

А. В. СМОЛЕНЦЕВ, И. П. ГОЛЬДШТЕЙН, Е. Н. ГУРЬЯНОВА,  
Л. М. КАТАЕВА, Е. Г. КАТАЕВ, академик К. А. КОЧЕШКОВ

**ПОЛОСЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ПРОЧНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СЕЛЕНИДОВ С ИОДОМ**

Органические соединения двухвалентных элементов VI В группы типа  $RXR'$  являются типичными  $n$ -донорами. В то время как электронодонорные свойства эфиров и сульфидов широко исследованы, сведения о комплексообразующей способности селенидов крайне скудны (<sup>1</sup>).

В данной работе предпринята попытка исследовать координационную способность большой группы алифатических, жирноароматических и ароматических селенидов по отношению к типичному  $\sigma$ -акцептору — иоду методами калориметрии и спектрофотометрии. Определены состав, энтальпии образования комплексов, изучены их электронные спектры. Все исследуемые селениды были синтезированы нами по описанным методикам (<sup>2</sup>), их температуры кипения (плавления) и показатели преломления соответствовали литературным данным.

Состав и теплоты образования комплексов определялись методом калориметрического титрования (к.т.) (<sup>3</sup>) растворов  $J_2$  в  $CCl_4$  ( $C_{J_2} = 0,02-0,05$  г-мол/л) соответствующими селенидами. Обработка результатов эксперимента осуществлялась с помощью предложенного ранее метода расчета (<sup>4</sup>). Анализ кривых к.т. показал, что во всех исследуемых системах образуются комплексы состава  $RR'Se \cdot J_2$  (1:1). Значения энтальпий образования этих комплексов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энтальпии образования комплексов  $RR'Se \cdot J_2$ , положение максимумов полос переноса заряда и величины сдвигов полос  $J_2$  в комплексах

№№ п.п.	Селениды	— $\Delta H^0$ , ккал/моль			№№ п.п.	Селениды	— $\Delta H^0$ , ккал/моль		
		$\lambda_{п.з.}$ , нм	$\Delta\lambda_{J_2}$ , нм	$\lambda_{п.з.}$ , нм			$\Delta\lambda_{J_2}$ , нм		
I	$(C_2H_5)_2Se$	9,9	315	86	VI	$C_6H_5SeCH_3$	7,6	334	76
II	$(n-C_3H_7)_2Se$	9,7	316	86	VII	$n-C_3H_7SeC_6H_5$	8,4	330	79
III	$(n-C_4H_9)_2Se$	10,2	317	86	VIII	$C_6H_5SeCH_2CH=CH_2$	8,0	326	75
IV	$(n-C_8H_{17})_2Se$	9,8	317	86	IX	$(C_6H_5)_2Se$	3,6	347	~ 69
V	$(C_6H_5CH_2)_2Se$	9,2	322	81					

Электронные спектры комплексов в октане снимались на спектрометре «Перкин-Эльмер-450» в кварцевых кюветках с толщиной слоя  $l=0,01$  и  $0,1$  см. В спектрах комплексов наблюдаются новые полосы поглощения в области 315–350 нм, отсутствующие в спектрах исходных компонентов (см. рис. 1а). Эти полосы, очевидно, можно отнести к полосам переноса заряда  $\lambda_{п.з.}$  (<sup>1</sup>). Полоса поглощения  $J_2$  в области 519 нм сдвигается в сторону меньших длин волн, причем интенсивность ее заметно увеличивается (см. рис. 1б). Величины  $\lambda_{п.з.}$  и значения сдвигов полос  $\Delta\lambda_{J_2}$  приведены в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что селениды образуют с иодом весьма прочные комплексы, энтальпии образования которых в случае диалкил-

селенидов достигают 10 ккал/моль. Картина изменений в электронных спектрах систем селениды — иод аналогична наблюдаемой для комплексов йода с другими *n*-донорами (1). На этом основании можно сделать вывод, что молекулярные соединения  $RR'Se \cdot J_2$  подобно  $R_2S \cdot J$  и  $R_2O \cdot J_2$ , являются комплексами с переносом заряда типа *пс*. Для такого рода комплексов одного акцептора с серией близких по строению доноров должна иметь место линейная корреляция величин  $-\Delta H^0$  с энергией полос переноса заряда  $h\nu_{п.з}$  (5). Из рис. 2 видно, что для всех исследованных селенидов, за исключением дифенилселенида (IX), значения  $-\Delta H^0 - h\nu_{п.з}$  достаточно

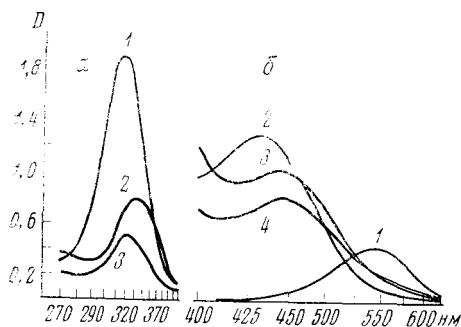


Рис. 1

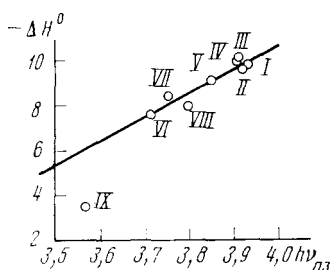


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры смесей  $J_2$  с селенидами в октано. а — полосы переноса заряда ( $l=0,01$  см,  $C_{F_2}=0,0129$  мол/л): 1 —  $(C_6H_5)_2Se$  (0,0061 мол/л), 2 —  $C_6H_5SeCH_3$  ( $C=0,0070$  мол/л), 3 —  $(C_6H_5CH_2)_2Se$  ( $C=0,0026$  мол/л); б — полосы поглощения  $J_2$  ( $l=0,1$  см): 1 — раствор  $J_2$  в октано ( $C_{F_2}=0,0049$  мол/л), тот же раствор  $J_2$  в присутствии селенидов; 2 —  $(C_6H_{17})_2Se$  ( $C=0,0210$  мол/л), 3 —  $C_6H_5SeCH_3$ , 4 —  $C_6H_5SeCH_2 - CH=CH_2$  ( $C=0,0455$  мол/л)

Рис. 2. Соотношение между энтальпиями образования  $-\Delta H^0$  (ккал/моль) и энергиями полос переноса заряда  $h\nu_{п.з}$  (э. в.) комплексов  $RR'Se \cdot J_2$ . Нумерация точек соответствует соединениям в табл. 1

хорошо укладываются на прямую. Уравнение прямой, найденное методом наименьших квадратов, имеет вид

$$-\Delta H^0 = 10,89h\nu_{п.з} - 32,81 \quad (\text{коэффициент корреляции } r=0,95).$$

Величина гипсохромного сдвига полосы  $J_2$  ( $\Delta\lambda_{п.з}$ , см. табл. 1) возрастает с увеличением прочности комплексов, что также характерно для *пс*-комплексов (1).

Что касается влияния радикалов на электронодонорные свойства атома селена в селенидах, то оказалось, что здесь, так же как в случае комплексов с сульфидами (6), наблюдается линейная корреляция величин  $-\Delta H^0$  с  $\Sigma\sigma^*$  — индуктивными константами заместителей Тафта (7) (рис. 3). Исключение составляет дифенилселенид (IX). Отметим, что прямая  $-\Delta H^0 - \Sigma\sigma^*$  (рис. 3) охватывает не только исследуемые нами системы, но и литературные данные (X, XI) (8, 9). Уравнение прямой

$$-\Delta H^0 = -2,19\Sigma\sigma^* + 9,42 \quad (r=0,94).$$

Наличие удовлетворительной корреляции  $-\Delta H^0 - \Sigma\sigma^*$  дает основание сделать вывод, что наблюдаемые различия в электронодонорных свойствах исследуемых селенидов (I—VIII) обусловлены в основном индуктивным влиянием радикалов. Судя по тому, что отклонения точек от прямой  $-\Delta H^0 - \Sigma\sigma^*$  для разных систем сравнительно невелики (за исключением IX), влияние стерического фактора в исследуемых системах не существенно.

