

УДК 541(49+64):532.77

© 1991 г. А. А. Тагер, А. П. Сафонов

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛАЗОЛОВ

Калориметрическим методом изучено комплексообразование в водных и неводных растворах поли-1-ванилазолов. Показано, что смешение поли-1-ванилазолов с сильнодонорными и сильноакцепторными растворителями сопровождается большими экзотермическими эффектами, обусловленными образованием электронодонорно-акцепторных связей в растворе. При растворении в акцепторных растворителях, включая воду, полимеры выступают в качестве доноров электронов за счет неподеленных электронных пар атомов азота гетероциклических заместителей, а при растворении в донорных растворителях – в качестве акцепторов электронов за счет ароматических колец. Показано, что в процессе растворения поли-1-ванилазолов большую роль играет их самоассоциация, обусловленная наличием у полимеров как донорных, так и акцепторных свойств.

При изучении термодинамики растворов НК [1, 2], ПИБ [3] и других полимеров алифатической природы было показано огромное возрастание энтропии, на порядки превышающее идеальную энтропию смешения. На основании данных Мейера [1] была развита первая теория растворов полимеров Флори – Хаггинса. Для таких атермических или близких к атермическим системам оказалась пригодной концепция параметра растворимости [4, 5], согласно которой наилучшее смешение должно быть в тех случаях, когда параметры растворимости полимера и растворителя близки друг к другу.

Однако еще до работ Мейера по растворам НК одновременно с ними и позднее были опубликованы работы по термодинамике набухания целлюлозы в воде [6], растворению эфиров целлюлозы [7] и ПС [8], свидетельствующие об уменьшении энтропии и экзотермических эффектах. Впоследствии стало очевидным, что наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием в растворах многих полимеров проявляются донорно-акцепторные взаимодействия, приводящие к образованию водородных связей и электронодонорно-акцепторных (ЭДА) комплексов. В таких системах подобие между компонентами не играет существенной роли. Наоборот, лучше смешиваются вещества, в молекулах которых имеются противоположные функциональные группы, взаимно дополняющие друг друга [9].

В этом отношении особый интерес представляют ароматические полимеры, в растворах которых образуются ЭДА-комpleксы, в частности поливинилазолы, многие из которых растворяются очень хорошо и в воде, и в неводных растворителях. Их водные растворы применяют в медицине, биотехнологии, технике, однако термодинамике растворов поливинилазолов посвящены только три работы, в которых изучено их поведение в водных растворах и в растворах трех сильно донорных растворителей [10–12].

Представляло интерес расширить круг растворителей, и в данной работе обобщены результаты исследования четырех поливинилазолов в различных по природе жидкостях, перечисленных в табл. 1 вместе с их донорными (ДЧ) и акцепторными (АЧ) числами по шкалам Гутмана [13].

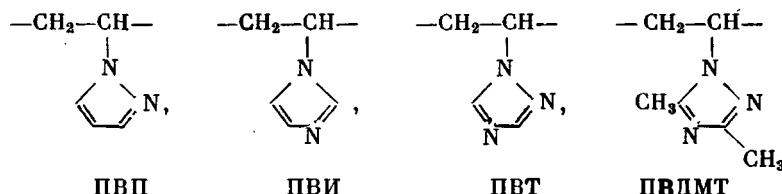
Исследовали поли-1-винилпиразол (ПВП), поли-1-ванилимидаэол (ПВИ), поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ) и поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазол (ПВДМТ), формуль-

Таблица 1

Растворимость поливинилазолов в органических растворителях в интервале
270–430 К

Растворитель	ДЧ	АЧ	Растворимость			
			ПВП	ПВИ	ПВТ	ПВДМТ
Гексан	—	0	н	н	н	н
Бензол	0,1	8,2	р	н	н	р
Нитробензол	4,4	14,8	р	н	н	р
Ацетонитрил	14,1	19,3	р	н	н	р
Хлороформ	—	23,1	р	н	н	р
ТГФ	20,0	8,0	р	н	н	р
Ацетон	17,0	12,5	р	н	н	р
Этилацетат	17,1	—	р	н	н	р
Уксусная кислота	—	52,9	р	р	р	р
ДМФА	26,6	16,0	р	р	р	р
ДМАА	27,8	13,6	р	р	р	р
1-Метилпирролидон	27,3	13,3	р	р	р	р
Вода	18,0	54,8	н	р	р	р

лы элементарных звеньев которых приведены ниже.



