,2$, ПЭГ-6000) в сопоставлении с расчетом по уравнениям (7) при $K_n''/n=300$ л/моль (а) и (10) при $K_n'''/n=600$ л/моль (б) для $n=6$ (1), 7 (2) и 8 (3)

ем исходной концентрации можно использовать для более строгой оценки константы равновесия комплексообразования. Отсутствие каких бы то ни было признаков S-образности кривых накопления комплекса позволяет окончательно исключить механизм 1 из рассмотрения. Кривые на рис. 5, в, рассчитанные по уравнению (7) с различными значениями n и K_n'' , показывают, что механизм 2 вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными в широком интервале величин c_0 и β . Наиболее близкими к опыту являются значения $K_n''/n=500$ л/моль при $n=6-8$.

Необходимо отметить, что расчет величины x , а затем констант равновесия из кривых $\Lambda=f(\beta)$, эквивалентных, по существу, кривым титрования металла лигандом, осложнен рядом обстоятельств. Так, в этом случае при больших β , очевидно, необходим учет влияния вязкости на проводимость, а также учет возможного изменения подвижности связанных катионов по мере уменьшения их числа на полимерной цепи. И то и другое, однако, трудно сделать корректно.

В связи с этим были выполнены серии измерений величины x при разбавлении системы при фиксированном $\beta=11$ (рис. 6), позволяющие хотя бы частично избежать указанных осложнений. На рис. 6, а, где величина x представлена как функция c_0 , показано, что ход этих кривых описывается уравнением (7) с $K_n''/n=300$ л/моль при $n=6-8$.

Уравнение (7) является, очевидно, лишь приближением к реальной ситуации, эквивалентным лэнгмюровской трактовке адсорбции. Существует необходимость учета степени заполнения макромолекулы комплексами, один из вариантов которого предложен в работах [4, 22]. В случае образования комплекса со стехиометрией n для константы равновесия получено выражение (в терминах данной работы)

$$K_n''' = \frac{nx}{(1-x)c_0(\beta-nx)} \exp\left(-\frac{\gamma}{1-\gamma}\right), \quad (10)$$

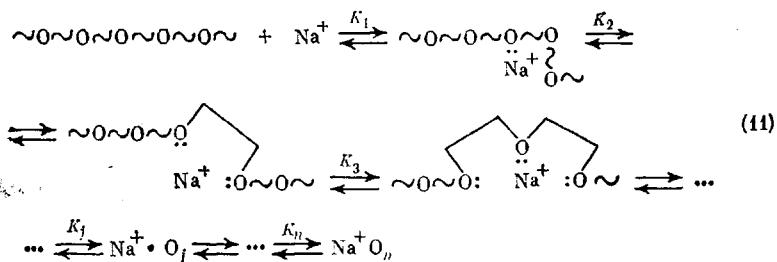
где $\gamma=nx/\beta$ — степень связанности кислородов цепи. Уравнение (10) учитывает резкий рост затруднений для образования комплексов по мере

заполнения макромолекулы. Кривые на рис. 6, б демонстрируют возможность анализа закономерностей комплексообразования Na^+ с ПЭГ в рамках уравнения (10); как видно, оно вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Значения констант равновесия в данном случае составляют $K_n'''/n=600$ л/моль при $n=6-8$. Обработка эксперимента в координатах $\{nx/\[(1-x)(\beta-nx)\]\} \exp[\gamma/(1-\gamma)] - c_0$ по методу наименьших квадратов приводит к $K_7'''=4180 \pm 40$ л/моль.

При попытке использования этого подхода для трактовки зависимостей $x=f(\beta)$ при низких значениях β , где цепь максимально насыщена комплексами, особенно в случае коротких цепей, мы столкнулись с не преодолимыми трудностями, которые показывают, как это уже отмечалось выше, что здесь возможно изменение n и K_n с ростом доли связанных атомов кислорода. Выполненный эксперимент, как нам кажется, не дает возможности провести более детальный анализ механизма комплексообразования.

