

УДК 541.49+541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. КОЛОМЕЕР, Е. В. СТОВБУН, В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ, Э. Ф. ВАЙНШТЕЙН

**О СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСОВ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ
И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 9 IV 1973)

Комплексообразование макромолекул, содержащих электронодонорные атомы, с низкомолекулярными акцепторами — алюминийорганическими соединениями практически не исследовалось. В работе (1) была высказана гипотеза о существовании трех типов комплексов — 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2 — для системы полиэтиленгликоль — диэтилалюминийхлорид, в зависимости от α -соотношения числа грамм-эквивалентов, соответствующих фрагменту макромолекулы, содержащему один донорный гетероатом, и числа молей акцептора.

С целью доказательства этого предположения была изучена система полиэтиленгликоль (ПЭГ) — триэтилалюминий (ТЭА) микрокалориметрическим и люминесцентным методами.

Так как ТЭА и его соединения очень чувствительны к кислороду воздуха и влаге, все эксперименты проводили в атмосфере сухого аргона, ПЭГ сушили и дегазировали в тонком слое при температуре 60–80° в вакууме в течение нескольких суток. Толуол и бензол очищали по стандартной методике (2), затем перемораживали или перегоняли над LiAlH_4 в токе

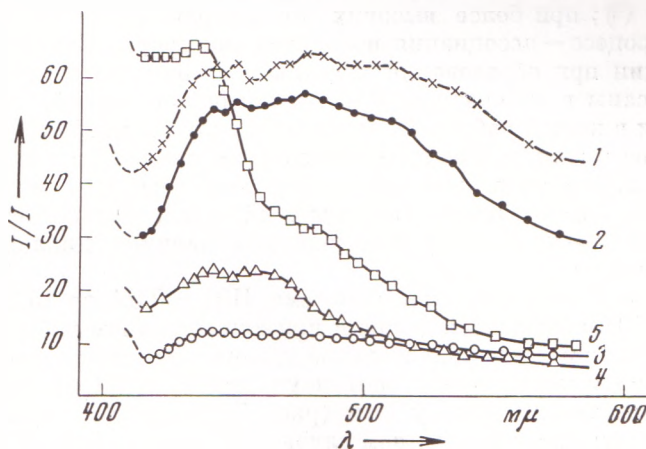


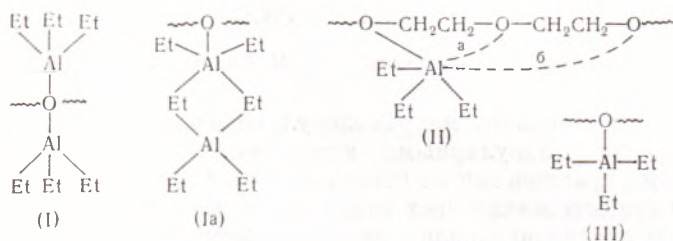
Рис. 1. Спектры люминесценции комплексов: 1 — $\alpha = 3,6$, 2 — $\alpha = 2,3$; 3 — $\alpha = 0,96$; 4 — $\alpha = 0,14$, 5 — спектр люминесценции раствора ТЭА (конц. 0,25 вес.%)

сухого аргона. В микрокалориметрии растворителем служил бензол. Калориметрические измерения проводили в цельнопарянных стеклянных ампулах на микрокалориметре МК-2 (3). Для снятия спектров люминесценции приготавливали растворы комплекса в толуоле. Съемку спектра проводили в кварцевой кювете со шлифом, на который надевалась стеклянная муфта, заливавшаяся для герметичности парафином. Спектры люминесценции

снимали в диапазоне длин волн 400–600 мμ. Толуол, ПЭГ в растворе и ТЭА в виде мономера (в разбавленном растворе) спектров люминесценции практически не имеют, спектр димера ТЭА представлен на рис. 1.

Результаты и их обсуждение. При стехиометрическом соотношении реагентов выделяется теплота, равная 12,0 ккал / моль, очень близкая по величине к теплоте образования комплекса состава 1 : 1 для низкомолекулярных соединений ⁽⁴⁾. В соответствии с литературными данными по строению комплексов низкомолекулярных простых эфиров с ТЭА ⁽⁴⁾ образующийся при стехиометрическом соотношении комплекс имеет структуру 3.

