

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ РАЗНОГО СОСТАВА В РАСТВОРАХ HF-Solv (Solv = (CH₃)₂CO, (C₂H₅)₂CO)

Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Настоящая работа является продолжением цикла исследований, направленных на установление состава, структуры и механизма образования прочных Н-связанных гетероассоциатов (ГА), определяющих физико-химические свойства и реакционную способность двойных жидких систем (ДЖС) (Solv – органический растворитель). В ходе этих исследований (фундаментальная значимость которых обусловлена тем, что многие ДЖС HF–Solv могут выступать в качестве фторирующих сред в реакциях «мягкого» фторирования) установлено, что в таких системах могут образовываться 3–4 различных типа прочных ГА. Как правило, каждый из них существует в широком интервале концентраций, поэтому при определенных мольных соотношениях компонентов в растворе одновременно присутствуют все реализующиеся в нем типы ассоциатов (HF)_m·(Solv)_n.

В данной работе предложена методика, позволяющая путем анализа изменений положения и интенсивности полосы С=О колебаний молекулы растворителя, происходящих при вхождении ее в состав ГА разного размера, оценивать долю каждого из этих ГА в растворе.

Применение указанной методики при изучении процентного содержания ГА со стехиометрическими соотношениями молекул 1 : 1, 4 : 1 и ~10 : 1 в растворах HF в диэтилкетоне и ацетоне свидетельствует о ее работоспособности и перспективности. С ее помощью было также показано, что при образовании каждого последующего ГА полоса СО колебания может смещаться на ~15–170 см⁻¹. Если форма этого колебания при переходе молекулы Solv из чистого растворителя в состав разных типов ассоциатов остается примерно постоянной, то отвечающие им частотные сдвиги имеют один и тот же знак. Изменение формы анализируемого колебания при вхождении молекулы растворителя в какой-либо из гетерокомплексов может привести к инверсии этого знака.