

УДК 547.294+547.397

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

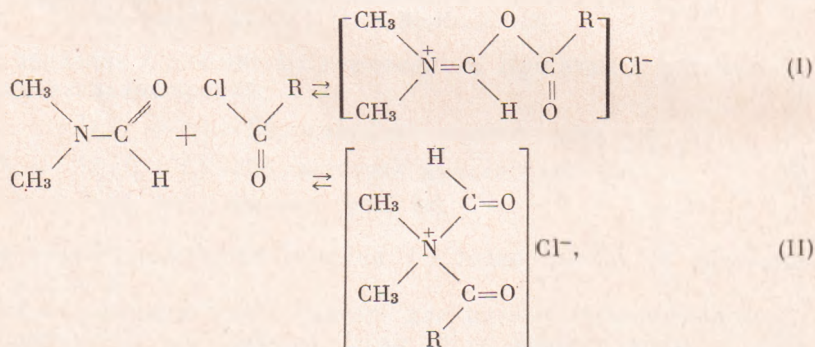
Ш. НАДЖИМУТДИНОВ, Т. ХАЛИКОВ, академик АН УзССР Х. У. УСМАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АДДУКТОВ АМИДОВ И ХЛОРАНГИДРИДОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Установление характера и глубины взаимодействия амидов и хлорангидридов органических кислот имеет практическое и теоретическое значение при исследовании реакций ацилирования, необратимой поликонденсации и полимераналогичных превращений полихлорангидридов. Этому вопросу посвящены лишь несколько работ (¹⁻⁴), причем природа образующихся неустойчивых аддуктов, которые определяют характер дальнейших превращений, практически не исследована. Совершенно не рассмотрена термодинамика процесса.

В настоящей работе впервые исследуется донорно-акцепторное взаимодействие диметилформамида (ДМФ) с хлорангидридами изомасляной и метакриловой кислот химическими, термодинамическими и физико-химическими методами.

В принципе электрофильная атака частицы $R-\overset{\oplus}{C}(=O)-$ хлорангидрида может быть направлена на один из двух нуклеофильных центров диметилформамида на атом либо кислорода, либо азота:



где R: а = CH(CH₃)₂, б = C(CH₃) = CH₂.

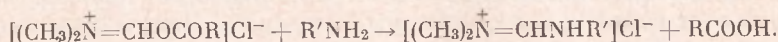
Проведенные нами исследования показали, что при смешении диметилформамида с хлорангидридом изомасляной кислоты (ХАИМК) и метакрилилхлорида (МАХ) при комнатной и более низких температурах (до -20°) образуются аддукты — комплексные соединения по схеме I.

Термохимические и спектроскопические исследования показали, что этот процесс носит равновесный характер, причем при повышении температуры равновесие смещается влево.

Аддукт ДМФ — ХАИМК (Ia) малоустойчив, образуется незначительно и не выделяется из раствора, в то время как аддукт ДМФ — МАХ (Iб) более устойчив и может быть выделен в виде порошка осаждением смеси в эфир и идентифицирован соответствующими анализами, согласно которым состав равен 1 : 1.

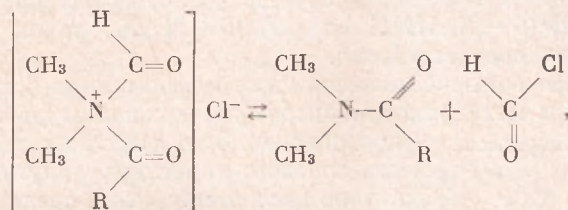
Эти аддукты под действием воды распадаются с последующим гидролизом хлорангидридной компоненты. С аминами легко вступают в реак-

цию, образуя амидины по схеме



Например, добавлением анилина в смесь ДМФ — ХАИМК, окрашенную присутствием аддукта хлорангидрид — амид, выделили гидрохлорид N,N-диметил-N'-фенилформамидин (т. пл. 230—232°, анализ соответствует $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$). Эти данные говорят о том, что взаимодействие амид — хлорангидрид идет по схеме I.

С другой стороны, аддукты типа II с почти равной вероятностью могут распадаться как на исходные реагенты, так и по схеме



причем из-за разложения формилхлорида на CO и HCl реакция все время должна смещаться вправо, что фактически привело бы к переамидированию. Однако нами в мягких условиях не обнаружено никаких признаков газовыделения и образования диметиламидов изомасляной или метакриловой кислот.

