

УДК 548.56

## СТРУКТУРА СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПАР \*

*И. Смид*

В растворителях с низкой полярностью соли, содержащие карбанион, например флуоренилнатрий, или анион-радикал, например короненнатрий, могут существовать в виде контактных или разделенных растворителем ионных пар. Особый интерес представляют комплексы ионных пар с сильно сольватирующими полидентатными диметиловыми эфирами полигликолей (глилами) и с краун-соединениями. Эти системы можно изучать с помощью оптической спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и другими методами.

Библиография — 81 наименование.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	799
II. Образование ионных пар флуоренильными солями . . . . .	801
III. Комплексообразование диметиловых эфиров полигликолов с ионными парами . . . . .	809
IV. Взаимодействие ионных пар с макроциклическими полизэфирами . . . . .	814
V. Конкурирующее комплексообразование в смесях ионных пар . . . . .	816
VI. Сольватация ионных пар флуоренильных солей двухвалентных катионов . . . . .	818
VII. Изучение комплексообразования с ионными парами методом ЯМР . . . . .	819

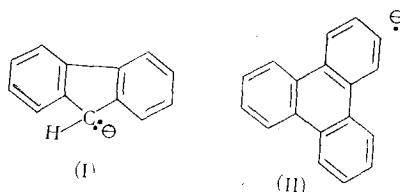
## I. ВВЕДЕНИЕ

Ионные реакции в среде с низкой диэлектрической проницаемостью часто осложняются существованием различных форм, в которых могут находиться реагирующие ионные частицы, например свободные ионы, ионные пары, тройники, квадруполи и более высокие агрегаты. Каждая из частиц может реагировать с присущей ей константой скорости и стереоспецифичностью, причем обычно между двумя ионными формами может существовать быстрое динамическое равновесие. На это равновесие часто оказывает сильное влияние не только структура реагирующего иона, но и тип противоиона, полярность растворителя, присутствие координирующих с ионом добавок и температура.

Понимание сложного поведения ионных реакций в малополярной среде требует поэтому знания структуры и сольватного состояния присущих ионных частиц. Для изучения структуры ионных пар и их сольватных комплексов в последнее десятилетие использовались различные методы, такие, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электропроводность, ультрафиолетовая (УФ), видимая, инфракрасная (ИК) и Раман-спектроскопия, а также другие методы. Самую детальную информацию можно получить из данных по ЭПР; это особенно относится к динамическим явлениям, включающим ассоциацию ионов или сольватацию ионных пар. С другой стороны, УФ- и видимая спектроскопия не ограничиваются парамагнитными молекулами, подобно методам ЭПР, и привлекательны, к тому же, своей простотой. Кроме того, здесь не требуются высокие концентрации реагентов, что часто ограничивает исследования с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР.

\* Angew. Chem., Int. Ed., 11, 112 (1972), перев. с англ. П. И. Демьянова под ред. И. П. Беленкой.

В этой статье мы рассмотрим главным образом оптические спектры и спектры ЯМР сольватных комплексов ионных пар карбанионов и радикал-анионов. Сразу же следует указать, что растворитель может влиять на оптический спектр нейтральной молекулы или ионных частиц по-разному. Например, спектры пиридинийиодидов очень чувствительны к изменению полярности растворителя и Косовер показал, что переход, чувствительный к растворителю, включает перенос отрицательного заряда от иодид-аниона к катиону пиридиния<sup>1, 2</sup>. Поэтому стабилизация растворителем основного состояния теряется в возбужденном состоянии, приводя к голубым сдвигам в более полярных растворителях. Оптические спектры неорганических и четвертичных аммонийных иодидов изучены Симонсом<sup>3-5</sup>, который нашел, что они чувствительны к растворителю. Рассматриваемая полоса, по-видимому, появляется в результате переноса электрона от иодид-аниона к клетке окружающего растворителя. В другом интересном случае показано, что на спектр перхлората ретинилпирролидиния сильно влияет поляризуемость таких растворителей, как пиридин или дихлорбензол, а не изменение полярности неполяризуемых растворителей<sup>6</sup>. Батохромный сдвиг в более поляризуемых растворителях был приписан стабилизации сильно делокализованного возбужденного состояния этого конъюгированного хромофора. Принцип Франка—Кондона отвергает стабилизацию возбужденного состояния намного более медленной реорганизацией растворителя и поэтому сама полярность не влияет на переход.



На спектры карбанионов и ион-радикалов, которые присутствуют в виде свободных ионов, обычно очень слабо влияет изменение полярности растворителя. Например, максимум поглощения свободного флуоренил-аниона одинаков в тетрагидрофуране (ТГФ), пиридине, диметилсульфоксида (ДМСО) и гексаметилфосфорамиде. Однако спектральные изменения наблюдаются, если ион-радикалы или карбанионы присутствуют в виде ионных пар, вследствие возмущения, вызываемого противоионом. Степень возмущения зависит от природы противоиона и его сольватации. Поэтому наблюдающиеся спектральные изменения могут быть использованы для изучения взаимодействия растворителей или комплексообразующих агентов с противоионом и более полного выяснения структуры сольватных комплексов ионных пар.

Для такого типа исследований особенно подходят соли флуоренил-аниона, так как их оптические спектры характеризуются четкими полосами поглощения, а ассоциация с катионом вызывает значительный гипсохромный сдвиг, зависящий от радиуса катиона. Кроме того, флуоренильный карбанион выполняет роль оптического зонда не только при изучении сольватации ионных пар, он может быть использован и при исследованиях с помощью ЯМР. Комплексообразующий агент, координированный с катионом, будет находиться вблизи от ароматического флуоренил-аниона и поэтому, вследствие диамагнитной анизотропии, химсдвиги его протонов будут значительно сдвинуты в сильное поле. Для сольватных комплексов некоторых ароматических анион-радикаль-

ных пар наблюдались даже более интересные сдвиги; некоторые из этих случаев будут также рассмотрены.

При обсуждении структуры ионных пар мы часто будем применять термины контактные и разделенные растворителем ионные пары или тесные и рыхлые ионные пары. Последние названия указывают на то, что может наблюдаться более двух типов ионных пар. Например, среднее межионное расстояние в контактной ионной паре может меняться в зависимости от температуры и типа растворителя. Разные структуры можно также наблюдать для разделенных ионных пар в зависимости от размера и геометрии комплексообразующей молекулы. В действительности различие между тесными и рыхлыми ионными парами может зависеть от метода исследования.

Интересный пример такого исследования найден недавно при изучении поведения растворов анион-радикала трифениленинатрия (II) в 2-метилтетрагидрофуране (2-МетГФ)<sup>7</sup>. Эта анион-радикальная пара обнаруживает расщепление на атоме натрия в ее спектре ЭПР, которое исчезает ниже  $-50^\circ$ , указывая на изменение структуры в сторону образования рыхлой ионной пары. Однако оптический спектр ионной пары остается неизменным вплоть до  $-80^\circ$ ; ниже этой температуры появляется спектр, характерный для рыхлой ионной пары. Этот пример указывает на необходимость использования при изучении структуры и свойств ионных пар различных методов.

## II. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР ФЛУОРЕНИЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

Одно из самых ранних сообщений о сдвигах в оптических спектрах, появляющихся в результате образования ионных пар, относится к изучению спектров щелочных и щелочноземельных солей кетилов Варгурстом с сотр.<sup>8</sup>, которые наблюдали батохромные сдвиги при увеличении радиуса катиона. Об аналогичном влиянии сообщили Хоген Эш и Смид<sup>9, 10</sup> для солей флуоренильного и других карбанионов и Заутг и Шаефер<sup>11</sup> для щелочных солей фенолов и енолов. Во всех этих случаях образуются тесные ионные пары, а батохромные сдвиги можно объяснить, предполагая, что увеличение размера катиона вызывает большую дестабилизацию основного состояния, чем возбужденного. Перераспределение заряда происходит при возбуждении, а для катиона, пока он расположен близко к углероду с наибольшей плотностью заряда, в основном состоянии изменение запрещено вследствие принципа Франка—Кондона. Поэтому частота перехода по мере уменьшения катиона становится большей. Поскольку возмущение молекулярно-орбитальных уровней аниона, вызываемое катионом, имеет в основном электростатический характер<sup>8</sup>, то не удивительно, что частоты переходов, как это найдено, в первом приближении обратно пропорциональны радиусам катионов  $r_K$ . Это показано на рис. 1 для флуоренильных солей. Аналогичная зависимость наблюдалась для енолов<sup>11</sup>, в то время как для кетилов наблюдается линейная корреляция частоты с обратной величиной  $r_K + 2$ , причем константа — это вклад аниона в межионное расстояние<sup>8</sup>.

Спектрофотометрическое доказательство существования двух типов ионных пар впервые было получено для флуоренильных солей в эфирных растворителях. Спектр флуоренилнатрия в ТГФ при  $25^\circ$  (рис. 2) имеет острую полосу поглощения при  $356 \text{ нм}$ , которая заменяется при более низкой температуре новой полосой, появляющейся при  $373 \text{ нм}$ . Подобные изменения наблюдались и в видимой области спектра. Изменения обратимы, а отношение высот пиков не зависит от концентрации карбаниона и добавления ионов  $\text{Na}^+$ . Спектральные изменения можно

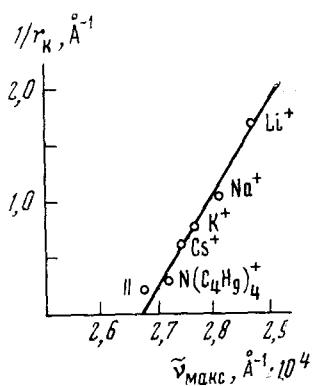


Рис. 1

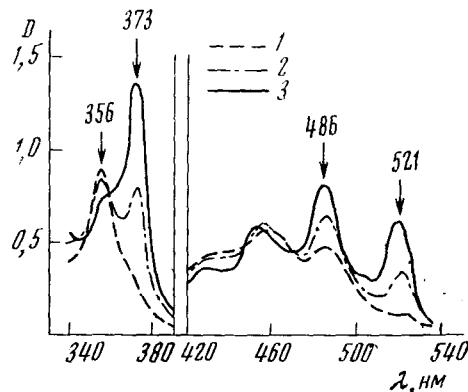
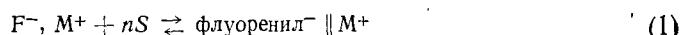


Рис. 2

Рис. 1. Корреляция между волновым числом и обратной величиной радиуса катиона для контактной флуоренильной ионной пары в ТГФ при 25°: || = ионная пара, разделенная растворителем

Рис. 2. Оптический спектр поглощения флуоренилнатрия в ТГФ при 25° (1); -30° (2); -50° (3). Толщина кюветы 0,0283 см (левая часть спектра) и 0,208 см (правая часть)

объяснить, только постулируя динамическое равновесие между тесными ионными парами (флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>) и рыхлыми ионными парами (флуоренил<sup>-</sup>||M<sup>+</sup>), причем последние являются наиболее предпочтительными при низких температурах<sup>10</sup>:



Движущей силой образования разделенных ионных пар является, по существу, координация молекул растворителя S с катионом. Это делает равновесие ионных пар практически удобным объектом количественных исследований взаимодействия катиона с сольватирующими молекулами и влияния его на структуру и реакционную способность ионных пар.

### 1. Влияние катиона

На равновесие (1) ионных пар сильно влияет природа катиона<sup>10</sup>. Спектры флуорениллития, натрия и цезия в ТГФ при -30° приведены на рис. 3. Большой ион цезия сольватирован слабо и поэтому даже при -70° обнаруживаются только контактные ионные пары; подобное поведение наблюдается для калиевой и тетрабутиламмониевой солей. Натриевая соль образует примерно одинаковые количества двух типов ионных пар при -33°, тогда как для соли лития найдено, что ниже 0° она существует в виде разделенной ионной пары. Обычно доля разделенных ионных пар уменьшается в ряду Li, Na, K, Cs, но этот ряд может меняться для полидентатносольватирующих соединений, таких как диметиловые эфиры полигликолей или макроциклические полиэфиры.

