

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

исследований сводится к поискам корреляции между величинами предэкспоненциального фактора в выражении для константы скорости реакции и среднего времени переориентации элементарного диполя среды τ_D .

Одной из характеристик динамических свойств среды является время корреляции τ_c . В рамках модели броуновского движения частиц в жидкости и в предположении экспоненциального убывания функции корреляции величина τ_c описывает время, за которое молекула осуществляет поворот на угол $3^{-1/2}$ радиан (приблизительно 33°) или смещается на расстояние, соизмеримое с ее размером [4]. Величины τ_c и τ_D связаны между собой следующим соотношением:

$$\tau_c = \frac{\tau_D}{3} = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}, \quad (1)$$

где a — радиус молекулы, которая рассматривается как сфера, погруженная в жидкость с вязкостью η [4]. Среди различных методов, применяемых для исследования молекулярного движения в жидкостях, одними из наиболее информативных являются ЯМР релаксационные методы, которые дают возможность изучать как движения главной оси молекулы, так и анизотропию движений отдельных молекул [5, 6].

Динамические свойства и молекулярные взаимодействия ацетонитрила (AN) изучались как для чистого растворителя, так и для смесей с другими растворителями. В качестве примера можно сослаться на работу [6], где перечислены основные публикации по этому вопросу. Так, исследования рассеяния рентгеновского излучения [7] позволили сделать вывод о том, что за счет диполь-дипольных взаимодействий в жидкой фазе молекулы AN образуют кластеры, причем наиболее четкое позиционное и ориентационное взаимодействие существует для четырех молекул первой координационной сферы, расположенных вокруг центральной молекулы. Диаметр такого кластера (AN)₅ составляет ~ 11 Å. Изучение с помощью длинноволновой ИК спектроскопии бинарных смесей AN с четыреххлористым углеродом показало [8], что в таких системах кластеры разрушаются при мольной доле AN (α_{AN}) меньше 0.2; при $\alpha_{AN} < 0.05$ существует равновесие между мономерными и димерными молекулами. Исследования смесей AN—CCl₄ с помощью ЯМР на ядрах ¹⁴N, а также рамановской спектроскопии показали [9], что причиной увеличения времени корреляции AN с уменьшением его мольной доли в растворе (до $\alpha_{AN} \sim 0.2$) является изменение вязкости раствора, а не какая-либо структурная перестройка существующих в нем кластеров. При дальнейшем уменьшении концентрации AN в смеси наблюдалось [5] резкое уменьшение величины τ_c . На основании полученных данных авторы [5] сделали вывод, что время корреляции определяется вязкостью только в достаточно концентрированных растворах (при $\alpha_{AN} > 0.2$). При понижении концентрации ниже этой величины происходит структурная перестройка AN, обусловленная разрушением кластеров, существующих в чистом растворителе.

Цель данной работы состояла в измерении времени корреляции (τ_c) молекул AN методом ЯМР на ядрах ¹⁴N в его бинарных смесях с неполярными растворителями (бензол, четыреххлористый углерод, диоксан) различного состава для того, чтобы оценить степень изменения τ_c и соответствующие структурные изменения в растворе с изменением мольной доли AN.

Все измерения выполнены с помощью спектрометра ЯМР "Bruker СХР-200" с использованием одноимпульсной последовательности в режиме накопления на частоте 14.46 МГц и температуре 298 ± 0.5 К. В отдельных экспериментах следили также за изменением величины τ_c с понижением температуры. Для измерений использовали растворители, тщательно очищенные по известным методикам [10, 11].

Ядро азота в молекуле АН расположено на главной оси и находится в поле аксиальной симметрии с градиентом, направленным вдоль связи CN. Поэтому переориентацию электрического диполя АН можно описать единственным параметром — временем корреляции τ_c . Время корреляции τ_c электрического диполя АН рассчитывали, используя величины времени спин-спиновой релаксации (T_2) ядер ^{14}N . Ядро ^{14}N имеет спин, равный единице, и поэтому время его релаксации определяется квадрупольным механизмом. Так как вязкость исследованных бинарных смесей низка, имеет место условие экстремального сужения линий и связь между T_2 и τ_c дается следующим уравнением [12]:

$$T_2^{-1} = \frac{3\pi^2}{10} \left[\frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \right] \left(1 + \frac{\beta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \tau_c, \quad (2)$$

где I — спин ядра ^{14}N , равный 1, β — параметр асимметрии, $\frac{e^2 q Q}{h}$ — константа квадрупольного взаимодействия, равная для газовой фазы 4.22 МГц [4].

Величина T_2 определяется из следующего соотношения [12]:

$$T_2 = \pi \Delta_{1/2} \nu, \quad (3)$$

где $\Delta_{1/2}$ — полуширина линии, ν — резонансная частота.