Механизм комплексообразования. Вся совокупность данных по связыванию ионов Na^+ макромолекулами ПЭГ, полученных методами ЯМР ^{23}Na , вискозиметрии и кондуктометрии, показывает, что в образующихся комплексах несколько атомов кислорода одной макромолекулы входят в координационную сферу катиона. Внутримолекулярный характер и высокая прочность комплексов достаточно очевидны. Приведенные данные впервые количественно характеризуют уникальную способность ПЭО связывать катионы, обусловленную высокой донорностью кислородов и гибкостью цепи.

По какому же механизму образуются комплексы с такой высокой степенью конформации? Из сформулированных выше вариантов механизма наиболее оправдан, по нашему мнению, механизм 3, где конформационная зависимость атомов кислорода цепи может состоять в том, что связывание одного из них практически однозначно определяет связывание соседнего и т. д., причем возможность этого будет полностью определяться гибкостью цепи. Механизмы такого кооперативного связывания широко распространены при описании многоцентровых взаимодействий в протеинах [23–25]. По аналогии с этими представлениями схему образования комплекса можно записать следующим образом:



В такой схеме самой трудной является первая стадия, где теряется большая часть энтропии системы. Все последующие стадии, протекающие внутримолекулярно путем циклизации с насыщением координационной сферы иона металла атомами кислорода, идут с меньшими затратами энтропии. Наблюдаемая константа равновесия, очевидно, равна

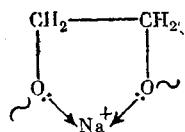
$$K_n = \prod_{j=1}^{i=n} K_j \quad (12)$$

или, принимая независимость констант циклизации от номера шага,

$$K_n = K_1 K^{n-1} = \sigma K^n, \quad (13)$$

где $\sigma = K_1/K$ — показатель кооперативности [25]. Уравнение (13) не предусматривает корреляции при переходе последовательных звеньев цепи в связанное состояние.

Отметим, что для гибкой цепи ПЭО наиболее вероятным представляется образование в структуре комплекса циклов минимального размера, т. е.



выгодность которых была показана квантово-механическими расчетами для диметоксиэтана как модели звена ПЭО. Образование петли с одним несвязанным кислородом невозможно из-за конформационных запретов, что было показано на молекулярных моделях, а еще большие петли, как известно, невыгодны по энтропийным причинам. Для подтверждения этого нами были выполнены расчеты вероятности образования циклов из ПЭО с разным числом атомов кислорода: на рис. 7 сплошная кривая рассчитана из распределения Гаусса, а точки отражают рассчитанные по Флори [26] вероятности осуществления указанной выше структуры и аналогичных ей структур, но с тремя последовательно связанными атомами кислорода в конформациях TGT и TGTTGT соответственно. Прямой расчет вероятности макроциклизации для ПЭО [27] также косвенно подтверждает этот вывод.

В таком случае можно принять выражение (13) для наблюдаемой константы комплексообразования и, воспользовавшись имеющимися в литературе оценками кооперативности σ для близких моделей ($\sigma \approx 10^{-4}$ л/моль [23]), оценить величины константы циклизации. Из $K_c \approx 4000$ л/моль получим

$$K = \left(\frac{4000}{10^{-4}} \right)^{1/6} = 18,5,$$

откуда вероятность того, что соседнее с данным звено цепи находится в связанном состоянии, равная $K/(1+K)$, составит около 0,95. Эта величина, видимо, и есть количественное выражение склонности ПЭО к внутрицепной сольватации активных центров в условиях анионной полимеризации окиси этилена [8].

