

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН,
Б. Н. ШАРАПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ АМИДОВ О,О-ДИАЛКИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Образование межмолекулярных водородных связей (м.в.с.) часто является решающим фактором, определяющим пространственную структуру органических соединений. Наиболее изучено влияние м.в.с. на свойства амидов карбоновых кислот, которые широко распространены в природе и входят в состав важнейших природных и синтетических продуктов. Однако структура и свойства амидов кислот фосфора исследованы мало, хотя эти производные представляют несомненный практический интерес ⁽¹⁾.

Настоящее сообщение посвящено изучению термодинамических характеристик процесса образования м.в.с. и исследованию пространственной структуры амидов диалкилфосфорных кислот $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$ в органических растворителях. Исходные продукты получены взаимодействием диалкилхлорфосфатов с алкиламинами в инертных растворителях в присутствии пиридина как акцептора хлористого водорода и очищены вакуумной ректификацией. Обзорные и.к. спектры изученных соединений записаны в области $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ в тонкой пленке и концентрированных растворах на приборе ИКС-22, температурная зависимость оптической плотности (A) в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ определялась на приборе Unicam SP-700 А с использованием термостатирующего блока в интервале температур $30\text{--}70^\circ$ с точностью $\pm 0,1^\circ$, в кюветах толщиной $l = 5\text{--}40\text{ мм}$, в растворе очищенного CCl_4 .

Расчет термодинамических параметров процесса образования м.в.с. производился по ⁽²⁾, оценка ошибки (Δ) с использованием критерия, не связанного с величиной среднеквадратичной погрешности, по ⁽³⁾. Измерение молекулярного веса (M) производилось изопиестическим методом на приборе Hitachi Perkin — Elmer-115 в диапазоне концентраций $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ г-мол / л}$ в растворе очищенного CCl_4 . Численные значения M рассчитывались экстраполяцией к бесконечному разбавлению, в область справедливости закона Рауля.

В и.к. спектрах (I—VII) (см. табл. 1) в концентрированном состоянии наблюдается широкая интенсивная полоса в области $3190\text{--}3170\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям связи N—H , ассоциированной м.в.с. ($\nu_{\text{NH}}^{\text{ac}}$), и полоса в области $1220\text{--}1235\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям ассоциированной фосфорильной группировки $\nu_{\text{P=O}}^{\text{ac}}$. При переходе от конденсированного состояния к разбавленным растворам наблюдается понижение интенсивности $\nu_{\text{NH}}^{\text{ac}}$ и $\nu_{\text{P=O}}^{\text{ac}}$, и появляются возрастающие полосы при $3380\text{--}3390$ и $1245\text{--}1260\text{ см}^{-1}$, относимые нами к валентным колебаниям свободных связей N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{св}}$) и P=O ($\nu_{\text{P=O}}^{\text{св}}$) соответственно. В пределах погрешности измерений частоты ν_{NH} и $\nu_{\text{P=O}}$ для каждого из исследованных веществ остаются постоянными при изменении концентрации растворов вплоть до 10^{-4} г-мол / л .

Функциональное выражение спектральных изменений $\nu_{\text{N—H}}$ и $\nu_{\text{P=O}}$ при образовании м.в.с. фосфорамидатами имеет вид $A_{\text{ac}} / A_{\text{св}} = \text{th}(\lg C / a) + b$, где A_{ac} и $A_{\text{св}}$ — оптические плотности полос поглощения, образующих м.в.с.

и свободных групп соответственно; C — концентрация амида, г-мол/л, a и b — эмпирические коэффициенты. Полученное уравнение хорошо передает физический смысл процесса образования м.в.с., так как $\lg x$ является нечетной симметричной функцией и при $x \rightarrow \pm\infty$ асимптотически приближается к конечному пределу, где все молекулы — ассоциаты одного и того же вида. Симбатное изменение A_{NH} и $A_{\text{P=O}}$ при образовании м.в.с. позволяет сделать заключение, что в амидах кислот фосфора происходит образование связи $\text{N—H} \dots \text{O=P}$, где донором является протон амидной группы, а акцептором — кислород фосфорильной группировки.