### 2. Влияние полярности и структуры растворителя

На равновесие между тесными и рыхлыми ионными парами часто очень сильно влияет полярность и структура растворителя<sup>10, 12</sup>. Типичные примеры приведены на рис. 4. Обычно на максимум поглощения разделенной ионной пары при 373 нм изменение полярности растворите-

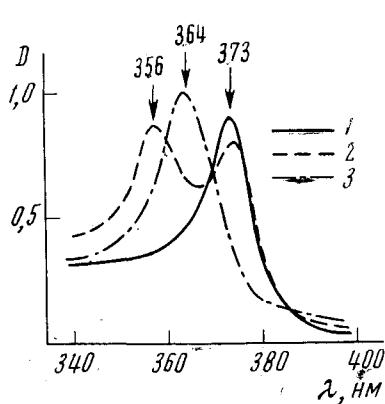


Рис. 3

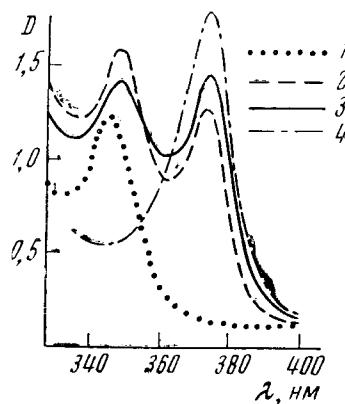


Рис. 4

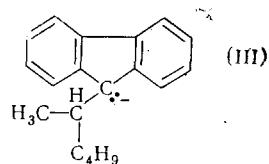
Рис. 3. Спектры поглощения флуоренильных солей в ТГФ при  $-30^{\circ}$  как функция противоиона  $\text{Li}^+$  (1);  $\text{Na}^+$  (2) и  $\text{Cs}^+$  (3)

Рис. 4. Оптические спектры контактных и разделенных ионных пар флуорениллития (I)  $\text{Li}^+$  при  $25^{\circ}$  в 3,4-дигидропиране (1); 3-метилтетрагидрофуране (2); 2,5-дигидрофуране (3) и гексаметилфосфорамиде (4)

ля не влияет. Например, не найдено изменений при замене тетрагидропирана (ТГП) диметилсульфоксидом (ДМСО) или гексаметилфосфорамидом. Поэтому частоты переходов карбаниона, если они проявляются, не зависят от полярности растворителя, и спектральные изменения могут быть всецело приписаны разделению ионов, вызванному растворителем. В некоторых аминах<sup>13</sup> были найдены изменения максимумов поглощения разделенных ионных пар, за которые может быть ответственна сольватация карбаниона<sup>14</sup>.

Часто наблюдаются небольшие батохромные сдвиги максимумов поглощения контактных ионных пар при увеличении полярности растворителя, особенно в присутствии таких сильных комплексообразующих агентов, как гексаметилфосфорамид или макроциклические полиэфиры. Вероятная причина этого явления — внешняя сольватация контактной ионной пары. Это будет более детально обсуждаться при рассмотрении влияния полиэфиров (раздел IV).

Отношение концентраций двух типов флуоренильных ионных пар в данном растворителе при заданной температуре можно вычислить, зная спектры поглощения индивидуальных ионных пар. Величина этого отношения  $K_i^*$  является мерой эффективности растворителя в комплексообразовании с соответствующими катионами. Значения  $K_i^*$  для ряда незамещенных циклических эфиров и замещенных тетрагидрофuranов приведены в табл. 1 и 2 соответственно. В качестве источников ионных пар использовались флуорениллитий [(I)  $\text{Li}^+$ ] и 9-(1-метилпентил)флуорениллитий [(III)  $\text{Li}^+$ ].



Для незамещенных циклических эфиров эффективность образования разделенных ионных пар, по-видимому, прямо связана с основностью

ТАБЛИЦА 1

Образование ионных пар, разделенных растворителем, для флуорениллития (I) $\text{Li}^+$  и 9-(1-метилпентил)флуорениллития (III)  $\text{Li}^+$  в незамещенных циклических эфирах при 25°.  $K_i^*$  — отношение количества рыхлых ионных пар к количеству тесных ионных пар

Растворитель	$K_i^*$	
	для (I) $\text{Li}^+$	для (III) $\text{Li}^+$
Оксетан *	>50	—
Тетрагидрофuran	4,6	>50
Тетрагидропиран	0,45	20
Оксепан	0,24	2,3
2,5-Дигидрофuran	1,1	50
3,4-Дигидропиран	0,01	0,14
Фuran	<0,01	0,02
Диоксолан	0,08	10
Диоксан	0,01	0,3

\* Литиевые соли флуоренилланнонов в оксетеане были неустойчивы. Величина  $K_i^*$  в оксетеане соответствует флуоренилнатрию, который в этом растворителе устойчив.

соответствующего кольцевого атома кислорода, за исключением оксепана. Последнее соединение, как сообщалось, более основно, чем ТГФ<sup>15</sup>, но оно, по-видимому, менее эффективно в образовании разделенных растворителем ионных пар. Если вблизи от координирующегося участка расположены объемные заместители, как в некоторых замещенных тетрагидрофуранах, определяющим фактором становится упаковка в сольватной оболочке. На основность, измеренную по сродству эфира к протону, структура эфира влияет в меньшей степени, так как участвует лишь одна молекула растворителя. Однако ион щелочного металла в разделенной растворителем ионной паре координирован с несколькими молекулами растворителя и потому, особенно для небольших катионов, становятся важными стерические факторы, подобно тем, которые наблюдаются с замещенными тетрагидрофуранами. Например, в 3,3-диметилоксетеане отношение разделенных ионных пар к контактным для флуорениллития и флуоренилнатрия составляет 1,2 и 0,6 соответственно, тогда как в ТГФ эти величины стоят намного дальше в стороне: 4,6 и 0,05. В самом оксетеане обе соли существуют в виде рыхлых ионных пар. Меньшая величина отношения в оксепане по сравнению с ТГФ, вероятно, обязана большему молярному объему первого растворителя.

Поведение 2-(метоксиметил)тетрагидрофурана и *o*-диметоксибензола служит примером важности хелатообразования. По-видимому, это будет происходить наиболее интенсивно, когда атомы кислорода разделены двумя углеродными атомами<sup>16</sup> как в линейных диметиловых эфи-

ТАБЛИЦА 2

Образование разделенных растворителем ионных пар для флуорениллития (I) $\text{Li}^+$  и 9-(1-метилпентил)флуорениллития (III)  $\text{Li}^+$  в замещенных тетрагидрофуранах и некоторых других растворителях при 25°.  $K_i^*$  — отношение количества рыхлых ионных пар к количеству тесных ионных пар

Растворитель	$K_i^*$	
	для (I) $\text{Li}^+$	для (III) $\text{Li}^+$
Тетрагидрофuran	4,6	>50
3-Метилтетрагидрофuran	0,85	>50
2-Метилтетрагидрофuran	0,33	1,50
2,5-Диметилтетрагидрофuran	0,02	0,07
2-(Метоксиметил)тетрагидрофuran	>50	—
3,3-Диметилоксетеан	1,2	>50
<i>o</i> -Диметоксибензол	>50	—
<i>m</i> -Диметоксибензол	0,01	—
Гексаметилфосфорамид	>50	—

рах полигликолей. Эти сольватирующие агенты будут рассмотрены позже.

Шатенштейн показал<sup>17, 18</sup>, что образование дифениллития из дифенила и лития в ряде эфиров уменьшается в порядке  $\text{ДМЭ}^* \approx \text{TГФ} > \text{TГП} > \text{диоксолан} > \text{диоксан}$ . Порядок влияния растворителей на образование натриевой соли дифенила или нафталина —  $\text{ДМЭ} > \text{TГФ} > \text{диоксолан} > 2\text{-МеТГФ} \approx \text{TГП} > \text{диоксан}$ . В методе, развитом Шатенштейном, рассматривается сольватация как тесных, так и рыхлых ионных пар. С другой стороны, метод, рассматривающий равновесие ионных пар флуоренильных солей, приводит к измерению разности энергий сольватации двух типов ионных пар. Стерические факторы могут влиять на сольватацию последних неодинаково и поэтому следует иметь в виду, что разные подходы при измерении степени сольватации металлоорганических соединений не всегда будут давать идентичные результаты.

Более высокая основность аминов по сравнению с основностью эфиров облегчает разделение ионной пары в первых растворителях и поэтому некоторые амины можно считать сильными комплексообразующими агентами щелочных металлов. Небольшое количество этилендиамина может превратить флуорениллитиевую и флуоренилнатриевую ионные пары в разделенные амином пары<sup>13</sup>. В пиридине обе соли при комнатной температуре присутствуют в виде рыхлых ионных пар<sup>10</sup>; то же самое наблюдается для литиевой соли в циклогексиламине<sup>19</sup>. Тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) известен как превосходный комплексообразующий агент для литийорганических соединений в углеводородах<sup>20, 21</sup>, однако он должен плохо разделять ионные пары. Очевидно, этот растворитель легко комплексуется с контактной ионной парой с внешней стороны, что доказывается намного большей растворимостью флуорениллития в ТМЭД, чем в углеводородах. Но объемистые метильные группы препятствуют разделению ионной пары, которое требует, вероятно, двух молекул ТМЭД.

### 3. Влияние температуры и давления

Образование разделенных ионных пар карбанионов или анион-радикалов из контактных ионных пар является обычно экзотермическим процессом<sup>10, 22</sup>. Это иллюстрирует рис. 5, показывающий превращение 9-(1-метилпентил)флуорениллития из структуры с преобладанием контактных ионных пар при  $-20^\circ$  в структуру с преобладанием рыхлых ионных пар при  $-40^\circ$ . Хотя здесь имеется изобистическая точка, она не должна появляться для зависящих от температуры превращений ионных пар, так как коэффициенты экстинкции максимумов поглощения двух типов ионных пар часто увеличиваются по-разному, в то время как одновременно обе спектральные полосы сужаются. Эти изменения нужно принимать во внимание при вычислении доли ионных пар как функции температуры.

Изменение энталпии  $\Delta H_i$  для ряда растворителей (вычисленные из соответствующих наклонов графиков  $\lg K_i^* - 1/T$ , некоторые из которых показаны на рис. 6) приведены в табл. 3<sup>40</sup>. В отсутствие специфических взаимодействий ион-растворитель изменение энталпии разделения двух ионов дается уравнением

$$\Delta H = Ne^2 (1 + d \ln D/d \ln T)/aD,$$

где  $a$  — расстояние в ионной паре до разделения,  $D$  — макроскопическая диэлектрическая проницаемость<sup>23</sup>. Следует ожидать, что разделение

\* ДМЭ — диметоксиэтан.

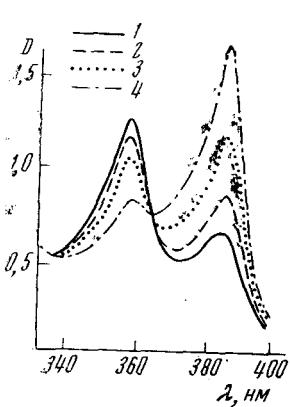


Рис. 5

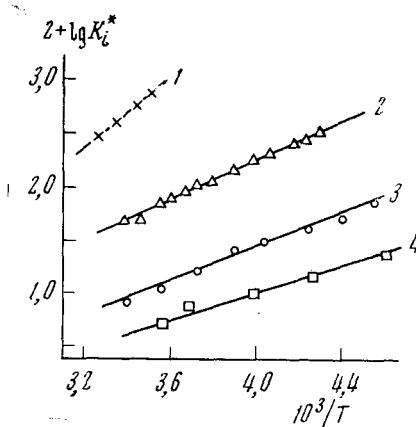


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость равновесия между контактными и разделенными растворителем ионными парами 9-(1-метилпентил)флуорениллития в 2,5-диметилтетрагидрофуране от температуры:  $-20^\circ$  (1);  $-26^\circ$  (2);  $-31^\circ$  (3) и  $-41^\circ$  (4)

Рис. 6. Графики зависимости  $\lg K_i^*$  от  $1/T$  для флуорениллития (I)  $\text{Li}^+$  в ТГФ (1); ТГП (2); 1,3-дioxолане (3) и 2,5-диметокситетрагидрофуране (4)

ионных пар будет экзотермичным для отрицательных значений  $(1 + d\ln D/d\ln T)$ . Это имеет место в ТГФ, ДМЭ и 2-МеТГФ, причем соответствующие значения  $d\ln D/d\ln T$  равны<sup>24, 25</sup>  $-1,16$ ;  $-1,28$  и  $-1,12$ . Однако вычисленная экзотермичность будет составлять лишь несколько