Взаимодействие амидов с хлорангидридами является типичным донорно-акцепторным взаимодействием с образованием комплекса по схеме $\text{D} + \text{A} \rightleftharpoons [\text{D} \cdot \text{A}]$, которое может иметь место, если оно сопровождается уменьшением свободной энергии:

$$\Delta F < 0. \quad (1)$$

Однако образование аддуктов всегда сопровождается уменьшением энтропии системы, т. е. $\Delta S < 0$. Отсюда вытекает, что в уравнении

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

где энтропийный член $-T\Delta S$ положителен и по приближенным оценкам не превышает 5 ккал/моль при +25°. Следовательно, для выполнения условия (1) необходимо, чтобы комплексообразование сопровождалось уменьшением энтальпии системы, причем на величину, большую чем энтропийный член.

Для описанных выше вероятных схем взаимодействия хлорангидридов с амидами приближенный расчет изменения энергии при перераспределении связей, проведенный нами, дает положительный тепловой эффект в 35 ккал/моль. Поэтому можно утверждать, что даже в реальных системах донорно-акцепторное взаимодействие амидов с хлорангидридами является термодинамически выгодным, т. е. реакция должна идти самопроизвольно, с выделением тепла.

Нетрудно представить, что в аддукте I должно иметь место сопряжение электронов в цепи $\overset{+}{\text{N}} = \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{O}$, приводящее к дополнительному выигрышу энергии (на величину энергии сопряжения), чего не может быть в аддукте типа II. Поэтому образование аддукта I термодинамически более предпочтительно, и это особенно заметно при низких температурах.

Мы определяли теплоты взаимодействия хлорангидрид — амид, вводя в большой избыток амида небольшое количество хлорангидрида, так как при этом, можно полагать, равновесие почти полностью смещено вправо. Расчет интегральной теплоты проводили, исходя из количества хлорангидрида. Таким образом найдено, что теплоты взаимодействия в системах

ДМФ — ХАИМК и ДМФ — МАХ соответственно равны 25,2 и 30,4 ккал/моль. В случае МАХ выделение большего количества теплоты следует отнести за счет сопряжения с виниловой группой. Полученные значения интегральных теплот взаимодействия в системах хлорангидрид — амид характерны для комплексообразования.

Поскольку аддукты хлорангидрид — амид представляют собой ионные соединения, то они должны ионизоваться в сильнополярных средах. Можно ожидать резкого увеличения электропроводности комплексов по сравнению с исходными реагентами. В связи с этим нами исследовались удельная электропроводность аддуктов и исходных соединений при 20°. Удельная электропроводность ДМФ, ХАИМК и МАХ равна $8,57 \cdot 10^{-6}$, $2,26 \cdot 10^{-6}$ и $1,86 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹·см⁻¹ соответственно. Электропроводность аддуктов для ДМФ — ХАИМК и ДМФ — МАХ равна $1,20 \cdot 10^{-4}$ и $1,50 \cdot 10^{-4}$ ом⁻¹·см⁻¹ соответственно.

Как видно, растворы комплексов диметилформамида с хлорангидридами изомасляной и метакриловой кислот дают скачок удельной электропроводности. Этот факт может быть результатом солевого характера аддукта, которое частично диссоциировано в среде диметилформамида.

Нами исследованы и.к. спектры (на спектрофотометре UR-20) продуктов взаимодействия ДМФ — ХАИМК и ДМФ — МАХ в широком интервале частот от 4000 до 700 см⁻¹. На рис. 1 приводим часть спектра в области 1900—1500 см⁻¹, где наблюдаются связи, преобладающие изменения в процессе донорно-акцепторного взаимодействия компонентов.

И.к. спектр ХАИМК в этой области имеет одну интенсивную полосу поглощения валентных колебаний карбонила хлорангидридной группы при 1800 см⁻¹, а спектр МАХ показывает еще одну слабую полосу валентных колебаний С=С винильной группы. В этой области ДМФ характеризуется одной полосой поглощения амидной группы при 1675 см⁻¹. Спектр аддукта ДМФ — ХАИМК (состав 1:1), охарактеризованного как чистое индивидуальное соединение, растворенное в дихлорметане, показывает в интервале 2000—1500 см⁻¹ три полосы поглощения двойных связей. Полосу 1760 см⁻¹ можно уверенно отнести к поглощению С=О в сложноэфирной группировке комплекса, а полосу вблизи 1665 см⁻¹ — к азометиновой группе (привлекает внимание необычно высокая интенсивность — выше, чем у полосы СОСl- и СОО-групп). Эти две полосы свидетельствуют об образовании аддукта Iб, структура которого установлена по элементарному анализу, растворимости и химическим превращениям.

