

УДК 541.6+543.422

ХИМИЯ

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА
ДИМЕРИЗАЦИИ АМИДОВ КИСЛОТ ФОСФОРА
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

В растворах амидов диалкилфосфорных кислот в CCl_4 при концентрациях $< 0,1 \text{ M}$ осуществляется равновесие мономер — циклический димер ⁽¹⁾. Этот процесс оказывает заметное влияние на поведение и химические свойства таких производных. Поэтому представляет интерес изучение термодинамических характеристик самоассоциации амидов кислот фосфора, являющихся эффективными комплексообразователями в процессах донорно-акцепторного типа.

В данной работе методом и.-к. спектроскопии на спектрофотометре «Unicam SP 700A» получены константы равновесия K^0 процесса димеризации соединений $(\text{RO})_n\text{P}(\text{O})(\text{NHR}')_{3-n}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Alk}$; $n = 0, 1, 2$) в CCl_4 и по зависимостям $\ln K^0(1/T)$ рассчитаны величины ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 (табл. 1). В отличие от ⁽¹⁾ здесь использован метод ⁽²⁾, позволяющий найти не только экстраполированные к бесконечному разбавлению значения термодинамических характеристик, но и значения этих характеристик

Таблица 1

Спектроскопические и термодинамические характеристики процесса самоассоциации амидов кислот фосфора в растворах CCl_4 при 25°C

№№ к.п.	Соединение	$\nu_{\text{св}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{асс}}$, см ⁻¹	K^0 , М ⁻¹	$-\Delta H^0$, $-\Delta G^0$,		$-\Delta S^0$, э.е.
					ккал/моль		
1	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NH ₂	3405	3213	161	4,8	2,9	6,5
2	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHCH ₃	3442	3223	171	6,8	3,0	12,6
3	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHC ₃ H ₇	3427	3208	65	5,8	2,5	11,2
4	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉	3427	3210	133	5,7	2,9	9,4
5	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉ -втор.	3419	3206	53	6,2	2,4	12,9
6	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉ -трет.	3403	3190	26	5,4	1,9	11,6
7	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHC ₆ H ₁₁ -цикло	3423	3208	66	6,3	2,5	12,8
8	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)NHC ₁₂ H ₂₅	3425	3214	141	2,6	2,9	-1,1
9	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ P(O)NHCH ₃	3442	3208	86	1,5	2,6	-3,8
10	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉	3432	3191	248	0,4	3,3	-9,6
11	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P(O)NHCH ₃	3444	3190	135	0,4	2,9	-8,4
12	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉	3434	3200	104	2,4	2,8	-1,2
13	(C ₈ H ₁₇ O-втор.) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉	3436	3197	251	-1,2	3,3	-15,0
14	(2ЭГ) ₂ P(O)NHC ₄ H ₉	3437	3203	1032	-4,0	4,1	-27,2
15	C ₄ H ₉ OP(O)(NHC ₃ H ₇) ₂	3427	3201	97	5,6	2,7	9,7
16	C ₄ H ₉ OP(O)(NHC ₄ H ₉) ₂	3429	3208	56	3,4	2,4	3,4
17	C ₄ H ₉ OP(O)(NHC ₆ H ₁₁ -цикло) ₂	3431	3198	29	2,3	2,0	1,0
18	C ₄ H ₉ P(O)(NHC ₄ H ₉) ₂	3435	3204	65	3,6	2,5	4,0
19	(NHC ₃ H ₇) ₃ PO	3425	3203	84	1,8	2,6	2,7
20	(NHC ₄ H ₉) ₃ PO	3424	3201	12	3,2	1,5	5,8
21	(NHC ₆ H ₁₁ -цикло) ₃ PO	3432	3203	50	5,7	2,3	11,5

Примечание. $\nu_{\text{св}}$ — частота валентных колебаний свободной группы NH. $\nu_{\text{асс}}$ — частота валентных колебаний группы NH, ассоциированной межмолекулярной водородной связью; в соединении № 14 $2\text{ЭГ} = \text{C}_4\text{H}_9\text{—CH—CH}_2\text{O—}$.