## ТАБЛИЦА 3

Изменения энталпии и энтропии образования ионных пар, разделенных растворителем, из контактных ионных пар для флуорениллития (I)  $\text{Li}^+$  и 9-(1-метилпентил)флуорениллития (III)  $\text{Li}^+$

Растворитель	(I) $\text{Li}^+$		(III) $\text{Li}^+$	
	$-\Delta H_i$ , ккал/моль	$-\Delta S_i$ , э. е.	$-\Delta H_i$ , ккал/моль	$-\Delta S_i$ , э. е.
2,5-Диметокситетрагидрофuran	2,9	46	—	—
2,5-Диметилтетрагидрофuran	2,0	14	10,0	50
Диоксолан	3,5	17	—	—
3,4-Дигидропиран	3,0	16	8,2	33
Тетрагидропиран	6,6	28	—	—
Тетрагидрофuran	7,5	22	—	—
2-Метилтетрагидрофuran	7,5	27	9,8	32
Диоксан—тетрагидрофuran (50%)	3,6	14	—	—
Диоксан—тетрагидрофuran (28%)	—	—	11,0	36
Оксепан	4,3	16	—	—

ккал/моль даже при относительно малых межионных расстояниях. Кроме того, разделение в ТГФ, как и следует ожидать, будет почти что термонейтральным, так как<sup>22</sup>  $d\ln D/d\ln T = -0,97$ . Поэтому наблюдаемые величины  $\Delta H_i$  означают, что специфическая сольватация ионных пар должна вносить основной вклад в экзотермичность равновесного процес-

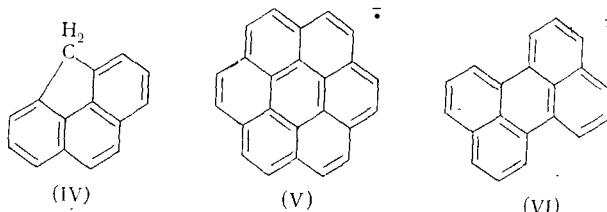
са разделения ионной пары. Коль скоро ионная пара находится в разделенном растворителем состоянии, дальнейшая диссоциация на свободные ионы обычно описывается достаточно хорошо вышеупомянутым соотношением Денисона — Рамсея<sup>24, 26</sup>. Например, найдено, что в ТГФ диссоциация ионной пары флуоренилнатрия, разделенной макроциклическим полиэфиром, термонейтральна<sup>27</sup>. Нельзя ожидать простой связи между  $\Delta H_i$  и структурой растворителя. Полное изменение энталпии определяется кулоновским взаимодействием между двумя ионами как в тесной, так и в рыхлой ионной паре, а также физической и специфической сольватацией обоих типов ионных пар. Степень специфической сольватации тесно связана со структурой молекул растворителя, причем последняя может влиять на сольватацию двух типов ионных пар по-разному (например, сольватация флуорениллития тетраметилэтилендиамином). Точно также при вычислении кулоновских взаимодействий надо принимать во внимание диэлектрическое насыщение. В менее полярных растворителях за счет уменьшения экзотермичности следует ожидать образования более тесных контактных ионных пар. Стерические препятствия в контактной ионной паре также должны приводить к небольшим величинам энталпии. В связи с этим удивителен тот факт, что для 9-алкилфлуорениллития (III)  $\text{Li}^+$  найдены такие большие отрицательные величины  $\Delta H_i$ . Соответствующая натриевая соль дает величины —  $\Delta H_i$ , которые меньше, чем для флуоренилнатрия. Объяснением такого странного поведения литиевых солей может быть возможность существования в эфирных растворителях более высоких агрегатов для плоских флуорениллитиевых ионных пар<sup>12, 28</sup>.

Было найдено, что увеличение давления сдвигает равновесие ионных пар в сторону разделенных<sup>29, 30</sup>. Наблюдаемые объемы сжатия — 16,4 мл/моль для флуорениллития в ТГФ и — 24,2 мл/моль для флуоренилнатрия вызваны тем, что молекулы растворителя тесно расположены вокруг катионов рыхлых ионных пар. Меньшее значение объема сжатия для литиевой соли рассматривалось как доказательство более сильной сольватации тесной литиевой ионной пары по сравнению с сольватацией той же ионной пары натриевой соли<sup>30</sup>.

#### 4. Влияние структуры аниона

Одновременное существование тесных и рыхлых ионных пар спектроскопически наблюдалось для многих карбанионов и анион-радикалов. В некоторых случаях, как, например, в случае солей трифенилметиланиона наблюдалась скорее сдвиги полос поглощения, чем отчетливо разделенные полосы поглощения. Такие сдвиги не всегда можно принять за доказательство существования химически разделенных ионных пар. Шварц с сотр.<sup>31</sup> указали, что изменение окружения сольватирующими молекулами влияет на колебательное движение иона в ионной паре. Для двух ионов, колеблющихся между двумя экстремальными межионными расстояниями, характеризующими тесную и рыхлую ионные пары, можно наблюдать минимум свободной потенциальной энергии. Потенциальная энергия как функция межионного расстояния в ионной паре зависит от температуры и, несмотря на то, что тесные ионные пары могут существовать при высокой температуре, более предпочтительная сольватация при пониженной температуре может постепенно увеличить межионное расстояние. Физические свойства ионных пар, зависящие от этого расстояния, такие, как оптические спектры, будут поэтому подвергаться постепенному изменению с температурой и этот результат оказывается не связанным с наложением свойств двух различных частиц.

Такой тип поведения ионных пар часто может встречаться в системах с большими противоионами, при наличии стерических затруднений в контактной ионной паре или в растворителях низкой полярности, т. е. в случаях, где следует ожидать наличия низкого барьера потенциальной энергии, разделяющего тесную и рыхлую ионные пары:



Делокализация заряда облегчает разделение ионной пары и именно поэтому найдено более высокое содержание разделенных ионных пар для бензофлуоренилнатриевых солей (полученных, например, из бензо[*b*]- и бензо[*c*]флуореона), чем для флуоренилнатрия<sup>10</sup>. То же самое наблюдается для 4,5-метанофенантрена (-бензо[*def*]флуорен) (IV). Исследования, проведенные на солях, содержащих анион этого производного флуорена<sup>32</sup>, показали, что влияние растворителя, противоиона и температуры аналогично их влиянию на флуоренильные соли. Другие примеры влияния делокализации заряда на разделение ионной пары можно найти в поведении солей ароматических анион-радикалов. Как оптические данные, так и данные электропроводности ясно указывают на резкое увеличение доли разделенных ионных пар в случае, если структура углеводорода может привести к сильной делокализации заряда в анион-радикале. Такие соли, как трифенилнатрий<sup>7, 22, 33</sup> (*II*) $\text{Na}^+$ , короненатрий<sup>34</sup> (*V*) $\text{Na}^+$  и перилленнатрий<sup>22</sup> (*VI*) $\text{Na}^+$  присутствуют в ТГФ при 25° в виде разделенных ионных пар, тогда как соли нафталина и дифенила существуют в виде контактных ионных пар<sup>10, 35</sup>. Объемистые заместители в анионе понижают устойчивость контактной ионной пары. Типичным примером может служить поведение натриевой соли монорадикал-аниона тетрафенилэтилена<sup>36, 37, 38</sup>, где четыре фенильные группы врашаются в плоскости двойной связи, препятствуя близкому подходу иона  $\text{Na}^+$ . Оптические спектры и электропроводность этой соли в ТГФ показывают, что в интервале температур 25 и —70° образуются разделенные ионные пары. Однако структура дианиона этого углеводорода допускает тесный контакт положительного и отрицательного ионов, так как свободное вращение вокруг простой связи приводит к расположению двух  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  групп во взаимно перпендикулярных плоскостях. В ТГФ при 25° дианион существует в виде тесной ионной пары, причем доля рыхлых ионных пар при уменьшении температуры быстро увеличивается. Его поведение сходно с поведением дианиона 1,1,4,4-тетрафенилбутана<sup>10</sup> и дифенилгексиланиона<sup>39</sup>. Стерические затруднения в контактной ионной паре трифенилметиланиона приводят к большей доле разделенных ионных пар, чем это найдено для солей дифенилметиланиона<sup>40</sup>.

Следует ожидать, что в эфирных растворах алкоголятов будут устойчивы тесные ионные пары даже в таких растворителях как диметоксиэтан. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью в большей мере будут способствовать образованию свободных ионов, а не разделенных ионных пар, так как последний процесс меньше всего зависит от диэлектрической проницаемости. Реагенты, образующие комплексы с катионами, такие, как макроциклические эфиры и ДМСО, вероятно, могут вызывать в таких растворителях, как ТГФ, образование рыхлых ионных пар. Однако склонность алкоголятов к агрегации<sup>60</sup> усложняет изучение этих систем.

### III. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИГЛИКОЛЕЙ С ИОННЫМИ ПАРАМИ

В таких растворителях, как этилендиамин, гексаметилфосфорамид или диметиловые эфиры полигликолей большинство флуоренильных солей образуют лишь разделенные ионные пары. Комплексообразование этих мощных сольватирующих агентов с ионными парами можно изучить, добавляя небольшие количества комплексообразующего агента

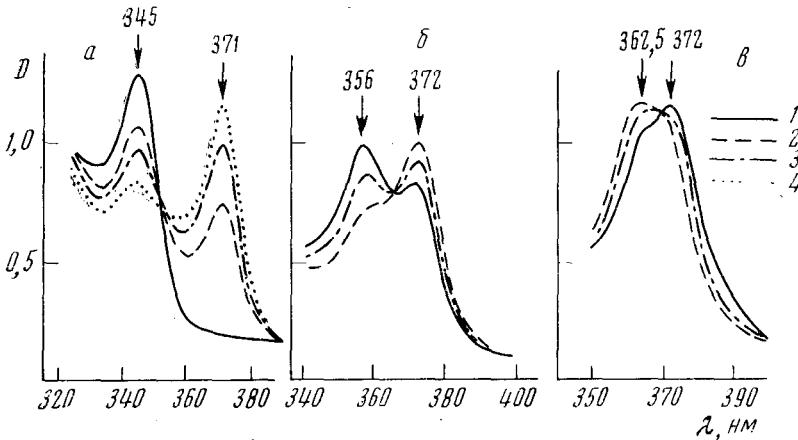
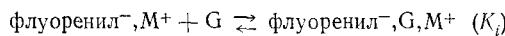


Рис. 7. Спектральные изменения при добавлении *а* — глима-4 к флуорениллитию ( $\approx 1,5 \cdot 10^{-3} M$  в диоксане); *б* — глима-6 к флуоренилнатрию ( $\approx 2 \cdot 10^{-3} M$  в ТГФ); *в* — глима-7 к флуоренилкалию ( $5 \cdot 10^{-4} M$  в ТГФ).  $[Глим-4]_0 = 0,0$  (1);  $6,46 \cdot 10^{-3}$  (2);  $11,3 \cdot 10^{-3}$  (3) и  $24,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (4).  $[Глим-6]_0 = 1,34 \cdot 10^{-3}$  (1);  $2,64 \cdot 10^{-3}$  (3) и  $4,32 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2).  $[Глим-7]_0 = 1,02 \cdot 10^{-3}$  (2);  $2,78 \cdot 10^{-3}$  (3) и  $4,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л (1)

к раствору флуоренильных ионных пар в растворителе, в котором соль существует преимущественно в виде контактных ионных пар.

Вследствие своей полидентатной структуры диметиловые эфиры полигликолей, или глимы, общей формулы  $CH_3O(CH_2CH_2O)_xCH_3$  представляют особый интерес в качестве координирующих с ионными парами агентов<sup>35, 41-43</sup>. Их способность образовывать комплексы с ионами щелочных металлов зависит от числа способных к координации центров.

Спектральные изменения, которые наблюдаются при добавлении небольших количеств глимов к раствору флуорениллития в диоксане или к растворам флуоренилнатрия или калия в ТГФ, показаны на рис. 7. Разделенная глимом ионная пара имеет максимум поглощения, идентичный максимуму поглощения ионной пары, разделенной растворителем. Графики зависимости  $lg K_i^*$  ( $K_i^*$  — отношение количества разделенных ионных пар к количеству контактных пар) от  $lg [G]$  ( $[G]$  — концентрация глима) для флуоренилнатрия приведены на рис. 8, причем наклоны прямых равны или близки к единице. Точно такая же линейная зависимость наблюдалась для флуорениллития, и оба результата указывают на простой механизм комплексообразования:



Однако, если измерения проводить в условиях, когда концентрация глима намного превышает концентрацию флуоренильной ионной пары (это случаи систем флуоренил $^-$ ,  $Na^+$  — глим-3; флуоренил $^-$ ,  $Na^+$  — глим-4

и флуоренил<sup>-</sup>,  $\text{Li}^+$  — глим-3) \*, нельзя исключить возможность того, что контактная ионная пара ужё координирована с молекулой глима и образуется флуоренил<sup>-</sup>,  $\text{M}^+$ ,  $\text{G}$ . Мы вернемся к этому при обсуждении данных по флуоренилкалию.

