

А. В. Графов

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ МЕТАЛОЦЕНОВИХ КОМПЛЕКСІВ
З BI- ТА ТРИЦИКЛІЧНИМИ КАРКАСНИМИ ЛІГАНДАМИ*

Обговорюються особливості синтезу нового сімейства координаційних сполук титано-, цирконіо- та гафніоцену з об'ємними аліциклічними каркасними алкоголято-лігандами, що нараховує 28 представників. Серед них похідні ментолу, спиртів із скелетом біцикло[3,1,1]гептану, спиртів із скелетом біцикло[2,2,1]гептану та адамантану. Завдяки застосуванню на стадії нуклеофільного заміщення алкоголятів літію вдається з високими виходами отримати дизамінені продукти. Особливу увагу приділено синтезу комплексів з трициклічними лігандами — похідними адамантану. Нові сполуки охарактеризовані хімічним аналізом та мас-спектрометрично.

Розвиток науково-технічного прогресу на даному етапі нерозривно пов'язаний із створенням нових функціональних матеріалів. Що стосується металів побічної підгрупи IV групи Періодичної системи елементів, то вони можуть, наприклад, входити до складу твердих захисних термо-, ерозійно- та корозійностійких покриттів для широкого кола галузей машинобудування та авіаційної техніки. Важливою задачею сучасної координаційної хімії є дизайн та цілеспрямований синтез вихідних сполук для отримання зазначених вище матеріалів методом хімічного осадження з газової фази [1]. Традиційними вихідними сполуками — прекурсорами — у таких процесах були тетрахлориди Ti, Zr та Hf [2, 3], їх алкоголяти (найчастіше ізопропоксиди) [4, 5], β -дикетонати та їх аналоги [4, 6, 7]. Що стосується інших класів летких сполук цих елементів, то їм присвячені лише окремі роботи, зокрема, розгалуженим алкілам [8] та норборнілам [9].

В той самий час лишився, начебто, поза увагою такий цікавий клас комплексів титану, цирконію та гафнію, як металоцени, тобто металоорганічні сполуки типу Cr_2MX_2 , де Cr — η^5 -циклопентадієніл; M — Ti, Zr або Hf; X — монодентатний боковий ліганд, як правило, —Cl, —Alk чи —OAlk. Адже відомо, що для інших елементів сполуки вказаного типу мають високу термічну стабільність у поєднанні з достатньою леткістю. Тому металоцени титану, цирконію та гафнію можуть представляти інтерес як прекуртори для хімічного осадження з газової фази [10]. Але вказаний клас сполук привернув до себе увагу у зв'язку з відкриттям їх іншої властивості. На початку 80-х років В. Камінським було знайдено, що дихлориди саме цих металоценів виявили надзвичайно високу активність як каталізатори гомогенної полімеризації олефінів [11].

Метою нашої роботи був цілеспрямований синтез металоценових комплексів Zr, Hf та Ti із стерично екрануючими боковими лігандами, завдяки об'єму та жорсткості яких відбувається екранування центрального атому. В ролі таких лігандів, які сприяють ізольованості молекули комплексу у елементарній комірці та унеможливають утворення аддуктів і асоціатів, виступають органічні циклічні каркаси [12]. Раніше нами було показано [13], що для таких сполук характерна висока леткість та достатня термічна стабільність, які дозволяють їх використовувати у процесах отримання захисних оксидних покриттів методами MOCVD. Одночасно жорстка структура координаційного вузла, що викликає неможливість конформаційних переходів, створює позитивні умови для збільшення виходу та тактичності полімерів [14, 15].

Однак вважаю несправедливим, що хімік може дозволити собі здійснити синтез нових сполук лише після запевнень, що вони матимуть будь-яку практичну цінність. З точки зору хімічної науки цікавий сам синтез, його

* Роботу підтримано Національними радами з наукових досліджень Італії та Швейцарії.

методологія та дослідження властивостей нових сполук. Отже ця робота присвячена саме синтезу діалкоголятів цирконо-, гафно- та титаноцену зі стерично екрануючими циклічними каркасними лігандами.

Всі синтези були виконані у заповненому азотом сухому боксі (Braun) або у посуді Шленка, придатному для роботи у потоці азоту. Всі розчинники були попередньо очищені кип'ятінням та перегонкою над металічним калієм та бензофеноном. Це не стосується лише трихлоретилену, який кип'ятили та переганяли над плавленим хлоридом кальцію.

