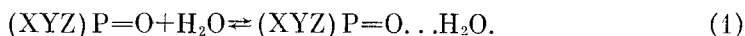


Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН,  
В. В. ЯКШИН, Б. Н. ШАРАПОВ

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС) давно и прочно заняли одно из ведущих мест в качестве экстрагентов при извлечении различных металлов из водных растворов солей. Изучение энергетических характеристик гидратации НФОС типа  $(XYZ)O$  ( $X, Y, Z=R, RO, NR_2, NHR$ ) интересно с точки зрения понимания и количественного описания процесса экстракции и использования воды в качестве эталонного акцептора электронов при изучении донорно-акцепторных взаимодействий этих производных (<sup>1</sup>). В настоящей работе методом и.-к. спектроскопии определены константы равновесия ( $K_{293^{\circ}}$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ), энтропии ( $\Delta S_{293^{\circ}}$ ) и свободные энергии ( $\Delta G_{293^{\circ}}$ ) реакции образования межмолекулярной водородной связи (м.в.с.) в процессе гидратации НФОС



С этой целью готовились бинарные растворы  $H_2O - \text{НФОС}$  ( $C_{H_2O}/C_{\text{НФОС}}=1-3$ ), которые разбавлялись  $CCl_4$ . В и.-к. спектрах разбавленных растворов вода — НФОС отчетливо проявляется узкий интенсивный пик с частотой  $\nu_{\text{св}}$ , отвечающий колебаниям свободной ОН-группы молекулы воды, взаимодействующей с кислородом фосфорильной группы молекулы донора по схеме  $H-O-H \cdots O=P$ . Широкая полоса с максимумом  $\nu_{\text{асс}}$  соответствует колебаниям ОН-группы, возбужденной м.в.с. Присутствие воды, не взаимодействующей с экстрагентом, проявляется наличием пиков около 3710 и 3620  $\text{см}^{-1}$  (первый — слабое плечо на высокочастотном склоне полосы  $\nu_{\text{св}}$ ). Эти отнесения совпадают с приведенными в (<sup>2</sup>). Обнаруженная во всех спектрах систем  $H_2O - \text{НФОС} - CCl_4$  полоса около 3220  $\text{см}^{-1}$  не меняет своего положения в зависимости от типа НФОС и является оборотом деформационных колебаний воды, усиленным вследствие резонанса Ферми при взаимодействии с полосой  $\nu_{\text{асс}}$  (<sup>3</sup>). Характер спектров и отнесения частот показывают, что в рассмотренном случае образуется комплекс состава 1:1.

Энтальпии процесса гидратации НФОС (табл. 1) рассчитаны по уравнениям (<sup>4</sup>), которые получены на основании теории и расчета (<sup>5</sup>) колебательных спектров воды в растворах ( $\Delta H_1$ ), и по уравнению, предложенному Соколовым (<sup>6</sup>) в результате решения задачи о колебаниях связи  $A-H$  в линейном комплексе  $A-H \cdots$ . В классическим и квантовомеханическим способами ( $\Delta H_2$ ). К сожалению, формулы для вычисления энергии гидратации, аппроксимирующие графические зависимости силовых констант от частот, приведены в (<sup>7</sup>) неверно. Погрешность в определении  $\Delta H_1$  составляет  $\pm 0,3$  ккал·моль<sup>-1</sup> (<sup>8</sup>). Метод (<sup>6</sup>), по мнению автора, может служить лишь для оценки величины энтальпии водородной связи. Однако значения  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ , приведенные в табл. 1, весьма близки между собой, что указывает на высокую точность теоретически обоснованного и предельно простого соотношения Соколова (<sup>6</sup>).

Таблица 1

Спектроскопические и термодинамические характеристики процесса гидратации нейтральных фосфорорганических соединений в растворах  $\text{CS}_2$ 