при конечной концентрации исходного раствора. Изменение плотности растворителя с температурой определялось экспериментально.

На рис. 1 представлены графики компенсационного эффекта, полученные при изучении самоассоциации амидов кислот фосфора в растворах CCl_4 . Изменение длины радикала R в соединениях $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}$ не сказывается на величине свободной энергии, среднее значение которой $\Delta G_{298}^0 = -2,84 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, со среднеквадратичным отклонением $s = 0,38 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Уравнение компенсационного эффекта:

$$\Delta H^0 = 0,295 \Delta S^0 - 2,86$$

$$(n=5; r=0,991; s=1,09).$$

(1)

Изоравновесная температура β равна 295°K , что вместе с постоянством ΔG_{298}^0 доказывает изоравновесность данной реакционной серии. Обращает на себя внимание тот факт, что на одну прямую попадают значения ΔH^0 и ΔS^0 для амида дибутилфосфорной кислоты при $R=\text{H}$, хотя это соединение принадлежит к иному классу нейтральных фосфорорганических соединений, чем №№ 2–4, 8.

К аналогичному результату в отношении взаимосвязи энтальпии и энтропии приводит рассмотрение влияния на эти величины длины алкоксирадикалов при атоме фосфора. На рис. 16 на общей прямой находятся точки, соответствующие как $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$, так и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$. Свободная энергия самоассоциации таких веществ постоянна при $R=\text{C}_4\text{H}_9 \div \text{C}_8\text{H}_{17}$ ($\Delta G_{298}^0 = -2,92 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$; $s=0,26 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Прямолинейная зависимость $\Delta H^0(\Delta S^0)$ описывается уравнением

$$\Delta H^0 = 0,298 \Delta S^0 - 2,91 \quad (n=6; r=0,997; s=0,82). \quad (2)$$

Из сопоставления (1) и (2) видно, что процесс самоассоциации моноамидов кислот фосфора с алкильными и алкоксиальными радикалами нормального строения характеризуется независимой от длины радикала величиной свободной энергии $\Delta G_{298}^0 = -2,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и изоравновесной температурой $\beta = 298^\circ \text{K}$, равной температуре эксперимента. Любая из зависимостей (1) и (2) пригодна для вычисления энтропии самоассоциации по определенной на опыте величине энтальпии, но предпочтительно можно отдать уравнению (2), имеющему несколько лучшие параметры корреляции.

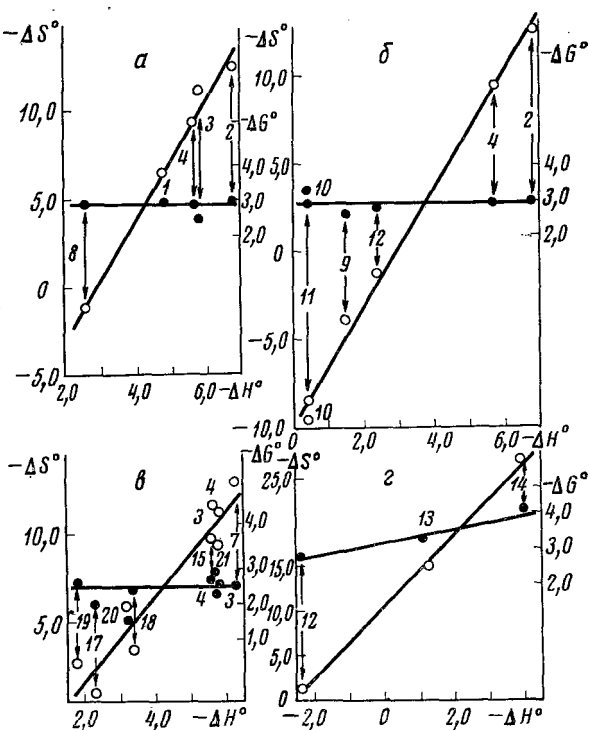


Рис. 1. Компенсационный эффект в случае процесса самоассоциации амидов кислот фосфора. Нумерация соединений соответствует табл. 1. Темные точки $-\Delta G^0$, светлые $-\Delta S^0$. а — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}$, б — $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}'$, в — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{NHR})_{3-n}$, г — $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_4\text{H}_9$.

