

УДК 538.913

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ СОРБЕНТ—АЦЕТАН**© 2009 С.П. Габуда<sup>1\*</sup>, С.Г. Козлова<sup>1,2</sup>, Д.Н. Дыбцев<sup>1,3</sup>, В.П. Федин<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 18 августа 2008 г.

По данным ЯМР <sup>1</sup>H и спектроскопии КР показано, что в канальном соединении включения  $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6] \cdot n(CH_3)_2CO$  ( $n \approx 0-4,7$ ) молекулы ацетона находятся в структурных формах: кетонной  $(CH_3)_2CO$ , для которой значение химического сдвига ЯМР <sup>1</sup>H равно  $\delta^{кет} = 0,8$  м.д., и енольной  $CH_3C(OH)=CH_2$ , для которой найдены  $\delta^{ен}(OH) = 11$  м.д.,  $\delta^{ен}(CH_2) = 8,9$  м.д.,  $\delta^{ен}(CH_3) = 1,6$  м.д., среднее по трем позициям протонов значение  $\langle \delta^{ен} \rangle = 5,6$  м.д. Резкое различие значений химического сдвига кетонной и енольной форм ацетона в соединении включения может быть отнесено на счет влияния структурно-химических условий в адсорбционных центрах двух типов.

**Ключевые слова:** металлорганический сорбент, КР, ЯМР <sup>1</sup>H, протонный обмен, кетонная и енольная формы ацетона.

Аномально высокая протонная подвижность в подсистеме гостевых молекул ацетона в широкопористом металлорганическом сорбенте  $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6]$  (в дальнейшем — **A**), обнаруженная в работе [ 1 ], может быть связана с взаимными превращениями таутомерных форм ацетона — кетонной  $(CH_3)_2CO$  и енольной  $CH_3C(OH)=CH_2$ , не поддающихся разделению в обычных условиях из-за высокой скорости этих превращений. В данной работе представлены результаты <sup>1</sup>H ЯМР и КР исследования содержания и динамики кетонной и енольной форм ацетона в канальном клатратном соединении **A** ·  $n(CH_3)_2CO$  ( $n \approx 0-4,7$ ). Понижение скорости взаимных превращений таутомерных форм ацетона может быть обусловлено химическим взаимодействием молекул ацетона с адсорбционными центрами в нанопорах данного соединения включения.

**СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА**

Недавно синтезированный микропористый металлорганический адсорбент **A** характеризуется значительным коэффициентом пористости, или свободного от атомов матрицы пространства, достигающего ~62 % от общего объема кристалла [ 2 ]. Кристаллическая структура **A** относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии  $P4/mmm$ , параметры элементарной ячейки:  $a_0 = 10,93$  и  $c_0 = 9,61$  Å,  $V_0 = 1147,6$  Å<sup>3</sup>. Парные группировки ионов цинка  $\{Zn_2\}^{4+}$ , располагающиеся на осях *c*, координированы атомами кислорода карбоксильных групп в составе терефталат-анионов  $[C_8H_4O_4]^{2-}$ , как показано на схеме.

При этом в плоскостях (001) формируются слои с двумерной плоско-квадратной структурой. В кристаллах сорбента **A** эти слои соединяются между собой-pillарными молекулами

\* E-mail: gabuda@che.nsk.su

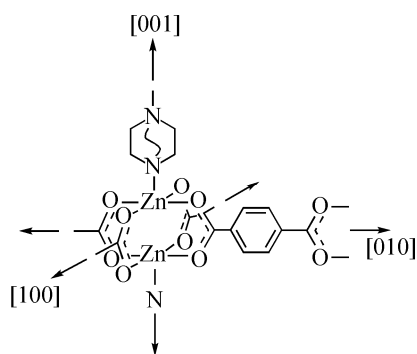


Схема: Повторяющийся фрагмент структуры исходной матрицы сорбента  $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$

