

Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ, А. М. ЕВДОКИМОВ,
Б. Г. ЗАВИН, Л. А. ЛЕЙТЕС, Т. В. БИРЮКОВА

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ
АМИН-МЕТИЛСИЛОКСАН

Изменения химических сдвигов протонов > NH-групп диэтиламина в зависимости от концентрации силоксана были объяснены ранее специфическими взаимодействиями донорно-акцепторного характера между молекулами амина и силоксана (1).

Настоящая работа посвящена доказательству существования молекулярного комплекса (МК) между электрондонорными агентами (амины) и метилсилоксанами. Поскольку амины при высоких концентрациях самоассоциированы за счет водородных связей, необходимо было выбрать такие условия, при которых амины заведомо диссоциированы. С этой целью мы применили метод трехкомпонентных растворов (2). В этом методе концентрация амина поддерживается постоянной и настолько малой, чтобы заранее исключить влияние ассоциации на измеряемые параметры спектров я.м.р. Н¹. Изменение относительных концентраций в растворе достигается путем варьирования концентраций буферного инертного растворителя CCl₄ (С, мол/л) и силоксана (В, мол/л). В качестве меры относительных концентраций используется отношение $C / (C + B) \equiv \gamma$. Легко видеть, что γ меняется в пределах от 1 до 0, причем предельные случаи соответствуют двухкомпонентным растворам амина в CCl₄ и амина в силоксане.

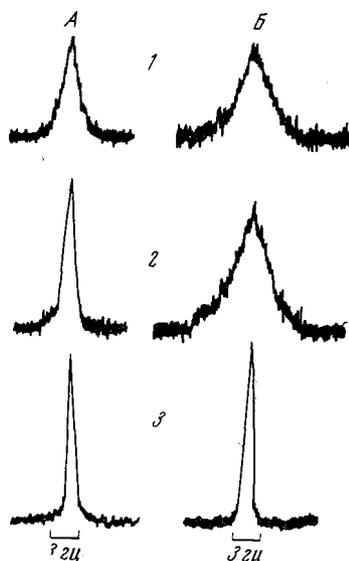


Рис. 1. Зависимость формы линии NH-протонов морфолина от температуры в системе морфолин — октаметилциклотетрасилоксан — CCl₄ для относительных концентраций: А — $\gamma = 0,5$, 1 — при -30° , 2 — при -15° , 3 — при 0° ; В — $\gamma = 0,2$, 1 — при -30° , 2 — при -15° , 3 — при $+25^\circ$. Рабочая частота 60 Мгц, контроль разрешения — по сигналам α -CH₂-групп морфолина

В этих условиях были изучены следующие системы: диэтиламин — CCl₄ — гексаметилдисилоксан (I); диэтиламин — CCl₄ — октаметилциклотетрасилоксан (II); морфолин — CCl₄ — октаметилциклотетрасилоксан (III); анилин — CCl₄ — оксаметилциклотетрасилоксан (IV).

Результаты измерений, проведенных при постоянной температуре ($+36^\circ\text{C}$), состоят в следующем. С увеличением доли метилсилоксана в

растворе, т. е. с уменьшением γ , происходит уширение линий NH, однако изменения химического сдвига при этом не наблюдается. Так, ширина сигнала на полувысоте протонов аминогруппы меняется для системы I от 1,0 до 3,5 гц; для II от 0,8 до 2,2 гц; для III от 1,0 до 3,6 гц. Поскольку выбранная методика трехкомпонентных растворов относит все изменения спектральных параметров за счет межмолекулярных взаимодействий между амином и метилсилоксаном, то факт уширения сигнала NH-группы по мере увеличения доли метилсилоксана в растворе бесспорно доказывает наличие специфических взаимодействий между молекулами аминов и метилсилоксанов. Так как имелись основания предполагать, что уширение линий обусловлено увеличением вклада протонов, находящихся в состоянии «в комплексе», в общую ширину линии по мере уменьшения γ , то представлялось целесообразным замедлить обмен за счет понижения температуры.