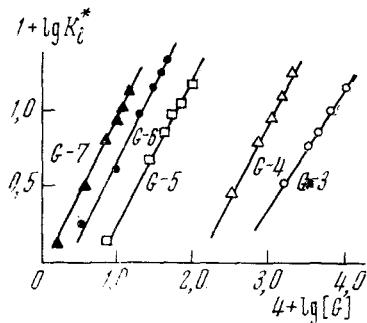


Рис. 8

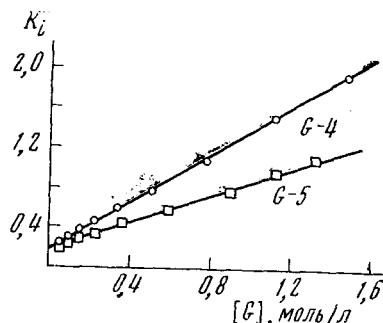


Рис. 10

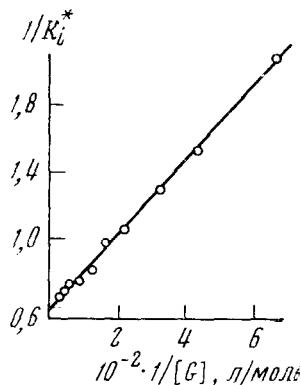


Рис. 9

Рис. 8. Образование разделенных глимами ионных пар флуоренилнатрия в ТГФ при  $25^\circ$  с глином-3 (G-3) — глином-7 (G-7)

Рис. 9. График зависимости  $1/K_i^*$  от  $1/[глим]$  для флуоренилкалия с глином-6

Рис. 10. Графики зависимости  $K_i^*$  от  $[глим]$  для флуоренилкалия в ТГФ при  $25^\circ$  с глином-4 (G-4) и глином-5 (G-5)

Константы комплексообразования для флуорениллития и натрия приведены в табл. 4. Для литиевой соли константа  $K_i$  резко увеличивается при увеличении числа атомов кислорода в глиме вплоть до глима-4, а затем ее значения выравниваются. Это может указывать на то, что с одним ионом лития координируется максимум четыре атома кислорода.  $K_i$  для натриевой соли выравниваются, начиная с глима-5. Очевидно, более слабое взаимодействие с большим ионом  $\text{Na}^+$  требует, по крайней мере, пяти атомов кислорода для того, чтобы константа комплексообразования была сравнима с константой для системы флуоренил<sup>-</sup>,  $\text{Li}^+$ , глим-4.

Так как после глима-5 длина цепи увеличивается, следует ожидать, что дальнейший рост константы комплексообразования будет носить чисто статистический характер. Полагая, что координация происходит лишь с пятью последовательно расположеннымми атомами кислорода, разделенными этиленовыми фрагментами<sup>16</sup>, для флуоренил<sup>-</sup>,  $\text{Na}^+$  можно ожидать увеличения  $K_i$  в три раза при использовании вместо глима-5

\* Цифра, стоящая после каждого слова глим, указывает на число атомов кислорода в молекуле  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3$ . Это написание особо подчеркивает аналогию между глимами и краун-соединениями (раздел IV). Чаще всего используются такие названия, как ди- и триглим, в которых приставка указывает на  $x$ .

ТАБЛИЦА 4

Константы образования разделенных глими ионных пар в растворах флуоренильных солей щелочных металлов при 25°  
 $K_i = [\text{флуоренил}^-, G, M^+]/[\text{флуоренил}^-, M^+] [G]$ .

Глим	x	$K_i^a$	
		для флуорениллития <sup>b</sup>	для флуоренилнатрия <sup>b</sup>
ДМЭ	1	0,055 (n=2,4)	<sup>b</sup>
2-(Метоксиметил)-ТГФ		0,25 (n=2)	<sup>b</sup>
Глим-3	2	3,1	1,2
Глим-4	3	130	9,0
Глим-5	4	240	170
Глим-6	5		450
Глим-7	6		800
Глим-9	8		4800 <sup>44</sup>
Глим-22	21 (в среднем)		~ 25000 <sup>44</sup>

<sup>a</sup> Все величины  $K_i$  вычислены, принимая  $n=1$ , за исключением ДМЭ ( $n=2,4$ ) и 2-(метоксиметил)тетрагидрофурана ( $n=2$ ).

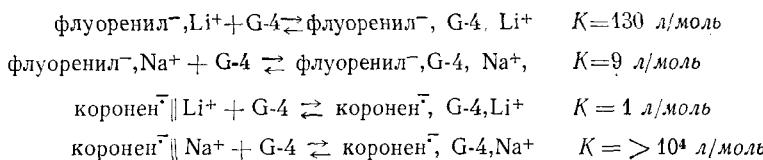
<sup>b</sup> Для лигневой соли в качестве растворителя использовался диоксан, для натриевой соли — ТГФ.

<sup>b</sup> Титрование не проводилось; доля разделенных растворителем ионных пар при 25° в чистом ДМЭ составляет около 90%.

<sup>г</sup> При комнатной температуре в чистом растворителе присутствуют только ионные пары, разделенные растворителем.

глима-7<sup>42, 43</sup>. Наблюдаемое увеличение в 4,5 раза чуть выше и, по-видимому, возрастает для глинов с большей длиной цепи, таких как глим-9 и глим-22 (средний молекулярный вес 1000). Глины с более длинными цепями могут иметь некоторые более предпочтительные конформации, которые лучше подходят для образования комплекса с катионом. Кроме того, стабильные комплексы с флуоренилнатрием, вероятно, могут образовывать и комбинации координирующихся фрагментов, отличные от тех, которые включают последовательные атомы кислорода. Интересно также отметить, что при добавлении десятикратного избытка флуоренилнатрия к глиму-22 отношение концентрации ионных пар флуоренил $^-$ , G, Na $^+$  к концентрации глима-22 не превышает двух. Это указывает на образование максимум двух таких пар на цепь<sup>44</sup>.

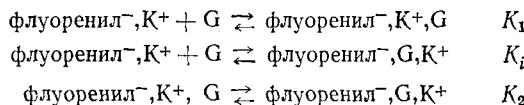
Диэлектрическая проницаемость растворителя обычно не оказывает влияния на  $K_i$ , вероятно, вследствие того, что диэлектрическое насыщение значительно снижает эффективную диэлектрическую проницаемость по сравнению с макроскопической. Точно так же, хотя менее полярный растворитель и приводит к более тесной контактной ионной паре, для удаления глином молекулы полярного растворителя будет требоваться большее количество энергии и эти два эффекта, очевидно, в значительной степени компенсируют друг друга. С другой стороны, константы комплексообразования с глином могут быть совершенно иными в растворителях, в которых соли полностью или частично существуют в виде рыхлых ионных пар. Пример этого можно найти, сравнивая константы комплексообразования глима-4 со следующими солями (во всех случаях в качестве растворителя использовался ТГФ, исключая флуорениллитий, измерения для которого проводились в диоксане):



Как литиевая, так и натриевая соли анион-радикала коронена существуют в ТГФ в виде разделенных ионных пар (константы комплексообразования в этих случаях были получены из изучения ЯМР-спектров<sup>34</sup>). Это приводит к большой константе комплексообразования для натриевой соли (как и в случае тетрафенилбората натрия), тогда как удаление молекул ТГФ от иона лития требует затраты значительного количества энергии.

Изменение энталпии образования ионных пар, разделенных глином, составляет от —5 до —9 ккал/моль и мало отличается от изменения энталпии (—7,6 ккал/моль), найденного в ТГФ<sup>42</sup>. Эффективность сольватации катионов глимиами является, таким образом, результатом благоприятного изменения энтропии. В чистом ТГФ это изменение составляет примерно —30 э. е.<sup>10</sup>, тогда как для глинов — лишь от —14 до —18 э. е.

Комплексообразование глинов с флуоренилкалием, по-видимому, является более сложным. Графики зависимости  $\lg K_i^*$  от  $\lg [G]$  сильно искривлены<sup>42</sup>. Для глима-6 и глима-7 отношение  $K_i^* = [\text{флуоренил}^-, \text{G}, \text{K}^+]/[\text{флуоренил}^-, \text{K}^+]$  достигает постоянного значения при более высоких концентрациях глима. Такое поведение можно объяснить, постулируя два конкурирующих типа комплексообразования (наблюдавшихся также для смесей солей некоторых анион-радикалов и глинов, см. работу<sup>35</sup>), приводящих к образованию «глинированных» контактных ионных пар и ионных пар, разделенных глином, соответственно<sup>42</sup>:

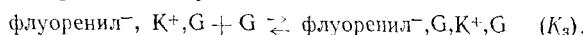


Экспериментальное значение  $K_i^* = [\text{флуоренил}^-, \text{G}, \text{K}^+]/[\text{флуоренил}^-, \text{K}^+ + \text{флуоренил}^-, \text{K}^+, \text{G}]$  находится из выражения

$$\frac{1}{K_i^*} = \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_1 K_2 [G]}$$

Графики  $1/K_i^* — 1/[G]$  для флуоренил<sup>—</sup>, K<sup>+</sup> с глином-6 и глином-7, действительно, линейны, как это показано на рис. 9 для глима-6, причем наклоны и отрезки дают константы комплексообразования  $K_1$  и  $K_2$ .

Аналогичные графики для глима-4 и глима-5 искривляются, но проходят через начало координат, т. е. при достаточно высоких концентрациях глима  $K_i^* \rightarrow \infty$ . (Это должно быть справедливо также для глима-6 и глима-7, так как в чистых глимах образуются лишь разделенные ионные пары). Такое поведение можно объяснить, постулируя третью стадию комплексообразования, в которой «глинированные» контактные ионные пары превращаются в разделенные глином ионные пары путем присоединения второй молекулы глима:



Величина  $K_i^*$  теперь задается выражением

$$K_i^* = \frac{K_2 + K_3 [G]}{1 + 1/K_1 [G]}$$

которое превращается при  $K_1 [G] \gg 1$  в  $K_i^* = K_2 + K_3$ .

Графики зависимости  $K_i^*$  от  $[G]$ , действительно, линейны для глима-4 и глима-5, как в ТГФ, так и в ТГП (см. рис. 10). Это означает также, что в области концентраций глима, необходимых для образования разделенных глином ионных пар, все флуоренилкалиевые ионные пары уже внешне координированы с глином-4 или глином-5 (т. е.  $K_1[G] \gg 1$ ).

ТАБЛИЦА 5

Константы равновесия образования ионных пар флуоренилкалия, координированных с глином, в ТГФ и ТГП при 25°.  
Концентрация флуоренилкалия  $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Глим	Среда	$K_1$ , л/моль	$K_2$	$K_3$ , л/моль
Глим-3	ТГФ	—	0	0,21
Глим-4	ТГФ	$>50$	0,24	2,27
	ТГФ <sup>a</sup>	$>50$	0,30	2,2
	ТГП	$>50$	0,18	1,2
Глим-5	ТГФ	$>50$	0,35	1,07
	ТГФ <sup>a</sup>	$>50$	0,28	0,92
	ТГП	$>50$	0,18	0,69
Глим-6	ТГФ	250	1,75	—
Глим-7	ТГФ	530	2,5	—
	ТГП	1700	2,7	—

<sup>a</sup> Концентрация флуоренилкалия  $\approx 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

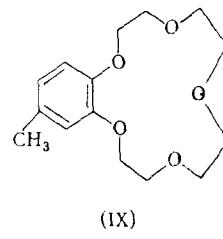
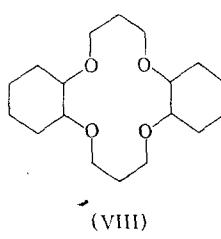
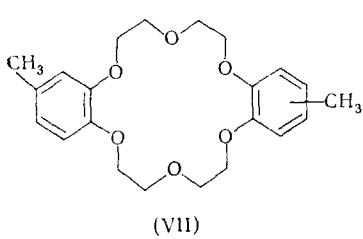
Значения констант комплексообразования  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  для флуоренилкалия с четырьмя глимами приведены в табл. 5. Хотя для глима-4 и глима-5 можно получить только нижний предел величин  $K_1$ , видно, что они близки к величинам, полученным для глима-6 и глима-7. С ионом  $K^+$ , который с одной стороны экранирован флуорениланионом, могут координироваться максимум четыре или пять атомов кислорода и при переходе к глиму-6 или глиму-7  $K_1$  за счет статистического фактора будет только увеличиваться.

