

УДК 547.722+541.121/123

ХИМИЯ

В. А. ТРОФИМОВ, О. Н. ЧУПАХИН, З. В. ПУШКАРЕВА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ИОДМЕТИЛАТА АКРИДИНА С ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 XI 1969)

При исследовании механизма изученной нами ранее реакции аминоарирования четвертичных солей акридиния ⁽¹⁾ было установлено, что исходные подметилат акридина (ИМА) и ариламин (например, диметиланилин (ДМА)) образуют в растворах межмолекулярный комплекс с переносом заряда (к.п.з.), который характеризуется появлением новой полосы поглощения в видимой области. При разбавлении растворов комплекс сильно диссоциирует на исходные компоненты, о чем свидетельствует быстрое падение погашения и смещение λ_{max} в сторону коротких волн (рис. 1).

Вследствие того, что полосы поглощения при межмолекулярном переносе заряда характеризуются явным отклонением поглощения от закона Ламберта — Бера ^(2, 3), определить состав комплекса методом изомолярных серий не удастся. В связи с этим для спектрофотометрического определения состава комплекса и константы его равновесия K нами был использован метод Бенеси — Гильдебранда ⁽⁴⁾. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-10 с термостатированной кюветной камерой. Заданная температура поддерживалась в пределах $\pm 0,1^\circ$.

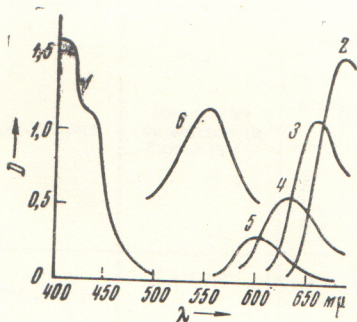


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области: 1 — иодметилата акридина, 2 — 7%-го комплекса ИМА — ДМА, 3 — 5% комплекса ИМА — ДМА, 4 — 2,5% комплекса ИМА — ДМА, 5 — 1,25% комплекса ИМА — ДМА, 6 — 5% комплекса ИМА — ДМА в спирте. Спектры 1—5 измерены в диметилформамиде

Определение константы равновесия комплекса ИМА — ДМА проводилось путем графического решения уравнения Бенеси — Гильдебранда:

$$\frac{[\text{ИМА}]}{d} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{K\epsilon} \frac{1}{[\text{ДМА}]}, \quad (1)$$

где $[\text{ИМА}]$ и $[\text{ДМА}]$ — концентрация ИМА и ДМА, мол/л, K — константа равновесия реакции образования комплекса, ϵ — коэффициент экстинкции к.п.з., d — оптическая плотность в максимуме поглощения комплекса, l — толщина кюветы, см.

Для определения K и ϵ измерялись оптические плотности d при длине волны максимума поглощения комплекса для серии растворов с различной концентрацией донора (ДМА), в каждом из которых донор находится в

большом избытке по сравнению с акцептором (ИМА). В качестве свидетеля использовались растворы без донора, которые содержали акцептор той же концентрации, что и в растворе комплекса. Измерения проводились для трех температур (15, 25 и 35°).

Для графического решения уравнения (1) значения $[ИМА] l/d$ представляли как функцию от $1/[DMA]$. Наклон прямой давал значение $K\epsilon$, коэффициент экстинкции определялся из величины отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат. На рис. 2 и в табл. 1 представлены результаты графического решения уравнения (1) для комплекса ИМА — ДМА.

Результаты расчетов показывают, что в растворах ИМА взаимодействует с ДМА с образованием комплекса состава 1:1.

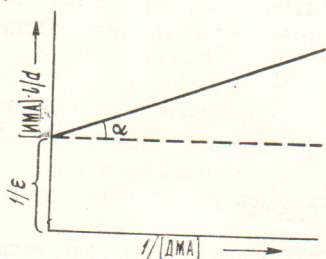


Рис. 2. Решение уравнения Бенеси — Гильдебранда (1) для комплекса ИМА — ДМА

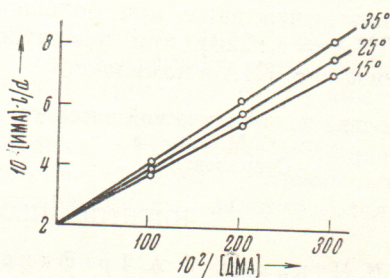


Рис. 3. Обработка спектрофотометрических результатов для комплекса ИМА — ДМА (в спирте)

Из данных табл. 1 и рис. 3 видно, что в пределах умеренного температурного интервала отрезки $1/\epsilon$ остаются постоянными, что подтверждает данные ряда авторов (5-7) о нечувствительности коэффициентов экстинкции комплексов к температуре.

Для энергетической характеристики процесса образования комплекса ИМА — ДМА были рассчитаны его термодинамические константы — теплота образования комплекса ΔH , изменение свободной энергии ΔG^0 и энтропия ΔS^0 (табл. 2). Значение ΔH^0 было рассчитано по изменению константы равновесия от температуры (5):

$$2,303 \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H^0}{R} (1/T_2 - 1/T_1), \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, T — температура К°.

Таблица 1

Коэффициент экстинкции (λ 540-м) и константа равновесия комплекса ИМА — ДМА при 15, 25 и 35° С (в спирте)

Т-ра, °С	$10^3/\epsilon$	ϵ	$\epsilon_{\text{ср}}$	$\lg \alpha = 10^3/K\epsilon$	K	$K_{\text{ср}}$
15	2,0	500	500	1,84	1,087	1,099
	2,0	500		1,8	1,11	
25	2,05	487	496	1,98	1,05	1,045
	2,0	500		1,92	1,04	
35	2,1	476	480	2,14	0,931	0,99
	2,06	485		2,06	0,999	

Во всех случаях среднеарифметическая ошибка для K составила $\pm 0,01$, а для $\epsilon \pm 4$.

Таблица 2

Термодинамические характеристики комплекса ИМА — ДМА

$K_{25^\circ},$ л·моль ⁻¹	$-\Delta H$ (15; 25°), ккал/моль	$-\Delta H$ (25; 35°), ккал/моль	$-\Delta H^\circ,$ ккал/моль	$-\Delta G^\circ,$ ккал/моль	$-T\Delta S^\circ,$ ккал·град/ моль	$-\Delta S^\circ,$ кал/мол
1,04	0,945	0,97	0,958	0,023	0,935	3,14

Ошибка для ΔH составляет $\pm 0,013$ ккал/моль.

Рассмотрение данных табл. 2 показывает, что комплекс ИМА — ДМА следует отнести к неустойчивым, поскольку его образование сопровождается незначительным изменением в энтальпии и энтропии системы. Расчеты показывают, что даже при большом избытке донора (при соотношении ИМА : ДМА = 1 : 220) при комнатной температуре только около 70% ИМА связано с ДМА в комплекс.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
24 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Н. Чупахин, В. А. Трофимов, Э. В. Пушкарёва, Авт. свид. СССР, № 215999. Изобретения, пром. образцы, товарные знаки, № 28, 174 (1968). ² R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952). ³ P. Job, Ann., 9, 113 (1928). ⁴ H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949). ⁵ R. M. Keefer, L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 77, 2164 (1955). ⁶ W. B. Person, W. C. Gorton, A. G. Попов, J. Am. Chem. Soc., 85, 891 (1963). ⁷ N. Ogimachi, L. J. Andrews, R. M. Keefer, Am. Chem. Soc., 77, 4205 (1955).