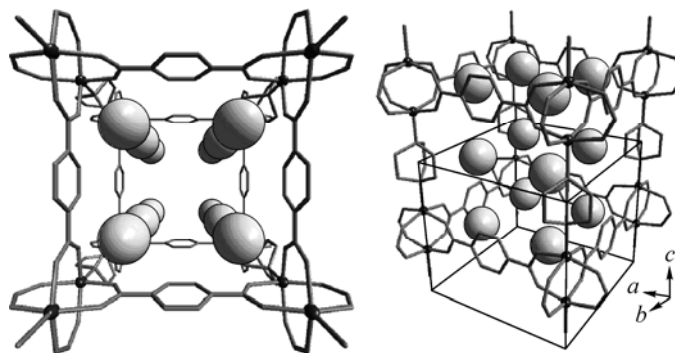


Рис. 1. Два типа сорбционных центров гостевых молекул в элементарной ячейке структуры А (шары) на уровнях  $z = 0$  и  $z = 0,5$ . Слева: ось  $c_0$  перпендикулярна плоскости рисунка; справа: общий вид структуры

дiazобидиклооктана  $N_2(CH_2)_6$  точечной симметрии  $C_{3h}$ , располагающимися на осях  $c$  и связывающими ионы  $Zn^{2+}$  соседних слоев за счет координационного взаимодействия  $Zn \dots N$ . Взаимное расположение катионов  $Zn^{2+}$ , терефталат-анионов  $[C_8H_4O_4]^{2-}$  и молекул diaзобидиклооктана  $N_2(CH_2)_6$  показано на рис. 1.

Возникающая структура оказывается пронизанной вдоль направления  $[001]$  широкими каналами с наименьшим сечением  $\sim 7,5 \times 7,5 \text{ \AA}^2$ . В направлениях  $[100]$  и  $[010]$  эти каналы соединяются переходными прямоугольными окнами размером  $\sim 3 \times 4 \text{ \AA}$ . С учетом приведенных выше параметров, общий объем незанятого пространства элементарной ячейки А составляет  $\sim 715 \text{ \AA}^3$ . Если принять во внимание собственный объем молекулы ацетона  $V_{\text{ацет}} = 121 \text{ \AA}^3$ , рассчитанный по значению плотности жидкости, можно ожидать, что предельному состоянию насыщения соответствует всего около шести молекул ацетона на одну формульную единицу А. Поскольку реальное значение максимальной степени насыщения составляет не более 4,7 молекул ацетона [1], можно оценить, что даже при предельном насыщении в структуре комплекса оказывается свободным около 20 % незанятого пространства элементарной ячейки А. Это значит, что при низких температурах возможны явления упорядочения, а при высоких температурах — фазовые переходы порядок—беспорядок и развитая молекулярная динамика в подсистеме гостя в комплексах  $A \cdot n(CH_3)_2CO$  ( $n \approx 0-4,7$ ).

Из структурной схемы комплекса и рис. 1 видно, что в элементарной ячейке А существует всего 8 сорбционных центров двух различных типов: 4 центра в позициях типа I с координатами  $(x_1, x_1, 0)$  и 4 центра в позициях типа II с координатами  $(x_2, x_2, 1/2)$ . Четыре атома кислорода сорбционных центров типа I, координирующие катионные пары  $\{Zn_2\}^{4+}$  в слоях (001), являются акцепторами водородных связей. С учетом данного обстоятельства существенно увеличивается вероятность стабилизации енольной формы молекул ацетона в этих центрах, поскольку выигрыш за счет образования Н-связи  $—CO—H \dots O \dots Zn$  может компенсировать энергетические потери при реакции енолизации:



где, по данным проведенных нами DFT-расчетов (Приложение I),  $\Delta U = 11,7$  ккал/моль. В то же время сорбционные центры типа II представлены парами или четверками  $CH_2$ -групп молекул diaзобидиклооктана  $N_2(CH_2)_6$ . Взаимодействие этих молекул с гостевыми молекулами носит ван-дер-ваальсов характер, поэтому не может заметно влиять на кето-форму ацетона. Резкое различие характера сорбционных центров позволяет проводить анализ взаимодействия таутомерных форм в качестве одного из элементарных актов химических реакций в нанореакторах под влиянием условий квантового ограничения.