Константа  $K_2$ , описывающая равновесие между «глимированными» контактными ионными парами флуоренилкалия и ионными парами, разделенными глином, мала для глима-4 и глима-5, но резко увеличивается для глимов с более высоким молекулярным весом. Очевидно, для полного разделения ионной пары требуется, чтобы слабовзаимодействующий с глином ион калия был координирован, по крайней мере, с шестью атомами кислорода. Как с глином-4, так и с глином-5 это может достигаться в том случае, когда с ионом калия координированы две молекулы глима. Вероятно, что при высоких концентрациях глима-6 и глима-7 ионная пара флуоренилкалия также содержит две молекулы глима, так как  $K_i^*$  на самом деле увеличивается в конце концов до  $\infty$ . Значения константы комплексообразования  $K_3$  в этих случаях не были определены, но они могут быть даже меньше значений, найденных для глима-5, если стерическое отталкивание между двумя закомплексованными молекулами глима становится значительным.

#### IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОННЫХ ПАР С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ

Макроциклические полиэфиры или краун-соединения более эффективно связывают катионы, чем линейные глимы, благодаря их циклической структуре. Большой ряд краун-соединений различной структуры

синтезирован недавно Педерсеном<sup>45, 46</sup>. Некоторые из них: диметилдibenzo[18]краун-6 (VII) \*, пергидродibenzo[14]краун-4 (VIII) и 4-метилбензо[15]краун-5 (IX) \*\* показаны ниже:



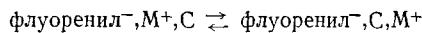
Краун-соединения в значительной степени повышают растворимость неорганических солей в малополярных растворителях<sup>45</sup> и, как известно, оказывают влияние на скорость и стереохимию реакций металлоорганических соединений<sup>47</sup>. Они используются также как модельные соединения для исследования транспорта ионов через биологические мембранны<sup>48</sup>.

Устойчивость комплексов катион — краун зависит от соотношения диаметров катиона и полиэфирного кольца, заряда иона, числа атомов кислорода в кольце полиэфира, их основности, копланарности и симметричности расположения, стерических препятствий в полиэфирном кольце и природы растворителя<sup>45</sup>. В большинстве исследований в качестве растворителей использованы метанол и вода<sup>45, 48, 49</sup>, а катионы не были ассоциированы с анионами. В случае флуоренильных солей, растворенных в эфирных растворителях, добавки краун-соединений изменяют структуру ионной пары, причем взаимодействие флуоренильных солей с полиэфиром происходит обычно по механизму, описанному для диметиловых эфиров полигликолей (глимов)<sup>50</sup>.

Ионные пары, разделенные краун-соединениями ( $\lambda=373$  нм), образуются при смешении эквимолярных количеств флуоренилнатрия с диметилдибензо[18]крауном-6, пергидробензо[18]крауном-6 и 4-метилбензо[18]крауном-6 в ТГФ или ТГП<sup>50</sup>. Константы комплексообразования всегда выше  $5 \cdot 10^6$  л/моль, а константа комплексообразования с линейным глином-6 составляет лишь 450 л/моль. С 4-метилбензо[15]-крауном-5 (IX)<sup>51</sup> образуются и разделенные ионные пары флуоренил<sup>-</sup>, (IX),  $\text{Na}^+$ , и контактные ионные пары (последние имеют максимум поглощения при 359 нм, тогда как максимум поглощения флуоренилнатрия в ТГП находится при 354 нм). Отношение

$$K_i^* = [\text{флуоренил}^-, (\text{IX}), \text{Na}^+]/[\text{флуоренил}^-, \text{Na}^+, (\text{IX})]$$

при добавлении большего количества (IX) увеличивается, но медленно. Такое поведение сходно с поведением, которое наблюдалось для флуоренилкалия с глимом-6 и глимом-7, и вновь указывает на существование двух конкурирующих типов комплексообразования. Графики  $K_i^* - [C]$  (концентрация краун-соединения) показаны на рис. 11. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает константу комплексообразования  $K_2$  процесса

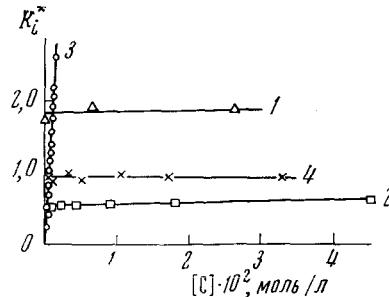


\* Соединение (VII) правильнее называть ди(метилбензо) [18] крауном-6 (примеч. перев.).

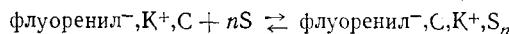
\*\* Цифры, предшествующие слову «краун», показывают общее число атомов в полиэфирном кольце, а вторая цифра соответствует числу атомов кислорода. Соединение (VIII) часто неправильно называется дициклогексил[14]крауном-4.

Изомеры А и В пергидробензо[18]крауна-6<sup>49</sup> с флуоренилкалием также дают значение  $K_i^*$ , почти независящее от концентрации крауна<sup>51</sup>. Система флуоренилкалий — (IX) значительно отличается от всех других систем, а резкий рост  $K_i^*$  с увеличением концентрации (IX) является доказательством того, что с флуоренил<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, (IX) комплексуется вторая молекула (IX), образуя разделенную ионную пару, подобно тому, что наблюдалось с глимом-4 и глимом-5.

Рис. 11. Графики  $K_i^*$  — [краун] для систем: 4-метилбензо[15]краун-5 (IX) — флуоренилнатрий в ТГФ (1) и ТГП (2); (IX) — флуоренилкалий в ТГФ (3) и диметилдibenzo[18]краун-6 (VII) — флуоренилкалий в ТГФ (4). Концентрация флуоренильных солей  $\approx 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л



Соответствующие константы комплексообразования, полученные из графиков  $1/K_i^* - 1/[C]$  и  $K_i^* - [C]$  (уравнения см. в разделе III), сведены в табл. 6. Зависимость  $K_2$  от растворителя, которая наблюдалась также при комплексообразовании с глимиами, можно в большей мере приписать участию растворителя в равновесии



где S — молекула растворителя. Благодаря плоской конформации крауна, комплексообразование его с ионной парой флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> не требует полного удаления сольватной оболочки в том случае, если взаимодействие приводит к разделенной ионной паре (т. е., если катион занимает центр полиэфирного отверстия). Следовательно, более полярные растворители будут сдвигать указанное выше равновесие в сторону разделенных ионных пар.

Меньший размер полиэфирного кольца способствует образованию внешних комплексных контактных ионных пар, особенно, когда катион едва входит в отверстие краун-полиэфира. Например, в комплексе флуоренилнатрия и производного [15]крауна-5 (IX) ион Na<sup>+</sup> может слегка выступать над плоскостью кольца. Наиболее вероятно, что атомы кислорода в этом комплексе находятся почти в одной плоскости, так что наибольшая электронная плотность находится как раз выше кольца. Такая структура будет иметь наибольшее сходство со структурой твердого комплекса пергидробензо[18]крауна-6 и тиоцианата рубидия<sup>52, 53</sup>.

Существование комплексов состава 2:1, образованных [15]краун-5 соединениями с флуоренилкалием согласуется с потенциометрическими измерениями Френсдорфа, который нашел комплексы состава 1:1 и 2:1 для пергидробензо[15]крауна-5 со свободными ионами калия в метаноле<sup>49</sup>. Кроме того, было показано, что это соединение образует твердый комплекс с иодидом калия<sup>54</sup>.

Недавние исследования<sup>55</sup> комплексообразующих свойств полимеров, содержащих краун-5 группы, показали резкое увеличение их эффективности при образовании комплексов с такими большими катионами как K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> по сравнению с мономерным метилбензо[15]крауном-5. Согласованное влияние соседних краун-5 групп способствует образованию с катионами комплексов состава 2:1. Показано также, что максимальное

ТАБЛИЦА 6

Константы комплексообразования\* макроциклических полиэфиров с флуоренильными ионными парами в эфирных растворителях при 25°

Ионная пара	Краун-соединение	Растворитель	$K_1 \cdot 10^{-3}$ , л/моль	$K_2$	$K_3$ , л/моль	$K_4^* \cdot 10^{-3}$ , л/моль
Флуоренил <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	4-Метилбензо[15]краун-5 (IX)	ТГФ ТГП	9,2 $>20$	1,8 0,52	3,5 2,8	16,5 $>10$
	Диметилдibenzo[18]краун-6 (VII)	ТГФ ТГП				$>20000$ $>40000$
	Пергидродibenzo[18]-краун-6	ТГП				$>40000$
Флуоренил <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	4-Метилбензо[15]краун-5 (IX)	ТГФ	$\approx 5$	$\approx 0,2$	1840	$\approx 1$
	Диметилдibenzo[18]краун-6 (VII)	ТГФ ТГП	$>10$ $>10$	0,93 0,55		$>9$ $>5,5$
	Пергидродibenzo[18]-краун-6 А	ТГФ	$>30$	1,80		$>54$
	Пергидродibenzo[18]-краун-6 В	ТГФ	$>40$	0,80		$>32$

\* Константы комплексообразования относятся к следующим равновесиям:

флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> + C ⇌ флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, C (K<sub>1</sub>)

флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> + C ⇌ флуоренил<sup>-</sup>, C, M<sup>+</sup> (K<sub>2</sub>)

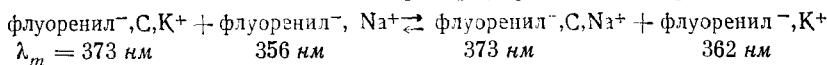
флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, C ⇌ флуоренил<sup>-</sup>, C, M<sup>+</sup> (K<sub>3</sub>)

флуоренил<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, C + C ⇌ флуоренил<sup>-</sup>, C, M<sup>+</sup>, C (K<sub>4</sub>).

число флуоренилкалиевых ионных пар, которое может быть связано с полимером, близко к половине общего числа имеющихся краун-5 единиц, тогда как с флуоренилнатрием каждая краун-5 единица может связать ионную пару<sup>56</sup>.

#### V. КОНКУРИРУЮЩЕЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ ИОННЫХ ПАР

Если константы комплексообразования с ионными парами слишком велики, так что их нельзя измерить спектрофотометрически (как в случае флуоренилкалия и флуоренилнатрия с дibenzo[18]крауном-6), использование смесей ионных пар все же может дать информацию по избирательности комплексообразующего агента к катиону. Например, если флуоренилнатрий ( $\lambda_m = 356 \text{ нм}$ ) в ТГФ смешать с эквимолярным количеством комплекса, образованного флуоренилкалием и диметилдibenzo[18]крауном-6 ( $\lambda_m = 373 \text{ нм}$ ), полиэфир немедленно переносится к флуоренилнатриевой ионной паре, что доказывается появлением максимума поглощения контактной ионной пары флуоренил<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> при 362 нм:

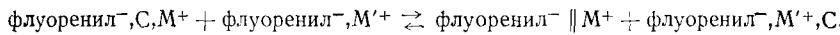


Найдено, что ряд избирательности диметилдibenzo[18]крауна-6, найденный из экспериментов этого типа, следующий: Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup><sup>50</sup>. Другой ряд найден Педерсеном<sup>45</sup> и другими<sup>48, 49</sup> в метаноле и воде для пергидродibenzo[18]крауна-6: K<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>. Ясно, что ряд селек-

тивности зависит от растворителя, что можно показать проведением вышеуказанного эксперимента в оксетане, который является более основным, чем ТГФ. В оксетане флуоренилнатрий существует в виде разделенных ионных пар ( $\lambda_m = 373 \text{ нм}$ ) и добавление флуоренил $^-$ , С, K $^+$  (С — диметилдibenzo[18]краун-6) не приводит к переходу полиэфира к флуоренилнатрию<sup>50</sup>. Очевидно, удаление оксетана из сольватной оболочки иона Na $^+$  требует слишком большой энергии.