На рис. 1 представлены результаты изменений формы линии для системы III в зависимости от температуры. Видно, что с понижением температуры происходит существенное уширение линий NH, тем большее, чем меньше величина γ . Уширение линий при понижении температуры определенно подтверждает существование комплексообразования между аминами и метилсилоксанами. Однако эти данные не позволяют судить о природе взаимодействий, реализующих процесс образования комплексов, и дать количественные оценки для характеристики образующихся МК, по

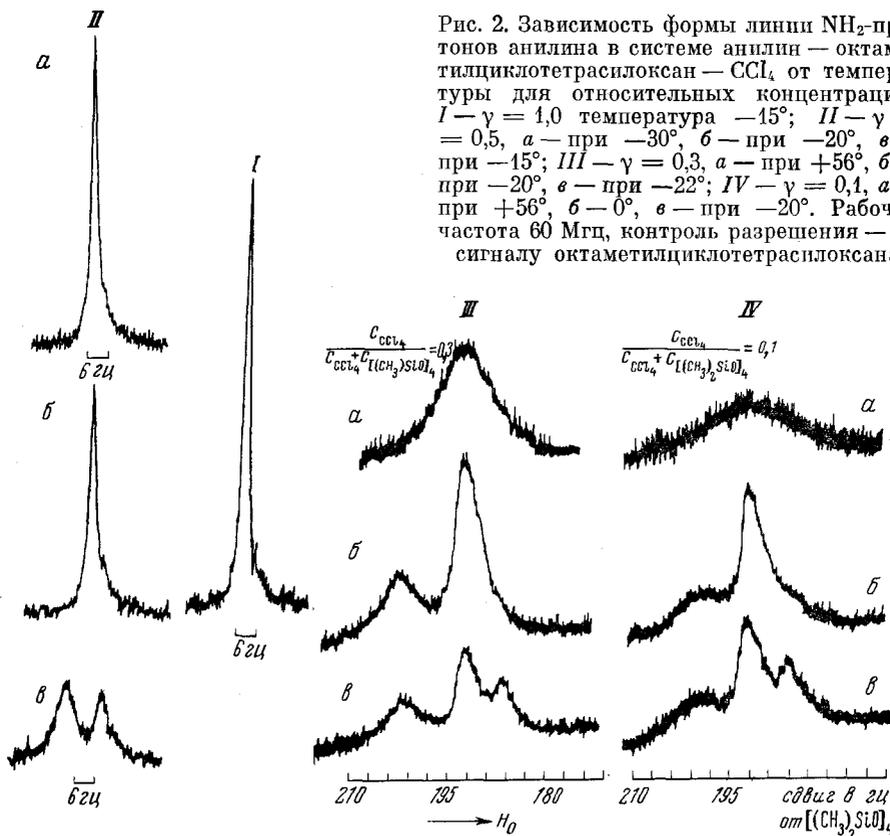


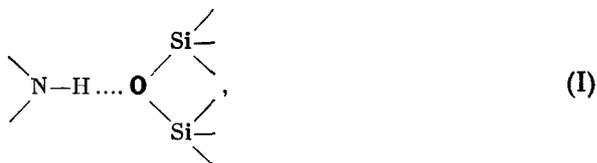
Рис. 2. Зависимость формы линии NH₂-протонов анилина в системе анилин — октаметилциклотетрасилоксан — CCl₄ от температуры для относительных концентраций: I — $\gamma = 1,0$ температура —15°; II — $\gamma = 0,5$, а — при —30°, б — при —20°, в — при —15°; III — $\gamma = 0,3$, а — при +56°, б — при —20°, в — при —22°; IV — $\gamma = 0,1$, а — при +56°, б — 0°, в — при —20°. Рабочая частота 60 Мгц, контроль разрешения — по сигналу октаметилциклотетрасилоксана

скольку симметричное уширение NH-сигнала может объясняться не только замедлением обмена между состояниями «в комплексе» и «не в комплексе», но и изменением скорости квадрупольной релаксации за счет соответствующего изменения при комплексообразовании градиента электрического поля на ядрах N¹⁴.

