

И. В. ТУРОВСКИЙ, Я. Ф. ФРЕЙМАНИС, Я. Я. ДРЕГЕРИС,
академик АН ЛатвССР Я. П. СТРАДЫНЬ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

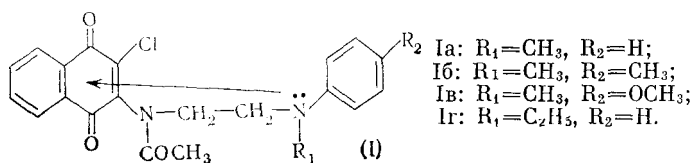
Для исследования закономерностей образования ЭДА-комплексов большей частью привлекались бинарные системы (¹⁻⁴). Автокомплексы, в которых акцепторная (А) и донорная (Д) функции совмещены в одной молекуле, изучались гораздо реже, хотя они обладают определенными преимуществами перед бинарными системами. Например, применение циклофанов (⁵) в качестве модели исследования ЭДА-комплексобразования сводит до минимума неопределенность взаимного расположения А и Д функций, а ориентация компонент в комплексе, наряду с потенциалом ионизации донора I_D и родством к электрону акцептора E_A , является важнейшим фактором при изучении ЭДА-взаимодействия.

Однако объединение донора и акцептора в одной молекуле наряду с указанными преимуществами наделено некоторыми недостатками — для определения констант комплексобразования (K_K) автокомплексов неприменимы метод Бенеша — Хильдебранда и его модификации (⁶), в основе которых лежит изменение соотношения количества А и Д. Этим может быть объяснено отсутствие до сих пор данных по энтальпиям и энтропиям образования автокомплексов. В случае бинарных комплексов значения $-\Delta H$ широко используются для оценки прочности донорно-акцепторной связи и вычисления степени поляризации донорно-акцепторной связи и интегралов перекрывания взаимодействующих орбиталей донора и акцептора. Разработка методик определения K_K автокомплексов и накопление экспериментальных данных о K_K , $-\Delta H$, $-\Delta S$ этих соединений является необходимой основой для подобных вычислений в ряду автокомплексов при помощи имеющихся соотношений или при изыскании новых, специфических для автокомплексов уравнений.

Ранее показано (⁷), что кислотно-основные свойства автокомплексов с переносом заряда (АКПЗ) связаны с K_K этих соединений уравнением (1):

$$K_a = K_{своб}(K_K + 1), \quad (1)$$

где K_a — экспериментально определяемая константа ионизации АКПЗ, л/моль; K_K — константа комплексобразования $K_K = [AK]/[B]$; АК — конформации соединений, обеспечивающие взаимодействие А и Д через пространство; В — конформации, в которых трансаннулярное взаимодействие А и Д отсутствует; $K_{своб}$ — константа ионизации для конформаций В, л/моль. Константа $K_{своб}$ определяется косвенно методом ЛСЭ, которым влияние акцепторной части молекулы на кислотно-основные свойства донорного фрагмента разделяется на индукционную и трансаннулярную составляющие. Учет лишь первой из них приводит к значению $K_{своб}$ (⁸). Значения K_K были определены из экспериментальных данных по формуле (1) для нафтохиноновых АКПЗ с четырехчленным мостиком I (⁸) в 50% водно-этанольном растворе. Интенсивность полос переноса заряда Ia—г в интервале 534—588 нм в 50% водно-этанольном растворе существенно зависят от температуры (рис. 1). Эта зависимость обратима при изменении температуры и, следовательно, содержит информацию исключительно о смещении равновесия $[AK] \rightleftharpoons [B]$ в сторону разрушения комплекса при повышении температуры.



Поэтому значения K_K при разных температурах (K_K^T) могут быть вычислены по уравнению:

$$K_K^T = \frac{D^T - D^0}{D^{20}(K_K^{20} + 1)/K_K^{20} - D^T} \quad (2)$$

где K_K^T — константа комплексообразования при температуре T ; D^T — оптическая плотность раствора при той же температуре; D^0 — оптическая плотность раствора при отсутствии полосы ПЗ (1 N HCl); D^{20} — оптическая плотность раствора при 20°; K_K^{20} — константа комплексообразования при 20°С⁽⁸⁾. В значения D^T вводилась поправка, учитывающая объемное расширение растворителя⁽⁹⁾.

