

УДК 541(64+49)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ТИОЦИАНАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж.,
Салтыбаева С. С.

Методами ИК-, КР, ЯМР¹³C, ²³Na и ⁷Li-спектроскопии, широкоуглового рентгеновского рассеяния и вискозиметрии исследовано взаимодействие ПЭГ различной молекулярной массы с тиоцианатами щелочных металлов и аммония. Показано влияние природы и размеров катионов на реакцию комплексообразования. Обсуждается роль роданид-аниона в формировании молекулярных комплексов.

Комплексные соединения полизифиров с различными солями щелочных металлов в последние годы стали объектами интенсивных исследований [1–6]. Одной из хорошо изученных и интересных систем являются комплексы ПЭГ с иодидами, перхлоратами, тиоцианатами и другими солями щелочных металлов [1, 4–6]. Эти комплексы обладают высокой ионной проводимостью, и на их основе возможно создание твердых электролитов [7, 8].

В настоящей работе различными физико-химическими методами изучено взаимодействие ПЭГ с тиоцианатами натрия, калия, аммония и лития.

Твердые комплексы ПЭГ ($M=600-1,5 \cdot 10^6$) с NaSCN, KSCN, NH₄SCN, LiSCN получали при различных мольных отношениях исходных компонентов из метанола [9]. ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KCl, КР-спектры — на спектрофотометре «RAMANOR HG-2S» (Франция) при комнатной температуре. Для возбуждения использовали линию аргонового лазера $\lambda=488,0$ нм. Мощность излучения 200 мВт. Спектральная ширина щели составляла 5 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹³C, ²³Na, ⁷Li ПЭГ, NaSCN, LiSCN, а также комплексов в метаноле при 308 К регистрировали с помощью спектрометра WP-80 («Bruker») при частотах 20,155; 21,196; 31,140 МГц соответственно. В качестве стандартов использовали тетраметилсиликан (TMS) и насыщенные водные растворы NaCl, LiCl. Рентгенодифрактометрические исследования систем ПЭГ — соль проводили на приборе ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой УВД-2000. Вязкость растворов ПЭГ ($M=40 \cdot 10^6$) и комплексов измеряли в вискозиметре Уббелоде при 298±0,5 К. Использованные соли квалификации х. ч. очищали по общепринятой методике.

ИК- и КР-спектроскопия. На рис. 1 представлены КР-спектры ПЭГ, NaSCN и комплекса. Сравнение показывает, что спектр комплекса существенно отличается от спектров как ПЭГ, так и NaSCN [10]. В комплексе происходит расщепление плоскостных деформационных колебаний групп CH₂ при 846 см⁻¹ (845 см⁻¹ в ИК), валентных колебаний групп COC при 1064 см⁻¹ (1064 см⁻¹ в ИК). Симметричные и асимметричные колебания групп COC при 1128 и 1143 см⁻¹ сдвигаются в низкочастотную область: такой же сдвиг испытывают частоты деформационных колебаний групп CH₂, а частоты валентных CH-колебаний повышаются. Образование комплекса между ПЭГ и NaSCN отражается также на валентных колебаниях SCN⁻. Полосы C=N в ИК- и КР-спектрах комплекса ПЭГ — NaSCN поникаются на 40 и 34 см⁻¹, а полосы C—S, наоборот, повышаются на 15 и 19 см⁻¹ соответственно. Изменение частот ν_{CN} и ν_{CS} укладывается в рамки известного спектроскопического критерия [11] и позволяет предположить, что в комплексах SCN⁻ переходит в резонансную структуру S^{-1/2}— \equiv C—N^{-1/2}. Аналогичное изменение характеристических частот ν_{CN} , ν_{CS} и ν_{COC} наблюдается и для остальных комплексов (табл. 1). Основываясь на