Таким образом, совокупность полученных в работе данных позволяет заключить, что ПЭО образует с катионом Na^+ комплексы высокой прочности и высокой стехиометрии, причем в комплексообразовании участвуют атомы кислорода одной цепи. Преимущество полимера как сольватирующего агента перед мономером и растворителем определяется, главным образом, не большей донорной способностью атомов кислорода цепи, а полидентатностью и способностью к кооперативным взаимодействиям. Уникальная роль ПЭО в процессах сольватации определяется благоприятным сочетанием донорной способности гетероатома и гибкости цепи, в результате чего ПЭО может взаимодействовать с разными по размеру катионами. С другой стороны, те же данные показывают, что в процессах анионной полимеризации окиси этилена и, возможно, других гетероциклов сольватация катиона растущей ионной пары уже на ранних стадиях полностью определяется макромолекулами, причем при низких концен-

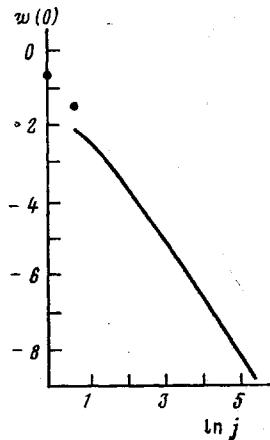


Рис. 7. К расчету вероятности образования циклов из ПЭО с разным числом атомов кислорода в цикле

трациях активных центров эта сольватация осуществляется по внутримолекулярному механизму.

Авторы выражают благодарность С. Г. Энгелюсу за интерес к работе и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamazaki N., Hirao A., Nakahama S. Functions of acyclic poly(ethylene oxide) homologs: Acceleration of nucleophilic reaction and selective ion transport through membranes.— J. Macromol. Sci. A, 1979, v. 13, № 3, p. 321.
2. Yanagida Sh., Takahashi K., Okahara M. Metal-ion complexation on noncyclic poly(oxyethylene) derivatives. II. PMR studies of the complexing with alkali and alkaline earth— metal cations.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 51, № 5, p. 1294; Даевадова С. А., Барабанова В. А., Алымова И. В., Платэ Н. А. Взаимодействие полизифиров макроциклического и макромолекулярного типов с ионами щелочных металлов и аммония.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, с. 1441; Медведь З. Н., Жигинкина А. К. Термодинамика комплексообразования ацетатов калия и натрия с простыми полизифирами.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 475.
3. Топчиеva И. Н., Соловьева А. Б., Кабанов В. А. Полимерные катализаторы на основе полистиленоксида.— Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 5, с. 1084; Топчиеva И. Н., Пекер Г. Ф., Постникова Г. Б., Курганов Б. И., Кабанов В. А. Спин-меченные полимерные катализаторы на основе полиоксиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2153.
4. Кабанов В. А., Паписов И. М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
5. Yanagida Sh., Takagashi K., Okahara M. Metal-ion complexation of noncyclic poly(oxyethylene) derivatives, I. Solvent extraction of alkali and alkaline earth— metal thiocyanates and iodides.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 6, p. 1336.
6. Panayotov I. M., Petrova D. T., Tsvetanov Ch. B. On the nature of red potassium solutions in benzene, obtained in the presence of poly(ethylene oxide).— Makromolek. Chem., 1975, B, 176, № 3, с. 815; Panayotov I. M., Tsvetanov Ch. B., Dimov D. K. Interaction between poly(ethylene oxide) and fluorenil alkali metal compounds in tetrahydrofuran.— Ibid., 1976, B, 177, № 1, S. 279.
7. Lee C. C., Wright P. V. Order-disorder transformations in ionic complexes of poly(ethylene oxide).— Polymer, 1978, v. 19, № 2, p. 234.
8. Казанский К. С., Птицына Н. В., Казакевич В. Р., Дубровский С. А., Берлин П. А., Энгелис С. Г. Эффекты сольватации активных центров в анионной полимеризации окиси этилена.— Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 4, с. 858.
9. Берлин П. А., Лебедев В. Л., Богатуровъянц А. А., Казанский К. С. Квантовохимическое моделирование активных центров анионной полимеризации окиси этилена.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1600.
10. Greenberg M. S., Bodner R. L., Popov A. I. Spectroscopic studies of ionic solvation, XIV. A sodium-23 nuclear magnetic resonance and electrical conductance study of contact ion pairs in nonaqueous solvents.— J. Phys. Chem., 1973, v. 77, № 20, p. 2449; Mei E., Popov A. I., Dye D. L. Complexation of the cesium cation by macrocyclic polyethers in various solvents. A cesium-133 nuclear magnetic resonance study of the thermodynamics and kinetics of exchange.— Ibid., 1977, v. 81, № 17, p. 1677.
11. Птицына Н. В., Шупик А. Н., Казанский К. С., Архипович Г. Н. Исследование координации органических окисей с ионом Na^+ методом ЯМР ^{23}Na .— Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 6, с. 1412.
12. Ricard A. NMR study of ^{23}Na complexing by polyethers, siloxanes and polyamides.— Europ. Polym. J., 1979, v. 15, № 1, p. 1.
13. Solomon O. F., Cottlesman B. S. Consideration about the possibility of determining $[\eta]$ and K by means of the «one point measurement» method.— Makromolek. Chem., 1969, B, 127, S. 153.
14. Unni A. K. R., Elias L., Schiff H. J. The conductivities of some quaternary ammonium chlorides and bromides in nitromethane at 25°.— J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 6, p. 1216.
15. Coplan M. A., Justice M.-C., Quintim M. Conductibilité ionique limite des ions tétraphénylborure, tétrabutylammonium et triisoamylbutylammonium dans le nitrométhane à 25° C.— J. chim. phys., 1968, v. 65, № 6, p. 1152; Coetzee J. F., Cunningham G. P. Evaluation of single ion conductivities in acetonitrile, nitromethane and nitrobenzene using tetraisoamylboride as reference electrolyte.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 12, p. 2529.
16. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностран. лит., 1954.
17. Fuoss R. M. Solution of the conductance equation.— J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, № 3, p. 488.