Поливинилазолы синтезированы в Институте органической химии СО АН СССР (Иркутск). Их синтез и методика определения энталпии смешения с растворителями описаны в работах [10, 11].

В гетероциклических заместителях всех полимеров содержатся атомы азота, имеющие неподеленные пары электронов. Однако эти атомы не равносочлены. Так, атом азота, присоединенный к углеводородному скелету цепи, свою неподеленную пару электронов вносит в ароматический секстет. Этот так называемый пиррольный атом азота не может участвовать в донорно-акцепторных связях с другими соединениями. Остальные атомы азота образуют одну одинарную и одну двойную связи, внося в π-электронную систему ароматического кольца один *p*-электрон. Неподеленная пара электронов этих атомов не участвует в ароматическом секстете и остается свободной. Этот так называемый пиридиновый атом азота является *n*-донором электронов и может образовывать электронодонорно-акцепторную связь с акцепторами электронов [14].

Из табл. 1 видно, что ни один из полимеров не растворяется в *n*-гексане, поскольку в его молекуле не содержится донорных или акцепторных групп. Все полимеры хорошо растворяются в сильно донорных и сильно акцепторных растворителях; в жидкостях со средними донорными или акцепторными числами ПВП растворяется, а ПВИ и ПВТ не растворяются. Последние два полимера хорошо растворяются в воде в широком диапазоне температур, а ПВП ограниченно набухает.

Для выяснения различного поведения полимеров были проведены систематические калориметрические исследования их растворов во всех перечисленных растворителях, поскольку калориметрический метод является одним из информативных методов обнаружения комплексов [15].

Растворы поливинилазолов в сильно акцепторных растворителях. Растворы исследуемых полимеров в монокарбоновых кислотах являются гомогенными. В литературе имеется акцепторное число только для уксусной кислоты, поэтому акцепторную способность кислот характеризовали показателем кислотности РК [16]. В табл. 2 приведены значения эн-

Таблица 2

Интегральные энталпии растворения поливинилазолов в алифатических карбоновых кислотах и воде при 298 К

Растворитель	pK	$\Delta H_{\text{раст}}, \text{кДж/моль}$		
		ПВП	ПВИ	ПВТ
Вода	7,0	—	-11,2	-6,5
Уксусная кислота	4,75	-8,4	-37,0	-8,2
Пропионовая кислота	4,87	-3,4	-26,2	-6,9
Масляная кислота	4,81	-5,7	-30,3	-7,1
Валериановая кислота	4,82	-4,9	-30,6	-7,2

тальпии растворения поливинилазолов в кислотах с различными рK и в воде, рассчитанные на мономерное звено. Видно, что растворение поливинилазолов в кислотах сопровождается очень большими экзотермическими эффектами, превышающими энталпию смешения их с водой. Величина ΔH для ПВИ в ~5 раз больше, чем для ПВП и ПВТ. Это находится в согласии с показателем основности азолов, который в 5 раз выше у имидазола, чем у ПВП и ПВТ, показатели основности которых близки [14]. Следовательно, в таких системах поливинилазолы выступают в роли доноров электронов, а органические кислоты и вода — в роли акцепторов электронов или доноров протонов.

Корреляция между величинами энталпии смешения и основностью поливинилазолов не случайна. Показатель основности — это величина отрицательного логарифма константы диссоциации сопряженной кислоты, которая связана с термодинамическими параметрами процесса присоединения протона к пиридиновому атому азота уравнением

$$-RT \ln K_p = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Поливинилазолы являются гибкоцепочечными полимерами [17], и можно предположить, что энтропийные вклады в энергию Гиббса процесса взаимодействия у них близки. Поэтому пятикратное изменение логарифма основности соответствует пятикратному изменению энталпии смешения.

При образовании ЭДА-связи величина ΔH должна зависеть не только от силы донора, но и от силы акцептора. Это видно из рис. 1. С увеличением кислотности, а следовательно, и акцепторной способности кислоты, отрицательные значения энталпии смешения возрастают. Этот факт подтверждает высказанное положение о том, что полимер выступает в роли донора электронов, а кислоты — в роли акцепторов. Если ЭДА-связи очень сильны, то может произойти протонизация звеньев поливинилазолов и образование солеподобных соединений [13]. Вода в таких системах не имеет специфических особенностей, она ведет себя как акцепторный растворитель, более слабый, чем карбоновые кислоты.