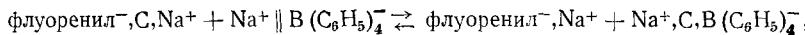
Селективность может измениться также при изменении температуры. Например, флуоренилнатрий превращается в ТГФ из контактной ионной пары при 25° в разделенную ионную пару при —70°, тогда как флуоренилкалиевая ионная пара остается в виде тесной ионной пары во всем указанном температурном интервале. Поэтому наблюдающаяся селективность дibenzo[18]крауна-6 относительно обеих флуоренильных солей (т. е. Na $^+ \gg$  K $^+$ ) может иметь обратный порядок при низкой температуре.

Следует иметь в виду также, что оптический спектр не всегда может дать правильную информацию относительно селективности комплексообразующих агентов. Можно представить себе реакции типа



в которых комплексообразующий агент С переносится к флуоренил $^-$ , M $'^+$  вследствие внешнего комплексообразования, тогда как ионная пара флуоренил $^-$ , M $^+$  остается разделенной за счет приобретения сольватной оболочки из молекул растворителя. В оптическом спектре не будет наблюдаться никаких изменений, за исключением того случая, когда флуоренил $^-$ , M $'^+$  и флуоренил $^-$ , M $^+, \text{C}$  имеют разные максимумы поглощения.

В тех случаях, когда сольватация ионной пары не приводит к изменениям в оптическом спектре (например, тесная и рыхлая ионные пары могут иметь почти одинаковые спектры) вышеуказанные эксперименты все же часто оказываются полезными. Например, можно получить информацию по комплексообразованию глинов или краун-соединений с такими солями как тетрафенилборат натрия, добавляя соль к разделенной глиновом или крауном ионной паре флуоренильной соли:



где С — диметилдibenzo[18]краун-6. При этом наблюдается смещение максимума поглощения от 373 нм к 356 нм<sup>50</sup>, причем последний максимум характеризует флуоренилнатриевую ионную пару. Тетрафенилборат натрия существует в ТГФ в виде разделенной ионной пары<sup>58</sup>, а краун-соединение за счет удаления (по крайней мере частичного) сольватной оболочки иона натрия становится теперь ассоциированным с NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Найдено, что константа равновесия этой реакции равна 2. Подобный эксперимент в оксетане может быть неудачным, поскольку флуоренилнатрий в этом растворителе находится в виде разделенных ионных пар. Поэтому, если перенос краун-полиэфира к тетрафенилборату натрия и происходит, в оптическом спектре изменений не будет. В таких случаях необходимую информацию можно извлечь, изучая ЯМР-спектры комплексообразующего агента (см. раздел VII).

Другие неорганические соли оказывают аналогичное влияние; например, добавление перхлората натрия к комплексу флуоренил $^-$ , С, Na $^+$  приводит к появлению ионной пары флуоренил $^-$ , Na $^+$ . Однако константа равновесия равна лишь 0,04. Перхлорат натрия в ТГФ находится в виде тесных ионных пар (его электропроводность в ТГФ очень мала по срав-

нению с электропроводностью тетрафенилбората натрия<sup>57, 58</sup>). Поэтому для образования с краун-соединением прочной связи может потребоваться значительное увеличение в ионной паре расстояния между ионами.

## VI. СОЛЬВАТАЦИЯ ИОННЫХ ПАР ФЛУОРЕННЫХ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ

Флуоренилацион вновь будет служить нам удобной моделью и для изучения сольватации и комплексообразования с ионными парами двухвалентных катионов. Соли можно получить в жидким аммиаке<sup>14</sup>, но они получаются также непосредственно в ТГФ (по крайней мере, дифлуоренилбарий и стронций) реакцией смеси 1,1-дифенилэтилена и флуорена в ТГФ с чистым металлическим зеркалом в вакууме<sup>59</sup>. Раствор бариевой соли в ТГФ имеет четкий максимум поглощения при 347 нм (см. рис. 12) и даже при  $-70^{\circ}$  доля рыхлых ионных пар, по-видимому, составляет

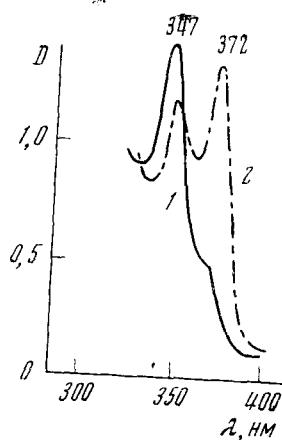
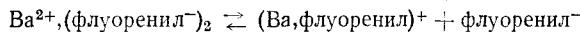


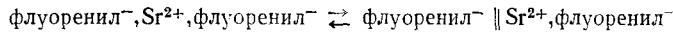
Рис. 12. Оптический спектр поглощения дифлуоренилбария (1) и его комплекса состава 1 : 1 с диметилдibenzo[18]крауном-6 (2) в ТГФ при  $25^{\circ}$

менее 10%. Так как в соли двухвалентного катиона расположенный ион, вероятно, расположен между двумя флуоренильными кольцами, то сольватация катиона затруднена, особенно внешняя сольватация контактной ионной пары. Это отражается также в низкой константе диссоциации; для равновесия



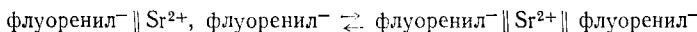
эта величина в ТГФ равна  $3 \cdot 10^{-9}$  моль/л при  $25^{\circ}$ <sup>59</sup>, тогда как для натриевой и калиевой солей она составляет  $6,2 \cdot 10^{-7}$  и  $1,6 \cdot 10^{-7}$  моль/л соответственно<sup>26</sup>. Ионная пара дифлуоренилбария является, вероятно, более тесной, чем ионные пары щелочноземельных солей и диссоциация вновь приводит к тесной ионной паре  $(\text{Ba}^{2+}, \text{флуоренил}^-)^+$ , которая сольватирована лишь со стороны иона бария.

Дифлуоренилстронций в ТГФ дает большее количество разделенных ионных пар. При  $-25^{\circ}$  наблюдаются два максимума поглощения примерно равной высоты — при 344 нм и 373 нм<sup>61</sup>. Данные показывают, что устанавливается следующее равновесие:



причем  $\Delta H$  составляет примерно  $-12$  ккал/моль. Константа диссоциации на свободные ионы изменяется от  $1,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л при  $20^{\circ}$  до

$2 \cdot 10^{-6}$  моль/л при  $-20^\circ$ , а  $\Delta H_d$  близка к  $-13$  ккал/моль. Вторая стадия сольватации ионной пары, т. е.



протекает, вероятно, при значительно более низкой температуре. Разделения ионной пары можно достигнуть также путем добавления таких комплексообразующих агентов, как глимы или макроциклические полиэфиры. Добавка диметилдibenzo[18]крауна-6 к дифлуоренилбарию в соотношении 1:1 в ТГФ при  $25^\circ$  вызывает, судя по оптическому спектру, появление равных долей разделенных и контактных ионных пар (см. рис. 12), но при добавлении большего количества краун-соединения в спектре дальнейших изменений не происходит. Аналогичное поведение дифлуоренилбария наблюдается при добавлении глима-6. Очевидно, сольватация краун-соединением или глином асимметрична и приводит к частицам типа  $\text{флуоренил}^- \text{Ba}^{2+} \text{C}$ ,  $\text{флуоренил}^-$ . Возможно также, что  $\text{Ba}^{2+}$  колеблется с большой скоростью в отверстии полиэфирного кольца, как показано на рис. 13, причем конформация кольца согласованно меняется в процессе движения.

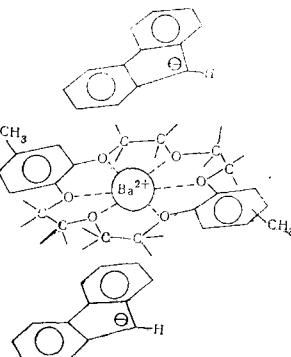
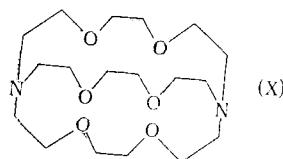


Рис. 13. Возможная структура комплекса дифлуоренилбарий — диметилдibenzo[18]краун-6 в ТГФ или пиридине

Устойчивые комплексы дифлуоренилбария и стронция состава 1:1 образуются при добавлении бициклического аминополиэфира (X), сильно связывающего катион реагента, который недавно был синтезирован Леном с сотр.<sup>62, 63</sup>:

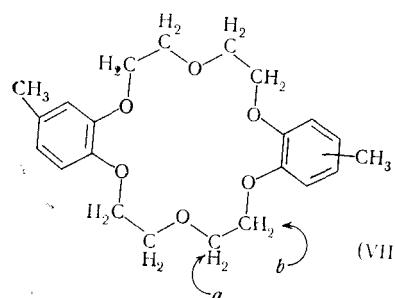


В спектре этих комплексов в ТГФ имеется только одна полоса поглощения при 373 нм. Это не удивительно, так как катион симметрично окружен аминополиэфиром. Аналогичные спектры разделенной ионной пары дифлуоренилбария наблюдаются при добавлении этилендиамина или гексаметилфосфорамида, но неизвестно, имеет ли место многосту- пенчатый механизм сольватации.

## VII. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОННЫМИ ПАРАМИ МЕТОДОМ ЯМР

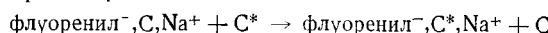
Взаимодействие молекул растворителя и комплексообразующих агентов с ионными парами можно изучать с помощью ЯМР. Здесь будут рассмотрены только несколько примеров, особенно те из них, которые

подтверждают спектрофотометрические исследования, рассмотренные в предыдущих разделах. Ионные пары флуоренильных солей и некоторых солей ароматических анион-радикалов являются удобными системами для исследования с помощью ЯМР, так как комплексообразующие агенты приводятся в тесную близость с ионами, что сильно влияет на химические сдвиги их протонов. Использование ЯМР особенно полезно в тех случаях, когда комплексообразование с ионными парами не приводит к изменениям в оптических спектрах, что наблюдается при комплексообразовании глинов с ионными парами короненнатрия в ТГФ (см. раздел III).



Большие сильнопольные сдвиги протонов молекул ТГФ и ДМЭ, образовавших комплексы с флуорениллитием, растворенным в дейтеробензole, найдены Диксоном с сотр.<sup>64</sup> Для смеси флуорениллитий — ДМЭ 1 : 1 сигналы  $\text{CH}_2$  протонов сдвинуты в сильное поле на 1,22 м. д., а  $\text{CH}_3$  протонов на 0,76 м. д. Подобные сдвиги наблюдаются для глинов и макроциклических полиэфиров при комплексообразовании их с флуоренильными ионными парами<sup>42, 50</sup>. Пример этого представлен на рис. 14, на котором изображены спектры диметилдibenzo[18]крауна-6 и его 1 : 1 и 2 : 1 смесей с флуоренилнатрием; все спектры сняты в дейтерированном ТГФ. Образование комплексов с краун-соединением приводит к расщеплению сигналов протонов полиэфирного кольца на два сигнала равной интенсивности, причем сдвиги в сильное поле равны соответственно 1,1 м. д. и 0,75 м. д. (селективное дейтерирование показывает, что внутренние  $\text{CH}_2$  протоны *a* испытывают самые большие сдвиги). Сдвиги в сильное поле обусловлены диамагнитной анизотропией, вызванной ароматическим флуоренильным кольцом. Они частично скомпенсированы сдвигом в слабое поле, который следует ожидать при координации крауна с ионом  $\text{Na}^+$ , что и наблюдалось в эфирных растворах некоторых солей щелочных металлов<sup>65</sup>. Ароматические протоны краун-полиэфира сдвигаются в сильное поле на 0,2 м. д., но для  $\text{CH}_3$  протонов наблюдается слабопольный сдвиг на 0,07 м. д., вероятно, вследствие того, что они расположены на перефирии флуоренильного кольца.