18. *Detellier Ch., Laszlo P.* Structure de paires d'ions du sodium dans les solvants oxygénés.— Bull. Soc. chim. Belges, 1975, v. 84, № 11, p. 1081.
19. *Jenks G. J.* NMR investigation of the nitrogen quadrupole coupling constant in liquid samples.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 2, p. 658.
20. *Detellier Ch., Laszlo P.* Mobilité du cation sodium dans une série de solvants oxygénés.— Bull. Soc. chim. Belges, 1975, v. 84, № 11, p. 1087.
21. *Lundberg R. G., Bailey F. E., Callard R. W.* Interactions of inorganic salts with poly(ethylene oxide).— J. Polymer Sci., A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1563.
22. *Ходаков Ю. С., Берлин А. Л., Каллеев Г. И., Миначев Х. М.* Равновесие в идеальном адсорбированном слое при мультиплетной адсорбции.— Теоретич. и эксперим. химия, 1969, т. 5, вып. 5, с. 631.
23. *Engel J., Winklmair D.* Cooperative association.— In: Protein — protein interaction. N. Y.: Springer (Ed. by Jaenicke R. and Helmreich E.), 1972, p. 111.
24. *Laiken N., Némethy G.* A model for the binding of flexible ligands to the surface of proteins and other macromolecules, I. Statistical-mechanical treatment. II. The properties of ligand-macromolecule systems.— J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 25, p. 442–4431.
25. *Schwarz G.* Cooperative binding to linear biopolymers. I. Fundamental static and dynamic properties.— Europ. J. Biochem., 1970, v. 12, № 3, p. 442, 454, 461.
26. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
27. *Mattice L.* Dimensional changes accompanying the formation of poly(oxyethylene) macrocycles.— Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 944.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.VI.1980

FORMATION OF COMPLEXES OF Na^+ IONS WITH POLETHYLENE GLYCOL

*Arkhipovitch G. N., Dubrovskii S. A., Kazanskii K. S.,
Shekupik A. N.*

Summary

The interaction of sodium tetraphenylborate with polyethylene glycol of molecular masses 400, 1000, 6000 and 20000 in nitromethane at 25 and 80° has been studied by NMR ^{23}Na , viscosimetry and conductometry methods. The formation of complexes with Na^+ binded with several (6–8) oxygen atoms of one macromolecule is found. The equilibrium constants of complexes formation are evaluated. The features of complexes formation due to the polymer nature of a ligand as well as the possibilities of usage of such interactions are discussed.