Всі вихідні сполуки є комерційними продуктами, за виключенням дихлоридів цирконо- та гафноцену. Останні синтезували за методикою [16], що вдосконалена нами на стадії виділення цільового продукту з твердого залишку реакції, який екстрагували трихлоретиленом в апараті Сокслета.

Синтез всіх нових сполук здійснювали за розробленими нами методами, що складаються з двох стадій. Перша стадія є загальною для всіх сполук і полягає в утворенні алкоголяту літію.

Отримання алкоголятів літію. У колбу Ерленмейера об'ємом 100 мл поміщали 6,25 мл 1,6 М (10 ммоль) розчину бутиллітію, вільного від галогенідів, у гексанах, та 15 мл толуолу. При охолодженні до 0° та постійному перемішуванні магнітною мішалкою повільно по краплям додавали розчин 10 ммоль відповідного спирту у достатній кількості суміші тетрагідрофурану з толуолом у співвідношенні 1:3. Після завершення додавання реакційну суміш перемішували ще 1 год при кімнатній температурі та безпосередньо використовували на подальшій стадії.

Отримання діалкоголятів металоценів складу $\text{Cr}_2\text{M}(\text{OR})_2$, де OR — алкоголято-ліганди, похідні біциклічних спиртів та ментолу. До прозорого розчину алкоголяту літію, отриманого на попередній стадії, при постійному перемішуванні магнітною мішалкою при кімнатній температурі по краплям протягом 2 год додавали розчин 5 ммоль дихлориду титано-, цирконо- чи гафноцену у достатній кількості суміші тетрагідрофурану з толуолом у співвідношенні 1:3. По закінченні додавання кип'ятили із зворотним холодильником 2 год, не припиняючи перемішування. Розчинники відганяли у вакуумі без нагрівання до утворення сухого залишку. Останній суспендували у 70—100 мл гексану та відділяли осад LiCl фільтруванням. Гексановий розчин цільового продукту піддавали сорбційній очистці за методом, описаним у [17], після якої відганяли розчинник. Склад утворених продуктів, результати хімічного аналізу та виходи реакцій наведені у таблиці.

Отримання діалкоголятів металоценів складу $\text{Cr}_2\text{M}(\text{OR})_2$, де OR — алкоголято-ліганди, похідні адамантанолів. Опалесцентний розчин алкоголяту літію, отриманий на першій стадії, перенесли у круглодонну колбу об'ємом 250 мл та випаровували у вакуумі без нагрівання до утворення сухого продукту, після чого додавали 50 мл тетрагідрофурану. Постійно перемішуючи магнітною мішалкою, при кімнатній температурі по краплях на протязі 2 год додавали розчин 5 ммоль дихлориду титано-, цирконо- чи гафноцену у достатній кількості тетрагідрофурану (50—70 мл). Приєднували ефективний зворотний холодильник та нагрівали реакційну колбу на масляній бані при температурі 100—110 °C протягом не менше 3 год. Суміш охолоджували, відганяли розчинник у вакуумі. Сухий залишок суспендували у 100—120 мл суміші гексану з бензолом 1:2 та відділяли осад LiCl фільтруванням. Розчин цільового продукту у суміші гексану та бензолу піддавали сорбційній очистці за методом, описаним у [17], після якої видаляли розчинники. Склад утворених продуктів, результати хімічного аналізу та виходи реакцій наведені у таблиці.

Елементний аналіз виконаний у лабораторії Dornis und Kolbe (Німеччина) та аналітичній лабораторії ІЗНХ НАН України. Молекулярну масу синтезованих сполук визначали мас-спектрометрично з використанням мас-спектрометру VGZAB 2F (розраховано для ізотопів ^{178}Ti , ^{90}Zr та ^{48}Hf).