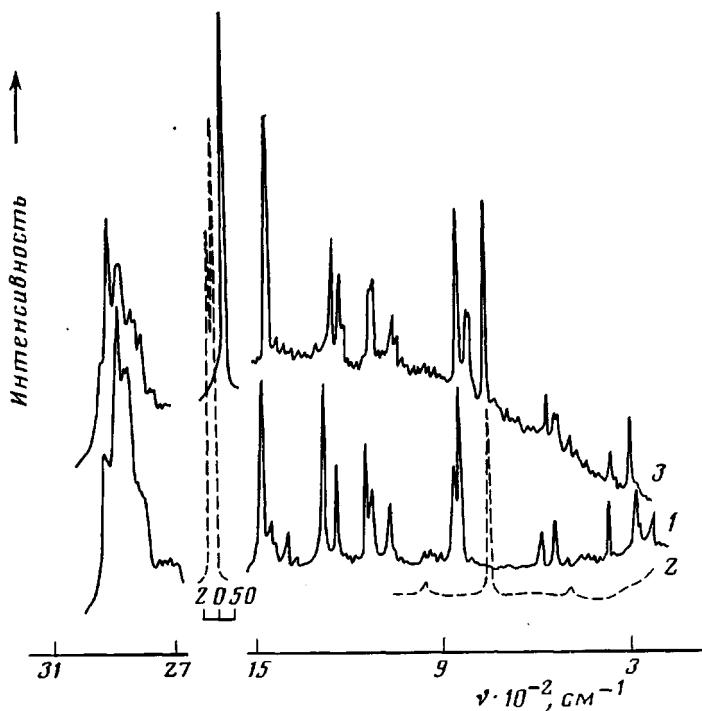


Рис. 1. КР-спектры ПЭГ ($M=3 \cdot 10^3$) (1), NaSCN (2) и комплекса (3)

возможности реализации названной резонансной структуры тиоцианатиона, с учетом двухспиральной модели, предложенной в работе [12], было выдвинуто следующее предположение: в твердых комплексах тиоцианатионы могут электростатически взаимодействовать одновременно через S- и N-концы с катионами, находящимися внутри полостей двойных спиралей.

Таблица 1

Некоторые характеристики комплексов ПЭГ – соль

Соль	Частота, см⁻¹										Агрегатное состояние комплексов	
	КР-спектроскопия					ИК-спектроскопия						
	соль		комплекс			соль		комплекс				
	ν_{CS}	ν_{CN}	ν_{CS}	ν_{CN}	ν_{COC}	ν_{CN}	ν_{CN}	ν_{COC}				
LiSCN	754	2092	765	2076	1136		2075	1110	1 : 1	6	Вязкая жидкость То же	
			767	2087	1136		1110	1 : 1	40			
NaSCN	756	2069	775	2045	1136	2080	2052	1110	4 : 1	0,6	Кристаллический То же »	
		2079	776	2047	1137		2040	2040	4 : 1	1500		
			755	2047	1138	2053	2041	1106	4 : 1	3		
KSCN	751	2055	755	2047	1140			1107	4 : 1	15	Кристаллический То же	
KSeCN	562	2068	755	2047	1140			1107	4 : 1	1500	»	
		2077	2052	1138	2070	2057	1098	4 : 1	40			
NH_4SCN	757	2069	758	2067	1143	2082	2066	1115	4 : 1	3	Вязкая жидкость Кристаллический То же	
		2078				2058	2045	1110	4 : 1	15		
			772	2038	1140		2065	1110	4 : 1	1500		
			772	2038	1140		2050					

Примечание. Значения ν_{COC} ПЭГ в КР- и ИК-спектрах равны 1143 и 1115 см⁻¹ соответственно.

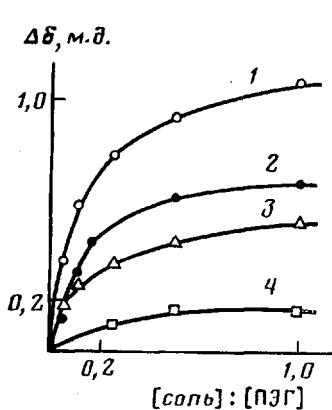


Рис. 2

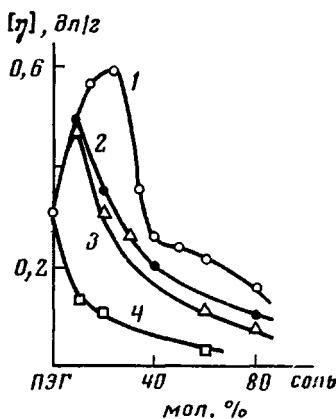


Рис. 3

Рис. 2. Изменение хим. сдвига сигналов углеродных ядер ПЭГ в присутствии тиоцианатов натрия (1), калия (2), аммония (3) и лития в метаноле (4)

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости систем ПЭГ – соль от соотношения компонентов NaSCN (1), KSCN (2), NH₄SCN (3) и LiSCN (4) в метаноле

Интересно проследить за влиянием природы и размеров катионов на процессы формирования комплексов (табл. 1). Кристаллические комплексы ПЭГ – NaSCN и ПЭГ – KSCN образуются в широком интервале изменений молекулярных масс ПЭГ. Кристаллизация комплекса ПЭГ – NH₄SCN ($M=15 \cdot 10^3$) наступает в течение нескольких суток. Тогда как комплекс ПЭГ – LiSCN независимо от молекулярной массы ПЭГ представляет собой жидкий продукт.