Структуры комплексов системы ПЭГ — ТЭА в разбавленном растворе



С увеличением избытка лиганда происходит рост теплоты комплексообразования до 22 ккал / моль (при $\alpha = 9,7$), и одновременно наблюдается существенное увеличение интенсивности спектров люминесценции с появлением характерного пика при длине волны 447 мμ. По-видимому, это связано с появлением еще одной координационной связи металл — лиганд (увеличением координационного числа алюминия до 5). Увеличение тепловыделения наблюдается при понижении концентрации реагирующих веществ. Вероятно, при низких концентрациях происходит присоединение алюминия к двум кислородам одной макромолекулы, что возможно благодаря большой гибкости молекулы полимера, пространственная ориентация частей которой создает благоприятные условия для образования такого рода хелатов ⁽⁵⁾; при более высоких концентрациях доминирует конкурирующий процесс — ассоциация исходного полимера. Случаи появления люминесценции при образовании хелатных комплексов с участием атома металла описаны в литературе ⁽⁶⁾. Аналогичный случай, по-видимому, имеет место и в нашей работе. Образующиеся циклы могут содержать 5, 8 и более атомов в кольце. Теплоты образования циклов с различными размерами кольца, вероятно, незначительно отличаются друг от друга. Термодинамически более выгоден пятичленный цикл, однако на основании сложного вида спектра можно предположить наличие циклов с различным числом атомов.

Увеличение тепловыделения в системе ПЭГ — ТЭА до 20,2 ккал / моль (при $\alpha = 0,125$) наблюдалось также и при существенном избытке акцептора, при этом происходило значительное увеличение интенсивности спектра люминесценции и появление в нем двух пиков, один из которых (при λ 440 мμ) принадлежит димеру ТЭА (рис. 1), а другой (при λ 462 мμ), очевидно, образующемуся в данном случае комплексу 1 : 2. Можно представить 2 типа структур комплекса — I и Ia, против структуры Ia имеются серьезные возражения термодинамического характера ⁽⁷⁾. Образование комплекса 1 : 2 наблюдалось только в очень разбавленных растворах ПЭГ, что может быть объяснено наличием конкуренции между процессами комплексообразования и ассоциации полимерных молекул, в которых все атомы кислорода образовали комплекс 1 : 1 с ТЭА. Изучение этой концентрационной зависимости, возможно, позволит получить данные о процессе ассоциации закомплексованных молекул полимеров. О существовании четырехкоординационного кислорода сообщалось в литературе ⁽⁸⁾, хотя такие комплексные соединения, содержащие алюминий, нам неизвестны.

В работе Попова (¹) показано, что при образовании комплекса типа III с диэтилалюминийхлоридом происходит переход молекулы ПЭГ в конформацию плоского зигзага. Образование комплекса типа I приводит к некоторому напряжению в полимерной цепи. Данное напряжение и определяет, по-видимому, возникновение спектра люминесценции. Напряженное состояние цепи, вероятно, должно приводить к увеличению скорости разложения комплекса. Пространственное затруднение подхода молекулы ТЭА с присоединением Al к цепи, в которой все атомы кислорода насыщены с образованием комплекса 1 : 1, должно повести к уменьшению скорости образования комплекса типа I. Обе эти причины, возможно, могут объяснить низкую константу равновесия образования комплекса с четырехкоординационным кислородом, который является невыгодным с точки зрения энтропии.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Попов, Кандидатская диссертация, М., 1971, ² Общий практикум по органической химии, М., 1965. ³ Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, ИЛ, 1963. ⁴ Н. М. Алпатов, В. В. Гавриленко и др., Комплексы металлоорганических гидридных и галогидных соединений алюминия, «Наука», 1970. ⁵ Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., 1967. ⁶ С. Паркер, Фотолуминесценция растворов, М., 1972. ⁷ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, 2, М., 1969. ⁸ K. Starowieyski, M. Pasynkewicz, M. Boleslawski, J. Organomet. Chem., 10, 393 (1967).