Ліганд ¹	Формула	Аналітичні дані, знайдено/розраховано				Вихід, %
		M	C	H	Молекуляр- на маса ²	
		%				
A	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₁₀ H ₁₉ O) ₂	9.70/9.80	73.49/73.75	9.85/9.90	488/488.59	92
	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₉ O) ₂	17.09/17.15	67.71/67.74	8.99/9.10	530/531.93	91
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₉ O) ₂	28.78/28.83	58.20/58.19	8.05/7.81	618/619.20	92
B	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	17.52/17.41	68.84/68.78	7.64/7.70	522/523.87	91
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	29.13/29.81	59.02/58.96	6.53/6.60	610/611.14	90
C	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	17.44/16.41	62.69/64.82	6.64/7.25	554/555.87	72 ³
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	28.31/27.75	55.22/56.03	5.93/6.27	642/643.14	74 ³
D-ендо	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₇ H ₁₁ O) ₂	20.43/20.56	65.02/64.96	7.38/7.27	442/443.74	89
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₇ H ₁₁ O) ₂	33.48/33.61	54.17/54.29	6.08/6.07	531/531.01	87
D-екзо	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₇ H ₁₁ O) ₂	20.58/20.56	64.88/64.96	7.20/7.27	442/443.74	87
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₇ H ₁₁ O) ₂	33.62/33.61	54.08/54.29	6.03/6.07	531/531.01	86
E	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂	9.89/9.88	74.44/74.36	8.92/9.15	484/484.56	85
	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂	17.34/17.28	68.50/68.26	8.10/8.40	526/527.90	82
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂	28.82/29.01	58.36/58.57	7.17/7.21	614/615.17	83
F	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂	9.82/9.88	74.48/74.36	8.96/9.15	484/484.56	81
	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂	17.19/17.28	67.85/68.26	8.18/8.40	526/527.90	81
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₇ O) ₂	28.74/29.01	58.37/58.57	7.09/7.21	614/615.17	87
G	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₉ H ₁₅ O) ₂	10.61/10.49	73.54/73.67	8.73/8.83	456/456.50	88
	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₉ H ₁₅ O) ₂	18.26/18.25	66.12/67.28	7.71/8.07	498/499.84	86
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₉ H ₁₅ O) ₂	30.09/30.40	56.26/57.28	6.53/6.87	586/587.11	89
H	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	9.97/9.96	74.55/74.99	8.61/8.39	480/480.53	76 ³
	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	17.94/17.41	67.27/68.78	7.78/7.70	522/523.87	82
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	29.17/29.21	59.33/58.96	6.60/6.60	610/611.14	85
I	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	9.39/9.96	73.36/74.99	8.32/8.39	480/480.53	87
	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	18.02/17.41	68.31/68.78	7.58/7.70	522/523.87	89
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₀ H ₁₅ O) ₂	29.26/29.21	58.79/58.96	6.46/6.60	610/611.14	86
J	(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₁₁ H ₁₇ O) ₂	16.81/16.53	67.40/69.64	8.38/8.04	550/551.92	69 ³
	(C ₅ H ₅) ₂ Hf(C ₁₁ H ₁₇ O) ₂	28.57/27.92	58.89/60.13	7.05/6.94	638/639.19	72 ³

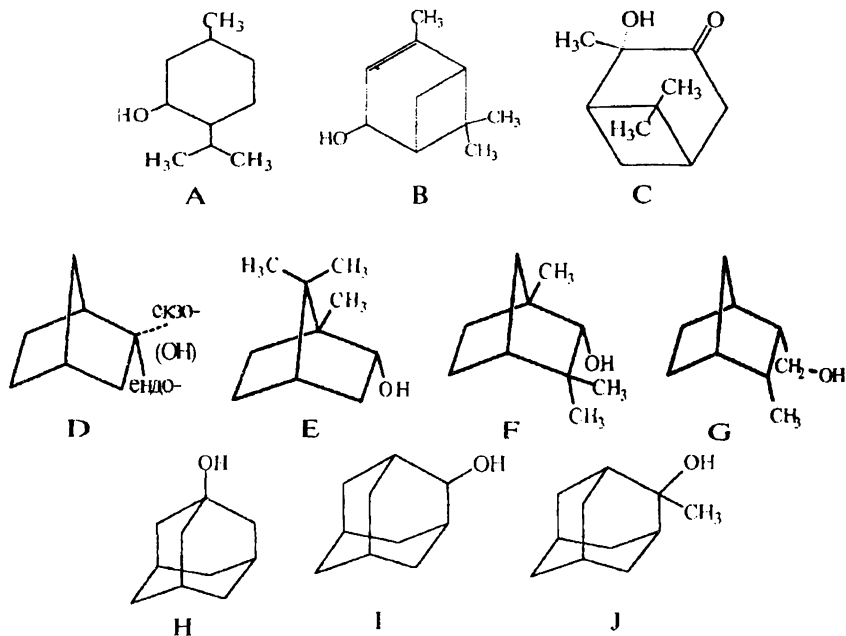
¹ Позначення лігандів наведені згідно з рис. 1; ² величини молекулярних мас визначені мас-спектрометрично для ізоотопів ⁴⁸Ti, ⁹⁰Zr та ¹⁷⁸Hf; ³ виділення та очистку сполук проводили у бензолному розчині.

