

УДК 541(64+49):539.199

**ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
И КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ТРИОИДОДОМ КАЛИЯ**

Алферова Л. В., Топоркова Е. Б., Калниньш К. К.

Изучено комплексообразование триодида калия с полиэтиленоксидом в водном растворе в широком диапазоне концентраций и ММ полимера. Установлена независимость стехиометрии комплекса от соотношения компонентов и ММ полимера. Из спектральных данных получены сведения о структуре и конформационном состоянии комплекса.

Наличие в мономерных звеньях полиэтиленоксида (ПЭО) атома кислорода, проявляющего электронодонорные свойства, способствует образованию различных полимерных комплексов ПЭО как с низко-, так и с высокомолекулярными соединениями. Свойства полимерных комплексов ПЭО существенно отличаются от свойств исходного полимера, поэтому комплексообразование можно рассматривать как процесс его модификации.

В настоящее время известны комплексы полимеров окиси этилена с низкомолекулярными соединениями, такими как мочевина [1], тиомочевина [2], хлористая ртуть [3], соли щелочных металлов [4], соли металлов переменной валентности [5].

В ряде работ комплексообразование использовано для количественного определения полиэтиленгликолов (ПЭГ). В методике [6], предложенной Ничуговским, ферроцианид калия образует с ПЭГ сравнительно непрочный комплекс, существование которого в значительной степени зависит от pH среды и степени полимеризации ПЭГ. Для определения концентрации олигомера Плюроник-Ф-68 в биологических жидкостях использованы водные растворы иода [7, 8].

Взаимодействие ПЭО с KI₃ практически не исследовано. Имеется указание на то, что низкомолекулярный ПЭО образует с KI₃ растворимый в спирте комплекс [9]. В работе [10] была предпринята попытка исследовать взаимодействие водного раствора ПЭО с KI₃, но сделанные авторами выводы представляются нам несостоительными.

Более многочисленны данные о взаимодействии иода с низкомолекулярными донорами электронов, содержащими кислородные атомы — циклическими и простыми эфирами [11, 12]. Несмотря на значительное число исследований, посвященных строению и свойствам комплексов иода с донорами электронов, до сих пор существуют расхождения при интерпретации спектральных и физико-химических закономерностей [13]. Это отчасти связано с многообразием процессов комплексообразования в системах иод — донор электронов, в которых принимают участие помимо исходных реагентов также и промежуточные продукты химических превращений.

В данной работе изучено комплексообразование KI₃ с ПЭО в водном растворе в широком диапазоне концентраций и ММ полимера.

Использовали монодисперсные ПЭГ фирмы «Merk» с $M=400-40\,000$, а также синтезированный нами ПЭО с $M=1\cdot10^6$. Комплексообразование полимеров с KI₃ изучали в водных и спиртовых растворах. При взаимодействии водного или спиртового раствора ПЭО с 0,05 M раствором I₂ в 2 M растворе KI независимо от порядка смешения компонентов выпадает осадок желто-бурового цвета, устойчивый при длительном хранении. Осадок отделяли фильтрованием или центрифугированием и промывали 2 M раствором KI до отрицательной реакции на иод. Стехиометрию комплекса определяли по количеству иода, вошедшего в комплекс или оставшегося в фильтрате. Иод от-

титровывали тиосульфатом натрия или определяли спектрофотометрически при $\lambda=290$ нм. В последнем случае фиксировали непрореагировавший иод, оставшийся в фильтрате. Суммарное содержание иода в комплексе и в фильтрате соответствовало концентрации иода, взятого для реакции.

Количественное определение иода в комплексе показывает, что взаимодействие с полимером останавливается на стадии комплексообразования. В табл. 1 приведены данные по составу комплекса мономерное звено — I_2 в зависимости от соотношения взятых реагентов. Из этих данных следует, что иод связывается с ПЭО в определенном стехиометрическом соотношении независимо от соотношения реагентов: на восемь мономерных единиц полимера приходится 1 моль иода. Состав комплекса не изменяется также и от порядка смешения компонентов.

