

возможно, проходит за счет колебательного неравновесного возбуждения этилена по колебательной частоте $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (крутильное колебание $\text{C}=\text{C}$ -группы) с разрывом связи $\text{C}-\text{C}$.

Проведенные эксперименты показали возможность использования ППР для стимулирования плазмохимических реакций в неравновесных условиях в отсутствие магнитного поля, а результаты требуют дальнейшей количественной оценки выхода продуктов.

1. *Иванов А. А.* Физика химически активной плазмы.— Физика плазмы, 1975, 1, вып. 1, с. 147—159.
2. *Взаимодействие* пучка электронов с плазмой в магнитном поле / И. Ф. Харченко, Я. Б. Файнберг, Р. М. Николаев и др.— Журн. теорет. физики, 1961, 31, № 7, с. 761—765.
3. *Исследование* высокотемпературной электронной компоненты, образующейся в системе плазма — пучок / Л. П. Закатов, А. Г. Плахов, Д. Д. Рютов, В. В. Шапкин.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, 54, вып. 4, с. 1088—1098.
4. *Иванов А. А., Соболева Т. К.* Неравновесная плазмохимия.— М.: Атомиздат, 1978.— 264 с.
5. *Исследование* условий образования пучково-плазменного разряда без магнитного поля / В. П. Попович, Т. А. Новскова, И. Ф. Харченко, Е. Ф. Шустин.— Изв. вузов. Радиофизика, 1973, 14, № 6, с. 1109—1117.
6. *Габович М. Д., Гладкий А. М., Коваленко В. И.* Глубокое разделение зарядов в электронно-пучковой плазме и образование высокочастотного разряда.— Укр. физ. журн., 1974, 19, № 10, с. 1704—1707.
7. *Словецкий Д. И.* Разложение углеводородов в тлеющем разряде.— Химия плазмы, 1981, вып. 8, с. 189—230.

Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев
Институт физики АН УССР, Киев

Поступила 18.04.83

УДК 541.123+532.783+541.579

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И МЕЗОМОРФИЗМ СМЕШАННЫХ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ БУТИРАТ АММОНИЯ

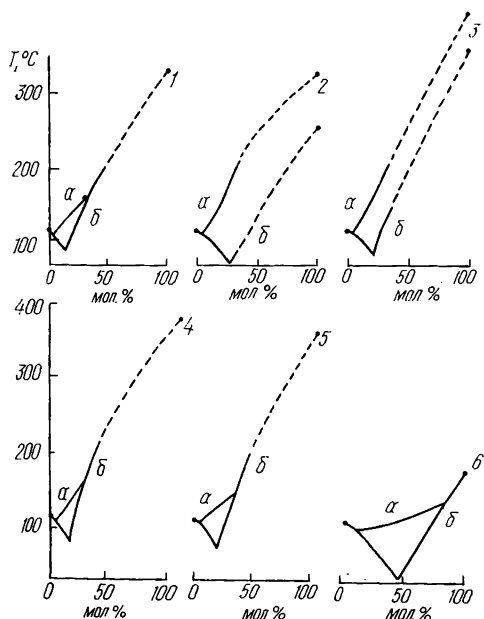
Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный, В. Н. Мирный

Некоторые соли *n*-алкановых кислот (от пропионовой до энантовой) при плавлении образуют ионные мезоморфные анизотропные расплавы смектического типа, которые были названы ионными жидкими кристаллами [1]. Особенность их строения состоит в том, что значительные кулоновские силы, действующие в мезофазе, вынуждают катионы металлов и карбоксилат-анионы организовывать электростатические слои так, что алкановые цепи анионов располагаются параллельно друг другу. Способность каждой конкретной соли образовывать жидкокристаллический расплав зависит от длины алифатической цепи ее аниона, от размера и заряда ее катиона.

Общие закономерности проявления жидкокристаллической фазы в бинарных системах, содержащих такие соли карбоновых кислот, еще не установлены ввиду крайне ограниченного числа работ по изучению фазовых диаграмм и физико-химических свойств ионных жидкокристаллических систем [2].

В данной работе изучены температуры фазовых равновесий кристалл — мезофаза ($T_{\text{пл}}$) и мезофаза — изотропный расплав ($T_{\text{пр}}$), а также спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения в бинарных системах $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4-\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$, где М—Li (1), Na (2), K (3), Rb (4), Cs (5), Tl (6).

Бутираты одновалентных металлов синтезировали по методике [3]. Бутират аммония получали, продувая сухой аммиак через дважды перегнанную масляную кислоту, с последующей сушкой в жидком аммиаке. Для предотвращения реакций термического разложения бутирата аммония, искажающих истинные значения температур фазовых равновесий и химических сдвигов, подготовка исходных смесей и все измерения были проведены в атмосфере сухого аммиака. Температуры



плавления и просветления (соответственно $T_{пл}$ и $T_{пр}$) определяли методами ДТА и поли-термической поляризационной микроскопии. Было установлено, что бутират аммония плавится при 116° без образования мезофазы. Добавление C_3H_7COOM к немезоморфному $C_3H_7COONH_4$ приводит к появлению мезофазы при плавлении смеси. На рис. 1 приведены диаграммы состояний изученных систем. Вследствие заметного разложения бутирата

Рис. 1. Температуры фазовых равновесий мезофаза — изотропный расплав (а) и кристалл — мезофаза (б) в системах $C_3H_7COONH_4-C_3H_7COOM$: 1 — $M=Li$; 2 — Na ; 3 — K ; 4 — Rb ; 5 — Cs ; 6 — Tl . По оси состава отложены концентрации C_3H_7COOM (мол. %).

