

И. Г. ОРЛОВ, В. М. КЕЦКАЛО, А. С. ВАВИЛКИН, А. А. ВИЧУТИНСКИЙ,  
М. И. ЧЕРКАШИН

## МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛАБЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловским 15 IV 1974)

Образование слабых донорно-акцепторных комплексов в растворах сопровождается сравнительно небольшими изменениями энтальпии и энтропии. Для большинства комплексов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) эти термодинамические характеристики определены из температурной зависимости констант равновесия по уравнению Вант-Гоффа (<sup>1</sup>). Однако известно (<sup>2</sup>), что метод может давать неправильные результаты в тех случаях, когда в растворе присутствуют изомерные комплексы состава 1:1, имеющие различные теплоты образования. В этом случае величина  $\Delta H^0$ , рассчитанная по измеренным константам равновесия, должна зависеть от температуры, вследствие чего точность определения термодинамических характеристик этим методом даже для низкомолекулярных лигандов становится весьма проблематичной. Еще хуже дело обстоит в том случае, когда донор или акцептор — полимеры, которые, как известно (<sup>3</sup>), при изменении температуры подвержены в растворах различным структурным изменениям, которые могут влиять на их комплексообразующие свойства.

Исходя из сказанного, единственным надежным методом определения термодинамических характеристик донорно-акцепторных комплексов в растворах является микрокалориметрический метод, позволяющий определить значения  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  в изотермических условиях, и в силу этого лишенный указанных выше недостатков. Однако до настоящего времени этот метод практически не использовался для исследования слабых донорно-акцепторных взаимодействий, по-видимому, вследствие несовершенства микрокалориметров.

В настоящей работе, используя высокочувствительный дифференциальный переворачиваемый микрокалориметр (<sup>4</sup>), измерены тепловые эффекты процессов взаимодействия для некоторых полимерных и низкомолекулярных доноров электронов с такими низкомолекулярными акцепторами электронов, как тетрацианэтилен (ТЦЭ) и  $SbCl_3$  в растворах 1,2-дихлорэтана.

Из зависимости тепловых эффектов от концентрации компонентов рассчитаны константы равновесия комплексов и изменения энтальпии  $\Delta H^0$ , которые сопоставлены со значениями, полученными по методу Вант-Гоффа из спектрофотометрических данных. Все реагенты и растворители тщательно очищались и осушались обычными методами. Комплексы  $SbCl_3$  исследовались в атмосфере сухого аргона.

Константы равновесия  $K_p$  и изменения энтальпии  $\Delta H^0$  из микрокалориметрических данных рассчитывались по уравнению (<sup>5</sup>), которое при условии равенства концентраций донора и акцептора имеет вид

$$v[A_0]/Q = \frac{1}{K\Delta H^0} + \frac{2}{\Delta H^0}, \quad (1)$$

где  $A$  — концентрация акцептора и донора соответственно;  $v$  — объем ячейки микрокалориметра;  $Q$  — экспериментально измеренный тепловой эффект взаимодействия двух комплексов в растворе.

Рассчитанные значения  $\Delta H^0=5,5$  ккал/моль и  $K_p=14,5$  л/моль для комплексов гексаметилбензола (ГМБ) с ТЦЭ и для комплекса N-изопропилкарбазола с ТЦЭ  $\Delta H^0=5\pm 0,5$  ккал/моль,  $K_p=2,0\pm 0,2$  л/моль.

Эти результаты для системы ГМБ — ТЦЭ близко совпадают с данными Фостера (<sup>5</sup>) ( $K_p=17$  л/моль и  $\Delta H^0=5,4$  ккал/моль), полученными спектрофотометрически, что говорит об отсутствии в растворе изомерных комплексов со стехиометрией 1 : 1. Такой же вывод делают авторы (<sup>5</sup>) на основе спектральных данных.

Для системы N-изопропилкарбазол — ТЦЭ спектрофотометрически по методу (<sup>2</sup>) нами определены при 25° значения  $K_p=2,8\pm 0,3$  л/моль и  $\Delta H^0=1,2$  ккал/моль. Отличие этих значений от микрокалориметрических, по-видимому, обусловлено сложным изомерным составом комплексов для этой системы. На это указывает также температурная зависимость коэффициента экстинкции комплекса.

Особенно перспективно использование микрокалориметрии для изучения слабых донорно-акцепторных комплексов, в которых один из компонентов или оба являются полимерами. В табл. 1 приведены термодинами-

Таблица 1

Комплекс	$K_p$ , л/моль	$-\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , ккал/моль·град	$-\Delta G$ , ккал/моль
ПС—SbCl <sub>3</sub>	8,9	85	-4,1	+1300
ПВН—SbCl <sub>3</sub>	4,3	230	-2,1	+860
ПВК—ТЦЭ	0,9	1700	5,5	-63
ПС—ТЦЭ	1,1	47		ПМН, $M_v$ 1000
ПВК, $M_v$	$3 \cdot 10^4$	ПС, $M_v$ $4,1 \cdot 10^5$		

ческие характеристики и константы равновесия комплексов полистирола (ПС), поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поливинилнафталина (ПВН).

Как видно из данных табл. 1, образование всех комплексов сопровождается термовыделением  $\Delta H^0 < 0$ , в то время как значения  $\Delta H^0$ , рассчитанные из температурной зависимости  $K_p$ , для комплексов ПС с ТЦЭ (<sup>6</sup>) имели обратный знак, а для комплексов ПВК с ТЦЭ значение  $\Delta H^0$  практически равнялось нулю.

Обращает на себя внимание в табл. 1 то обстоятельство, что для особенно слабых комплексов изменение энтропии системы  $\Delta S^0 > 0$ , что, по-видимому, может быть обусловлено тем, что энтропия полимера при взаимодействии с акцептором увеличивается.

Подтверждением этому является изменение вязкости растворов полистирола в присутствии тетрацианэтилана.

Институт химии нефти  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Томск

Поступило  
15 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Briegleb, Elektronen — Donator — Acceptor — Komplexe, Berlin, 1961.  
<sup>2</sup> Л. Дж. Эндрюс, Р. М. Кифер, Молекулярные комплексы, М., 1967. <sup>3</sup> Г. Моравец, Макромолекулы в растворах, М., 1967. <sup>4</sup> А. А. Великов, А. А. Вичугинский и др., Тр. VI Всесоюз. конфер. по калориметрии, 1973, стр. 528. <sup>5</sup> R. Foster, I. B. C. Matheson, Spectrochim. acta, v. 23A, 2037 (1967). <sup>6</sup> И. Г. Орлов, С. И. Передереева, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 10.