Усі отримані сполуки охарактеризовані за допомогою мас-спектрометрії та спектроскопії кінетичної енергії іонів, проаналізованих за масою [18—21], а також ¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії, результати якої будуть обговорені у наступній роботі.

Раніше діалкоголяти титано-, цирконо- та гафноцену були отримані з відповідних дихлоридів кип'ятінням із спиртами [22] або при взаємодії із спиртами у присутності триетиламіну для зв'язування HCl, що виділяється [23, 24]. У першому випадку вихід не перевищував 58 %. За другою методикою синтез проводили у тетрагідрофурановому середовищі, при цьому виходи також були не досить високими і складали 61–72 %. Оскільки використовували дворазовий надлишок спирту (метанолу чи етанолу), то кінцеві продукти виділялися у вигляді сольватоддуктів складу [(CH₃)₃SiCp]₂M(OR)₂·ROH, що являли собою світлі прозорі масла [24]. Вільні комплекси одержували при розкладі цих аддуктів під час сублимації.

Намагаючись збільшити вихід кінцевого продукту, автори [24] замінив спирт на більш сильний нуклеофіл — алкоголь натрію, а для полегшення відділення осаду NaCl реакцію проводили у менш полярному середовищі (гексан у суспензії. При таких умовах за 3,5 дні перемішування при кімнатній температурі, дійсно, вихід досяг 91 %, але лише монозаміщеного продукту $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCr}_2\text{M}(\text{OCH}_3)\text{Cl}]$. У випадку етилату натрію результатом реакції утворення практично нероздільної суміші моно- та дизаміщеного продуктів.

На наш погляд, більш оптимальним є розроблений нами літійовий ганичний шлях синтезу діалкоголятів металоценів $[\text{Cr}_2\text{M}(\text{OR})_2]$. На відміну від алкогольятів натрію, похідні літію можуть бути легко синтезовані взаємодією розчину бутиллітію з відповідним спиртом: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{ROH} \rightarrow \text{ROLi} + \text{C}_4\text{H}_{10}$ (ROH — див. рисунок). Вони є нуклеофілами приблизно такої сили, як і NaOR, та водночас набагато краще розчиняються в органічних розчинниках. Оскільки на другій стадії обидва реагенти: ROLi та Cr_2MC згідно з нашою методикою знаходяться у розчині, то немає потреби використати надлишок нуклеофілу, і реакція проходить стехіометрично: $\text{Cr}_2\text{MCl}_2 + 2\text{ROLi} = \text{Cr}_2\text{M}(\text{OR})_2 + 2\text{LiCl}$.



Структурні формули аліциклічних каркасних спиртів: А — (1R, 2S, 5R)-(-)-ментол; В — (S)-цис-вербенол; С — (1S, 2S, 5S)-(-)-2-гідрокси-3-пінанон; D — (+)-ендо- та (+)-екзо-норборнеол; Е — [(1S)-ендо]-(-)-борнеол; F — [(1R)-ендо]-(+)-фенхиловий спирт; G — (+)-3-метил-норборнанметанол; H — 1-адамтанол; I — 1-адамтанол; J — 2-метил-2-адамтанол

У випадку утворення похідних біциклічних спиртів та ментолу з методикою, що описана вище, реакційна суміш залишається прозорою майже до кінця додавання розчину дихлориду металоцену. Наприкінці додавання з'являється опалесценція або незначна кількість кристалічного осаду. При кип'ятінні спостерігається помітне збільшення кількості осаду.

Діалкоголяти титано-, цирконо- та гантоцено виділяють, переводячи їх у гексановий розчин, де LiCl є практично нерозчинним. В той самий час отримані комплекси, завдяки присутності у їх складі об'ємних каркасних органічних лігандів з індиферентною вуглеводневою периферією, набувають дуже доброї розчинності у органічних середовищах, що створює сприятливі умови для розділення продуктів реакції та сорбційної очистки цільових продуктів. Одержані комплекси є стійкими сполуками, що не втрачають

своєї якості навіть при контакті з повітрям (до 1 год), але зберігати їх на протязі тривалого часу рекомендується у атмосфері азоту.