аммония при температурах выше 200° температуры фазовых равновесий не удалось исследовать во всей области концентраций компонентов смесей. Линии фазовых равновесий в неизученных областях концентраций даны на рис. 1 пунктиром.

С целью выяснения влияния водородной связи (Н-связи) в смешанных ионных жидкокристаллических системах на возможность существования мезофазы и ее термическую стабильность были изучены температурные и концентрационные зависимости химического сдвига протонов аммоний-нона δ . При образовании Н-связи происходит низкополевое смещение δ тем большее, чем выше прочность этой связи [4]. В свою очередь, прочность Н-связи в нашем случае должна определяться электронодонорной способностью карбоксильной группы и стерическими барьерами, создаваемыми катионами металлов.

Химические сдвиги δ протонов аммоний-иона были измерены на спектрометре ЯМР BS-487С с рабочей частотой 80 МГц относительно центрального пика протонов метильной группы бутират-аниона как внутреннего стандарта. Спектры ПМР аммоний-иона во всех изученных расплавах, как и в расплавах ацетата аммония [5], состояли из узкого (3—4 Гц) синглета, который уширялся при переходе в мезофазу (до 8—12 Гц вблизи $T_{пр}$).

На рис. 2 представлены температурные зависимости δ во всех изученных смешанных расплавах. С ростом температуры наблюдается диамагнитное смещение δ в мезоморфном и изотропном расплавах, что характерно для протонов, образующих Н-связь [6]. При переходе из мезофазы в изотропный расплав обнаружено скачкообразное изменение химического сдвига $\Delta\delta$ в сторону высоких полей тем большее, чем выше концентрация C_3H_7COOM . Так, в системе 6 при $T_{пр}$ и концентрации C_3H_7COOTl 15 мол. % $\Delta\delta=0,05$ м. д., а при 60 мол. % — 0,12 м. д. Это, видимо, связано с усилением связи катиона металла с карбоксилат-анионом при фазовом переходе и, как результат, с ослаблением электронодо-

норной способности карбоксильной группы, а следовательно, и Н-связи. Это явление тем более выражено, чем выше содержание катионов металла в системе.

Разный наклон кривых на рис. 2 связан, вероятно, с различной природой влияния катиона металла на силу Н-связи. Ионы Na^+ и Li^+ ослабляют Н-связь поляризирующим действием на электронодонорную карбоксильную группу, уменьшающим ее электрическое поле, причем ион

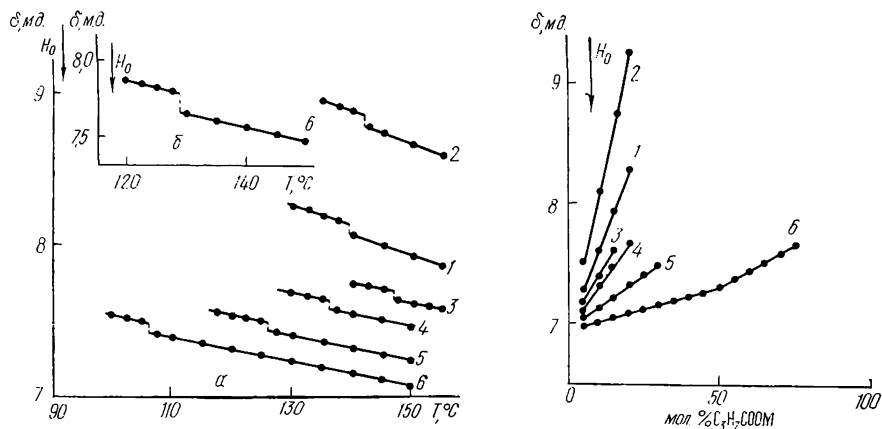


Рис. 2. Температурные зависимости протонных химических сдвигов аммоний-иона в системах $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4-\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$: 1 — $\text{M}=\text{Li}$; 2 — Na ; 3 — K ; 4 — Rb ; 5 — Cs ; 6 — Tl при концентрации $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$ 15 (а) и 60 мол. % (б). Химические сдвиги выражены в миллионных долях (м. д.).

Рис. 3. Концентрационные зависимости протонных химических сдвигов аммоний-иона в системах $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4-\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$: 1 — $\text{M}=\text{Li}$; 2 — Na ; 3 — K ; 4 — Rb ; 5 — Cs ; 6 — Tl при 150° .