ЯМР-спектроскопия. На рис. 2 показана зависимость химического сдвига сигналов углеродов ПЭГ от мольного отношения [соль] : [ПЭГ] для NaSCN, KSCN, NH₄SCN. Начиная с мольного отношения [ПЭГ] : [соль] = 6–8 наблюдается слабая зависимость $\Delta\delta$ углеродных ядер от концентрации тиоцианатов натрия, калия и аммония. Это указывает на связывание одним катионом от 6 до 8 мономерных звеньев ПЭГ. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными работ [1, 5, 13]. Однако для комплекса ПЭГ – LiSCN кривая зависимости $\Delta\delta$ углеродных атомов достигает постоянного значения при отношении [соль] : [ПЭГ] = 1 : 1. По-видимому, в случае LiSCN реализуется иной механизм комплексообразования.

Значения кажущихся констант равновесия, рассчитанные из зависимости $\Delta\delta/[D]$ от $\Delta\delta$ ([D] – мольная доля тиоцианатов щелочных металлов и аммония) по известной методике [14], составляют 4,2; 2,4; 1,8 и 0,4 л/моль для ионов Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Li⁺.

ЯМР ²³Na- и ⁷Li-спектроскопия показывает, что, как и в случае сигналов углеродных ядер, изменение $\Delta\delta$ для ионов Na⁺ больше, чем для ионов Li⁺. Это свидетельствует об образовании прочного комплекса между ПЭГ и Na⁺. Ранее авторы работы [5] пришли к такому выводу при изучении комплексообразования ПЭГ с тетрафенилборатом натрия методом ЯМР

Таблица 2

Хим. сдвиги (в м. д.) ⁷Li и ²³Na, а также полуширина линии (Гц) ²³Na при различных мольных отношениях [ПЭГ] : [соль]

[ПЭГ] : [соль]	$\Delta\delta$		$\Delta\nu_{1/2}$ ²³ Na	[ПЭГ] : [соль]	$\Delta\delta$		$\Delta\nu_{1/2}$ ²³ Na
	⁷ Li	²³ Na			⁷ Li	²³ Na	
20	0,157	4,550	10,5	2	0,157	1,843	4,5
10	0,157	3,916	9,6	1	0,078	0,979	2,7
4	0,157	2,534	6,6	0	0	0	1,2

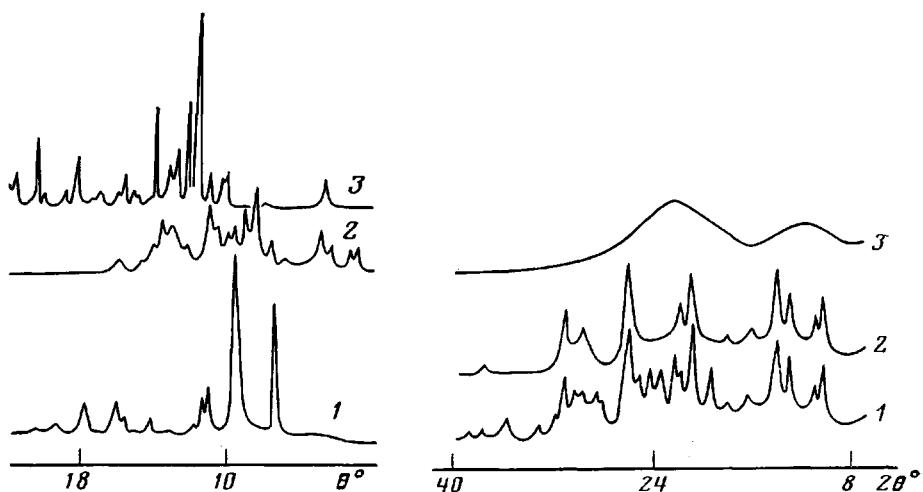


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы ПЭГ с $M=3 \cdot 10^3$ (1), NaSCN (3) и комплекса (2) при 308 К

Рис. 5. Рентгенодифрактограммы комплекса ПЭГ – NaSCN при 308 (1), 413 (2) и 443 К (3). [ПЭГ] : [NaSCN] = 4 : 1

^{23}Na -спектроскопии. Если предположить, что величина $\Delta\delta$ углеродных ядер ПЭГ отражает эффективность связывания катионов, то выбранные ионы можно расположить в ряд $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$.