Що стосується похідних адамантану, то комплекси, що містять ці жорсткі та об'ємні трициклічні ліганди, за даними молекулярного моделювання можуть мати певні просторові напруження, особливо у випадку титану, іон якого має найменший радіус. Під час спроби отримати діадамтанолати гафноцену в умовах, аналогічних основній методиці, були отримані монозаміщені похідні: у випадку 2-метиладамтан-2-олу з виходом 68 %, для адамантан-1-олу — 32 %, для адамантан-2-олу — 11 %, що є практично нерозчинними у гексані, але можуть бути виділені з бензолу. При цьому дизаміщені цільові продукти разом з побічними та вихідними утворюють практично нероздільні суміші, які схожі на описані у [24]. Тому синтез діадамтанолатів проводили у більш полярному апротонному середовищі — тетрагідрофурані. Слід відмітити, що на відміну від похідних ментолу та біциклічних спиртів, для адамантанолатів характерне помутніння реакційної суміші після додавання приблизно половини розчину дихлориду металоцену у ТГФ. Реакцію завершували при інтенсивному кипінні перегрітого розчинника на масляній бані при 100—110 °С. За таких умов нам вдалося досягти утворення комплексів металоценів з двома адамантанолато-лігандами. Кінцеві продукти легко піддаються кристалізації та очистці у гексанових чи бензольних розчинах.

Таким чином, нами синтезоване нове сімейство координаційних сполук титано-, цирконо- та гафноцену з циклічними каркасними алкоголято-лігандами, що нараховує 28 представників. Завдяки застосуванню на стадії нуклеофільного заміщення алкоголятів літію, нам вдалося з високими виходами отримати саме дизаміщені продукти. Ми продемонстрували можливість їх використання у процесах хімічного осадження з газової фази [6, 12, 20] та гомогенної полімеризації олефінів [14, 15]. Але з точки зору неорганічної хімії ці координаційні сполуки є цікавими насамперед завдяки наявності у їх складі об'ємних аліциклічних каркасних лігандів, що здійснюють досить ефективне просторове екранування центрального атому. Наступна робота цієї серії буде присвячена розгляду особливостей будови цього сімейства сполук за даними ЯМР-спектроскопії.

РЕЗЮМЕ. Обсуждены особенности синтеза нового семейства координационных соединений титано-, цирконо- и гафноцена с объемными алициклическими каркасными алкоголято-лигандами, которые насчитывают 28 представителей. Среди них производные ментола, спиртов со скелетом бицикло[3,1,1]гептана, спиртов со скелетом бицикло[2,2,1]гептана и адамантана. Благодаря использованию на стадии нуклеофильного замещения алкоголятов лития удается с высокими выходами получить дизамещенные продукты. Особое внимание уделено синтезу комплексов с трициклическими лигандами — производными адамантана. Новые соединения охарактеризованы химическим анализом и масс-спектрометрией.

SUMMARY. The discussion is focused on the peculiarities of synthesis of a new family of titano-, zircono- and hafnocene co-ordination compounds with alcoholato-ligands containing voluminous alicyclic frameworks. The family consists of 28 complexes, the derivatives of menthol, bicyclo[3,1,1]heptane and bicyclo[2,2,1]heptane alcohols together with adamantanolols are among them. One succeed to obtain di-substituted products with high yields owing to the use of lithium alcoholates at the nucleophilic substitution step. A particular attention was paid to the syntheses of complexes with tricyclic lidands, the derivatives of adamantane. New compounds are characterised by chemical analysis and mass-spectrometry.

1. *Grafov A. V., Mazurenko E. A., Battistow G. A. et al. // Appl. Organomet. Chem. -1995. -9. -P. 259—266.*
2. *Hintermann H. E., Gass H. // Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn. -1967. -33. -P. 3—10.*
3. *Takahashi T., Sugiyama K., Itoh H. // J. Electrochem. Soc. -1970. -17. -P. 541—545.*
4. *Chemical vapor deposition. Principles and applications /Ed. by M. L. Hitchman, K. F. Jensen. -London: Academic Press, 1993.*
5. *Осаждение из газовой фазы /Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж.Блочера мл. Пер. с англ. -М.: Атомиздат, 1970.*