Таблица 1

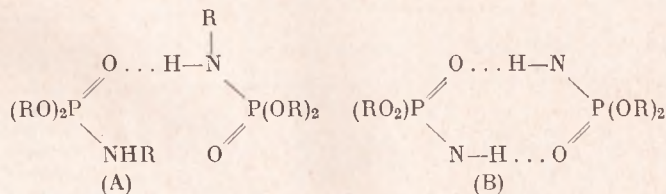
Термодинамические параметры процесса самоассоциации соединений типа $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$

	R	R'	K_{ac}^{298} , л·мол ⁻¹	$-\Delta H^0$, ккал·мол ⁻¹	$-\Delta S^0$, э.ед.	$-\Delta G_{298}^0$, ккал·мол ⁻¹
I	C ₄ H ₉	H	160	6,4±0,5	10,6±1,0	3,2±0,8
II	C ₄ H ₉	CH ₃	40,3	7,1±0,6	16,8±1,5	2,1±0,9
III	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	13,5	5,5±0,5	13,6±1,2	1,5±0,8
IV	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	19,0*	5,4±0,5	12,3±1,1	1,8±0,8
V	C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₂₅	16,8	1,8±0,2	0,2±0,1	1,7±0,4
VI	C ₆ H ₁₃	CH ₃	15,0	2,4±0,2	2,3±0,2	1,7±0,8
VII	C ₈ H ₁₇	CH ₃	89,2	1,6±0,1	2,6±0,2	2,4±0,4

* $K_{\text{ac}}^{313} = 24,5$ л·мол⁻¹. Измерением молекулярного веса получено $K_{\text{ac}}^{313} = 26,9$ л·мол⁻¹.

Измерения молекулярного веса II и IV при разбавлении в CCl₄ показали, что при концентрациях $< 2,5 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л в растворе присутствует практически один мономер ($>95\%$), а экспериментальный молекулярный вес при бесконечном разбавлении с хорошей точностью совпадает с рассчитанным по химической формуле. Так, для II: $M_{\text{эксп}} = 232 \pm 5\%$, $M_{\text{расч}} = 223$; для IV: $M_{\text{эксп}} = 266 \pm 5\%$, $M_{\text{расч}} = 265$. С повышением концентрации молекулярный вес соединений увеличивается, приближаясь к удвоенному в концентрированных растворах. Это означает, что для фосфорамидатов в органических растворителях характерно равновесие мономер — димер и степень ассоциации определяется концентрацией вещества в растворе.

Структуру образующихся ассоциатов можно представить в виде линейных А или циклических димеров В



Применяя к исследуемым системам критерий Пиментела и Мак-Клеллана (4): $\frac{A_{\text{ac}}}{A_{\text{св}}^2}(C) = \text{const}$, приходим к заключению, что в изученном диапазоне концентраций ($10^{-1} - 10^{-3}$ мол/л) осуществляется равновесие типа мономер — циклический димер В.

Прочность образующихся м.в.с. определяется изменением свободной энергии процесса ΔG^0 и зависит от структуры и длины радикалов при фосфоре R и азоте R'. В табл. 1 приведены термодинамические параметры процесса самоассоциации амидов диалкилфосфорных кислот в CCl₄ в зави-

симости от длины радикалов R и R' , рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа. С увеличением длины радикала R' при постоянном значении $R = C_4H_9$ в ряду I–V наблюдается симбатное уменьшение энтальпийного ΔH^0 и энтропийного ΔS^0 факторов уравнения Вант-Гоффа. Наличие компенсационного эффекта приводит к слабому изменению ΔG^0 и K_{ac} в указанном ряду при переходе от метильного к додецильному радикалу R' . Та же тенденция наблюдается и в случае увеличения радикала R при фосфоре при постоянном значении $R' = CH_3$ в ряду II < VI < VII. В этом случае ΔG^0 процесса остается постоянным при переходе от дибутил- к диоктилфосфорной кислоте.

Таким образом, структуру амидов диалкилфосфорных кислот в неполярных растворителях можно представить в виде циклических димеров, связанных межмолекулярной водородной связью. Донором протонов в этой связи выступает протон амидной группы, а акцептором служит кислород фосфорильной группировки. Энергия образующейся м.в.с. мало меняется с изменением длины радикала при фосфоре и азоте и составляет величину 2–3 ккал/моль.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Преображенская, Усп. хим., 41, 96 (1972). ² G. Allen, J. G. Watkinson, K. H. Webb, Spectrochim. acta, 22, 807 (1966). ³ О. Н. Касандрова, В. В. Лебедев, Обработка результатов наблюдений, М., 1970. ⁴ Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., 1964.