Донор электронов	$\nu_{\text{св}}$	$\nu_{\text{асс}}$	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\Delta H$	$K_{\text{экср}}^{20^\circ}$	$\overline{K}_{\text{расч}}^{20^\circ}$	$\Delta G_{293^\circ}$	$\Delta S_{293^\circ}$
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	3687	3463	3,9	4,0	4,0		1,34	0,2	13,1
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	3682	3452	3,9	3,9	3,9	3,13	2,23	0,5	11,7
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O-}i\text{изо})_3\text{PO}$	3682	3459	3,8	3,8	3,8		1,60	0,3	12,0
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O-}i\text{изо})_3\text{PO}$	3678	3448	3,9	4,0	4,0	5,20	4,19	0,8	10,8
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{PO}$	3678	3463	3,6	3,6	3,6	16,0	8,59	1,2	8,0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	3688	3452	4,0	4,1	4,0		2,58	0,6	11,8
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$	3689	3432	4,4	4,3	4,3	4,83	4,28	0,8	11,8
$\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	3685	3407	4,7	4,8	4,8		3,78	0,8	13,8
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP}(\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3682	3400	4,8	4,9	4,9	9,97	9,55	1,3	12,2
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	3683	3385	5,1	5,2	5,2		25,4	1,9	11,3
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$	3684	3378	5,3	5,3	5,3	28,3	26,6	1,9	11,6
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3671	3432	4,1	4,3	4,2		3,14	0,7	12,1
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3687	3436	4,2	4,2	4,2		5,36	1,0	11,0
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9-i\text{изо})_2$	3698	3452	4,2	3,8	4,0	3,29	6,17	1,1	10,0
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9-\text{втор})_2$	3693	3453	4,0	3,8	3,9	4,54	6,56	1,1	9,6
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{цикло})_2$	3690	3437	4,3	4,3	4,3	2,91	3,36	0,7	12,3
$\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	3671	3415	4,4	4,6	4,5		8,81	1,3	11,0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$	3687	3414	4,6	4,6	4,6		6,34	1,1	12,0
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3668	3385	4,8	5,2	5,0		7,75	1,2	13,0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3695	3392	5,1	5,0	5,0	3,23	7,08	1,1	13,2
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	3668	3395	4,6	5,0	4,8		21,2	1,8	10,3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$	3685	2404	4,8	4,8	4,8	5,93	9,39	1,3	11,9
$[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{PO}$	3678	3348	5,6	5,9	5,8		55,9	1,9	13,3
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3\text{PO}$	3689	3418	4,8	4,8	4,8	11,8	27,0	1,5	13,9
$[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_3\text{PO}$	3378	3414	4,5	4,6	4,6		29,8	1,5	9,0
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{matrix} \text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3671	3435	4,1	4,3	4,2		8,21	1,0	11,9
$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{matrix} \text{P}(\text{O})\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3683	3418	4,5	4,6	4,6	1,49	3,04	0,2	13,5
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$	3690	3419	4,6	4,5	4,6		6,37	1,1	12,0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{O})(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	3689	3400	4,9	4,9	4,9	9,79	15,44	1,6	11,2
$(\text{NHC}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$	3698	3354	5,8	5,8	5,8	69,0	82,7	2,6	11,0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP}(\text{O})(\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	3684	3416	4,6	4,6	4,6	3,44	11,86	1,4	10,3
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$	3694	3435	4,4	4,2	4,3	1,88	1,42	0,2	14,0
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_3\text{H}_7$	3695	3432	4,1	3,9	4,0	11,64	8,47	1,2	9,4
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_3\text{H}_7$	3683	3444	4,1	4,1	4,1	19,39	15,00	1,6	8,6
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$	3689	3456	4,0	3,9	4,0	3,71	5,71	1,0	10,2
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9-\text{втор.}$	3692	3444	4,2	4,0	4,1	3,36	4,86	0,9	10,8
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9-\text{трет.}$	3694	3448	4,2	4,0	4,1	7,66	7,59	1,2	9,9
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_5\text{H}_{11}-\text{цикло}$	3695	3446	4,2	4,1	4,2	8,24	7,84	1,2	10,2
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_{12}\text{H}_{25}$	3698	3426	4,5	4,5	4,5	5,60	7,32	1,2	11,4
$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$	3690	3436	4,3	4,2	4,2	10,9	9,75	1,3	9,8
$(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$	3690	3438	4,3	4,2	4,2	3,57	3,39	0,7	11,9
$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O-}i\text{втор})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$	3689	3444	4,2	4,0	4,1	16,5	10,9	1,3	9,2
$(2\text{ЭГ})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$ *	3690	3425	4,5	4,4	4,4	13,58	7,54	1,2	10,9

\* Здесь и в табл. 2 2ЭГ =  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ Примечания. И.к. спектры получены на спектрофотометре ИКС-14 с призмой LiF. Размерности:  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\Delta H$  и  $\Delta G$ ,  $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $K$ ,  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S$ ,  $\text{э. ед.}$

Константы равновесия  $K_{\text{эксп}}^{20^\circ}$  определены по методу (9), в котором графическое решение систем нелинейных уравнений заменено аналитическим как более точным. Константы  $K_{\text{расч}}^{20^\circ}$  вычислены как средние значения между  $K_{\text{эксп}}^{20^\circ}$  и  $K_{\text{расч}}^{20^\circ} = K_A^{20^\circ} K_D^{20^\circ}$  (10), где  $K_D^{20^\circ}$  — взято из (11),

$$K_A^{20^\circ} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (K_{\text{эксп}}^{20^\circ})_i / (K_D^{20^\circ})_i, \quad n=26 - \text{число измеренных экспери-}$$

ментально констант равновесия (табл. 1), прошедших проверку на грубых промах измерения (12). Энтропии рассчитаны по соотношению  $RT \ln K_{\text{расч}}^{20^\circ} = \Delta H - T\Delta S$ .