При взаимодействии поли-1-винил-1,2,4-триазола с поликарбоновыми кислотами было обнаружено образование поликомплексов, в которых поликислоты играют роль акцепторов, а ПВТ — донора электронов [18].

Растворы поливинилазолов в сильно донорных растворителях. Для этих систем были получены концентрационные зависимости средних и парциальных энталпий смешения [11], типичный вид которых приведен на рис. 2. Для всех систем величины Δh^m , $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ отрицательны, и их зависимость от концентрации выражается плавными кривыми. Минимум кривой $\Delta h^m - f(\omega_2)$ сдвинут в сторону больших концентраций полимера, что характерно вообще для растворов полимеров и связано с большой разницей в размерах смешиваемых компонентов. Величины $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ изменяются от нуля до конечных значений, кривые зависимости $\Delta \bar{H}_1 = f(\omega_2)$ и $\Delta \bar{H}_2 = f(\omega_2)$ пересекаются в минимуме кривой $\Delta h^m = f(\omega_2)$.

Парциальные удельные энталпии растворения при $\omega_2=0$ и $\omega_1=0$ равны предельным интегральным энталпиям растворения соответст-

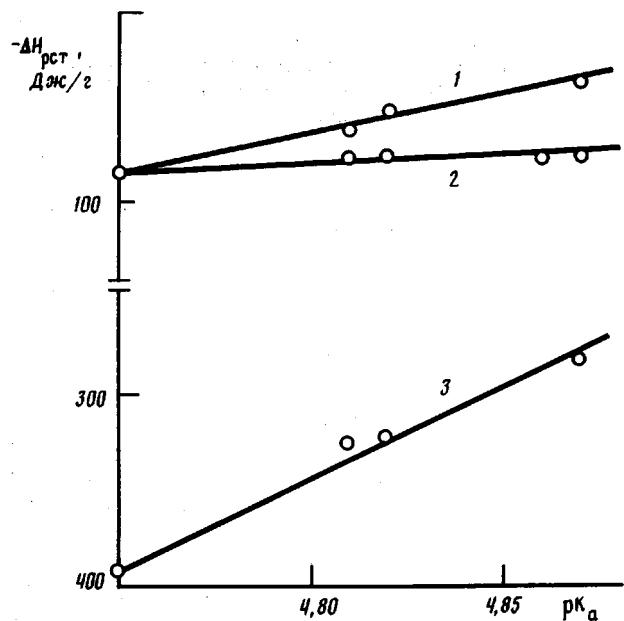


Рис. 1

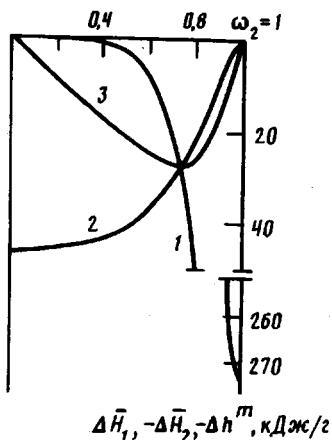


Рис. 2

Рис. 1. Энталпии растворения ПВП (1), ПВТ (2) и ПВИ (3) в алифатических карбоновых кислотах при 298 К в зависимости от константы кислотности

Рис. 2. Концентрационные зависимости парциальных энталпий компонентов и энталпии смешения при 298 К в системе ПВИ – ДМАА:

1 – $\Delta\bar{H}_1$, 2 – $\Delta\bar{H}_2$, 3 – Δh^m

но при образовании бесконечно разбавленных растворов относительно полимера $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$ и относительно растворителя $\Delta\bar{H}_{1^\infty}$. Величина $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$ достигает значений 40–50 Дж/г полимера, что на порядок больше интегральных теплот растворения ПС в бензоле и других растворителях.

В табл. 3 представлены значения $\Delta\bar{H}_{1^\infty}$ и $\Delta\bar{H}_{2^\infty}$, рассчитанные соответственно на 1 моль растворителя и на 1 моль звеньев полимера. Эти

Таблица 3

Предельные парциальные мольные энталпии (в кДж/моль) поливинилазолов и растворителей в различных системах при 298 К

Поли- мер	$\Delta\bar{H}_{1^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{2^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{1^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{2^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{1^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{2^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{1^\infty}$	$\Delta\bar{H}_{2^\infty}$
	ДМФА	ДМАА	МП	вода	ДМФА	ДМАА	МП	вода
ПВП	-12,0	-2,70	-19,6	-2,43	-	-	-	-
ПВИ	-12,8	-4,47	-23,9	-4,51	-26,3	-5,09	-13,5	-11,2
ПВТ	-14,2	-4,54	-14,4	-4,70	-15,8	-5,27	-14,3	-6,55

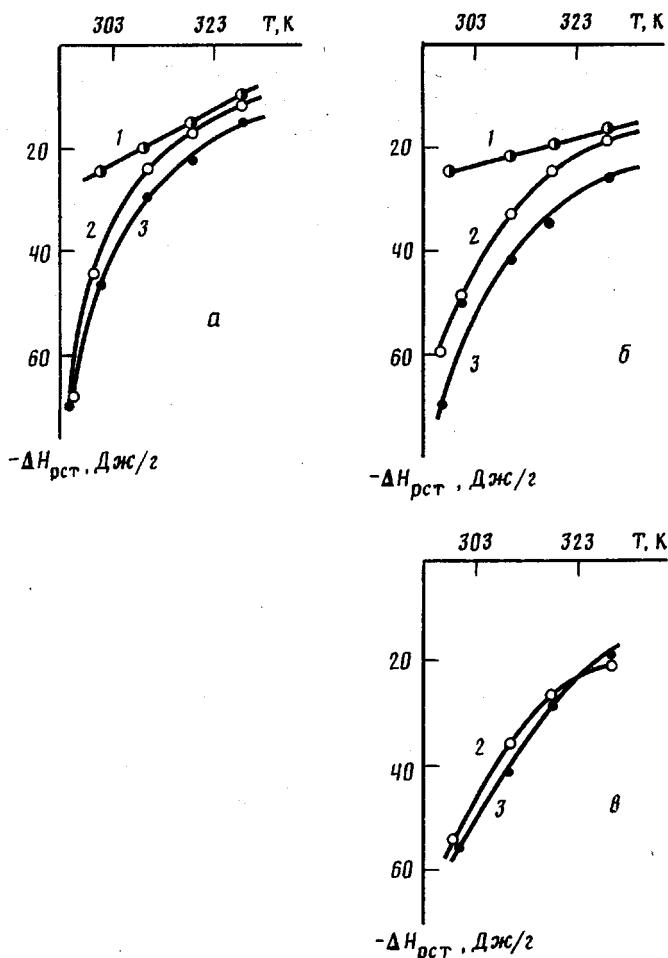


Рис. 3. Температурная зависимость энталпий растворения ПВП (1), ПВИ (2) и ПВТ (3) в ДМФА (а), ДМАА (б) и N-метилпирролидоне (с)

величины сопоставимы с тепловыми эффектами, наблюдающимися при растворении поливинилазолов в воде и сильно акцепторных растворителях. С повышением температуры энталпии растворения по абсолютной величине уменьшаются (рис. 3), т. е. избыточная теплоемкость растворов положительна ($C_p^E > 0$). Все это свидетельствует об образовании в растворах ЭДА комплексов, природа которых на первый взгляд не очень ясна, так как оба компонента (полимер и растворитель) являются *n*-донорами, а смешение двух жидкостей, являющихся *n*-донорами, сопровождается слабым эндотермическим эффектом [19].

Единственно разумное объяснение механизма образования ЭДА комплексов в таких системах состоит в предположении о том, что в роли донора электронов выступает растворитель, а ароматическая система гетероцикла является акцептором электронов. В пользу такого предположения свидетельствуют следующие факты: известно [14], что азолы являются амфотерными соединениями, проявляющими основные или кислотные свойства в зависимости от партнера; из табл. 3 видно, что имеется корреляция между величинами энталпии смешения и донорными числами растворителей и отсутствует корреляция между энталпией смешения и основностью поливинилазолов, т. е. их донорной способностью.

Наблюдающиеся закономерности можно объяснить с позиции концепции π -дефицитности и π -избыточности. π -Избыточными являются гетероциклы, в которых число π -электронов превышает число атомов в цикле, например пиррол. По мере увеличения числа пиридиновых ато-

Таблица 4

**Сопоставление энталпий растворения ПВТ и ПВДМТ
в воде и в ДМФА при 298 К**

Полимер	Энталпия растворения, Дж/г	
	в воде	в ДМФА
ПВТ	-68,9	-48
ПВДМТ	-139	-28

мов азота происходит возрастание *p*-дефицитности азолов и увеличение акцепторной способности гетероциклов. Поэтому при взаимодействии с сильно донорными растворителями поливинилазолы ведут себя как акцепторы электронов, и отрицательные значения энталпии смешения возрастают в ряду ПВП < ПВИ < ПВТ.

