

УДК 547.241+541.452+541.572

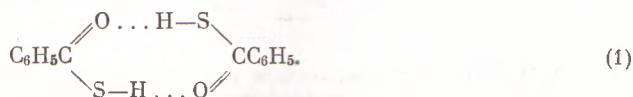
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. ПОГОРЕЛЫЙ, И. И. КУХТЕНКО, Л. С. БУТОРИНА,
Т. А. МАСТРЮКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ МОНОТИОКИСЛОТ МЕТОДОМ Я.М.Р.

(Представлено академиком М. И. Кабачником 10 VII 1973)

В литературе имеется мало данных о самоассоциации карбоновых и фосфорорганических монокислот. Касающиеся этих соединений исследования, проведенные методом и.-к. спектроскопии, носят качественный характер. Ранее одним из нас была изучена самоассоциация тиобензойной кислоты методом я.м.р. ⁽¹⁾. Было установлено, что тиобензойная кислота, которая в инертных растворителях существует в форме тиольного таутомера, образует циклические самоассоциаты типа:



Представляло интерес выяснить структуру самоассоциатов и термодинамические характеристики водородной связи для монотиокислот фосфора, которые, как известно ⁽²⁾, в инертных растворителях представлены в форме тионового таутомера. Такие данные позволили бы установить зависимость между структурой и термодинамическими свойствами самоассоциатов тионных форм монотиокислот фосфора.

С этой целью мы изучили методом я.м.р. самоассоциацию диэтилтиофосфиновой (I), О-этилметилтиофосфоновой (II) и диэтилтиофосфорной (III) кислот в растворе CCl_4 по температурной и концентрационной зависимостям химического сдвига гидроксильных протонов. Спектры я.м.р. снимались в приборе «Вариан А-60-А» с рабочей частотой 60 Мгц. Химические сдвиги гидроксильных протонов (ν), выраженные в герцах, относились к тетраметилсилану и измерялись с точностью 0,5 гц. При измерении концентрационной зависимости химического сдвига в качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан, а в опытах по температурной зависимости использовали центральную компоненту триплета от CH_3 протонов этильной группы, так как при температурах выше 40° С гексаметилдисилоксан взаимодействует с исследуемыми соединениями. Температура образцов варьировалась в датчике прибора и поддерживалась постоянной в пределах 1°. Константы используемых веществ отвечали литературным данным.

На рис. 1 приведены кривые зависимости ν от концентрации кислоты в растворе CCl_4 , экстраполяцией которых к бесконечному разбавлению находились величины химических сдвигов мономеров ν_m . Концентрации исследуемых кислот (B), выраженные в мольных долях, варьировались в пределах 0,972–0,011, 0,969–0,004 и 0,968–0,004 для I, II и III соответственно. В области высоких концентраций кислот сигнал протонов ОН-группы при добавлении CCl_4 не изменял своего положения или сме-

щался в область более сильных полей лишь незначительно. Это можно объяснить тем, что в концентрированных растворах кислоты образуют неупорядоченные ассоциаты, которые при разбавлении раствора переходят в более прочные упорядоченные комплексы — димеры, тримеры или тетрамеры, вследствие чего сигнал от гидроксильных протонов смещается в область более слабых полей. Только при последующем разбавлении более прочные ассоциаты распадаются на мономеры, что приводит к смещению сигнала в область более сильных полей. Наложение этих двух эффектов и является причиной отсутствия или слабой зависимости химического сдвига ОН протонов от разбавления в области высоких концентраций. Аналогичную картину наблюдали ранее в случае самоассоциации уксусной кислоты ⁽³⁾ и N-метилпиразола ⁽⁴⁾.

Для определения структуры самоассоциатов мы воспользовались методикой Липперта ⁽³⁾ в предположении, что в исследованной области кон-

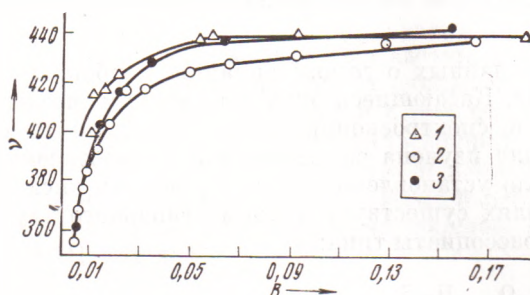


Рис. 1. Зависимость химического сдвига гидроксильных протонов моногидрофосфорных кислот от концентрации в CCl_4 при 39°C . 1 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSOH}$, 2 — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{PSOH}$, 3 — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSOH}$

центраций ($B < 0,2$) и температур молекулы мономера находятся в равновесии только с одним видом ассоциатов. Согласно ⁽³⁾, для равновесия $\text{мономер} \rightleftharpoons n\text{-мер}$ связь между спектральными характеристиками водородной связи, порядком n и константой K ассоциации выражается уравнением

$$\sqrt[n]{\frac{\nu_m - \nu}{B^{n-1}}} = \sqrt[n]{nK} - \sqrt[n]{nK\Delta\nu^{1-n}}(\nu_m - \nu),$$

где $\Delta\nu = \nu_k - \nu_m$ — сдвиг от комплексообразования. Это уравнение решалось путем подбора такого значения n , при котором коэффициент корреляции линейного уравнения $y = A - Cx$ ($y = \sqrt[n]{(\nu_m - \nu)/B^{n-1}}$, $x = \nu_m - \nu$) достигал бы максимальной величины. На рис. 2 в качестве примера приведена такая зависимость для III. Как видно из рисунка и следует из наших расчетов по методу наименьших квадратов (расчеты проводились для $n=2, 3, 4$ и 5), коэффициент корреляции достигает максимума при $n=3$. Аналогичные результаты получены для I и II. Исходя из этих результатов, следует считать, что основным типом самоассоциатов фосфорорганических моногидрофосфорных кислот являются тримеры. Зависимость ν от B при $n=3$ в координатах уравнения Липперта описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$\sqrt[3]{(\nu_m - \nu)/B^{2}} = 102,54 - 1,16(\nu_m - \nu) \text{ для I, } r=0,90;$$

$$\sqrt[3]{(\nu_m - \nu)/B^{2}} = 127,36 - 1,06(\nu_m - \nu) \text{ для II, } r=0,98;$$

$$\sqrt[3]{(\nu_m - \nu)/B^{2}} = 156,50 - 1,22(\nu_m - \nu) \text{ для III, } r=0,98.$$

По этим данным вычислены значения $\Delta\nu$ и K , которые приведены в табл. 1.

Для определения термодинамических характеристик самоассоциации была изучена температурная зависимость ν в интервале от $12,5$ до $63,5^\circ\text{C}$. Эти данные представлены на рис. 3. По ним рассчитаны степени самоассоциации $\alpha = (\nu - \nu_m)/3\Delta\nu$ и константы равновесия $K = \alpha/B^2(1-3\alpha)^3$ при разных температурах. Зависимость констант равновесия от температуры

описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg K = 3,97 \frac{1 \cdot 10^3}{T} - 8,55 \quad \text{для I};$$

$$\lg K = 3,91 \frac{1 \cdot 10^3}{T} - 8,54 \quad \text{для II}; \quad \lg K = 3,93 \frac{1 \cdot 10^3}{T} - 8,15 \quad \text{для III}.$$

Из температурной зависимости K по уравнению $\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ мы вычислили величины энтальпии и энтропии самоассоциации, приведенные в табл. 1, в которую включены для сравнения данные по самоассоциации тиобензойной кислоты (⁴).

Совокупность полученных данных позволяет установить, участвует ли сера в образовании водородных связей в качестве донора электронов, или в образовании этих связей участвуют только гидроксильные группы *. Согласно данным (⁶), среднее значение прочности водородных связей типа $\text{OH} \dots \text{O}$ составляет 5–6 ккал/моль, а для связей типа

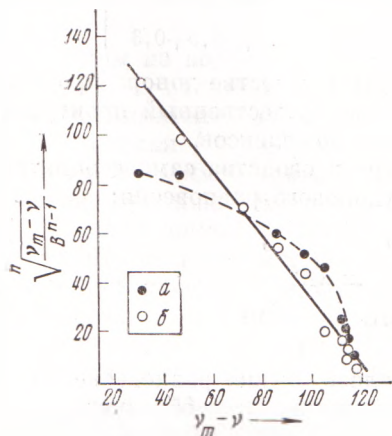


Рис. 2. Функции $y=f(x)$ для диэтилтиофосфорной кислоты при 39° С. а — $n=2$, б — $n=3$