Для смесей краун-соединения и флуоренилнатрия состава 2 : 1 наблюдается спектр быстрого обмена (рис. 14, 3), но при низких температурах получен спектр медленного обмена. Найдено, что температура коалесценции протонов полиэфирного кольца равна 2° (рис. 14, 4). Если концентрации закомплексованного и свободного краун-соединения равны, то константу скорости реакции



(С и  $\text{C}^*$  изображают одно и то же краун-соединение) можно вычислить при температуре коалесценции из уравнения:

$$k = \frac{1}{2} \tau [C]_{\text{свободн.}}$$

с временем релаксации<sup>66</sup>

$$\tau = \sqrt{2}/2\pi (\gamma_A^0 - \gamma_B^0)$$

Это выражение можно применять при соответствующих температурах коалесценции протонов полиэфирного кольца ( $t_K = 2^\circ$ ,  $\Delta\gamma = 56 \text{ гц}$ ), ароматических CH протонов ( $t_K \approx -18^\circ$ ,  $\Delta\gamma = 10 \text{ гц}$ ) и CH<sub>3</sub> протонов ( $t_K \approx -27^\circ$ ,  $\Delta\gamma = 4 \text{ гц}$ ). Константы скорости, вычисленные таким образом, равны 3200 ( $2^\circ$ ), 550 ( $-18^\circ$ ) и 220  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$  ( $-27^\circ$ ) и дают энергию активации процесса обмена, равную 12,5  $\text{ккал}/\text{моль}$ . На самом деле процесс обмена

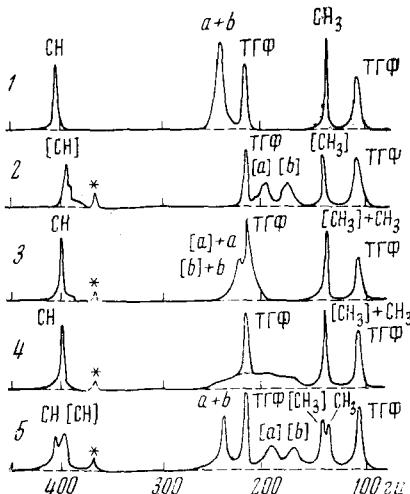


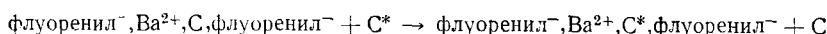
Рис. 14. ЯМР спектры метильного производного дибензо[18]крауна-6 и его комплекса с флуоренилнатрием в пердайтерированном ТГФ. Квадратные скобки обозначают, что сигналы протонов принадлежат закомплексованному (VII). \* — Флуоренильные протоны. 1 — (VII) при  $40^\circ$ ; 2 — комплекс с (VII) при  $40^\circ$ ; 3 — флуоренилнатрий  $\approx 1$ ; 4 — комплекс с (VII) при  $40^\circ$ ; (VII) : флуоренилнатрий  $\approx 2$ ; 5 — комплекс с (VII) при  $-40^\circ$ ; (VII) : флуоренилнатрий  $\approx 2$

может быть гораздо сложнее и включать свободные ионы, причем стадией, определяющей скорость, будет диссоциация комплекса на свободный циклический эфир и контактную ионную пару флуоренил<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, за которой следует быстрая стадия ассоциации, приводящая к обмену.

Скорость обмена для флуоренилкалия значительно больше и даже вплоть до  $-60^\circ$  смесь диметилдибензо[18]крауна-6 и флуоренилкалия состава 2 : 1 дает спектр быстрого обмена. Это подтверждает результаты, полученные с помощью оптической спектроскопии, то есть показывает, что краун-полиэфир гораздо прочнее связывается с Na<sup>+</sup>, чем с K<sup>+</sup>, по крайней мере, в ТГФ.

Сдвиги протонов в сильное поле наблюдаются также для комплекса флуоренилнатрий — краун в других растворителях, таких, как пиридин. В этом растворителе флуоренилнатрий находится в виде разделенных ионных пар, но добавление дибензо[18]крауна-6 приводит к замене молекул пиридина вокруг иона Na<sup>+</sup>. Значительные сдвиги протонов, наблюдаемые для закомплексованного краун-соединения, означают также, что доля свободных ионов в пиридине при концентрации соли 0,1  $\text{моль}/\text{л}$  ( $\epsilon = 14,0$ ) должна быть мала. Процесс диссоциации должен приводить к удалению комплекса Na<sup>+</sup> — краун от флуорениланиона и поэтому следует ожидать скорее сдвиг протонов краун-соединения в слабое, а не в сильное поле.

Сэндвичеобразный комплекс краун-полиэфира и дифлуоренилбария (рис. 13) обнаруживает даже еще больший сдвиг протонов полиэфирного кольца в сильное поле (0,5 и 1,4  $\text{м.д.}$ ). Скорость реакции обмена



при  $60^\circ$  в пиридине (растворимость комплекса в ТГФ равна лишь  $\approx 10^{-2}$  моль/л) составляет примерно  $500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Величина константы скорости (полученная экстраполяцией) этой реакции при  $60^\circ$  для комплекса флуоренилнатрий — краун в ТГФ близка к  $10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Реакция обмена, включающая бариевый комплекс, вероятно, стерически затруднена. К тому же ион бария более прочно связан с краун-соединением, чем  $\text{Na}^+$ . Это доказывается тем фактом, что при добавлении дифлуоренилбария к комплексу флуоренилнатрий — краун краун-соединение полностью переносится к бариевой соли.

Интересные примеры исследований с помощью ЯМР получены при комплексообразовании глимов с некоторыми парамагнитными ионными парами. Часто наблюдались случаи, когда химсдвиги протонов растворителя в спектрах ЯМР растворов анион-радикалов ароматических углеводородов были намного меньше значений, предсказанных теоретически для растворов парамагнитных частиц<sup>67, 68</sup>. Очевидно, что те молекулы растворителя, которые связаны с радикалационными парами, приобретают спиновую плотность за счет их близкого расположения с неспаренным электроном. Это вызывает сдвиг протонов растворителя в слабое поле и частично уравновешивает сильнопольный сдвиг, вызванный объемной парамагнитной восприимчивостью.

Поразительный пример такого влияния наблюдался для комплексов состава 1:1 короненнатрия и глимов<sup>34</sup>. В отсутствие глима для 0,1 M раствора коронен<sup>-</sup>  $\text{Na}^+$  в ТГФ наблюдается сдвиг протонов растворителя в сильное поле лишь на 0,05—0,07 м. д. по сравнению с чистым ТГФ. Однако добавление эквивалентного количества глима-5 приводит к тому, что как  $\alpha$ , так и  $\beta$  протоны ТГФ приобретают теоретически предсказанный сдвиг — 0,25 м. д. при  $33^\circ$  для 0,1 M раствора парамагнитных частиц со спином  $1/2$ . По-видимому, глим-5 заменяет сольватную оболочку из молекул ТГФ вокруг иона  $\text{Na}^+$  путем образования разделенной ионной пары коронен<sup>-</sup>, G-5,  $\text{Na}^+$ .

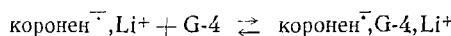
Высокая константа комплексообразования ( $>10^4$  л/моль) исключает присутствие свободного глима. Изменение сольватной оболочки лучше всего демонстрируется спектром ЯМР закомплексованного глима; при  $120^\circ$  в сторону слабого поля от сигналов  $\alpha$  протонов ТГФ можно наблюдать четыре сигнала с  $\delta = 9,5; 8,8; 7,5$  и  $5,5$  м. д. и соотношением интенсивностей 8:4:4:6 (общее число протонов 22). Для раствора глима-5 в ТГФ наблюдаются только два сигнала протонов глима, сдвинутых в сильное поле относительно сигнала протонов ТГФ на 0,08 и 0,35 м. д.

Аналогичный сдвиг в слабое поле обнаружен для протонов глима в комплексе 1:1 коронен<sup>-</sup>,  $\text{Na}^+$ , глим-4 (18 протонов) при  $33^\circ$ . Спектр ЯМР этого комплекса изображен на рис. 15 и показывает наличие четырех хорошо разрешенных сигналов с соотношением интенсивностей 4:4:4:6. В этом комплексе сдвиги протонов ТГФ, являющегося растворителем, еще не достигают теоретически предсказанных значений, показывая, что несколько молекул растворителя все же остаются связанными с ионом  $\text{Na}^+$ .

Добавление двух молекул глима-4 на ионную пару короненнатрия приводит к сдвигу протонов глима, который значительно больше вычисленного на основании процесса быстрого обмена для комплекса состава 1:1. Очевидно, вторая молекула глима-4 координируется с ионной парой короненнатрия — заключение, которое подтверждается данными ЯМР, полученными для комплексов флуоренилнатрия с глином-4<sup>42</sup>.

Концентрационная зависимость сдвигов протонов глима наблюдалась для 0,1 M смеси глима-4 и короненлития в ТГФ при  $33^\circ$ <sup>34</sup>. В этих усло-

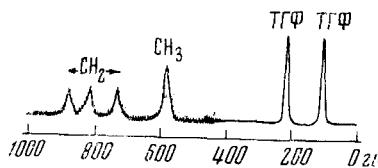
виях глим-4 лишь частично связан с короненлитием, причем константа равновесия



приблизительно равна 1,0 л/моль (см. раздел III).

Наиболее вероятно, что сдвиги протонов глима вызваны контактным взаимодействием Ферми протонов глима и неспаренного электрона.  $\sigma$ -Фактор радикальных пар почти изотропен. Это делает мало вероятным, чтобы диполь-дипольное взаимодействие неспаренного электрона и протонов глима могло вызвать слабопольный сдвиг. Контактные сдвиги

Рис. 15. ЯМР спектр (60 Мгц) комплекса 1:1 короненнатрия с глином-4 в ТГФ при 33°. Четыре сигнала левой части спектра относятся к протонам глима



на самом деле гораздо больше наблюдаемого слабопольного сдвига, так как они частично компенсируются сдвигом в сильное поле примерно на 0,8 м. д., вызванным диамагнитной анизотропией ароматического кольца, подобно тому, как это наблюдалось для комплексов флуоренилнатрий — краун (рис. 14).

Наименьший слабопольный сдвиг претерпевают  $\text{CH}_3$  протоны. Использование частично дейтерированного глима-5 показало<sup>69</sup>, что, по крайней мере, в этом глиме восемь протонов двух этиленовых групп, примыкающих к центральному атому кислорода, испытывают наибольший химический сдвиг. Различие химических сдвигов  $\text{CH}_2$  протонов глима, образовавшего комплекс, показывает, что ион натрия, координированный с глином, не совершает беспорядочного вращения над плоскостью молекулы коронена, так как это должно было бы привести к одному усредненному сдвигу  $\text{CH}_2$  протонов.

Контактные сдвиги для комплексов глинов с солями анион-радикалов нафтилина, трифенилбензола и антрацена малы, но в комплексе с трифениленинатрием  $\text{CH}_2$  протоны глима сдвинуты примерно на 3,3 м. д.<sup>33</sup>. Очевидно, эффективное перекрывание орбитали электрона и протонов глима происходит только в том случае, если спиновая плотность на периферии сравнительно большой ароматической молекулы высока. Комплекс с глином может иметь структуру, в которой последний связан с  $\text{Na}^+$  в своей конформации кольцевого типа, расположенной параллельно ароматическому кольцу. Это способствует максимальному кулоновскому притяжению между двумя противоположнозаряженными ионами и приводит к сближению протонов глима с протонами коронена, которые обладают более высокой спиновой плотностью.

Большие сдвиги протонов в комплексах глинов с радикальными парамагнитными анионами коронена напоминают соответствующие сдвиги, наблюдающиеся часто для диамагнитных катионов в присутствии парамагнитных комплексных анионов переходных металлов. Последние сдвиги часто использовались для обнаружения спаривания ионов и измерения констант равновесия образования ионных пар. Например, Ламар<sup>70</sup> наблюдал значительные сильнопольные сдвиги для протонов катиона тетрабутиламмония в парамагнитном комплексе  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCoI}_3]^-$  и большие слабопольные сдвиги для тех же протонов в соответствующем комплексе никеля. Другими системами, для которых наблюдаются значительные сдвиги, являются тетраалкиламмонийные ионные пары *tris*(2,4-пентандионато)кобальт(II) и никель(II) комплексов<sup>71</sup> и ионные пары солей

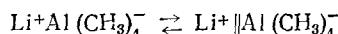
$(R_4N)_2MHal_4$ <sup>72</sup>. Использовались также смешанные катионы<sup>73</sup> типа бутилтрифенилфосфония. Выше указанные сдвиги обычно объясняются с помощью «псевдоконтактного» механизма, т. е. прямого диполь-дипольного взаимодействия между неспаренным электроном и протонами катиона. Такое объяснение правдоподобно, поскольку *g*-фактор для комплексов переходных металлов часто анизотропен.