Значения параметров $-\Delta H$ и $-\Delta S$ для Ia—г вычислялись из значений K_K^T ; эти величины, принимая их постоянными в изученном интервале температур (20—80°), сведены в табл. 1. Из полученных данных следует, что термодинамические параметры реакции автокомплексообразования Ia—г связаны между собой линейным соотношением:

$$\begin{aligned} -\Delta H &= -0,335 \Delta S + 0,67; \\ r &= 0,998. \end{aligned} \quad (3)$$

Это позволяет заключить, что вклад эффекта сольватации, которая, очевидно, имеет место в сильно полярном водно-этанольном растворе, либо относительно мал по сравнению с $-\Delta H$ образования внутримолекулярной ДА-связи, либо одинаков для всех Ia—г. Учитывая это, экспериментальные значения $-\Delta H$ (табл. 1) можно отнести к энергиям ДА-связи, а сами Ia—г следует считать сравнительно стабильными комплексами. Интересно отметить, что для бинарных комплексов также найдена линейная зависимость между значениями $-\Delta H$ и $-\Delta S$ ⁽¹⁰⁾:

$$\begin{aligned} -\Delta H &= -0,337 \Delta S + 3,1; \\ r &= 0,99. \end{aligned} \quad (4)$$

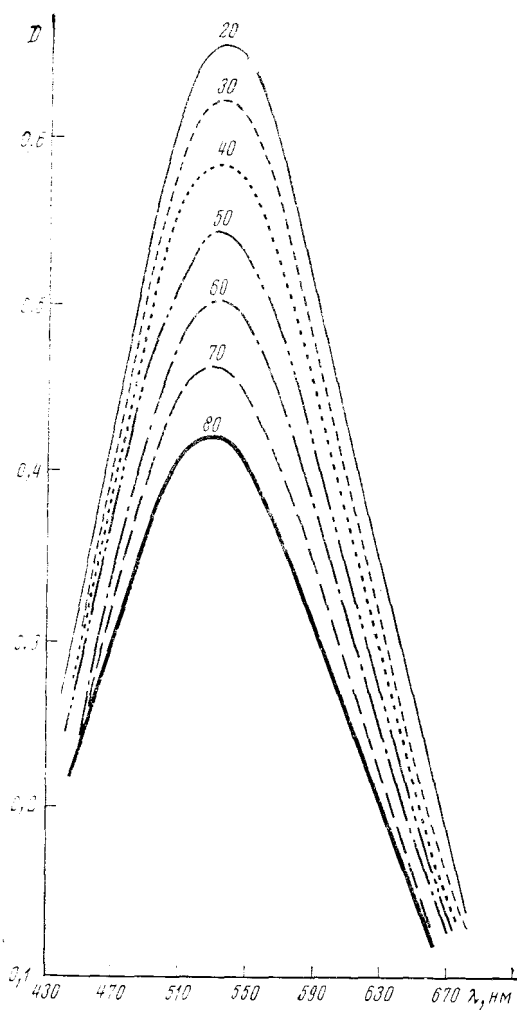


Рис. 1. Электронные спектры поглощения I при различных температурах (°C). $C = 3 \cdot 10^{-4}$ мол/л, $l = 1$ см, в 50% (по весу) водно-этанольном растворе

Равенство коэффициентов ρ в уравнениях (3) и (4) свидетельствует о том, что четырехчленный мостик в Ia—г представляет собой достаточно гибкую систему и образование комплекса не испытывает какого-либо ограничения вследствие наличия мостика. Намеченное исследование аналогич-

Таблица 1

Термодинамические параметры Ia-г в 50% (по весу) этаноле

Соедине- ние	Константа комплексообразования при разной температуре, °C							— ΔH , ккал/моль	— ΔS , э.е.
	20	30	40	50	60	70	80		
Ia	11,60	7,20	4,56	3,18	2,58	1,96	1,53	6,79	18,72
Iб	12,20	8,10	5,26	3,71	2,76	2,00	1,59	7,08	19,24
Iв	12,80	9,43	5,83	3,92	2,85	2,06	1,55	7,41	20,32
Iг	21,40	9,60	5,57	3,80	2,80	2,05	1,61	8,52	23,72

ных систем с двух- и трехчленными мостиками должно дать более исчерпывающий ответ на этот вопрос.

Значение свободного члена для (3) и (4), которое представляет некоторую «остаточную» величину $-\Delta H$ при $-\Delta S=0$, может служить нижней энергетической границей образования «истинных» ЭДА-связей. Однако такое предположение требует более подробного теоретического обоснования.

Институт органического синтеза
Академии наук ЛатвССР
Рига

Поступило
3 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Briegleb, *Electronen-Donator Acceptor Komplexe*, Berlin, 1961. ² R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, N. Y., 1969. ³ R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes*, N. Y., 1969. ⁴ Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, *Донорно-акцепторная связь*, М., 1973. ⁵ L. G. Schroff, A. J. A. van der Weerd et al., *Tetrahedron Letters*, v. 18, 1649 (1973). ⁶ Э. Г. Полле, *Усп. хим.*, т. 43, в. 8, 1337 (1974). ⁷ Я. Ф. Фрейманис, И. В. Туровский, Я. Я. Дрегерис, *ЖОХ*, т. 44, 873 (1974). ⁸ Я. Ф. Фрейманис, И. В. Туровский, Я. Я. Дрегерис, *Теоретич. и эксп. хим.*, т. 11, в. 1, 97 (1975). ⁹ *Справочник химика*, т. 1, Л., 1971. ¹⁰ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, *ЖОХ*, т. 40, 189 (1970).