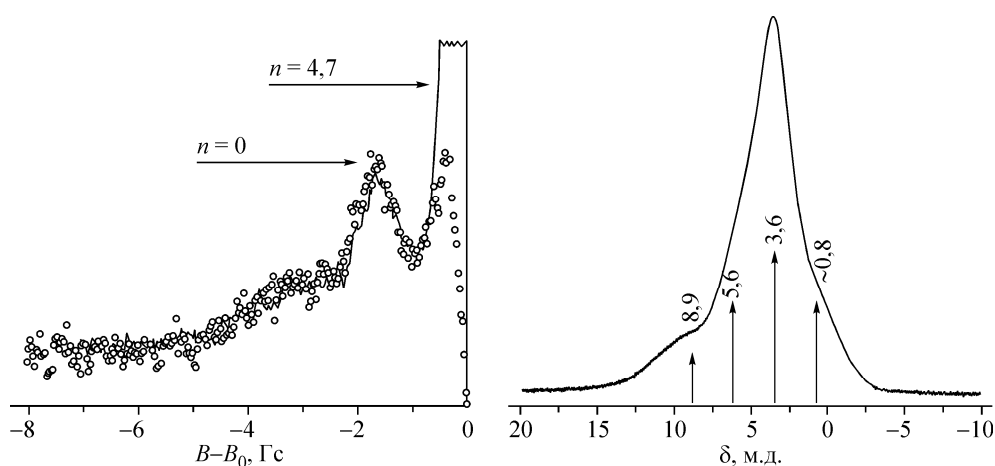


Рис. 2. Слева: производные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  исходной матрицы  $\text{A}$  ( $\circ$ ) и соединения включения  $\text{A} \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (сплошная кривая). Представлена половина спектра, оборванная на уровне  $\sim 20\%$  амплитуды. Справа: центральная полоса этого же спектра, зарегистрированная в поле 7 Т (10 м.д. = 0,7 Гс). Нуль шкалы ХС соответствует положению сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  стандарта ТМС, цифры над стрелками — приближительные значения ХС компонент спектра

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Образцы.** Эксперименты были проведены на поликристаллических образцах сорбента  $\text{A}$ , методики получения которых описаны в работах [1, 2]. Химический и рентгенофазовый анализ показал, что общее количество примеси в исходной матрице не превышало 3%. Внедрение молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , а также  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  выполняли абсорбцией молекул ацетона в поры  $\text{A}$  из газовой фазы при нормальных условиях температуры и давления. Контроль степени насыщения образцов осуществляли весовым методом с использованием аналитических весов Sartorius CP225D, точность определения 0,01 мг. Независимо вели контроль по интегральной интенсивности регистрируемого сигнала ЯМР  $^1\text{H}$ . Максимальное приращение массы образца составило  $\sim 48\%$  от исходной массы образца, что соответствует химической формуле образцов  $\text{A} \cdot 4,7(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и  $\text{A} \cdot 4,7(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

**Данные ЯМР  $^1\text{H}$ .** Для изучения способа вхождения водорода в структуру и динамических процессов в матрице и подсистеме гостевых молекул использовали метод  $^1\text{H}$  ЯМР [1]. Спектры ЯМР регистрировали с помощью широкодиапазонного спектрометра ЯМР с высокоточным сканированием спектров в окрестности ларморовской частоты  $\nu_1(^1\text{H}) = 23,5$  МГц. Для достижения оптимального отношения сигнал/шум не менее десяти проводили накопление от 10 до 30 измерений для каждого экспериментального спектра. На рис. 2 представлено взаимное наложение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  исходного сорбента (пустого) и насыщенного ацетоном.