Отношение [ПЭГ] : [NaSCN], определенное из зависимости полуширины линий $\Delta\nu_{\text{H}}$, приближается к 6 : 1 (табл. 2) и удовлетворительно согласуется с составом комплекса, оцененным из ЯМР ^{13}C .

Вискозиметрия. Изменение характеристической вязкости комплексов ПЭГ ($M=4 \cdot 10^4$) от мольного соотношения исходных компонентов показано на рис. 3. Как и в работах [4, 5], появление максимума на кривых вязкостей можно объяснить раскручиванием макромолекул в результате электростатического отталкивания катионов, ассоциированных с оксиэтиленовой цепью. Максимальное значение $[\eta]$, соответствующее [ПЭГ] : [NaSCN] = 4 : 1, [ПЭГ] : [KSCN] = 9 : 1 и [ПЭГ] : [NH₄SCN] = 9 : 1, по-видимому, указывает на состав образующихся комплексов. Поведение системы ПЭГ – LiSCN трудно объяснить. Резкое падение $[\eta]$ в присутствии LiSCN, вероятно, связано с его высылающим эффектом.

Рентгенодифрактометрические измерения. На рис. 4 показаны рентгенодифрактограммы ПЭГ-3000, NaSCN и [ПЭГ] : [NaSCN] = 4 : 1. Аналогичные рентгеновские спектры сняты и для остальных систем ПЭГ – соль. За исключением комплекса ПЭГ – LiSCN, характер дифракционных картин комплексов свидетельствует об образовании новой кристаллической фазы. На рис. 5 представлены высокотемпературные дифрактограммы комплекса ПЭГ – NaSCN. При 413 К часть рефлексов дифракционных картин исчезает. Полный переход в однофазную систему происходит при 443 К. Это указывает на существование двух типов молекулярных комплексов, различающихся между собой по температурам плавления. Для системы ПЭГ – KSCN также характерно образование двух типов молекулярных комплексов с температурами плавления 363 и 433 К. Однако в случае ПЭГ – NH₄SCN обнаружено однофазное новообразование с $T_{\text{пл}} = -355$ К. Температуры плавления комплексов, найденные из рентгенодифрактометрических измерений, хорошо совпадают с данными термогравиметрического анализа [15].

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что структура комплексов ПЭГ – соль зависит от размеров катионов. По эффективности связывания с ПЭГ выбранные тиоцианаты щелочных металлов и аммония располагаются в ряд NaSCN > KSCN > NH₄SCN > LiSCN. Аномальное поведение ионов лития, вероятно, связано с другим механизмом комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Альмова Н. В., Платэ Н. А. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1441.
2. Барабанов В. А., Давыдова С. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 899.
3. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата.: Наука, 1983, с. 208.
4. Lundberg R. D., Bailey F. E., Callard R. W. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1563.
5. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1653.
6. Liu K. J. Polyelectrolytes/Ed. by Selegny E. Dordrecht-Holland: Reidel, 1974, p. 391.
7. Dupon R., Whitmore D. H., Shriner D. F. J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 3, p. 715.
8. Sorensen P. R., Jacobson T. Electrochim. acta, 1982, v. 27, № 12, p. 1671.
9. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. Polymer, 1973, v. 14, № 11, p. 589.
10. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. Ye., Bakauova Z. Kh., Ushanov V. Zh., Kanaryanova G. S. Polymer Commun., 1985, v. 26, № 3, p. 81.
11. Харитонов Ю. Я. В кн.: Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука, 1971, с. 181.
12. Parker J. M., Wright P. V., Lee C. C. Polymer Commun., 1981, v. 22, № 10, p. 1305.
13. Bechet M. Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 3596.
14. Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Эмануэля Н. М., Сергеева Г. Б. М.: Выш. шк., 1980, с. 375.
15. Lee C. C., Wright P. V. Polymer, 1982, v. 23, № 6, p. 681, 690.

Институт химических
наук АН КазССР

Поступила в редакцию
30.VI.1985

COMPLEXES FORMATION BETWEEN POLYETHYLENE GLYCOL AND THIOCYANATES OF ALKALI METALS AND AMMONIUM

Bekturov Ye. A., Kudaibergenov S. Ye., Ushanov V. Zh.,
Saltybaeva S. S.

Summary

The interaction of polyethylene glycol of various MM with thiocyanates of sodium, potassium, lithium and ammonium has been studied by IR-, Raman scattering, ¹³C, ²³Na, ⁷Li NMR spectroscopy, X-ray scattering and viscometry methods. The influence of the nature and size of cations on the formation of complexes is shown. The role of the rodanide ion in this process is discussed.