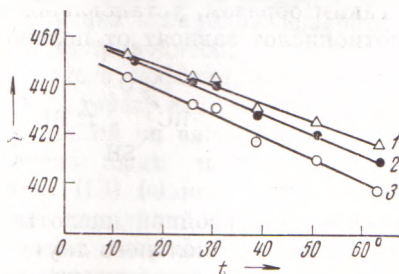
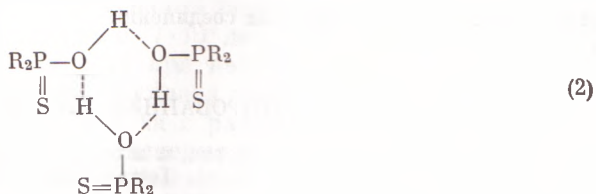


Рис. 3. Зависимость n от температуры. 1–3 — то же, что на рис. 1

$\text{OH} \dots \text{S}$ меньше 3 ккал/моль. Для связи $\text{R}_3\text{P}=\text{S} \dots \text{HO}$ получено $-\Delta H = 3,2$ ккал/моль (⁷). Следовательно, полученные нами для монотиофосфорных кислот величины $-\Delta H = 18$ ккал/моль отвечают суммарному эффекту образования трех водородных связей типа $\text{OH} \dots \text{O}$, а тримеры исследованных кислот имеют циклическое строение



Следовательно, в изученных системах фосфорильная сера не в состоянии конкурировать с кислородом гидроксильной группы в качестве донора электронов в водородной связи.

Приведенные в табл. 1 данные также показывают, что при переходе от тиобензойной кислоты к тиофосфорным резко увеличивается способность образовывать самоассоциаты (K возрастает на несколько порядков). Этот рост обусловлен увеличением прочности водородной связи при заме-

* Мы полагаем, что этоксигруппы не участвуют в образовании водородных связей, на том основании, что характер ассоциации и величины энергии связей одинаковы для всех изученных кислот независимо от наличия этоксильных групп.

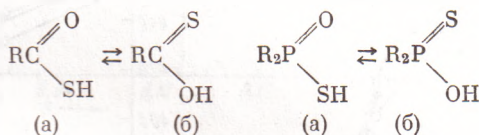
Таблица 1

Спектральные и термодинамические параметры водородной связи в самоассоциатах фосфоорганических монотиоксидов

Кислота	ν , гц	$\Delta\nu$, гц	$\Delta\nu/\Delta t$, гц/°C	$K^{290} \cdot 10^{-3}$, м.д. ⁻²	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, э.е.
$(C_2H_5)_2P(=S)-OH$	372	88	0,72	4,0	$18,0 \pm 1$	41,8
$(C_2H_5O)CH_2P(=S)-OH$	337	120	0,90	5,7	$17,8 \pm 1$	40,5
$(C_2H_5O)_2P(=S)-OH$	332	128	0,80	10,0	$18,0 \pm 1$	39,4
$C_6H_5-C(=O)-SH$	263	77	0,49	$0,001 \text{ м.д.}^{-1}$	$6,5 \pm 0,3$	21,0

не сульфгидрильной группы на гидроксильную в качестве донора протона в водородной связи, хотя при этом наблюдается существенный проигрыш в энтропии, вызванный усложнением структуры комплексов.

Таким образом, установлено, что структура и свойства самоассоциатов монотиоксидов зависят от положения тиол-тионового равновесия:



В случае тиобензойной кислоты, как говорилось выше, равновесие смещено в сторону тиольного таутомера (а), вследствие чего образуются достаточно прочные циклические димеры типа (1) с кислородом в качестве электронодонора, аналогичные димерам карбоновых кислот. Для тиофосфорных кислот равновесие смещено в сторону тионовой формы (б), при этом димеры типа (1) становятся неустойчивыми вследствие ослабленной электронодонорной функции серы и образуются тримеры (2) с донором кислорода, аналогичные тримерам спиртов.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
29 VI 1973

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Погорелый, Теоретич. и эксп. хим., 7, 841 (1971). ² М. И. Kabachnik, T. A. Mastryukova et al., Tetrahedron, 9, 10 (1960). ³ С. М. Huggins, G. C. Pimentel, J. M. Shoolery, J. Phys. Chem., 60, 1311 (1956). ⁴ В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, Оптика и спектроскопия, 17, 63 (1964). ⁵ E. Lippert, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 67, 267 (1963). ⁶ Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., 1964, стр. 189. ⁷ T. Gramstad, W. J. Fuglevik, Acta chem. scand., 16, 2368 (1962).