Указанную задачу удалось частично решить при изучении системы IV. Здесь (рис. 2) при понижении температуры наблюдается разделение сигнала $-\text{NH}_2$ -группы сначала на две, а с понижением температуры и уменьшением γ — на три линии. Иными словами, происходит замедление обмена от случая промежуточного до медленного в шкале времени я.м.р. Измерение химических сдвигов во всем диапазоне концентраций показало, что средний сигнал (192 гц в слабое поле относительно сигнала ОМЦТС, как внутреннего эталона) соответствует молекулам анилина, находящимся в состоянии «не в комплексе». Поскольку сигнал, находящийся в сильном поле по отношению к сигналу свободного анилина, при повышении температуры сливается с ним, то можно формально считать эти состояния не обменивающимися, так как хорошо известно, что обмен между состояниями с одинаковой константой экранирования не влияет на параметры спектров я.м.р. (3). Вследствие этого можно определить время жизни МК, сигнал которого лежит в слабом поле относительно сигнала свободного анилина в приближении двухцентрового обмена. Для этого мы провели расчет полной формы линии по формулам Вудбрэя и Роджерса (4) для двухцентрового обмена при неравных заселенностях обменивающихся состояний. Вкладами спин-решеточной релаксации в форму линий в согласии с выводами (3) мы пренебрегали. Расчет проводился с помощью ЭЦВМ «Наирис». Оказалось, что время жизни комплекса, имеющего сдвиг в слабое поле относительно сигнала свободного анилина, при температуре -15° составляет для $\gamma = 0,5$ ($0,5 \pm 0,1$) сек.

Таким образом, изложенные результаты доказывают факт образования молекулярных комплексов между молекулами метилсилоксанов и электрондонорными растворителями — аминами.

В принципе возможно несколько механизмов, которые могут реализовать образование МК в изученных системах. Литературные данные (5, 6), в частности, дают основания предполагать образование комплекса за счет водородной связи (Н-комплекс), в котором амины выступают в роли слабой кислоты, а силоксаны — в роли слабого основания. В работах А. В. Иогансена (7, 8) показано, что надежным критерием для идентификации линейной водородной связи типа $\text{A}-\text{H} \dots$ является увеличение интегральной интенсивности полосы валентного колебания $\nu_{\text{A}-\text{H}}$ в и.-к. спектрах. Поэтому нами были измерены интегральные интенсивности (I_∞) полос, соответствующих валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$ для системы IV, а также для аналогичной системы с N-этиланилином. Оказалось, что в пределах ошибок измерения значения I_∞ не зависят от изменения параметра γ во всем диапазоне от 1 до 0. Приближенные оценки приращения I_∞ для линейной водородной связи типа (I)



проведенные на основе правила факторов А. В. Иогансена (8), показали, что приращение I_∞ при переходе от $\gamma = 1$ к $\gamma = 0$ при наблюдаемых концентрациях состояния «в комплексе» хотя и невелико, но должно существенно превышать погрешность измерений. Таким образом, результаты, полученные методом и.-к. спектроскопии, указывают, что концентрация Н-комплекса типа (I) в изученных условиях не может быть велика и не соответствует изменению заселенностей состояния «в комплексе», полученных на основе приближенной оценки формы линии в спектрах я.м.р. H^1 .

Вместе с тем образование линейной водородной связи типа (I) должно было бы повлечь за собой быстрый (в шкале времени я.м.р.) химический обмен между ассоциированными и неассоциированными молекулами ами-

нов, следствием чего должно было бы быть изменение химического сдвига протона γ NH-группы в зависимости от γ (⁹). Однако указанных изменений обнаружено не было.

Совокупность полученных экспериментальных данных не позволяет в настоящее время однозначно установить природу взаимодействий, лежащих в основе процессов образования обнаруженных МК. Наиболее привлекательной представляется гипотеза об образовании квази-циклической структуры с нелинейной водородной связью типа (II):



стабилизация которой могла бы осуществляться как за счет чисто электростатических, так и донорно-акцепторных взаимодействий.

Авторы благодарны Б. Д. Лаврухину, Э. И. Федину и Холгеру П. Оя за обсуждение результатов и внимание к работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, А. А. Жданов и др., ДАН, 199, № 3, 597 (1971). ² С. J. Creswell, A. L. Allred, J. Phys. Chem., 66, 1740 (1962). ³ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения, 1, М., 1968. ⁴ М. Т. Rogers, J. C. Woodbrey, J. Phys. Chem., 66, 540 (1962). ⁵ А. В. Иогансен, Докторская диссертация, МГУ, 1969. ⁶ R. West, L. S. Whately, K. J. Lake, J. Am. Chem. Soc., 83, 761 (1961). ⁷ А. В. Иогансен, ДАН, 164, 610 (1965). ⁸ А. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. хим., 7, 302 (1971). ⁹ В. Ф. Быстров, В сборн. Водородная связь, «Наука», 1964.