Для доказательства предположения об акцепторной роли поливинилазолов в настоящей работе изучена термодинамика растворения ПВДМТ, который отличается от ПВТ наличием двух групп CH_3 , являющихся заместителями первого рода, увеличивающими электронную плотность в ароматическом кольце и, следовательно, повышающими донорную и понижающими акцепторную способности гетероцикла. Как следует из табл. 4, энталпия растворения ПВДМТ в акцепторном растворителе — воде в ~ 2 раза больше, чем ПВТ, а в донорном растворителе — ДМФА — в 2 раза меньше, чем ПВТ.

Таким образом, поливинилазолы являются амфотерными соединениями. При взаимодействии с сильно акцепторными растворителями они ведут себя как *p*-доноры электронов, при взаимодействии с сильно донорными растворителями — как акцепторы электронов. В обоих случаях взаимодействие между полимером и растворителем больше, чем между молекулами полимера друг с другом, и образуются устойчивые ЭДА-комплексы.

Роль самоассоциации при растворении поливинилазолов. При рассмотрении растворов поливинилазолов в сильно донорных или сильно акцепторных растворителях было обращено внимание на взаимодействие между полимером и растворителем, т. е. на сольватацию. Но хорошо известно, что при растворении контакты между однородными молекулами заменяются на контакты между разнородными, и в растворах обычно наблюдается конкуренция между ассоциацией и сольватацией.

Азолы очень склонны к самоассоциации [14]. Это связано с образованием водородных связей между пиридиновым атомом азота одной молекулы азала и пиррольной группой NH другой молекулы. В звеньях поливинилазолов группа NH отсутствует, и такой механизм самоассоциации невозможен. Однако может быть другой механизм самоассоциации, обусловленный амфотерностью: звенья одной макромолекулы могут выступать в качестве доноров электронов, а гетероциклы другой молекулы — в качестве их акцепторов. Из приведенных данных по энталпиям растворения ПВП, ПВИ и ПВТ в сильно акцепторных и сильно донорных растворителях следует, что донорная и акцепторная способности ПВП меньше, чем ПВИ и ПВТ. Поэтому можно предположить, что ПВП менее самоассоциирован, чем ПВИ и ПВТ, из-за чего он растворяется в жидкостях с умеренной донорной и акцепторной способностью. Растворение его сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, уменьшающимся с повышением температуры (рис. 4). Наибольшие отрицательные значения ΔH наблюдаются для системы ПВП — хлороформ, поскольку последний обладает большим акцепторным числом. Для остальных систем абсолютные значения ΔH меньше. Отрицательные значения ΔH и положительные значения C_p^E свидетельствуют о том, что в растворах ПВП в органических растворителях также образуются ЭДА-комpleксы, менее прочные, чем в растворах ПВИ и ПВТ в сильно донорных и сильно акцепторных растворителях.

