

РЕАКЦИИ КРАУН-ЭФИРОВ С МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ ИОНАМИ В ГАЗОВОЙ
ФАЗЕ

Д. В. ЗАГОРЕВСКИЙ, Ю. С. НЕКРАСОВ

Институт элементорганических соединений им. А. В. Несмеянова
АН СССР, Москва, П7 3, СССР

О. С. ТИМОФЕЕВ, А. И. ГРЕНЬ

Физико-химический институт АН УССР, Одесса, 280080, СССР

А. В. БУЛАТОВ

Институт химической физики АН СССР, Черноголовка, Московской
области, I42432, СССР

Макроциклические полиэферы легко вступают в реакции с металлосодержащими молекулами и ионами с образованием относительно стабильных комплексов, что позволяет использовать их в различных химических реакциях и, в частности, для транспорта частиц, участвующих в каталитических процессах. Характеристики краун-эфиров, а также состав и свойства их комплексов в растворах в значительной степени определяется природой растворителя. Поэтому особый интерес представляют данные о собственной реакционной способности молекул этих соединений в газовой фазе.

В настоящей работе методом масс-спектрометрии изучены ионно-молекулярные реакции ряда макроциклических полиэфиров с катионами, содержащими атомы переходных металлов (Fe, Co, Cr, Ni, Mn, Re, V, Rh, Pd), редко-земельных элементов и металлов III группы периодической системы. В качестве источников этих ионов использованы ацетилацетонатные, циклопентадиенильные, олефиновые, карбонильные и ареновые комплексы, распад которых под электронным ударом приводит к ионным фрагментам, содержащим атом металла в различных лигандных окружениях и окислительных состояниях. Некоторые из исходных комплексов находят применение в качестве катализаторов.

Установлено, что в условиях эксперимента (время реакции 10^{-6} - 10^{-5} сек) наибольшей реакционной способностью по отношению к краун-эфирам обладают катионы, содержащие стерически доступный атом металла в стабильных окислительных состоя-

ниях. Например, в случае ацетилацетонатных комплексов, $(acac)_3M$, наибольшей активностью обладают ионы $(acac)_2M^+$. Состав и выход продуктов ионно-молекулярных реакций определяется структурой молекул краун-эфира и природой атома металла. В частности, отношение интенсивностей ионов $(acac)_2M^+$ (L - молекула макроцикла) и $acac_3M^+$ изменяется в ряду $In, Ga, Nd, Pz \gg Ce \gg Fe, Co$ который согласуется с рядом легкости перехода металла из трех- в двухвалентное состояние. Определены относительные константы скорости взаимодействия металлосодержащих ионов-реагентов с краун-эфирами различного строения.

При взаимодействии ионов $(acac)_2M^+$ (M - редко-земельный элемент) помимо аддуктов типа $(acac)_2M^+$ происходит образование ионов $acacM(L-H)^+$. Относительный выход последних увеличивается при переходе к краун-эфирам, содержащим NH- и OH-группы. Различия в реакционной способности макроциклов, не содержащих и содержащих подвижные атомы водорода, проявляются также при взаимодействии с ионами $C_5H_5M^+$, приводящим к ионам $C_5H_5M^+$ и/или $C_5H_5M(L-H)^+$ и $(L-H)M^+$.

Среди продуктов ионно-молекулярных реакций присутствуют ионы, являющиеся близкими аналогами подобных заряженных или электронейтральных частиц стабильных в растворах. Это позволяет предположить возможность получения в конденсированной фазе и других продуктов, образующихся с высоким выходом в результате газофазных ионно-молекулярных реакций. К их числу прежде всего следует отнести комплексы, содержащие атом металла одновременно связанный с π -лигандом или σ -алкильной (арильной) группой и молекулой краун-эфира:

