

УДК 548.562;541.572.7

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОЛИАКРИЛАТНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
В ТЕТРАИЗОАМИЛАММОНИЕВОЙ ФОРМЕ.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЛАТРАТНОГО ГИДРАТА ЛИНЕЙНОГО
ПОЛИАКРИЛАТА ТЕТРАИЗОАМИЛАММОНИЯ**

© 2008 Д.В. Солдатов^{1*}, К. Сувиньска², И.С. Терехова^{3*}, А.Ю. Манаков³

¹Университет Гуэлфа, Химический факультет, Онтарио, Канада

²Институт физической химии, Польская академия наук, Варшава

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 11 января 2008 г.

В работе описан полигидрат линейного (несшитого) полиакрилата тетраизоамиламмония (~25 мономерных единиц в цепи полиакрилата) и проведено его сравнение с полигидратами поперечно-связанных полиакрилатов тетраизоамиламмония с малым (от 0,5 до 3) процентом сшивки дивинилбензолом или дивинилсульфидом. Методом рентгенофазового анализа порошков установлено, что полигидрат, содержащий линейную полиакрилатную молекулу, имеет такую же структуру (гексагональная элементарная ячейка, $a = 12,26$, $c = 12,71$ Å при 3 °С), что и полигидраты с поперечно-сшитыми полиакрилатными молекулами. Монокристалл полигидрата, полученный из водного раствора линейного полиакрилата тетраизоамиламмония, был исследован методом рентгеноструктурного анализа при –173 °С. Структура гексагональная, пр. группа $P-6m2$, полигидратный каркас представляет собой слегка искаженную гексагональную структуру-I клатратных гидратов.

Ключевые слова: гидратация полимеров, бинарная система, соединение включения, полимерный гость, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование синтетических полиэлектролитов, содержащих карбоксильные группы, имеет большое значение. С одной стороны, это связано с возможностью их использования для решения биологических и некоторых медицинских проблем. Хорошо известно применение карбоксильных катионитов для разделения белков, выделения и очистки антибиотиков, ферментов и других сложных ионов [1]. С другой стороны, химические, физико-химические и структурные исследования гидратации карбоксильных полиэлектролитов могут представлять интерес с точки зрения моделирования гидратации биополимеров: структурными исследованиями доказано существование высокоупорядоченных клатратоподобных гидратных оболочек вокруг гидрофобных фрагментов биомолекул [2, 3].

Как было показано [4], поперечно-сшитые полиакрилаты тетрабутил- (ТБА) и тетраизоамиламмония (TiAA) с небольшой степенью сшивки, относящиеся к классу карбоксильных катионитов, могут образовывать полигидраты, плавящиеся при положительной температуре. Общая формула указанных карбоксильных катионитов может быть представлена как $(C_4H_9)_4NCOOR_n$ и $(i-C_5H_{11})_4NCOOR_n$, где R_n — полимерный поперечно-сшитый полиакрилат-ион и n — степень сшивки дивинилбензолом (ДВБ) или дивинилсульфидом (ДВС) (процентное

* E-mail: dsoldato@uoguelph.ca; clat@che.nsk.su

содержание групп, сшивающих соседние полиакрилатные цепи по отношению к общему числу звеньев этих цепей), меняющаяся в интервале от 0,5 до 3 %. Повторяющийся фрагмент полимерной цепи полиакрилата тетраизоамиламмония показан на схеме:

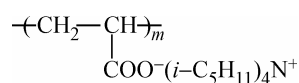


Схема. Элементарное звено полимерной цепи полиакрилата тетраизоамиламмония

Изучение фазовых диаграмм бинарных систем $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCOOR}_n$ ($n = 0,5-3$ %) методом ДТА и изучение трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCOOR}_n$ ($n = 3$ %) — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (изотерма 0 °С) методом Скрейнемакенса позволило определить состав полигидратов (число молекул воды из расчета на элементарное звено макромолекулы катионита), а также температурные и концентрационные области их стабильности [5]. Как следует из полученных данных, полиакрилаты TiAA, в зависимости от степени сшивки, образуют полигидраты состава $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCOOR}_{0,5} \cdot 37,7\text{H}_2\text{O}$, $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCOOR}_1 \cdot 37,6\text{H}_2\text{O}$, $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCOOR}_2 \cdot 33,5\text{H}_2\text{O}$ и $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCOOR}_3 \cdot 29,7\text{H}_2\text{O}$, что близко по стехиометрии к клатратным гидратам мономерных тетраалкиламмониевых солей с полиэдрическим гидратным каркасом [6].

Дальнейшее изучение образцов гидратов поперечно-сшитых полиакрилатов тетраизоамиламмония с 1, 2 и 3%-й сшивкой методом порошковой дифрактометрии при температуре 3 ± 1 °С [7] показало, что исследуемые гидраты хотя и имеют различную стабильность [5], однако независимо от степени сшивки включенной полимерной молекулы кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами ячейки, близкими к значениям $a = 12,25$ и $c = 12,72$ Å [7], которые хорошо соответствуют идеализированной базовой ячейке гексагональной структуры-I (ГС-I), характерной для многих клатратных гидратов солей тетраизоамиламмония [6, 8]. Таким образом, полимерные цепи полиакрилат-аниона, по всей видимости, включаются вместе с катионами тетраизоамиламмония в структуру клатратного каркаса в качестве гостей.

Задачей настоящей работы было установление структуры полигидратов поперечно-связанных полиакрилатов TiAA. Поскольку монокристалльное дифракционное исследование полигидратов сшитых карбоксильных катионитов не представлялось возможным, мы сделали попытку использовать полигидрат несшитого полиакрилата тетраизоамиламмония в качестве модельной системы. Методом порошковой дифрактометрии изучены образцы гидрата линейного полиакрилата TiAA и проведен сравнительный анализ порошкограмм образца данного гидрата и образцов гидратов поперечно-сшитых полиакрилатов, предпринято также рентгеноструктурное исследование монокристалла гидрата линейного полиакрилата TiAA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Кристаллы полигидрата линейного полиакрилата тетраизоамиламмония вырастили в виде бесцветных бесформенных призм из водных растворов с концентрацией соли ~15 вес.% при температуре $+4-7$ °С. Для получения раствора соли использовали полиакриловую кислоту компании Aldrich со средней молекулярной массой 1800 г/моль (~25 мономерных единиц).

Состав гидрата определяли химическим анализом выделенных кристаллов. Содержание катиона тетраизоамиламмония в образцах гидрата определяли титрованием раствором тетрафенилбората натрия с использованием катион-селективного электрода [9]. Содержание воды определяли методом К. Фишера.

Состав полигидрата по данным химического анализа $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+\text{L}^- \cdot (40,82 \pm 0,52)\text{H}_2\text{O}$ (L — мономерное звено полиакрилат-иона); температура плавления, определенная методом ДТА (дифференциального термического анализа), $+18,4$ °С. Суммарное содержание полиакрилата TiAA и воды в исследуемых образцах гидрата составляло 99,3 %.

Рентгенофазовые исследования проводили при температуре 3 °С на дифрактометре Bruker D8 Advanced (излучение CuK_α ; $\lambda = 1,5418$ Å), снабженном охлаждающим устройством. Порош-

кограммы образцов записывали в режиме сканирования 2θ в интервале $1\text{--}50^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем сканирования $0,01$ с. При уточнении параметров элементарной ячейки по порошковым данным вводились поправки на положения рефлексов кремния, используемого в качестве внутреннего стандарта.