Широкая составляющая спектра, регистрируемая в диапазоне  $\pm 5$  Гс, относится к атомам водорода матрицы сорбента [3]. Полоса поглощения в области  $\pm 2$  Гс относится к анионам  $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ , и в области  $\pm 3$  Гс — к пилларным молекулам  $\text{N}_2(\text{CH}_2)_6$  [1]. Совпадение спектров пустого и насыщенного молекулами образцов, которое видно на рис. 2, свидетельствуют как об отсутствии протонирования каркаса сорбента, так и об отсутствии протонного обмена между гостевыми молекулами и матрицей сорбента.

Узкая центральная линия относится к подсистеме гостевых молекул ацетона, испытывающих таутомерные превращения, сопряженные с прыжковой подвижностью ядер  $^1\text{H}$  (атомов водорода). Частота протонных прыжков может быть оценена из того, что в отсутствие подвижности  $\text{CH}_3$ -группировок среднеквадратичная ширина  $M_2$  спектра ЯМР  $^1\text{H}$  составляет  $\sim 30$  Гс $^2$ , а полуширина  $\Delta\nu \sim 17$  Гс  $\approx 75$  кГц. Для диффузионного усреднения спектра ЯМР подобной системы необходимо, чтобы корреляционная частота  $\nu_{\text{кор}}$  диффузионных прыжков ядер  $^1\text{H}$  превосходила по порядку величины значение  $\Delta\nu$ , т.е.  $\nu_{\text{кор}} \geq 10^5$  Гц. Полученное значение задает нижнее

значение частоты таутомерных превращений молекул ацетона в исследуемом соединении включения.

Для более детального анализа протонной динамики была изучена тонкая структура центральной полосы спектра поглощения ЯМР  $^1\text{H}$  с использованием импульсного спектрометра СХР-300 (поле  $B_0 = 7 \text{ Т}$ , ларморовская частота  $\nu_L(^1\text{H}) = 300 \text{ МГц}$ ). На рис. 2 представлен один из полученных спектров соединения включения  $\text{A} \cdot 4,7(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Для отнесения полос спектра к функциональным группам таутомерных форм ацетона были использованы известные данные о связи значений химического сдвига (ХС) ЯМР  $^1\text{H}$  и строением соответствующих химических форм [4], а также проведены квантово-химические расчеты ХС (Приложение II).

Характерной особенностью полученного спектра является интенсивный центральный пик, ХС которого равен 3,6 м.д. Учитывая полученные выше данные, можно полагать, что этот пик должен быть отнесен к усредненному значению ХС ЯМР  $^1\text{H}$  группировок  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  кетонной и енольной форм ацетона в структурных полостях сорбента. Помимо этого пика, в спектре наблюдаются менее интенсивные сателлиты, для которых значения ХС составляют 0,8, 5,6 и 8,9 м.д. Эти сателлиты предположительно относятся к молекулам, для которых частота таутомерных переходов  $\nu_{\text{тауто}}$  из кетонной формы в енольную и наоборот по порядку величины равна или меньше значения  $\nu_{\text{тауто}} \approx \Delta\delta \cdot \nu_L(^1\text{H}) = 8,1 \cdot 10^{-6} \times 300 \cdot 10^6 = 2430 \text{ Гц}$ , где  $\Delta\delta$  равно расстоянию между внешними сателлитами, относящимися к двум таутомерным формам ацетона.

Кетонную форму ацетона с ее шестью практически эквивалентными протонами двух  $\text{CH}_3$ -групп можно связывать с сателлитом с  $\delta^{\text{кет}} \approx 0,8 \text{ м.д.}$ , наиболее близким к сигналу стандарта  $\text{TMS} = \text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (табл. 2). Другой сильный сателлит с  $\delta = 5,6 \text{ м.д.}$ , по-видимому, относится к среднему значению  $\langle \delta^{\text{ен}} \rangle$  протонов енольной формы ацетона, поскольку положение центрального пика с  $\delta = 3,6 \text{ м.д.}$  приблизительно равно среднему значению ХС для двух форм:  $\langle \delta \rangle = 1/2(\delta^{\text{кет}} + \langle \delta^{\text{ен}} \rangle)$ .