Таблица 1

Состав комплекса $\alpha_{\text{комп}} KI_3$ с ПЭГ ($M=4000$) при различных соотношениях исходных компонентов $\alpha_{\text{исх}}$

[ПЭГ], ммоля	$[CH_2CH_2O] \cdot 10^2$, моль/л	$\alpha_{\text{исх}}^*$	[I_2], ммоля		$\alpha_{\text{комп}}^*$
			в фильтрате	в комплексе	
2,272	15,1	4,55	0,208	0,287	7,93
1,136	7,58	2,27	0,352	0,143	7,94
0,568	3,79	1,13	0,427	0,072	7,92
0,227	1,51	0,45	0,469	0,029	7,93

* $\alpha = [CH_2CH_2O] : [I_2]$.

Как известно, на комплексообразование полимерных молекул с низкомолекулярными соединениями большое влияние оказывает ММ полимера. В ряде случаев в комплексообразовании участвуют только полимеры с определенной степенью полимеризации, в то время как олигомеры или низкомолекулярные соединения вообще не способны образовывать комплекс. Например, поливинилацетат [14] образует комплекс с иодом, начиная лишь со степени полимеризации, превышающей 12.

По данным Кирша [15], способность к взаимодействию поливинилпирролидона с I_3^- зависит от ММ макромолекул в интервале от 1000 до 5000, оставаясь неизменной для более высокомолекулярного полимера. Зависимость от ММ авторы объясняют двумя факторами — частичной дегидратацией звеньев по мере роста молекул от олигомера к полимеру и повышением числа контактов между малой частицей и звеньями цепи полимера.

С целью выяснения характера связывания KI_3 ПЭО и установления возможности его количественного определения в водных растворах и биологических жидкостях (принимая во внимание возможность химической и биологической деструкции ПЭО) определен состав комплексов в зависимости от ММ полимера в интервале значений $M=400 - 1 \cdot 10^6$.

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что ММ полимера в указанном интервале не влияет на стехиометрию образующегося комплекса.

Таким образом, при комплексообразовании ПЭГ и ПЭО с KI_3 независимо от соотношения компонентов, порядка их смешения и ММ полимера стехиометрия комплекса остается постоянной. Комплексообразование не сопровождается деструкцией полимера. Эти особенности комплексов иода использованы нами для количественного определения гомо- и сополимеров окиси этилена в водных растворах и биологических жидкостях [16].

Представляло интерес изучение структуры комплекса ПЭО с KI_3 . Исследованию комплексов ПЭО с низкомолекулярными соединениями посвящено значительное число работ, касающихся определения констант равновесия, термодинамических параметров и стехиометрии комплексов различных солей щелочных металлов с ПЭО методами равновесного диффузии [4], электронной спектроскопии [17] и ЯМР [18]. Установлена определенная корреляция между исследованными характеристиками и природой катиона.

Состав комплекса KI_3 с ПЭГ и ПЭО различных ММ *

Таблица 2

M	[I ₂], ммоли		$\alpha_{\text{комп}}$	M	[I ₂], ммоли		$\alpha_{\text{комп}}$
	в фильтре	в комплексе			в фильтре	в комплексе	
400 **	0,108	0,144	7,89	4000	0,110	0,142	8,00
600	0,110	0,147	7,73	15 000	0,109	0,143	7,94
1000	0,109	0,143	7,94	20 000	0,109	0,143	7,94
1500	0,109	0,143	7,94	40 000	0,108	0,144	7,89
2000	0,108	0,144	7,89	$1 \cdot 10^6$	0,110	0,142	8,00
3000	0,108	0,144	7,89				

* Во всех опытах концентрация полимера составляла 1,136 ммоля, что соответствовало $[CH_2CH_2O] = 7,58 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

** ПЭГ с M=400 образует комплекс с KI_3 в водном растворе в виде темно-буровой маслянистой жидкости; точность определения иода в комплексе зависит от тщательности отделения комплекса от маточного раствора.

В зависимости от условий комплексообразования катион щелочного металла может координировать с различным числом (от четырех до восьми) элементарных звеньев макромолекулы. Имеющиеся в литературе данные позволяют считать, что ассоциация нейтральных солей с ПЭО происходит за счет взаимодействия катиона с отрицательно заряженным кислородом цепи аналогично связыванию катиона краун-эфирами.