6. Mazurenko E. A., Grafov A. V. // Proc. 3-rd Int. Symp. on structural and functional gradient materials. - 10—12 October 1994, Lausanne (Switzerland). - Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes. -1995. -P. 143—146.
7. Мазуренко Е. А. Синтез, строение и стабильность β -дикетонатов металлов в газовой фазе и газофазные реакции на их основе: Дис. ...д-ра хим. наук. -Киев: ИОНХ АН УССР, 1987.
8. Girolami G. S., Jensen J. A., Pollina D. M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1987. -109. -P. 1579—1580.
9. Bower B. K., Tennent H. G. // Ibid. -94, № 7. -P. 2512—2514.
10. Sufirski J., Teyssandier F. // J. Phys. IV, Coll. C 3. -1993. -3, № 8. -P. 367—374.
11. Sinn H., Kaminsky W. // Adv. Organomet. Chem. -1980. -P. 99—149.
12. Grafov A. V., Mazurenko E. A., Zanella P., Battiston G. A. // Ceram. Trans. -1993. -34. -P. 441—447.
13. Графов А. В., Мазуренко Е. А., Мельник О. В., Кофман В. Я. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 12. -С. 1235—1241.
14. Grafov A. V., Battiston G. A., Zanella P. // Lav. VI conf. "Sintesi e metodologie speciali in chimica inorganica". - Bressanone (BZ, Italia). -1993. -P. 124.
15. Grafov A. V., Mialani F., Lopes Dias M. // Тези доп. XIV Укр. конф. з неорган. хімії. -Київ, 10—12.09.1996. -С. 133.
16. Druce P. M., Kingstone B. M., Lappert M. F. et al. // J. Chem. Soc. (A). -1969. -P. 2106—2110.
17. Grafova I. A., Bortun A. I., Battiston G. A., Zanella P. // Lav. VI conf. "Sintesi e metodologie speciali in chimica inorganica". -Bressanone (BZ, Italia). - 1993. -P. 130—131.
18. Grafov A. V., Favretto D., Traldi P. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. -1992. -7. -P. 158—162.
19. Grafov AV., Koval L. I., Traldi P. et al. // Ibid. -1995. -9. -P. 788—794.
20. Grafov A. V., Grafova I. A., Mazurenko E. A. et al. // J. de Physique IV. Coll. C5. -1995. -5. -P. 541—546.
21. Grafov A. V., Koval L. I., Traldi P. et al. // Rapid Commun. Mass-Spectrom. -1996. -10. -P. 1758—1760.
22. Chandra G., Lappert M. F. // J. Chem. Soc. (A). -1968. -P. 1940—1945.
23. Gray D. R., Brubaker C. H. Jr. // Inorg. Chem. -1971. -10. -P. 2143—2146.
24. Hoke J. D., Stern E. W. // J. Organomet. Chem. -1991. -412. -P. 77—84.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 14.05.97

УДК 541.1+539.196

Н. Г. Стрижакова, Ю. Б. Шевченко,
В. В. Трачевский, С. Г. Козачков, Ю. А. Малетин

ВРЕМЕНА КОРРЕЛЯЦИИ АЦЕТОНИТРИЛА И ЕГО САМОАССОЦИАЦИЯ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ С НЕПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

По уширению сигнала ацетонитрила (AN) в спектре ЯМР ^{14}N определены времена его корреляции (τ_c) в бинарных смесях с четыреххлористым углеродом, бензолом или диоксаном. Обнаружено, что при высокой концентрации AN (молярная доля $\alpha > 0.5$) величины τ_c изменяются в соответствии с изменением вязкости, при низкой его концентрации ($\alpha < 0.5$) во всех трех системах τ_c уменьшается практически одинаково, что объяснено частичным разрушением молекулярных кластеров AN от $(\text{AN})_5$ до $(\text{AN})_2$ при разбавлении неполярным растворителем.

Современные исследования в области физической и неорганической химии неводных растворов в значительной мере базируются на классических трудах В. А. Плотникова и его ученика И. А. Шеки. На наш взгляд, основным идейным продолжением их работ является понимание того факта, что во многих случаях свойства растворителей могут определять направление и скорость протекающих в них химических процессов [1]. В частности, в последние годы интенсивно изучается влияние динамики растворителя на кинетику реакций переноса электрона [2, 3]. Основная идея этих

© Н. Г. Стрижакова, Ю. Б. Шевченко, В. В. Трачевский, С. Г. Козачков, Ю. А. Малетин, 1997