При изучении с помощью ЯМР процессов спаривания ионов использовались и другие методы. Хотя было найдено, что катион не оказывает влияния на константу спин-спинового взаимодействия протонов флуоренильного карбаниона в ТГФ, Кокс<sup>74</sup> наблюдал слабопольные сдвиги при увеличении радиуса катиона, причем литиевая соль представляла исключение. Например, соответствующие химические сдвиги Н-9 для флуорениллития, натрия, калия и рубидия относительно тетраметилсилана (ТМС) равны 7,21; 7,37; 7,27 и 7,25 м. д. Тенденция к сдвигу в более слабое поле вызвана изменением распределения заряда в контактной ионной паре. Отклонения, наблюдающиеся для флуорениллития, следовало ожидать, так как его ионные пары в ТГФ при 25° являются преимущественно разделенными<sup>10</sup> и поэтому катион должен слабо влиять на химический сдвиг. Аналогичные исследования проведены Чэном<sup>40</sup>, который пришел к тем же выводам. Поскольку эффекты малы, количественные данные по спариванию ионов не могут быть полностью надежными, особенно потому, что некоторые из наблюдающихся изменений химических сдвигов могут быть вызваны агрегацией ионных пар при использовании высоких концентраций солей.

Взаимодействие между растворителем и ионной парой можно удобно изучать на тетраалкилалюминатах щелочных металлов.  $NaAl(C_4H_9)_4$  растворим в большинстве углеводородов. Это означает, что взаимодействие растворитель — ион с координирующимися частицами, такими, как эфир, можно изучить при минимальном влиянии самой среды. Шашел и Дей<sup>75</sup> измерили сдвиги протонов ТГФ в циклогексане в присутствии тетрабутилалюмината натрия для разных соотношений ТГФ и  $NaAl(C_4H_9)_4$ . До тех пор, пока отношение ТГФ и  $NaAl(C_4H_9)_4$  меньше или равно 1:1, сдвиг относительно несвязанного ТГФ в циклогексане почти постоянен (0,22 м. д.) и указывает на образование комплекса ТГФ/  $/NaAl(C_4H_9)_4$ . Состоит ли он из ионных пар, разделенных тетрагидрофураном, или из внешнесольватированных контактных ионных пар, определить трудно, хотя авторы на основании наблюдаемых сдвигов сигналов протонов  $Al \dots CH_3$  отдают предпочтение разделенным ионным парам. При добавлении больших количеств ТГФ химсдвиги относительно несвязанного ТГФ уменьшаются, причем при отношении ТГФ:  $:NaAl(C_4H_9)_4 = 4:1$  отчетливо наблюдается перелом. Это рассматривалось как доказательство присутствия частиц  $NaAl(C_4H_9)_4 \cdot 4TGF$ . Аналогичное изучение Ваппером и Поповым<sup>76</sup> системы  $NaAl(C_4H_9)_4$  и ДМСО в диоксане показало, что сольватационное число иона  $Na^+$ , сольватированного ДМСО, вероятно, равно 6. Однако каких-либо выводов о возможной структуре комплексов сольватированных ионных пар из этого извлечь нельзя.

Равновесие ионных пар можно также изучать по форме сигнала ЯМР. Об интересном применении этого метода сообщили Гор и Гутовский<sup>77</sup>, которые изучали спектры ЯМР тетраметилалюминатов лития и натрия в эфире, ТГФ и ДМЭ. В ионной паре, разделенной растворителем, градиент электрического поля ядер  $^{27}Al$  мал вследствие тетраэдрической симметрии электрического поля. Поэтому скорость спин-решеточной релаксации  $^{27}Al$  достаточно мала для того, чтобы она могла вызвать косвенное спин-спиновое расщепление на ядрах  $Al$  ( $I = 5/2$ ) и  $CH_3$ -группы

проявляются в виде четкого секстета. С другой стороны, для тесной ионной пары градиент электрического поля ядер Al велик и, как следствие этого, высокая скорость релаксации вызывает слияние секстета  $\text{CH}_3$ -протонов в синглет. В ДМЭ были обнаружены только разделенные ионные пары и для литиевой, и для натриевой солей, тогда как в дизтиловом эфире были найдены лишь контактные ионные пары. Однако в ТГФ были обнаружены смеси обеих ионных пар. Термодинамические параметры равновесия



как было вычислено, при  $40^\circ$  равны:  $\Delta H = -6,5$  ккал/моль и  $\Delta S = -11$  э. е. Величина  $\Delta H$  близка к значению, найденному Хогеном Эшем и Смидом<sup>10</sup> для флуорениллития в ТГФ. Константа равновесия для натриевой ионной пары при  $40^\circ$  примерно в десять раз меньше, чем для литиевой соли, что, по крайней мере качественно, согласуется с тем, что наблюдалось для флуоренильных солей.

Де Боер с сотр.<sup>78, 79</sup> опубликовали результаты обширных исследований ЯМР протонов и щелочных металлов в ионных парах анион-радикалов дифенила и нафталина. Однако детальное обсуждение их интересной работы выходит за пределы этого обзора. Сомнительно, что изучение ЯМР щелочных металлов может дать очень полезную информацию о взаимодействии комплексообразующих агентов с ионами этих металлов. Примером этого является работа де Боера, Гротенса и Смida<sup>80</sup>, которая показывает, что ширина линии в спектре ЯМР  $^{23}\text{Na}$  сильно увеличивается при замене сольватной оболочки из ТГФ вокруг  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  глином-7 или диметилдibenzo[18]крауном-6. Это вызвано главным образом увеличением градиента поля ядер  $^{23}\text{Na}$ . Растворители тоже будут влиять<sup>81</sup> на химический сдвиг сигнала ядра  $^{23}\text{Na}$  и это может часто коррелироваться с сольватирующей способностью растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253, 3261, 3267 (1958).
2. E. M. Kosower, An Introduction to Physical Organic Chemistry, Wiley, N. Y., 1968.
3. T. R. Griffiths, M. C. R. Symons, Mol. Phys., **3**, 90 (1960).
4. M. Smith, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc., **54**, 338, 347 (1957).
5. M. J. Blandamer, T. E. Gough, M. C. R. Symons, Там же, **62**, 301 (1966).
6. C. S. Irving, G. W. Byers, P. A. Leermakers, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2141 (1966).
7. J. A. M. van Broekhoven, Ph. D. Thesis, University of Nijmegen 1970, стр. 68.
8. H. V. Carter, B. J. McClelland, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc., **56**, 455 (1960).
9. T. E. Hogen Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **87**, 669 (1965).
10. T. E. Hogen Esch, J. Smid, Там же, **88**, 307 (1966).
11. H. E. Zaugg, A. D. Schaefer, Там же, **87**, 1857 (1965).
12. L. L. Chan, J. Smid, Там же, **90**, 4654 (1968).
13. R. Smyk, M. Sc. Thesis, College of Forestry, Syracuse, N.-Y., 1968.
14. J. P. Pascault, Thesis, l'Université de Lyon, 1970.
15. E. M. Aggett, C. Y. Wu, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1684 (1962).
16. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, К. Г. Янова, Е. А. Яковлева, ДАН, **151**, 353 (1963).
17. А. И. Шатенштейн, Е. С. Петров, Е. А. Яковлева, J. Polymer Sci., **C 16**, 1729 (1967).
18. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, Усп. химии, **36**, 269 (1967).
19. A. Streitwieser, мл., J. H. Hammons, E. Ciuffarin, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc., **89**, 59 (1967).
20. G. G. Eberhardt, W. A. Butte, J. Org. Chem., **29**, 2928 (1964).
21. A. W. Langer, Trans. New York Acad. Sci., Ser. II, **27**, 741 (1965).
22. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», М., 1971.
23. J. T. Denison, J. B. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2615 (1955).
24. T. E. Hogen Esch, J. Smid, Там же, **88**, 318 (1966).

25. D. Nicholls, C. A. Sutphen, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1021 (1968).
26. T. Ellingsen, J. Smid, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2712 (1969).
27. T. E. Hogen Esch, J. Smid (будет опубликовано).
28. T. E. Hogen Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2764 (1967).
29. W. J. Le Noble, A. R. Das, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3429 (1970).
30. S. Claesson, B. Lundgren, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 3053 (1970).
31. P. Chang, R. V. Slates, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3180 (1966).
32. D. Casson, B. J. Tabner, *J. Chem. Soc.*, (B), **1969**, 572.
33. E. de Boer, A. M. Grotens, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4742 (1970).
34. E. de Boer, A. M. Grotens, J. Smid, *Chem. Commun.*, **1970**, 1035.
35. R. V. Slates, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6043 (1967).
36. J. F. Garst, E. R. Zabolotny, R. S. Cole, Там же, **86**, 2257 (1964).
37. R. C. Roberts, M. Szwarc, Там же, **87**, 5542 (1965).
38. J. F. Garst, E. R. Zabolotny, Там же, **87**, 495 (1965).
39. R. Waack, M. A. Doran, P. E. Stevenson, Там же, **88**, 2109 (1966).
40. L. L. Chan, Ph. D. Thesis, College of Forestry, Syracuse, New York, 1970.
41. L. L. Chan, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4547 (1967).
42. L. L. Chan, K. H. Wong, J. Smid, Там же, **92**, 1955 (1970).
43. J. Ugelstad, O. A. Rokstad, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 474 (1964).
44. Z. Machacek, T. E. Hogen Esch, J. Smid (будет опубликовано).
45. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
46. C. J. Pedersen, Там же, **92**, 391 (1970).
47. J. Almy, D. C. Garwood, D. J. Gram, Там же, **92**, 4321 (1970).
48. G. Eiseman, S. Ciani, G. Szabo, *J. Membrane Biol.*, **1**, 294 (1969).
49. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
50. K. H. Wong, G. Konizer, J. Smid, Там же, **92**, 666 (1970).
51. U. Takaki, T. E. Hogen Esch, J. Smid, Там же, **93**, 6760 (1971).
52. D. Bright, M. R. Truter, *Nature*, **225**, 177 (1970).
53. D. Bright, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, (B), **1970**, 1544.
54. M. R. Truter (частное сообщение).
55. S. Kopolow, T. E. Hogen Esch, J. Smid, *Macromolecules*, **4**, 359 (1971).
56. Z. Machacek, J. Smid (будет опубликовано).
57. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 612 (1965).
58. C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5548 (1965).
59. T. E. Hogen Esch, J. Smid, Там же, **91**, 4580 (1969).
60. J. F. Garst, R. A. Klein, D. Walmsley, E. R. Zabolotny, Там же, **86**, 2257 (1964).
61. T. E. Hogen Esch, J. Smid (будет опубликовано).
62. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2885.
63. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2916 (1970).
64. J. A. Dixon, P. A. Gwinnier, D. C. Lini, Там же, **87**, 1379 (1965).
65. D. Nicholls, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2727 (1967).
66. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
67. E. de Boer, C. MacLean, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1334 (1966).
68. E. de Boer, H. V. Willigen, *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc.*, **2**, 157 (1967).
69. A. M. Grotens, J. Smid (неопубликованные результаты лаборатории).
70. G. N. LaMar, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2992 (1964).
71. W. D. Horrocks, Jr., R. M. Fischer, J. R. Hutchinson, G. N. LaMar, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2436 (1966).
72. T. M. Walker, R. S. Dragoo, Там же, **90**, 6951 (1968).
73. R. H. Fischer, W. D. Horrocks, мл., *Inorg. Chem.*, **7**, 2659 (1968).
74. R. H. Cox, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2649 (1969).
75. E. Schaschel, M. C. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 503 (1968).
76. J. L. Wuepper, A. I. Popov, Там же, **92**, 1493 (1970).
77. E. S. Gore, H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2515 (1969).
78. G. W. Canters, E. de Boer, B. M. Hendricks, H. van Willigen, *Chem. Phys. Letters.*, **1**, 627 (1968).
79. G. W. Canters, E. de Boer, B. M. Hendricks, A. A. K. Klassen, *Colloque Ampire XV. North Holland. Amsterdam*, 1969, стр. 242.
80. E. de Boer, A. M. Grotens, J. Smid, *Chem. Commun.*, **1971**, 759.
81. R. H. Erlich, E. Roach, and A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4989 (1970).

Химический факультет  
Нью-Йоркского гос. университета.  
Лесотехнический колледж, Сиракузы, Нью-Йорк