Упомянутое усреднение ХС протонов енольной формы ацетона указывает на существование протонного обмена между  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -радикалами, частота которого также имеет порядок величины  $\nu_{\text{тауто}}$ . В этой связи самый слабый сателлит с  $\delta = 8,9 \text{ м.д.}$  должен быть отнесен к перекрывающимся сигналам протонов  $\text{CH}_2$ - и  $\text{OH}$ -групп енольной формы ацетона с значениями  $\delta^{\text{ен}}(\text{OH}) = \sim 11 \text{ м.д.}$ ,  $\delta^{\text{ен}}(\text{CH}_2) = 8,9 \text{ м.д.}$ . Положение сателлита, относящегося к  $\text{CH}_3$ -группе енольной формы, можно оценить, исходя из значения  $\langle \delta^{\text{ен}} \rangle$ :

$$\langle \delta^{\text{ен}} \rangle = 1/6[\delta^{\text{ен}}(\text{OH}) + 2\delta^{\text{ен}}(\text{CH}_2) + 3\delta^{\text{ен}}(\text{CH}_3)]. \quad (2)$$

Используя приведенные выше значения  $\delta(\text{CH}_2)$  и  $\delta(\text{OH})$ , можно оценить значение  $\delta_{\text{ено}}(\text{CH}_3) = 1,6 \text{ м.д.}$  Таким образом, искомый сигнал  $\text{CH}_3$ -группы енольной формы ацетона, по-видимому, перекрывается с центральной линией спектра.

Сопоставление полученных данных разложения экспериментального спектра ЯМР  $^1\text{H}$  на составляющие с результатами квантово-химического расчета ХС (Приложение II) показывает, что на качественном уровне имеет место согласие данных по величине и направлению сдвига сигналов групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  в сторону слабого поля. Однако в количественном отношении значения ХС всех трех функциональных групп енольной формы ацетона оказываются в 2,5—3 раза выше расчетных. Данное различие можно объяснить влиянием водородных связей, в формировании которых принимают участие не только  $\text{OH}$ -группы, но и группировки  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . Это значит, что енольная форма стабилизируется только при расположении молекул ацетона в позициях I, что согласуется с данными предварительного рассмотрения структуры этого соединения включения.

**Данные КР спектроскопии.** Независимое подтверждение устойчивого существования двух таутомерных форм ацетона в данном соединении включения получено в рамках анализа спектров комбинационного рассеяния. Спектры регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра RFS-100s. На рис. 3 представлены КР спектры пустого сорбента А и его комплексов с ацетоном и дейтероацетоном. Характерным признаком карбонильной формы ацетона являются колебания группы  $\text{CO}$  ( $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$  [6]), а енольной — колебания групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CD}_2$  в диапазоне  $600\text{—}800 \text{ см}^{-1}$  (Приложение III).

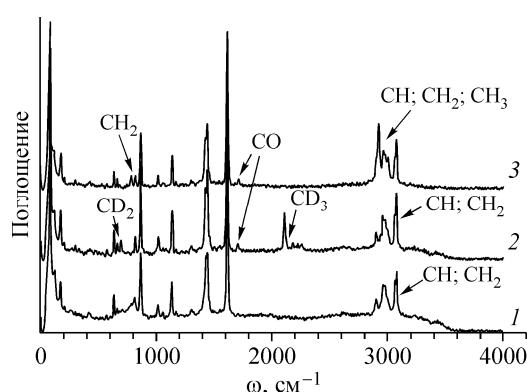


Рис. 3. Спектры КР исследованных систем: 1 — исходная матрица  $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$ , 2 — матрица, насыщенная дейтероацетоном  $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2 \times (C_6H_{12}N_2)] \cdot 4,7(CD_3)_2CO$ ; 3 — матрица, насыщенная ацетоном  $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 4,7(CH_3)_2CO$ . Стрелками указаны полосы групп  $CH_n$ , CO и  $CD_n$