Слабая полоса поглощения олефиновой группы, которую следовало ожидать вблизи 1640 см⁻¹, закрыта более интенсивными полосами поглощения. Область поглощения =СН — затруднительна для анализа, ибо такие группы имеются как в комплексе, так и у исходных реагентов.

Однако в этом спектре имеется еще одна интенсивная полоса при 1800 см⁻¹, которая, несомненно, обусловлена хлорангидридной группой. Поскольку индивидуальность комплекса ДМФ — МАХ была однозначно

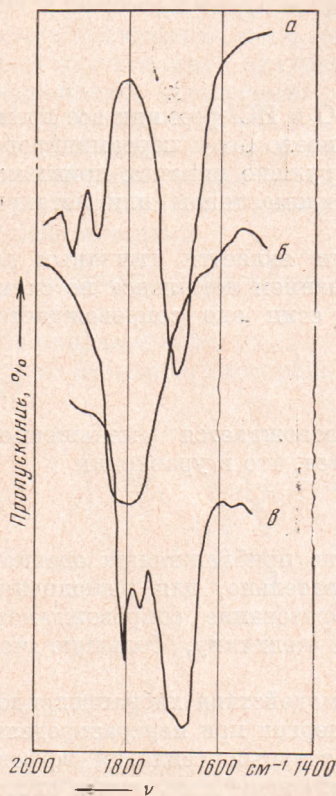


Рис. 1. И.к. спектры диметилформамида (а), метакрилилхлорида (б), аддукта ДМФ — МАХ в растворе дихлорметана (в)

доказана, наличие этой полосы свидетельствует о частичном распаде комплекса в среде дихлорметана. Это указывает на то, что образование комплекса имеет равновесный характер. Если это так, то раствор содержит также свободные молекулы ДМФ. Становится ясной необычно высокая интенсивность широкой полосы вблизи 1670 см^{-1} , ибо она является наложением сильных полос $\text{C}=\text{N}$ комплекса и $\text{C}=\text{O}$ ДМФ. Оптическая плотность полосы 1760 см^{-1} зависит от состава смеси ДМФ — МАХ и проходит через максимум при составе 1 : 1, что убеждает в равновесности донорно-акцепторного взаимодействия амид — хлорангидрид. Это нами было показано ранее и на другом примере (³).

Комплекс ДМФ — ХАИМК очень неустойчив и при выделении из раствора распадается на исходные компоненты. Поэтому спектр этого комплекса снимали таким образом: смешивали ДМФ с ХАИМК при молярном соотношении (при этом смесь окрашивается в оранжевый цвет) и разбавляли дихлорметаном. Этот раствор исследовали спектроскопически. И.-к. спектр этого раствора показывает интенсивные полосы при 1760 и 1665 см^{-1} , которые относятся к сложноэфирной и азометиновой группам соответственно. Наблюдается полоса хлорангидридной группы ХАИМК при 1800 см^{-1} , а интенсивность полосы вблизи 1670 см^{-1} выше, чем у остальных полос. Последнее и в этом случае позволяет заключить, что ее повышенная интенсивность обусловлена наложением двух полос — азометиновой и амидной. Таким образом, и.-к. спектр смеси ДМФ — ХАИМК является убедительным подтверждением образования комплексного соединения типа Ia. Следует отметить, что контур спектра в области $1900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ очень характерен для аддукта и может быть использован для количественных исследований, в частности при нахождении константы равновесия комплексобразования.

Исследованием у.-ф. спектров поглощения (на спектрофотометре СФ — 4А) аддуктов ДМФ — ХАИМК и ДМФ — МАХ найдено, что эти соединения характеризуются новой полосой поглощения с $\lambda_{\text{max}} 325\text{--}330\text{ м}\mu$ с небольшой интенсивностью ($\epsilon < 100$), характерной для $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Определение физического смысла этого нового в электронной спектроскопии органических соединений факта, впервые установленного нами при исследовании взаимодействия винилпирролидона с метакрилилхлоридом (⁵), требует специального исследования.

Таким образом установлено, что взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с диметилформамидом в мягких условиях приводит к образованию неустойчивого аддукта типа I. Это взаимодействие в жестких условиях (выше 100°), как показано ранее (¹, ⁴), приводит к реакции переамидирования.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы
Ташкент

Поступило
29 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. M. Copping, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1372 (1954). ² H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2718 (1956). ³ H. Brederick, R. Gompper et al., Chem. Ber., **92**, 329 (1959). ⁴ И. Л. Кнунянц, Ю. А. Чебурков, Ю. Е. Аронов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1038. ⁵ Sh. Nadzhimutdinov, A. Turaev et al., Prepr. Int. Symp. Macromolec., **2**, Helsinki, 1972, Sec. 1, p. 657.