На рис. 1 представлены зависимости времени корреляции τ_c от состава и вязкости исследованных бинарных смесей при 298 К. При понижении температуры характер зависимостей сохраняется. Сплошные кривые на рис. 1 проведены по экспериментальным точкам, полученным при различных концентрациях АН в смесях. Для построения теоретических зависимостей, следующих из уравнения (1) и представленных на рис. 1 штриховыми кривыми, использовали значения вязкости, приведенные в [13]. В соответствующем масштабе можно видеть, что при избытке АН в растворах зависимость τ_c от η имеет линейный характер в соответствии с уравнением (1).

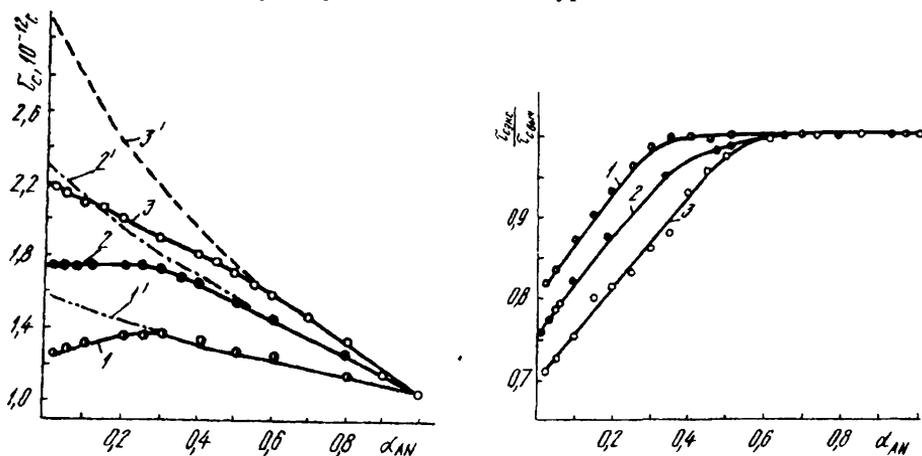


Рис. 1. Зависимости времени корреляции ацетонитрила от его концентрации в бинарных смесях с бензолом (1), четыреххлористым углеродом (2) и диоксаном (3) представлены сплошными кривыми с экспериментальными точками. Штриховые кривые — соответствующие теоретические зависимости, вычисленные по уравнению (1).

Рис. 2. Зависимости отношения экспериментальных и вычисленных времен корреляции ацетонитрила от его концентрации в бинарных смесях с бензолом (1), четыреххлористым углеродом (2) и диоксаном (3).

На рис. 2 приведена зависимость отношения $\frac{\tau_{c\text{эксп}}}{\tau_{c\text{выч}}}$ от мольной доли АН в смеси. Для всех трех систем при низком содержании АН наблюдается прямолинейный участок, причем тангенс угла наклона всех трех участков

практически одинаков и равен 0.58 ± 0.03 . Это может свидетельствовать о том, что процессы, протекающие при разбавлении AN неполярными растворителями, имеют одинаковую природу.

В соответствии с уравнением (1) время корреляции пропорционально объему частицы ($4\pi a^3/3$) и, таким образом, отношение $\frac{\tau_{c \text{ экс}}}{\tau_{c \text{ выч}}}$ равно отношению объемов кластеров $(AN)_n$, существующих в разбавленных растворах и чистом растворителе, и характеризует структурную перестройку AN при его разбавлении. Из полученных нами данных можно сделать вывод о том, что при разбавлении AN неполярными растворителями происходит частичное разрушение кластеров $(AN)_5$ с уменьшением их объема почти вдвое. Если принять, что в разбавленном растворе объем кластеров $(AN)_n$ составляет ~ 0.58 объема кластеров $(AN)_5$ диаметром $\sim 11 \text{ \AA}$, существующих в чистом растворителе, то это соответствует уменьшению размеров кластеров до $(AN)_3$ диаметром $\sim 9 \text{ \AA}$ (в предположении приблизительно сферической формы кластеров). Такие тримеры ацетонитрила сохраняются даже при сильном его разбавлении — до мольных долей порядка 0.01.

Соотношение между содержанием AN и неполярного компонента в смеси, при котором наблюдается перегиб на кривых 1—3 (рис. 2), по-видимому, может характеризовать степень взаимодействия между молекулами полярных и неполярных компонент. Из полученных данных следует, что среди выбранных неполярных растворителей диоксан несколько раньше других начинает разрушать кластеры $(AN)_5$, что, по-видимому, связано с особенностью его строения. Как известно, для молекул диоксана в растворе характерно существование равновесия между конформациями кресла и ванны. При этом молекула “кресло” является симметричной и неполярной, тогда как вследствие цис-ориентации электроотрицательных атомов кислорода молекула “ванна” становится полярной. За счет смещения равновесия в сторону полярного конформера и возрастания роли диполь-дипольных взаимодействий может происходить усиление взаимодействия в системе AN—диоксан в сравнении с системами, содержащими четыреххлористый углерод или бензол.