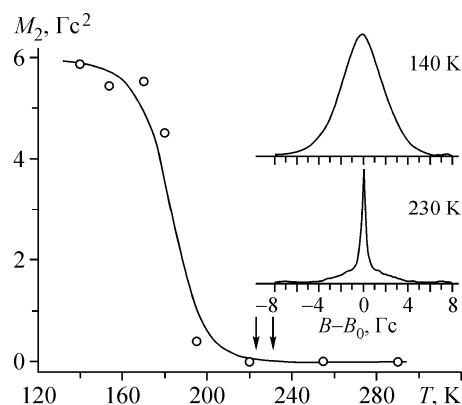


Рис. 4. Температурная зависимость среднеквадратичной ширины спектра ЯМР  $^1H$  ацетона в соединении включения  $[Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)] \cdot 4,7(CH_3)_2CO$ . На врезке представлены характерные спектры ЯМР  $^1H$ , нормированные на максимальную амплитуду сигнала

**Фазовые переходы порядок—беспорядок в комплексах.** Для анализа динамики молекул ацетона в комплексах  $A \cdot 4,7(CH_3)_2CO$  были изучены спектры ЯМР  $^1H$  в диапазоне температур 140—290 К. Термостабилизацию образцов осуществляли продувкой паров холодного азота через датчик спектрометра. Контроль температуры выполняли с помощью термопар медь—константан, градиент температуры по образцу не превышал 1 град./см. На рис. 4 представлены типичные спектры ЯМР  $^1H$ .

Обращает на себя внимание малая величина среднеквадратичной ширины спектров ЯМР  $^1H$  в интервале 220—290 К, что характерно для систем с диффузионной динамикой атомов водорода. Это значит, что диапазон температур, в котором наблюдаются процессы кето-енольных превращений ацетона в комплексах, полностью соответствует диапазону температур существования жидкой фазы ацетона ( $T_{пл} = 178$  К). Примечательно поэтому, что при температурах в интервале 140—190 К наблюдается резкое увеличение среднеквадратичной ширины спектров до значения  $M_2 = 6$  Гс<sup>2</sup> (при 140 К), свидетельствующее о "замораживании" диффузионной динамики атомов водорода, сопровождаемом одновременным торможением ориентационной и трансляционной диффузии молекул ацетона. Процесс "замораживания" не распространяется на метильные группы  $CH_3$ , для которых, как и в других системах с группировками  $CH_3$ , сохраняется ротационная динамика до очень низких температур [4].

Полученные данные свидетельствуют о том, что при температурах выше 200 К имеет место переход в подсистеме гостей из локализованных состояний (в сорбционных центрах типов I и II) в делокализованное при более высоких температурах. Для систем, в которых заселенными оказываются только половина вакантных позиций, подобный переход соответствует переходу порядок—беспорядок и должен сопровождаться тепловыми аномалиями. Наличие ожидаемых аномалий было действительно обнаружено методом дифференциальной сканирующей калориметрии [2]. Для соединения включения  $A \cdot 4,7(CH_3)_3CO$  найдены две тепловые аномалии при температурах  $T' = 224$  и  $T'' = 235$  К, отмеченные стрелками на рис. 4. Двухступенчатый характер перехода может быть связан с различием энергий переходов молекул ацетона из локализованного состояния в делокализованное для двух типов сорбционных центров — I и II. Такие же аномалии найдены для соединения включения A с дейтероацетоном  $A \cdot 4,7(CD_3)_3CO$  при температурах  $T'(D) = 215$  и  $T''(D) = 227$  К. Хорошо выраженный изотопический эффект (порядка 10 К) подтверждает предложенный механизм переходов порядок—беспорядок в системе, поскольку отношение температур  $T'/T''(D)$  и  $T''/T'''(D)$  обратно пропорционально отношению молекулярных весов ацетона  $(CH_3)_3CO$  и дейтероацетона  $(CD_3)_3CO$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют связывать пониженную (по сравнению с плотнейшей) плотность заполнения структурных полостей в микропористом сорбенте с влиянием эффектов делокализации и разупорядочения молекул. Переход системы из локализованного состояния в делокализованное сопровождается квантовым эффектом понижения энергии системы за счет увеличения амплитуды  $D$  движения молекулы в высокотемпературной фазе комплекса в соответствии с формулой  $E \sim \hbar^2/2mD^2$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса молекулы [ 5 ]. Подобное понижение энергии может превышать вклад в энергию за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул в условиях плотнейшей упаковки молекул в нанопорах структуры. Пониженная плотность упаковки и динамическое разупорядочение молекул может быть также основным источником активации динамики атомов водорода и химических реакций в нанореакторах, в том числе взаимных превращений таутомерных форм молекул.

