

СЛАБЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПРОЦЕССАХ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРО-
СОЕДИНЕНИЙ И ДИФЕНИЛ(ФЕНИЛ-)АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П.Г.СЕННИКОВ, М.В.ПАНИЧЕВА, Н.И.СИРОТКИН,
А.Н.ЕГОРОЧКИН, А.В.БУЛАТОВ, М.Л.ХАДЕКЕЛЬ
Горьковский педагогический институт им.М.Горького,
Горький, 603005, СССР

В (1) показано, что хелаты металлов VIII группы с окси-
кинонами являются эффективными катализаторами гидрирования
ароматических нитросоединений. Предполагалось, что гидриро-
вание протекает через стадию образования донорно-акцептор-
ного комплекса (ДАК) между катализаторами и ароматическими
нитросоединениями (с л у ч а й I).

В (2) показано, что арентрикарбонильные соединения ме-
таллов VI группы катализируют полимеризацию фенилацетилена.
Высказывалось предположение, что на начальной стадии процес-
са образуется ДАК аренметаллтрикарбонил (АМТК) - фенилаце-
тилен (с л у ч а й II).

Цель данной работы заключалась в экспериментальной
проверке возможности образования ДАК в обоих случаях с по-
мощью разработанного в (3) метода низкотемпературного ста-
тического тушения люминесценции 1-го рода. Определяемая в
этом методе константа тушения люминесценции электронодоно-
ра электроноакцептором (K_T) в статических условиях (заморо-
женный при 77K растворитель) пропорциональна константе рав-
новесия процесса комплексообразования. Величина $\ln K_T$ (про-
порциональная свободной энергии Гиббса) линейно зависит от
параметров, характеризующих донорно-акцепторные свойства
взаимодействующих молекул.

Для случая I было изучено тушение люминесценции неко-
торых производных ализарина и его Pd (II) хелатов ($T=77\text{K}$,
растворитель - стеклующаяся в этих условиях смесь эфира,
этилового спирта и пентана) различными λ -электроноакцеп-

торами, в том числе нитроароматическими. Оказалось, что логарифм константы тушения люминесценции всех производных ализарина линейно зависит от сродства к электрону акцепторов. Согласно (3) это является прямым указанием на преимущественную роль донорно-акцепторных взаимодействий в безызлучательной дезактивации производных ализарина и их металлокомплексов. Полученные данные подтверждают также "периферический" механизм комплексообразования (атом металла VIII группы в межмолекулярном взаимодействии непосредственно не участвует).

Для случая II изучено тушение люминесценции дифенилацетилена и фенилацетилена (ФА) при 77К в CH_2Cl_2 аренометаллтрикарбонилами: $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{F}, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4, \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$. Найдены линейные зависимости между $\ln K_T$ с одной стороны, и потенциалами ионизации АМТК ($\text{M}=\text{Cr}$) и σ -константами заместителей в бензольном кольце, с другой. Согласно (3) это является подтверждением образования ДАК в изученных системах, причем АМТК выступают в роли электроноакцепторов. Наблюдается симбатность в изменении каталитической активности АМТК, характеризуемой константой скорости полимеризации ФА (2), и прочности образующихся комплексов.

Таким образом, методом низкотемпературного тушения люминесценции I рода установлено, что механизм каталитического гидрирования нитроароматических соединений и механизм каталитической полимеризации фенилацетиленов включает стадию образования ДАК в основном электронном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Булатов, М. Л. Кнудекел. "Trans. Met. Chem.", 1980, v.5, № 1, p. 123-125.
2. Л. М. Ованидзе и др. "Высокомолекулярные соединения", т. 19Б, № 1, стр. 51-54 (1977).
3. P. G. Sennikov, V. A. Buznetsov, A. N. Egorochkin. "Adv. Molec. Relax. Interac. Processes", 1981, v.20, № 1-2, p. 89-99.