Рентгеноструктурные исследования осуществляли при -173°C на приборе Nonius Карра CCD с излучением MoK_α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Использовали изометричный кристалл с линейными размерами $\sim 0,3$ мм. Сбор рефлексов для определения элементарной ячейки кристалла и получения данных по интенсивностям проводили в θ -интервале $3,2\text{--}23,2^\circ$ (интервалы h, k, l : $-13/13, -11/11, -13/13$; полнота $> 99\%$). Полученные данные согласовались с гексагональной элементарной ячейкой и использовались для уточнения ее параметров (-173°C): $a = 12,150(1)$, $c = 12,580(1) \text{ \AA}$, $V = 1608,3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, вычисленная плотность $1,107 \text{ г/см}^3$ в предположении, что брутто-формула соединения $\text{C}_{23}\text{H}_{125}\text{NO}_{41}$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$, $39\text{H}_2\text{O}$). Измерено 3092 отражения, из которых 944 были независимыми ($R_{\text{int}} = 0,015$). Поправку на абсорбцию вводили с использованием процедуры SADABS.

Представленное в данной работе частичное решение структуры было получено прямыми методами и уточнялось методом наименьших квадратов (по F^2); использовались пакеты программ SIR-97 и SHELX [10, 11]. По систематическим погасаниям был установлен набор возможных пространственных групп, и наилучшее решение получено в группе $P-6m2$ (№ 187). Кислородные атомы гидратного каркаса удалось найти сразу, их положения и термические параметры были разумны и оставались стабильными в ходе дальнейших стадий решения и уточнения. С решением, содержащим только атомы кислорода гидратного каркаса (8 атомов), структуру удалось уточнить до $R = 0,236$ для 47 параметров без наложения каких бы то ни было дополнительных условий.

Как и ожидалось, установить положение катиона по карте электронной плотности не удалось ввиду его сильного разупорядочения (имеется множество симметрически эквивалентных вариантов размещения катиона в структуре). Катион был введен в структуру с зафиксированными длинами связей и валентными углами, а также ограничениями на тепловые параметры соседствующих в катионе атомов. С такой моделью структуру удалось уточнить до $R = 0,135$ для 197 параметров с 540 ограничениями. Оставшиеся максимумы ($+0,88$ и $-0,41 \text{ e/\AA}$) локализовались в малых (D) полостях, где, согласно принятой модели, должны располагаться полимерные цепочки аниона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа. Проведенный рентгенофазовый анализ полигидрата показал (рис. 1), что все линии на порошковой рентгенограмме полигидрата могут быть интерпретированы на основе гексагональной ячейки с пространственной группой $P-6m2$ и параметрами $a = 12,26$, $c = 12,71 \text{ \AA}$, хорошо соответствующими параметрам ячейки идеализированной ГС-I клатратных гидратов [6]. Параметры элементарной ячейки и интенсивности рефлексов для гидратов несшитого и сшитых полиакрилатов (для последних $a = 12,253(14)$ и $c = 12,724(11) \text{ \AA}$ при $3 \pm 1^\circ\text{C}$ [7]) хорошо согласуются.

Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа можно заключить, что полигидраты сшитых и несшитого полиакрилатов, вероятнее всего, изоструктурны. Для окончательного решения вопроса о структуре было предпринято рентгеноструктурное исследование монокристалла гидрата линейного полиакрилата TiAA.

Рентгеноструктурный анализ. РС исследование монокристалла гидрата подтверждает его клатратную природу. Идеальная стехиометрия кристалла $\text{N}(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4^+ \cdot \text{L}^- \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ (L — мономерное звено полиакрилат-иона), где гидратное число 39 учитывает только молекулы воды клатратного каркаса; при включении в малые полости дополнительных молекул воды гидратное число может непрерывно увеличиваться вплоть до некоторого максимального значения, лежащего между 41 и 42. Молекулы воды образуют трехмерный водородно-связанный каркас, соответствующий ГС-I клатратных гидратов [6].

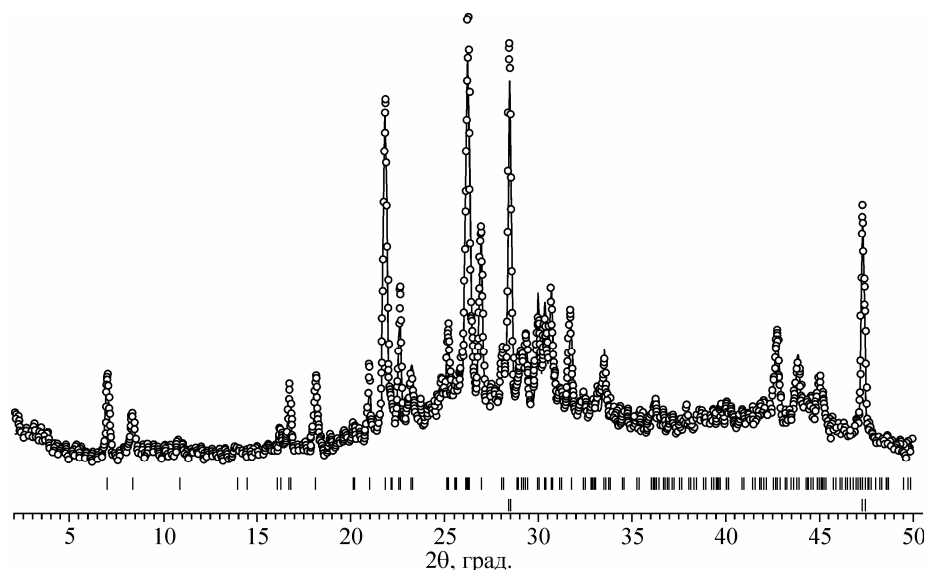


Рис. 1. Экспериментальная порошковая дифрактограмма образца гидрата линейного полиакрилата тетраизоамилламмония в сравнении с расчетными положениями рефлексов для пространственной группы $P-6m2$, $a = 12,26$, $c = 12,71$ Å. Вертикальными штрихами показаны расчетные положения рефлексов для гидрата (верхний ряд) и кремния (нижний ряд)

Идеализированная гексагональная структура-I имеет пространственную группу симметрии $P6/mmm$ и стехиометрию элементарной ячейки $2P \cdot 2T \cdot 3D \cdot 40H_2O$, где P, T и D 15-, 14- и 12-эдры соответственно (полости P и T относятся к большим полостям, D — малые полости). В рассматриваемой структуре эта идеальная гексагональная симметрия понижена до пространственной группы $P-6m2$. Положения атомов кислорода гидратного каркаса внесены в табл. 1, и связывание атомов водородными связями в каркасе объяснено на рис. 2. Длины водородных связей и углы полиэдров приведены в табл. 2. Межатомные расстояния O—O меняются от 2,6 до 3,1 Å; величины углов полиэдров O—O—O для пентагональных и гексагональных граней соответственно лежат в интервале 99—113° (идеальный угол 108°) и в интервале 116—126° (идеальный 120°).

В структуре большие P-полости соединяются по гексагональным граням в слои при $z \sim 0$ (каждый P-полиэдр имеет три гексагональные грани), и образующаяся система полостей имеет

Т а б л и ц а 1

Позиции атомов кислорода в гидратном каркасе (независимые атомы в элементарной ячейке)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{Å}^2$	Позиция Уайкова	Мультиплетность позиции	Занятость позиции
O1	1/3	2/3	-0,3902(4)	0,029(1)	<i>h</i>	2	1/6
O2	2/3	1/3	-0,3970(7)	0,063(2)	<i>i</i>	2	1/6
O3	0,2623(5)	0,1311(2)	-1/2	0,045(2)	<i>k</i>	3	1/4
O4	0,1356(3)	0,2712(7)	-1/2	0,054(2)	<i>k</i>	3	1/4
O5	0,2085(2)	0,4171(4)	-0,3178(3)	0,046(1)	<i>n</i>	6	1/2
O6	0,4225(4)	0,2113(2)	-0,3209(3)	0,052(1)	<i>n</i>	6	1/2
O7	0,3819(3)	0,3848(3)	-0,1990(3)	0,065(1)	<i>o</i>	12	1
O8	0,289(2)	0,271(1)	0	0,184(8)	<i>l</i>	6	5/12*