В ряде случаев на комплексообразование существенно влияет природа противоиона, причем влияние аниона определяется не ионной силой, а способностью к поляризации [19], что также подтверждается нашими данными по комплексообразованию ПЭО с KI_3 и KI в водных растворах. Комплекс ПЭО с KI_3 выпадает из раствора, а с KI вообще не образуется.

Комplexообразование макромолекул с низкомолекулярными соединениями часто сопровождается конформационными и морфологическими изменениями полимера.

Фентоном [20] было установлено, что рентгенограммы и ИК-спектры ПЭО и его комплексов с солями щелочных металлов существенно отличаются. Морфологические изменения, сопровождающиеся образованием сферолитов и приводящие к трансформации порядок — беспорядок, наблюдал Ли [21] при комплексообразовании ПЭО с NaI и NH₄Cl. Наиболее детально конформационные изменения ПЭО изучены при комплексообразовании с $HgCl_2$ [3]. При этом получается комплекс состава 4:1, и исходная конформация TTG изменяется на T₅G T₅G', где G и G' — правая и левая гошконформации.

Твердые, порошкообразные комплексы ПЭО с KI₃ исследованы методами ИК- и УФ-спектроскопии. В электронных спектрах водных растворов комплекса ПЭО с KI₃ наблюдаются максимумы при 34 000 и 26 500 см⁻¹, характерные для иона I₃⁻. Эти полосы обусловлены переходами в комплексе с переносом заряда I₃⁻, причем расщепление связано с наличием двух донорных орбиталей иодид-иона. Положение полос дублета и их ширина существенно зависят от соотношения I⁻ : I₂. При эквимольном соотношении частоты максимумов полос комплекса в растворе составляет 34 200 и 27 600 см⁻¹ (рис. 1). В модельных экспериментах при вариации соотношения I⁻ : I₂ показано, что полоса 27 600 см⁻¹ смещается в сторону низких частот по мере увеличения содержания I₂, полосы заметно уширяются. Характеристики спектра (рис. 1, кривая 2) указывают на то, что выпадающий из раствора полимерный комплекс содержит некоторый избыток I₂, в результате чего образуются комплексы, в составе которых имеются ионы I₅⁻ поглощающие при более низких частотах, чем I₃⁻. Промывание водой данного комплекса приводит к еще большему обогащению последнего молекулярным иодом (рис. 1, кривая 3), что сопровождается дальнейшим низкочастотным сдвигом полосы при 25 400 см⁻¹ и ее уширением.

Дополнительная информация о структуре комплексов ПЭО может быть получена из анализа ИК-спектра (рис. 2). В конформационно-чувствительной области спектра 400—700 см⁻¹ наблюдается дублет 518/533 см⁻¹ и ряд

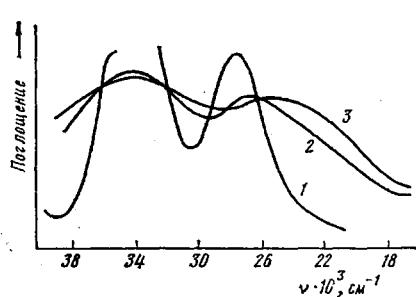


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса ПЭО с KI_3 в водном растворе (1), в таблетке с КВг (2) и в таблетке с КВг после промывания комплекса водой (3)