Рис. 1а иллюстрирует изменение донорно-акцепторной способности в ряду моно-, бис- и трис-амиды кислот фосфора с радикалами при атоме азота C_3H_7 , C_4H_9 и C_6H_{11} -цикло. Несмотря на некоторый разброс экспериментальных значений, зависимость $\Delta H^0(\Delta S^0)$ аппроксимируется уравнением прямой

$$\Delta H^0 = 0,415\Delta S^0 - 1,31 \quad (n=9; r=0,960; s=1,32). \quad (3)$$

Как и в предыдущих случаях, свободная энергия постоянна: $\Delta G_{298}^0 = -2,49$ ккал·моль⁻¹, $s=0,38$ ккал·моль⁻¹ (значение ΔG_{298}^0 соединения № 20 отброшено как недостоверное при анализе на грубый промах).

Изучение термодинамических характеристик самоассоциации соединений №№ 4–7 (табл. 1) позволяет оценить влияние пространственной структуры радикалов при азоте на реакционную способность фосфорамидов. Однако значения ΔH^0 и ΔS^0 группируются близко друг от друга, и малый диапазон их изменений не позволяет установить достоверную корреляцию. Следовательно, введение разветвленных радикалов при атоме азота также не сказывается на реакционной способности амидов кислот фосфора в процессах самоассоциации.

В случае разветвленных радикалов при атоме фосфора (рис. 1а) свободная энергия возрастает в ряду $C_8H_{17}O < C_8H_{17}O\text{-втор.} < C_4H_9\text{-CH-CH}_2O$

$$-\Delta G_{298}^0 = 0,200\Delta H^0 + 3,21 \quad (n=3; r=0,979; s=0,21). \quad (4)$$

Условие компенсационного эффекта выполняется с высокой степенью точности:

$$\Delta H^0 = 0,247\Delta S^0 - 2,64 \quad (n=3; r=0,999; s=0,60). \quad (5)$$

Здесь изоравновесная температура $\beta=247^\circ\text{K}$ оказалась ниже температуры эксперимента $T=298^\circ\text{K}$, и дальнейшее повышение T должно приводить к еще большей разнице в реакционной способности указанного ряда соединений.

Сопоставление результатов табл. 1 и работ ⁽³⁾ показывает, что энтальпии и константы комплексообразования амидов кислот фосфора с фенолом и водой изменяются антибатно энтальпиям и константам равновесия процесса самоассоциации в ряду моно-, бис- и трис-амиды. В первом случае эти величины возрастают, во втором — уменьшаются. Следовательно, общая электроноакцепторная способность группы NH падает с числом таких групп в молекуле нейтрального фосфорорганического соединения. Другими словами, акцепторная способность NH используется не полностью, если число групп NH больше единицы, и многоцентровое взаимодействие одной фосфорильной группировки термодинамически менее выгодно, чем двухцентровое типа $P=O \dots N-N$ или $P=O \dots N-O$.

Таким образом, процесс самоассоциации бис- и трис-амидов кислот фосфора оказывает меньшее влияние на их реакционную способность, чем этого следовало ожидать, исходя из свойств моноамидов фосфорной кислоты на основании аддитивных представлений.

Поступило
4 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Б. Н. Шарапов, ДАН, т. 211, № 2, 350 (1973).
- ² А. В. Сечкарёв, В сб.: Водородная связь, М., «Наука», 1964, стр. 171. ³ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Б. Н. Шарапов, ДАН, т. 218, № 4, 871; № 5, 1140 (1974).