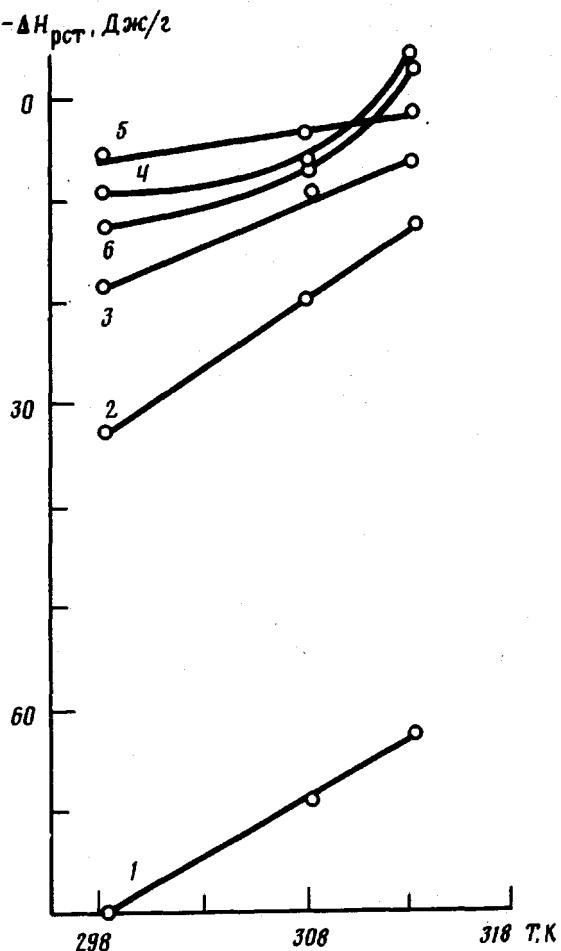


Рис. 4. Температурная зависимость энталпии растворения ПВП в хлороформе (1), ацетоне (2), ТГФ (3), толуоле (4), бензоле (5) и энталпии набухания ПВП в CCl_4 (6)

Растворение сильно ассоциированных ПВИ и ПВТ требует более активных растворителей. Введение в звено ПВТ двух метильных групп уменьшает его способность к самоассоциации и ПВДМТ растворяется в органических растворителях, в которых ПВТ нерастворим (табл. 1).

В заключение следует коснуться причин нерастворимости ПВП в воде. Казалось бы, пониженная степень ассоциации ПВП и наличие в его молекуле пиридинового атома азота должны способствовать его растворимости в воде. Однако ПВП в воде не растворяется. Этот факт свидетельствует о том, что способность веществ растворяться нельзя объяснять только с позиций донорной и акцепторной силы растворителя. Это зависит также от структуры самой макромолекулы. В звене ПВП пиридиновые атомы расположены близко к углеводородному скелету, который, по-видимому, их экранирует и делает недоступными для молекул воды, последние взаимодействуют с углеводородными группами. Следовательно, в системе ПВП – вода в основном должна наблюдаться гидрофобная гидратация, что не способствует растворению. В водных растворах ПВИ и ПВТ преобладает гидрофильная гидратация [12], вследствие чего оба полимера смешиваются с водой неограниченно в широком диапазоне температур.

Подытоживая все изложенное выше, можно сделать вывод о том, что калориметрические исследования растворов поливинилазолов в различных по природе жидкостях свидетельствуют об образовании ЭДА-комплексов. Введением различных заместителей в звенья цепи полимеров можно

управлять процессом растворения поливинилазолов, делая их одновременно растворимыми в воде и в органических растворителях.

Авторы благодарят В. А. Лопырева за предоставленный поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer K. H. // Helv. Chim. Acta. 1940. V. 23. № 123. P. 1063.
2. Gee G., Treloar L. R. G. // Trans. Faraday Soc. 1942. V. 38. № 251. P. 147.
3. Тагер А. А., Каргин В. А. // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. № 5. С. 367.
4. Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L. Regular and Related Solutions. Princeton. 1970.
5. Тагер А. А., Колмакова Л. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
6. Fricke R., Luke J. // Z. Electrochem. 1930. В. 36. S. 309.
7. Мур В. // Целлюлоза и ее производные. Т. 1/Пер. с англ. под ред. Роговина З. А. М., 1974. С. 412.
8. Тагер А. А., Домбек Ж. С. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
9. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
10. Тагер А. А., Сафронов А. П., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Кашик Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
11. Сафронов А. П., Тагер А. А., Войт В. Б., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Шадлаева Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2360.
12. Сафронов А. П., Тагер А. А., Шарина С. В., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Кашик Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
13. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М., 1984. 256 с.
14. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985. 280 с.
15. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. И., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. 400 с.
16. Общая органическая химия. Т. 4. // Под ред. Кочеткова Н. К. М., 1983. 728 с.
17. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
18. Нефедов Н. К. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ СО АН СССР, 1987.
19. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981. 264 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
29.12.89

A. A. Tager, A. P. Safronov

COMPLEX FORMATION IN AQUEOUS AND NONAQUEOUS SOLUTIONS OF POLYVINYLAZOLS

Summary

Complex formation in aqueous and nonaqueous solutions of poly-1-vinylazols has been studied by the calorimetric method. Mixing of poly-1-vinylazols with strong donor or strong acceptor solvents is shown to be accompanied with essential exothermal effects due to the formation of electronodonor-acceptor bonds in solution. When dissolving in acceptor solvents including water polymers act as donors of electrons because of the undivided electron pairs of nitrogen atoms of heterocyclic substituents, while in donor solvents their electron-acceptor properties are manifested because of the aromatic rings. The significant role of selfassociation of poly-1-vinylazols related with the presence both of donor and acceptor properties of polymers is shown for the dissolution process.