Энтальпии образования комплекса йода с дифенилселенидом ниже, чем этого следует ожидать в соответствии с указанными прямыми (рис. 2

и 3). Интересно отметить, что отклонение точек, относящихся к дифенилселениду, от обеих прямых  $-\Delta H^0 - h\nu_{п.з}$  и  $-\Delta H^0 - \Sigma\sigma^*$  приблизительно одинаково и составляет  $\sim 3$  ккал/моль. Занижение величин  $-\Delta H^0$  для комплекса иода с дифенилселенидом обусловлено, по-видимому, затратами энергии на разрыв  $\pi$ -сопряжения неподеленной пары электронов атома селена с  $\pi$ -электронной системой ароматических колец при комплексообразовании, подобно тому как это имеет место у ароматических эфиров и сульфидов (<sup>10</sup>).

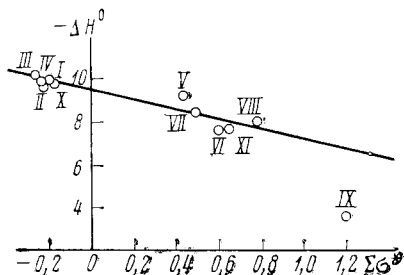


Рис. 3. Корреляция энтальпий образования комплексов  $RR'Se \cdot J_2$  с  $\Sigma\sigma^*$  — константами заместителей у атома Se в селенидах. Точки I—IX соответствуют соединениям в табл. 1, X —  $(CH_2)_5Se$  (<sup>8</sup>) и XI —  $O(CH_2)_4Se$  (<sup>9</sup>).

Из сопоставления величин  $-\Delta H^0$  комплексов иода с алифатическими эфирами ( $4 \div 5$  ккал/моль (<sup>6</sup>)), сульфидами ( $7 \div 8$  ккал/моль (<sup>6</sup>)) и селенидами (10 ккал/моль) следует, что электронодонорная способность увеличивается в ряду



Такой характер изменений электронодонорных свойств соединений элементов группы VI В, очевидно, связан с тем, что в указанной последовательности уменьшаются потенциалы ионизации соединений  $R_2X$  и улучшаются условия перекрывания орбиталей, принимающих участие в образовании межмолекулярных донорно-акцепторных связей  $X \rightarrow J$  (<sup>4</sup>).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступил  
22 VIII 1977

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М. 1973. <sup>2</sup> Н. Merten, H. Schluter, Ber., B. 69, 1464 (1936); Н. М. Leister, F. M. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc., v. 53, 4433 (1931); G. H. Denison, P. C. Condit, U. S. Pat., 2398414 (1946); Г. Лейстер, Синтезы органических препаратов, сб. 2, ИЛ, 1947, стр. 337; Д. Фостер, Синтезы органических препаратов, сб. 3, 1949, стр. 386; Е. Г. Катаев, Л. М. Катаев, Г. А. Чмутова, Журн. орг. хим., т. 2, 2244 (1966). <sup>3</sup> И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, ЖФХ, т. 39, 932 (1965). <sup>4</sup> И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Т. И. Перепелкова, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 410 (1971). <sup>5</sup> R. L. Flurry, P. Politzer, J. Phys. Chem., v. 73, 2787 (1969). <sup>6</sup> И. Г. Арзаманова, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, т. 36, 1157 (1966). <sup>7</sup> Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966. <sup>8</sup> J. D. McCullough, A. Brenner, Inorg. Chem., v. 6, 1251 (1967). <sup>9</sup> J. D. McCullough, I. C. Zimmermann, J. Phys. Chem., v. 65, 888 (1961). <sup>10</sup> I. P. Romm, E. N. Guryanova, K. A. Kocheshkov, Tetrahedron, v. 25, 2455 (1969).