Кроме величины  $K_A^{20^\circ}$ , акцепторные свойства воды характеризуют постоянная энтальпии  $\Delta H_A = \frac{1}{43} \sum_{i=1}^{43} \overline{\Delta H}_i / (\Delta H_D)_i$  (10) и фактор кислоты

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{43} \sum_{i=1}^{43} \overline{\Delta H}_i / 5,35 \cdot E_j \quad (13), \text{ где } \Delta H_D \text{ и } E_j \text{ взяты из (11). Получены сле-}$$

дующие значения:  $K_A^{20^\circ} = 7,77 \cdot 10^{-2}$  (среднее отклонение  $\bar{\Delta} = 4,34 \cdot 10^{-2}$ , среднеквадратичная погрешность результата серии измерений  $\sigma = 1,14 \cdot 10^{-2}$ ),  $\Delta H_A = 1,62$  ( $\bar{\Delta} = 0,08$ ;  $\sigma = 0,03$ ),  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,64$  ( $\bar{\Delta} = 0,03$ ;  $\sigma = 0,02$ ).

Очень важным в практическом отношении является вопрос о величине изоравновесной температуры  $\beta$  (14), поскольку для семейства прямых  $\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ;  $n$  — число изученных соединений) в точке  $T = \beta$  происходит инверсия. в результате чего распределение соединений по относительной реакционной способности при  $T > \beta$  противоположно распределению, наблюдаемому при температуре эксперимента  $T < \beta$ .

Изученная здесь реакционная серия является изоэнтропийной:  $\Delta S = -11,2$  э.ед. ( $\bar{\Delta} = 1,1$ ;  $\sigma = 0,2$ ). Этот вывод (так же как и (11)) объясняется, главным образом, следующими причинами. Во-первых, принципиальным свойством реакций донорно-акцепторного типа с участием различных классов НФОС (в данном случае рассмотрено 14 классов соединений с алифатическими радикалами:  $(\text{RO})_3\text{PO}$ ,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{R}'$ ,  $\text{ROP}(\text{O})\text{R}_2'$ ,  $\text{R}_3\text{PO}$ ,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NR}_2'$ ,  $\text{ROP}(\text{O})(\text{NR}_2')_2$ ,  $(\text{NR}_2)_3\text{PO}$ ,  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}_2'$ ,  $\text{RP}(\text{O})(\text{NR}_2')_2$ ,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$ ,  $\text{ROP}(\text{O})(\text{NHR}')_2$ ,  $(\text{NHR})_3\text{PO}$ ,  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$ ,  $\text{RP}(\text{O})(\text{NHR}_2')$ ). Во-вторых, использованием нейтрального

Т а б л и ц а 2

«Парциальные» значения энтальпий гидратации НФОС в  $\text{CCl}_4$

Группа	$-\Delta H(n)$ , ккал·моль <sup>-1</sup>			Группа	$-\Delta H(n)$ , ккал·моль <sup>-1</sup>		
	$n=1$	$n=2$	$n=3$		$n=1$	$n=2$	$n=3$
$\text{CH}_3\text{O}$	4,59	2,53	4,02	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	1,80	3,24	5,83
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	1,59	2,53	4,02	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2$	1,47	2,16	3,18
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O-изо}$	1,57	2,46	3,87	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-втор.})_2$	1,37	1,88	2,57
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O-изо}$	1,59	2,53	4,02	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло})_2$	1,77	3,19	5,54
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	1,57	2,46	3,87	$\text{NH}_2$	1,77	3,19	5,54
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	1,57	2,46	3,87	$\text{NHCH}_3$	1,47	2,16	3,18
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O-изо}$	1,52	2,30	3,51	$\text{NHC}_3\text{H}_7$	1,57	2,46	3,87
2ЭГ	1,61	2,60	4,17	$\text{NHC}_4\text{H}_9$	1,80	3,24	5,83
$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$	1,53	2,34	3,58	$\text{NHC}_4\text{H}_9\text{-втор.}$	1,57	2,46	3,87
$\text{CH}_3$	1,73	2,99	5,18	$\text{NHC}_4\text{H}_9\text{-трет.}$	1,57	2,46	3,87
$\text{C}_4\text{H}_9$	1,74	3,03	5,27	$\text{NHC}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}$	1,67	2,79	4,66
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,80	3,24	5,83	$\text{NHC}_{12}\text{H}_{25}$	1,97	3,88	7,64

