

В. А. ФРОЛОВ, М. Г. СТРУЧКОВ, академик О. А. РЕУТОВ,
Ю. А. КЛЯЧКО

**ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛАТРАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 2'-ОКСИ-2,4,4,7,4'-ПЕНТАМЕТИЛ-
ФЛАВАНА С НЕКОТОРЫМ РЯДОМ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ**

Известно, что клатраты — это такие химические соединения, которые построены без образования химических связей, т. е. использования главной или побочной валентности (1). Они относятся к последним достижениям современной координационной химии и пока еще мало изучены (2).

Целью настоящей работы было исследование соединений молекулярных включений на основе органических аддендов для выявления динамики и структуры клатратообразования. Мы применили метод диэлектрической спектроскопии, который особенно интересен для изучения клатратных соединений, обладающих подвижными полярными группами. Исходными веществами служили молекулярные комплексы на основе 2'-окси-2,4,4,7,4'-пентаметилфлавана с некоторыми простыми эфирами, кетонами, аминами и рядом производных бензола, пиридина и хинолина, синтезированных нами по методике Бейкера (3).

Для изучения диэлектрических свойств полученных соединений (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, электропроводность) применялся мостовой метод на базе полуавтоматического моста Р-551 и автоматического (цифрового) — Р-570. В качестве конденсатора использовался цилиндрический конденсатор с начальной емкостью 50 пф. Все вычисления велись по (4). Результаты измерений представлены в табл. 1.

Нами было изучено около 25 клатратных соединений на основе 2'-окси-2,4,4,7,4'-пентаметилфлавана, при исследовании которых представлялось интересным выявить зависимость проницаемости, тангенса угла потерь и электропроводности от влияния длины цепи включенных молекул, особенностями их строения, молекулярного объема и величиной их дипольного момента. Оказалось, что если молекулами — «гостями» являются простые эфиры, кетоны или неразветвленные амины, то диэлектрическая проницаемость образуемых ими соединений зависит исключительно от их дипольных моментов, но не зависит от молекулярного объема (см. табл. 1). Последовательное увеличение длины цепи у вторичных аминов не дает столько же резкого увеличения диэлектрического эффекта и тангенса угла потерь.

При изучении клатратов пентаметилфлавана, образованных пиридином, хинолином и их производными, установлено, что в этих случаях диэлектрическая проницаемость, наоборот, зависит только от молекулярного объема включенных молекул и что дипольный момент молекул — «гостей» в этих соединениях не играет значительной роли.

Из табл. 1 видно, что при замене в бензоле, пиридине или хинолине одного или двух атомов водорода на метильную или хлор-бромную группы происходит резкое падение диэлектрической проницаемости образуемых ими соединений. Это свидетельствует о том, что плотность упаковки подобных молекул в ячейках 2'-окси-2,4,4,7,4'-пентаметилфлавана возрастает, и поэтому они не обладают там должной подвижностью, чтобы внести свой вклад, рассчитанный по их дипольному моменту, в изменение электрического поля внутри ячейки.

Диэлектрические свойства клатратов на основе 2'-окси-2,4,7,4'-пентаметилфлавана с рядом органических производных

Включенная молекула	Дипольный момент включенной молекулы μ, D	ϵ' при 1000 гц	Тангенс угла потерь $(\lg \delta \cdot 10^{-4}, f = 1000 \text{ гц})$	Электропроводность $(\chi \cdot 10^{-11} = \frac{\text{tg } \delta f \epsilon'}{1,8}, \text{ом}^{-1} f = 1000 \text{ гц})$	ϵ''		
					$f = 5000 \text{ гц}$	$f = 15 \text{ Мгц}$	$f = 20 \text{ Мгц}$
Диэтилкетон	1,22	5,41	115	3,45	5,39	5,38	5,38
Диэтиловый эфир	1,18	5,20	98	3,31	5,17	5,18	5,18
Ацетилацетон	1,42	5,64	110	3,50	5,62	5,60	5,60
Диэтиламин	1,40	5,32	95	3,30	5,30	5,31	5,31
Триэтиламин	1,53	5,40	106	3,41	5,35	5,32	5,31
Ди- <i>n</i> -пропиламин	1,62	5,08	99	3,28	4,96	4,97	4,97
Дизопропиламин	1,64	4,91	89	3,20	4,89	4,88	4,88
Ди- <i>n</i> -бутиламин	1,69	4,80	120	3,38	4,78	4,79	4,79
Бензиламин	3,11	4,38	119	3,42	4,38	4,41	4,41
Анилин	1,52	4,82	108	3,54	4,81	4,80	4,80
Пиридин	2,25	5,00	97	3,40	5,02	5,04	5,04
2-Метилпиридин	2,33	4,68	104	3,29	4,69	4,71	4,71
2,4-Диметилпиридин	2,45	4,15	114	3,61	4,13	4,10	4,10
Хинолин	2,19	4,23	102	3,50	4,22	4,20	4,20
2-Метилхинолин	2,28	4,01	110	2,98	4,03	4,06	4,05
2-Бромпиридин	2,32	4,42	108	3,03	4,39	4,40	4,40
2-Хлорхинолин	2,38	4,49	112	3,10	4,48	4,47	4,47
О-Броманизол	2,23	4,28	102	2,94	4,26	4,29	4,29
О-Хлорбензол	1,50	4,65	98	3,00	4,63	4,67	4,68
Хлорпиридин	2,29	4,90	109	3,12	4,91	4,93	4,93
Этилпиридин	2,18	4,82	96	2,89	4,80	4,83	4,84
3-Бромхинолин	2,34	4,51	116	2,76	4,50	4,53	4,55

Таким образом, стереохимические факторы самым прямым образом влияют на подвижность включенных молекул, увеличивая тем самым их молекулярный объем, и затрудняют направленную ориентацию их диполей к электрическому полю.

Однако во всех случаях диэлектрическая проницаемость исследованных клатратов меньше, чем исходной молекулы-«хозяина» ($\epsilon_0 = 5,96$). Из табл. 1 также следует, что изменение частот электрического поля от 1000 до 20 000 гц не оказывает влияния на величину диэлектрической проницаемости в исследованных клатратах. В этой области наших частот диполи успевают следовать за переменным полем и поляризация сдвига не имеет места, т. е. проницаемость сохраняет свое квазистатическое значение.

Кроме того, судя по тангенсу угла потерь (откуда мы вычисляли и электропроводность), изученные соединения не обладали полупроводниковыми свойствами и типичными диэлектриками.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Kramer, F. Henglein, Chem. Ber., 91, 308 (1958). ² J. S. Dryden, R. J. Meakins, Nature, 169, 324 (1952). ³ W. Baker, R. Curtis, J. Chem. Soc., 1951, 83. ⁴ Ф. Эме, Диэлектрическая проницаемость, М., 1966.