Обнаруженные особенности способа вхождения молекул гостей в ультратонких каналах пористых кристаллов и нанотруб представляют интерес в связи с поисками физических принципов управляемого формирования наноструктур, а также могут быть полезными для разработки "молекулярных машин", способных выполнять определенные функции под действием внешнего сигнала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-03-00826 и 07-03-00436).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием теории функционала плотности, реализованной в программном комплексе ADF2006 [ 6 ]. Процедуру оптимизации геометрии молекул ацетона выполняли при использовании спин-ограниченного метода DFT, в котором модельные гамильтонианы функционала плотности были представлены суммой функционала локальной плотности LDA (VWN [ 7 ]) и градиентного обменного функционала GGA (Becke [ 8 ], Perdew [ 9 ]). Оптимизацию геометрии осуществляли квази-ньютоновским методом [ 10 ]. Расчеты электронной энергии образования различных форм молекул ацетона проводили при использовании методик расчета [ 11, 12 ]. Расчеты химических сдвигов ЯМР  $^1\text{H}$  были проведены с использованием обменных функционалов и волновых функций, указанных выше, и метода градиентно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO [ 13, 14 ]).

**I. Энергии образования кетонной и енольной форм молекул ацетона.** В табл. 1 представлены характерные межатомные геометрические параметры кетонной и енольной форм молекул ацетона, которые согласуются с известными экспериментальными межатомными расстояниями и углами в молекулах ацетона. Энергии образования модельных молекул составили  $-55,14$  и  $-54,63$  эВ для кетонной и енольной форм ацетона соответственно. Таким образом,  $\Delta U = 0,51$  эВ =  $11,7$  ккал/моль (ур. 1).

**II. Химический сдвиг ЯМР  $^1\text{H}$  кетонной и енольной форм молекул ацетона.** Рассчитанные изотропные значения химических сдвигов на ядрах водорода в кетонной и енольной формах молекул ацетона относительно ТМС приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Оптимизированные геометрические параметры кетонной и енольной форм молекул ацетона

Молекула	C—O, Å	C—C, Å	C—H, Å	O—H, Å	$\angle\text{C—C—C}$ , град.	$\angle\text{C—C—O}$ , град.	$\angle\text{C—O—H}$ , град.
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1,224	1,521(2)	1,095 (2) 1,101 (4)	—	116,75	121,63	—
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$	1,384	1,344 1,499	1,090 (2) 1,099(3)	0,976	125,63	123,59 110,79	107,85

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные изотропные значения констант тензора химического экранирования  $\sigma$  (м.д.) ЯМР  $^1\text{H}$  для ядер атомов водорода в группировках:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  для кетонной и енольной форм молекул ацетона