Li^+ оказывает более эффективное ослабляющее действие на Н-связь, чем ион Na^+ . Остальные ионы создают стерические препятствия образованию Н-связи своими размерами.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости δ протонов аммоний-иона. По мере увеличения концентрации $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$ обнаружен линейный сдвиг сигнала ПМР в низкие поля. Это свидетельствует, видимо, о возрастании числа Н-связей, образуемых аммоний-ионом с бутират-анионами. Если в индивидуальном $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4$ каждый ион аммония образует две Н-связи, то при 50 мол. % $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$ — четыре.

Из-за температурных ограничений только одну систему $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOTl}-\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4$ исследовали во всем интервале концентраций. При 50 мол. % $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOTl}$ на графике концентрационной зависимости δ имеется излом. Это, видимо, связано с тем, что в области малых концентраций $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOTl}$ (<50 мол. %) по мере роста концентрации последнего происходит постепенное насыщение NH_4^+ -иона Н-связями, вероятно, до четырех. При этом каждый бутират-анион образует бидентатные Н-связи. При дальнейшем возрастании (>50 мол. %) содержания $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOTl}$ в системе 6 постепенно возрастает число бутират-анионов, образующих монодентатные Н-связи при постоянном максимальном числе Н-связей, образуемых NH_4^+ -ионом. Эти монодентатные связи сильнее бидентатных, так как в последнем случае избыточный заряд карбоксильной группы бутират-аниона, определяющий ее электронодонорную способность, распределен между двумя Н-связями. Поэтому большим концентрациям $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOTl}$ соответствует больший наклон кривой 6 на рис. 3.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Наиболее вероятно, что в кристалле индивидуального $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4$ каждый аммоний-ион прочно связан двумя Н-связями с бутират-анионом, образуя практически недиссоциированную молекулу с малым отношением длина : ширина. Поэтому при плавлении такого квазимолекулярного кристалла мезофаза не образуется. Добавление к бутира-

ту аммония бутиратов одновалентных металлов усиливает ионный характер системы, создавая кулоновское поле, поддерживающее параллельную ориентацию алкановых цепей анионов между катион-анионными электростатическими слоями, в результате чего в системах 1—6 появляется мезофаза.

Поскольку изменение химических сдвигов δ спектров ПМР при образовании Н-связей рассматривается как мера изменения силы этих связей [4], то разное значение δ протонов аммоний-иона в системах 1—6 при одинаковой концентрации $C_3H_7COONH_4$ свидетельствует о влиянии на прочность Н-связи природы катиона одновалентного металла.

Можно выявить основную тенденцию падения прочности Н-связи (уменьшения наклона графика концентрационной зависимости δ) в изученных системах по мере роста радиуса катиона металла. Этой общей тенденции не подчиняются системы 1 и 6: первая — вследствие сильного поляризующего действия иона Li^+ , уменьшающего электронодонорную способность карбоксильной группы, вторая — из-за частичной ковалентности связи иона Tl^+ с бутират-анионом, что также ослабляет электронодонорную способность карбоксильной группы и, кроме того, создает дополнительные стерические препятствия образования Н-связи вследствие направленности связи $-COO^- - Tl^+$.

Полученная нами зависимость между размером катиона металла и прочностью Н-связи в системах 1—6 свидетельствует о том, что преобладающим механизмом воздействия на силу Н-связи между карбоксильной группой бутират-аниона и аммоний-ионом является создание стерических барьеров катионами металлов. И только в системах 1 и 2 определяющее значение имеет влияние катионов Li^+ и Na^+ на электронодонорную способность карбоксильной группы. Этот вывод согласуется и с полученными графиками температурной зависимости δ (см. рис. 2).

Прямую корреляцию между термостабильностью смешанных ионных мезофаз и изменением химического сдвига при смешении двух компонентов установить не удалось, поскольку $T_{пр}$ смешанной мезофазы определяется значениями $T_{пр}$ индивидуальных компонентов и характером взаимодействий между ними [7]. Однако в системах 3—6 можно заметить, что системам с большей прочностью Н-связи (с большим наклоном графика концентрационной зависимости δ) соответствуют более высокие $T_{пр}$ смешанных мезофаз.

1. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества.— М.: Металлургия, 1982.— 376 с.
2. Присяжный В. Д., Мирный В. Н., Мирная Т. А. Ионные мезофазы расплавленных смесей бутиратов лития, натрия и калия.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 6, с. 668—669.
3. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R. Molten fatty acid salts as model ionic liquids.— Proc. Roy. Soc. London. A, 1971, 322, N 1, p. 281—299.
4. Eytan D. P., Drago R. S. Nuclear magnetic resonance studies of hydrogen bonding.— J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 8, p. 1617—1620.
5. Присяжный В. Д., Мирный В. Н., Кузьмина Ж. А. Исследование водородной связи в расплавах ацетатов аммония и щелочных металлов.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 11, с. 1228—1229.
6. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 520 с.
7. Мирная Т. А., Присяжный В. Д. Расчет термостабильности ионных мезофаз в приближении модели твердого раствора.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 10, с. 1023—1027.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 20.09.83