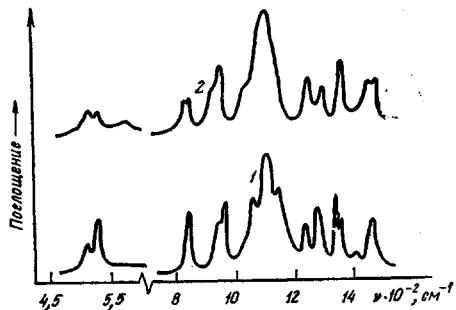


Рис. 2. ИК-спектры ПЭО (1) и его комплекса с KI_3 , (2) в таблетках с КВг

слабых полос при 500 и 570 см⁻¹. Наличие отчетливого дублета 518/533 см⁻¹ свидетельствует о том, что макромолекулы ПЭО в полимерном комплексе имеют регулярное строение, по-видимому, с некоторыми нарушениями. ПЭО в кристаллическом состоянии, как известно, характеризуется спиральной конформацией 7/2. В ИК-спектрах ей отвечает дублет 510/530 см⁻¹ и весьма характеристичная полоса симметричных валентных колебаний С—О 844 см⁻¹ (рис. 2). Появление полос 830 и 930 см⁻¹ в ИК-спектре комплекса ПЭО свидетельствует об искажении спиральной структуры 7/2. Можно предположить, что наблюдаемые спектральные эффекты при комплексообразовании ПЭО связаны с конформационным переходом, в результате которого спираль 7/2 переходит в некоторую новую конформацию при сохранении основного структурного элемента *TGT*. Если учесть, что, согласно стехиометрии комплекса, на одну молекулу KI_3 приходится восемь мономерных единиц полимера, то имеется основание предполагать образование новой конформации макромолекулы из спирали 7/2 путем изменения знака поворота вокруг связи С—С (структуры типа *TGTTG'T*). При этом возникают квазиплоские циклические структуры, в которых локализуются молекулы KI_3 . Полоса валентных колебаний С—О испытывает небольшой низкочастотный сдвиг, который, как можно заключить, обусловлен образованием донорно-акцепторной связи О...K⁺. Это взаимодействие вносит, по-видимому, основной вклад в энергию стабилизации полимерного комплекса. Наряду с этим необходимо учитывать диполь-дипольное взаимодействие между соседними ионными парами K⁺ I_3^- , внедренными в матрицу полимера. Таким образом, комплекс ПЭО с KI_3 характеризуется строгой стехиометрией и регулярным строением полимерной цепи, образующей циклические участки, в которых локализуются ионные пары K⁺ I_3^- .

ЛИТЕРАТУРА

1. Tadokoro H., Yoshihara T., Chatani Y., Murachashi S. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 4, p. 363.
2. Bailey F. E., France H. G. J. Polymer Sci., 1961, v. 49, № 152, p. 397.
3. Iwamoto R., Saito Y. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 8, p. 1509.
4. Lundberg R. D., Bailey F. E., Calard R. W. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1563.
5. Рузев А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 213.
6. Ничуговский Г. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 392.
7. Heron M. W., Paton B. C. Analyt. Biochem., 1968, v. 24, № 2, p. 491.
8. Ty A. Microchem. J., 1979, v. 24, № 3, p. 287.
9. Springer R., Lang R. Wehrmedizin, 1967, B. 5, № 1, S. 146.
10. Hiskey C. F., Cantwell F. F. J. Pharm. Sci., 1966, v. 55, № 2, p. 166.
11. Tamres M., Brandon M. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 9, p. 2134.
12. Yamada H., Koizumi K. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 7, p. 1543.
13. Городыкский В. А., Морачевский А. А., Бахшиев Н. Г. В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах. М.: Наука, 1977, с. 72.
14. Morishima Y., Fujisawa K., Nozakura S. Polymer Letters, 1976, v. 14, № 8, p. 467.

15. Кирш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2774.
16. Алферова Л. В., Топоркова Е. Б., Алексюк Г. П., Завирюха В. Л. А. с. 761905 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 33, с. 213.
17. Давыдова С. Л., Платэ Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1441.
18. Arkhipovich G. N., Dubrovsky S. A., Kazansky K. S., Ptitsina N. V., Shupik A. N. In: 21st Microsymposium «Ring-opening polymerization of heterocycles». Praha, 1980, p. M2-1.
19. Bailey F. E., Koleske J. V. Poly(ethylene oxide). N. Y. Acad. Press, 1976, p. 97, 101.
20. Fenton D. F., Parker J. M., Wright P. V. Polymer, 1973, v. 14, № 11, p. 589.
21. Lee C. C., Wright P. V. Polymer, 1978, v. 19, № 2, p. 234.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1982

**FEATURES OF COMPLEXATION AND CONFORMATIONAL
TRANSFORMATIONS OF POLYETHYLENE OXIDE DURING ITS
INTERACTION WITH POTASSIUM TRIIODIDE**

Alferova L. V., Toporkova Ye. B., Kalnin'sh K. K.

S u m m a r y

The formation of the complex of potassium triiodide with polyethylene oxide in aqueous solution has been studied in the wide range of concentrations and MM of the polymer. The independence of stoichiometry of the complex on the components ratio and MM of the polymer was established. The information concerning the structure and conformational state of the complex was obtained from spectral studies.