Группировка	$\sigma$	$\langle\delta\rangle$	$\delta_{\text{эксп}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	29,8(2); 29,3(4)	1,6	0,8
$\langle\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2\rangle$ :		2,4	5,6
OH	27,4	3,7	11
$\text{CH}_2$	27,6; 27,7	3,45	8,9
$\text{CH}_3$	29,8; 29,7; 29,9	1,3	1,6

Примечание.  $\delta_{\text{эксп}} = \sigma_{\text{ТМС}} - \sigma_{\text{соед}}$  — экспериментальные и  $\langle\delta\rangle = \langle\sigma_{\text{ТМС}} - \sigma_{\text{соед}}\rangle$  — рассчитанные изотропные средние значения химических сдвигов ( $\langle\sigma_{\text{ТМС}}\rangle = 31,1$  м.д.).

Т а б л и ц а 3

Колебательные частоты ( $\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и их дипольные напряженности ( $d$ ,  $10^{-40}$  esu $^2$   $\text{см}^2$ ) и симметрии для кетонной формы молекулы ацетона

$A_1$		$A_2$		$B_1$		$B_2$	
$\omega$	$d$	$\omega$	$d$	$\omega$	$d$	$\omega$	$d$
366	20	-22	0	118	0	515	92
761	12	851	0	468	3	849	56
1046	0	418	0	1075	8	1193	246
1332	75	10	0	1441	63	1332	185
1423	80			3015	14	1412	2
<b>1712</b>	32					2949	3
2955	9					3073	13
3074	4						

Т а б л и ц а 4

Колебательные частоты ( $\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и их дипольные напряженности ( $d$ ,  $10^{-40}$  esu $^2$   $\text{см}^2$ ) и симметрии для енольной формы молекулы ацетона *A*

$\omega$	$d$	$\omega$	$d$	$\omega$	$d$	$\omega$	$d$	$\omega$	$d$	$\omega$	$d$
188	40	486	26	948	85	1313	53	1446	29	3060	12
396	33	697	0	985	143	1365	82	1658	349	3067	5
413	870	<b>761</b>	320	1034	2	1405	4	2951	24	3164	6
465	160	838	33	1163	452	1430	26	3004	11	3665	29

**III. Колебательные частоты кетонной и енольной форм молекул ацетона.** Все рассчитанные колебательные частоты приведены в табл. 3 и 4. В экспериментальных спектрах на фоне колебательной структуры матрицы сорбента были выявлены частоты молекул гостей — кетонной и енольной форм ацетона:  $1713 \text{ см}^{-1}$ , которая по расчетам практически совпадает с частотой  $1712 \text{ см}^{-1}$  симметрии  $A_1$ , соответствует валентным колебаниям карбонильной группы  $\text{CO}$  и не зависит от изотопного замещения (см. табл. 3);  $782 \text{ см}^{-1}$ , которая близка к расчетной частоте  $761 \text{ см}^{-1}$  с симметрией  $A$  (см. табл. 4), соответствует колебаниям  $\text{CH}_2$ -группы в енольной форме молекулы ацетона и является чувствительной к изотопному замещению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Drebuschak V.A. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**. – P. 5074 – 5077.
2. Dybtsev D.N., Chun H., Kim K. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**. – P. 5033 – 5036.
3. Сабылинский А.В., Габуда С.П., Козлова С.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 443 – 450.
4. Хаберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир, 1980.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – М.: Физматгиз, 1973.
6. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2005.02; Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2005.
7. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
8. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098 – 3100.
9. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**. – N 12. – P. 8822 – 8824.
10. Versluis L., Ziegler T. // J. Chem. Phys. – 1988. – **88**. – P. 322 – 328.
11. Baerends E.J., Branchadell V., Sodupe M. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **265**. – P. 481 – 489.
12. Ziegler T., Rauk A. // J. Theor. Chem. Acta. – 1977. – **46**. – P. 1 – 10.
13. Schreckenbach G., Ziegler T. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 606 – 611.
14. Snijders J.G., Ziegler T. // J. Comput. Chem. – 2001. – **22**. – N 9. – P. 931 – 967.