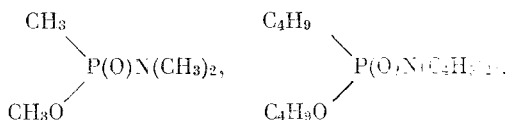
растворителя  $\text{CCl}_4$ , что свело к минимуму и нивелировало влияние сольватации на термодинамические характеристики м.в.с. (метод <sup>(4)</sup>) позволил оценить энергию взаимодействия воды с  $\text{CCl}_4$ , которая оказалась равной  $\sim 0,3$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Наконец, в соединениях типа  $\text{X}_n\text{P}(\text{O})\text{Y}_{3-n}$ , где  $\text{X}, \text{Y} = \text{R}, \text{RO}, \text{NR}_2$ ;  $n=1, 2$ , замещение метильного радикала на бутильный осуществлялось одновременно и в  $\text{X}$ , и в  $\text{Y}$ , а для соединений  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$  изменение длины и структуры  $\text{R}'$  слабо влияет на донорную способность фосфорильного кислорода, что обусловлено малой электронной проводимостью связи  $\text{P}-\text{N}$ .

Изоэнтальпийность реакционной серии НФОС + вода позволяет описать электрондонорную способность НФОС с помощью энтальпии гидратации. Величину  $\Delta H$  в зависимости от конкретного состава молекул  $(\text{XYZ})\text{P}=\text{O}$  можно представить суперпозицией формальных вкладов  $\Delta H_i$ , зависящих от рода заместителей, которые мы условно назвали «парциальными» энтальпиями (табл. 2). Значения  $\Delta H_i$  найдены из уравнения

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i^n \quad i = \text{X}, \text{Y}, \text{Z}. \quad (2)$$

где  $n$  — число одинаковых групп в молекуле  $(\text{XYZ})\text{P}=\text{O}$ .

Полагая, что  $\sum_i \Delta H_i^n$  адекватно описывают  $\Delta H$ , и применяя регрессионный анализ <sup>(15)</sup> (были отброшены как недостоверные точки, соответствующие соединениям  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{PO}$ ,  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_3\text{PO}$ ).



мы установили, что дисперсия прямолинейной зависимости  $\Delta H(\sum_i \Delta H_i^n)$  равна  $0,2$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Использование величин, приведенных в табл. 2, дает возможность получить значения энтальпий гидратации для молекул НФОС, не изученных в настоящей работе.

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

Поступило  
24 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, ДАН, т. 208, 107 (1973). <sup>2</sup> А. В. Николаев, Ю. А. Дядин и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, т. 7, 3 (1969). <sup>3</sup> А. В. Иогансен, В сборн. Оптика и спектроскопия, т. 3, «Наука», 1967, стр. 228. <sup>4</sup> А. В. Карякин, Г. А. Мурадова, Л. Я. Голишикова, В сборн. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1971, стр. 267. <sup>5</sup> Г. В. Юхневич, В сборн. Оптика и спектроскопия, т. 2, Изд. АН СССР, 1963, стр. 223. <sup>6</sup> П. Д. Соколов, УФН, т. 57, 205 (1955). <sup>7</sup> Г. В. Юхневич, А. В. Карякин, ДАН, т. 156, 681 (1964). <sup>8</sup> А. В. Карякин, Г. А. Мурадова, ЖФХ, т. 45, 1054 (1971). <sup>9</sup> N. J. Rose, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 6138 (1959). <sup>10</sup> В. А. Терентьев, Термодинамика водородной связи, Саратов, 1973. <sup>11</sup> Б. Н. Ласкорин, В. В. Яшкин, Б. И. Шаранов, ДАН, т. 218, № 4 (1974). <sup>12</sup> О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев, Обработка результатов наблюдений, «Наука», 1970, стр. 48. <sup>13</sup> А. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 302 (1971). <sup>14</sup> J. F. Lejller, J. Org. Chem., v. 20, 1202 (1955). <sup>15</sup> В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин, Математическая обработка физико-химических данных, М., 1970, стр. 94.