* Эта позиция поделена с атомом азота тетраизоамилламмониевого катиона. (N1, $x/a = 0,2675(1)$, $y/b = 0,2488(1)$, $z/c = 0$, $U_{eq} = 0,063(3) \text{Å}^2$, занятость позиции = 1/12 из 5/12).

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния О—О, Å и углы О—О—О, град. в полиэдрах в гидратном каркасе (см. схему нумерации на рис. 2)

1—1	2,77(1)	4—5	2,756(6)	1—1—5	109,1(1)	5—4—5	112,6(3)	5—7—6	103,9(2)
1—5	2,779(5)	5—7	2,765(4)	5—1—5	109,8(1)	1—5—4	104,6(2)	5—7—7	108,1(1)
2—2	2,60(2)	6—7	2,844(4)	2—2—6	110,3(2)	1—5—7	107,0(1)	5—7—8	113,5(4)
2—6	2,740(5)	7—7	2,835(6)	6—2—6	108,6(2)	4—5—7	112,4(1)	6—7—7	106,5(1)
3—4	2,809(4)	7—8	2,813(6)	4—3—4	123,6(3)	7—5—7	112,7(2)	6—7—8	107,2(3)
3—6	2,815(5)	8—8	3,09(3)	4—3—6	106,46(8)	2—6—3	106,6(2)	7—7—8	116,7(2)
				6—3—6	106,2(2)	2—6—7	109,2(2)	7—8—7	125,9(4)
				3—4—3	116,4(3)	3—6—7	110,0(2)	7—8—8	99,2(4), 106,7(3)
				3—4—5	107,02(6)	7—6—7	111,8(2)	8—8—8	120,0

вид "пчелиных сот" (рис. 3, а). Каждая "дырка" в слое по обе его стороны занята Т-полиэдрами, располагающимися один над другим таким образом, что образуются колонки Т-полиэдров вдоль оси c . Следующий слой при $z \sim 0,5$ состоит из D-полостей, соединенных по пентагональным граням (см. рис. 3, б).

Включение катиона тетраизоамиламмония. В структурах клатратных гидратов тетраалкиламмониевых солей катион располагается в четырехсекционной полости водного каркаса, образующейся при слиянии четырех больших полостей, при этом атом азота катиона вытесняет общую для четырех полостей вершину (гидрофильное внедрение), а алкильные группы занимают четыре смежные простые полости (гидрофобное внедрение) [6]. В рассматриваемой структуре тетраизоамиламмониевый катион включается таким способом в четырехсекционную полость P_2T_2 (рис. 4). Подобный способ включения этого катиона наблюдался для ранее изученных клатратных гидратов [8, 12] и согласуется со способностью изоамильной группы располагаться в большой полости, но не в малой (длина изоамильной группы l в тетраизоамиламмониевом катионе, равная 7,04 Å, сравнима с большими свободными диаметрами d полостей Р и Т, 7,0 и 6,4 Å соответственно, и превышает свободный диаметр малой D-полости 5,2 Å).

Катионы занимают все большие полости в структуре и концентрируются в слоях при $z \sim 0$ (см. рис. 3, а). Структура, таким образом, псевдослоистая.