В заключение следует отметить, что диполь-дипольное взаимодействие между молекулами AN, приводящее к образованию кластеров, является, по-видимому, довольно слабым. По крайней мере, оно практически не сказывается на термодинамических параметрах, которые обычно используют для характеристики степени ассоциации жидкости. Так, в соответствии с константой Трутона ($\frac{\Delta S}{R} = 10.1$) и параметром угловой корреляции ($g = 1.01$) ацетонитрил может рассматриваться как слабо ассоциированная жидкость [14].

РЕЗЮМЕ. По збільшенню ширини сигналу ацетонітрилу (AN) в спектрах ЯМР ^{14}N визначено його час кореляції (τ_c) в бінарних сумішах з чотирьоххлористим вуглецем, бензолом чи діоксаном. Знайдено, що при високій концентрації AN (мольна доля $\alpha > 0.5$) величини τ_c міняються у відповідності зі зміною в'язкості, при низькій його концентрації ($\alpha < 0.5$) для всіх трьох систем τ_c зменшується практично однаково, що пояснюється руйнуванням молекулярних кластерів AN від $(AN)_5$ до $(AN)_3$ при його розбавленні неполярним розчинником.

SUMMARY. Correlation time (τ_c) of acetonitrile (AN) in its binary mixtures with carbon tetrachloride, benzene or dioxane has been determined using band width measurements in ^{14}N NMR spectra. It has been found the τ_c values to change in accordance with the change in viscosity at high AN concentration (mole fraction $\alpha > 0.5$). At $\alpha < 0.5$, the same decrease in τ_c value occurs in all three systems that has been accounted for a partly dissociation of $(AN)_5$ clusters, which exist in pure AN, to form $(AN)_3$ clusters at low AN concentration in nonpolar solvents.

1. Филков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
2. Зусман Л. Д. // Теорет. и эксперим. химия. -1979. -15, № 3. -С. 227—233.
3. Grampp G., Harrer W., Jaenicke W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. -1987. -83, № 1. -P. 161—166.
4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. -М.: Мир, 1968.
5. Tiffon B., Ancian B., Dubois J. E. // J. Chem. Phys. -1981. -74, № 12. -P. 6981—6983.
6. Kovacs H., Kowalewski J., Maliniak A. // J. Phys. Chem. -1989. -93, № 2. -P. 962—969.
7. Kratochwill V. A., Weidner J. U., Zimmermann H. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. -1973. -77, № 6. -S. 408—425.
8. Knozinger E., Leutloff D., Wittenbeck R. // J. Molec. Struct. -1980. -60. -P. 115—120.
9. Whürtenburg S. L., Wang C. H. // J. Chem. Phys. -1977. -66, № 10. -P. 4255—4262.
10. Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities. -Pergamon press, 1982.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Абрагам А. Ядерный магнетизм. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефимова Л. С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. -Л.: Химия, 1988.
14. Marcus Y. Ion Solvation. -N. Y.: Wiley-Interscience Publ., 1985.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 05.05.97

УДК 546.73—546.74—546.56

Л. Г. Рейтер, Ю. И. Павленко, О. А. Тарасенко

ПОЛИЯДЕРНЫЕ M (II)—Co (III) КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМИ АТОМАМИ КИСЛОРОДА ДЕПРОТОНИРОВАННОГО ТРИЭТАНОЛАМИНА *

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (M — Co, Ni, Cu) с аминоалкоголятом кобальта (III) $[CoEntetm]$ (En — $NH_2C_2H_4NH_2$, $tetm$ — $N(C_2H_4O)_3^{3-}$) в метанольных растворах. Показано образование полиядерных комплексов состава $M[CoEntetm]_2^{2+}$ с мостиковыми атомами кислорода депротонированного триэтанолamina. Определена константа устойчивости медьсодержащего соединения. Выделены Cu (II)—Co (III) полиядерные соединения с различными соотношениями этих элементов. Обсуждено различие состава соединений, образующихся в разбавленных метанольных растворах и выделяющихся при кристаллизации из растворов.

Ранее [1—8] описан синтез ряда полиядерных соединений, которые образуются при взаимодействии солей MX_2 с аминоалкоголями кобальта (III). Наиболее изучены полиядерные комплексы, образующиеся при взаимодействии изомеров $[Co(NH_2C_2H_4O)_3]$ с ионами 3d-металлов. Предполагалось, что в этих реакциях аминоэтилаты кобальта ведут себя как своеобразные лиганды за счет донорных атомов кислорода. Состав и устойчивость таких соединений в растворах не изучались, хотя при практическом применении для приготовления катализаторов их наносят на подходящие подложки из растворов [9]. Лишь в работе [8] было показано, что полиядерные Co (II)—Co (III) комплексы с мостиковыми атомами кислорода аминоалкоголятов действительно существуют в водных растворах

* Работа была частично финансирована Международной Соросовской программой поддержки образования в области точных наук в Украине (грант АРУ № 063088).