Включение полиакрилат-иона. Включение полиакрилатной цепи может происходить только в системе D-полостей, образующих слои при $z \sim 0,5$ (см. рис. 3, б). При любом способе

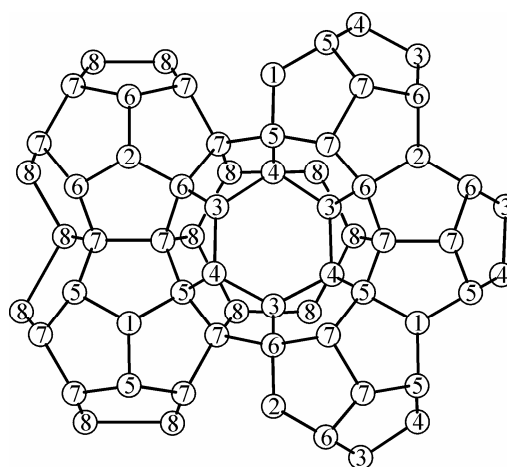
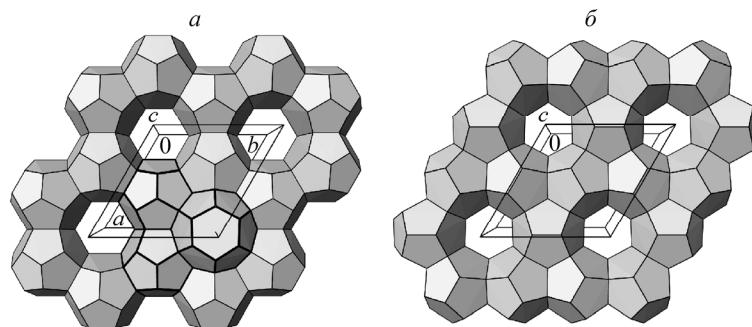


Рис. 2. Ключ к межатомным расстояниям: связывание атомов кислорода в гидратном каркасе

Рис. 3. Слой соединенных по граням 15-эдров (Р) при $z \sim 0$ и одна из комбинированных 4-секционных полостей P_2T_2 (выделена жирными линиями) — а; слой из соединенных по граням 12-эдров (D) при $z \sim 0,5$ — б



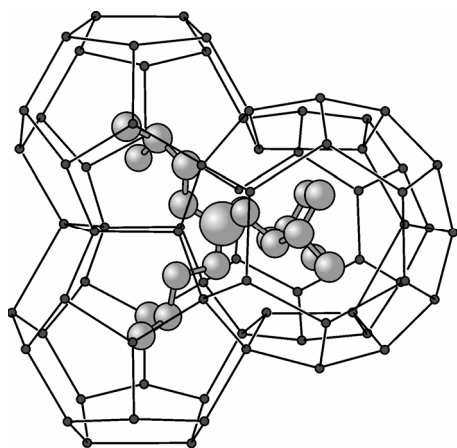


Рис. 4. Расположение тетраизоаммониевого катиона в комбинированной четырехсекционной (P_2T_2) полости. Для наглядности симметрически эквивалентные позиции разупорядоченных алкильных групп не показаны

такого включения должно возникать большое число симметрически эквивалентных позиций, что с точки зрения кристаллографии приводит к высокой степени разупорядоченности и делает невозможной локализацию атомов полианиона в структуре.

Параметр повторяемости полиакрилатной цепи должен быть близким к периоду трансляции полиэтилена $2,54 \text{ \AA}$ [13]. Учитывая, что наименьший параметр элементарной ячейки составляет $12,15 \text{ \AA}$, по меньшей мере четы-

ре мономерных звена полианиона будут находиться в элементарной ячейке, через которую должна проходить полиакрилатная цепь. Создаваемый при этом отрицательный заряд гораздо больше, чем требуется для баланса одного положительного заряда катиона. Из этого рассмотрения следуют два вывода. Первый вывод состоит в том, что в структуре имеется избыточное пространство для расположения аниона и большинство элементарных ячеек не включают полимер вообще. Существует несколько путей "входа" полимерной цепи в элементарную ячейку и ее "выхода" (см. рис. 3, б); таким образом, включение аниона выгодно с точки зрения энтропии. Второй вывод заключается в том, что при расположении аниона в структуре могут возникать высокие локальные концентрации отрицательного заряда, что было бы очень невыгодно с точки зрения энтальпии. Этот проигрыш частично компенсируется энтропийной составляющей; тем не менее, очень вероятен перенос протона молекул воды от хозяйского каркаса к карбоксильным группам включенного полимерного аниона. Оставшиеся анионы гидроксидов могут локализоваться вблизи положительно заряженных атомов азота катиона.

В заключение нужно отметить, что наблюдаемая слоистая организация структуры полигидрата объясняет возможность включения в кристалл поперечно-сшитого полиакрилат-аниона. Наличие избыточного пространства внутри D-слоя и многовариантность расположения полимерной цепи в слое способствуют включению в него полианиона. Полимерная цепь может менять направление в каждом D_3 -пересечении, а место поперечной шивки может находиться в центре элементарной ячейки, при этом концы цепей могут простираться в четырех направлениях, как это следует из рис. 3, б. Включение сшитого полианиона внутрь канальной структуры, описанной для полигидрата полиакрилата тетрабутиламмония [14], вызвало бы слишком большие затруднения.

Интересно отметить возможность включения дополнительных гостевых молекул в большую часть D-полостей. Вероятно, они заполняются молекулами воды, как это было показано в [15]. Значительный интерес представляет также возможность включения в эти вакантные D-полости молекул газа, что может иметь определенное практическое значение [16].

Таким образом, проведенные структурные исследования позволяют предположить, что полигидраты линейного полиакрилата TiAA и полиакрилатов TiAA с небольшой степенью сшивки полимерного аниона (0,5—3 %) кристаллизуются в рамках одной структуры, которая соответствует идеализированной ГС-I клатратных гидратов. Стабильность последних, однако, ниже, что связано с дестабилизацией водного каркаса, вызванной включением поперечно-сшитых полимерных молекул гостя в структуру гидрата.

Структурные исследования осуществлялись в рамках Договора о сотрудничестве и прямых связях между ИНХ СО РАН и ИФХ Польской АН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. – Л.: Наука, 1979.
2. Nakasako M. // *J. Biolog. Phys.* – 2002. – **28**. – С. 129.
3. Bella J., Brodsky B., Berman H. // *Structure*. – 1995. – **3**, N 9. – P. 893.
4. Богатырев В.Л., Дядин Ю.А., Пирожков А.В. и др. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – **19**. – С. 71.
5. Terekhova I.S., Bogatyryov V.L., Dyadin Yu.A. // *J. Supramol. Chem.* – 2002. – **2**. – P. 393.
6. Jeffrey G.A. In: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle. – Oxford: Pergamon Press, 1996. – **6**. – P. 757 – 788.
7. Terekhova I.S., Manakov A.Yu., Feklistov V.V. et al. // *J. Inclusion Phenom.* – 2005. – **52**. – P. 207.
8. Suwinska K., Lipkowski J., Dyadin Yu.A. et al. // *Ibid.* – 2006. – **56**. – P. 331.
9. Смоляков Б.С., Дядин Ю.А., Аладко Л.С. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1980. – **14**. – С. 66.
10. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**. – P. 115.
11. Sheldrick G.M. SHELXS-86, Program for solution of crystal structures. – University of Göttingen, Germany, 1986. SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures. – University of Göttingen, Germany, 1997.
12. Feil D., Jeffrey G.A. // *J. Chem. Phys.* – 1961. – **35**. – P. 1863.
13. Takahashi Y. // *Macromolecules*. – 1998. – **31**. – P. 3868.
14. Udachin K.A., Ripmeester J.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – **38**. – P. 1983.
15. Komarov V.Y., Rodionova T.V., Terekhova I.S., Kurat'eva N.V. // *J. Inclusion Phenom.* – 2007. – **59**. – P. 11.
16. Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 746.