

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ДИСМУТАЦИИ ДИАМИДОФЕНИЛФОСФИТОВ

П.В. Слитиков

pavlasiy@mail.ru; pvs@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Проанализированы результаты расчетов термодинамических функций состояния ($\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}°) для представителей классов диамидофенилфосфитов, моноамидофенилфосфитов и полных амидов фосфористой кислоты, в которых амидная компонента у атома фосфора представлена вторичными аминами различной природы. Проведена оценка термодинамической возможности дисмутации диамидофенилфосфитов на основании расчетов энергий Гиббса $\Delta_r G_{298}^\circ$ соответствующих процессов. Результаты теоретических расчетов сопоставлены с данными проведенного эксперимента и показана их надежная корреляция

Ключевые слова

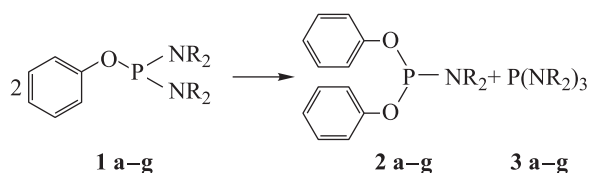
Дисмутация, диамидофенилфосфиты, термодинамические функции состояния, спектроскопия ЯМР

Поступила в редакцию 05.09.2017
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Дисмутация диамидоарилфосфитов есть необратимый самопроизвольный процесс, протекающий с участием одинаковых молекул без изменения степени окисления атомов фосфора, но с изменением значения эффективного заряда последнего [1, 2]. Самопроизвольный переход диамидофосфитов в моноамидоэфир может использоваться для синтеза фосфомакроциклических систем типа циклофанов [3–7], причем указанный процесс обладает регионаправленностью [8, 9]. Кроме того, дисмутация диамидофосфитов является хорошей моделью для изучения конкурирующих процессов заместителей у атома фосфора.

Цель исследования — теоретическое обоснование возможности дисмутации диамидофенилфосфитов как модельных систем на основании расчета термодинамических функций состояния участников процесса и соотнесение полученных данных с результатами эксперимента.

В общем случае для рассматриваемых модельных систем дисмутацию можно представить так:


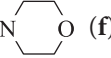


Для начального этапа исследования были выбраны диамидофенилфосфиты **1**, в которых амидная компонента представлена вторичными аминами различной

природы: алифатическими (**a–d**); гетероциклическими (**e, f**); ароматическим (**g**) (табл. 1). Дисмутация протекала при комнатной температуре в большинстве органических растворителей, при концентрации исходных веществ 0,3...1,0 М. Контроль за протеканием реакции осуществлялся методом спектроскопии ЯМР ^{31}P . Дисмутацию считали прошедшей до конца, когда в спектре происходило исчезновение сигналов в области 121...134 м.д., характерной для диамидофенилфосфитов **1**, и происходило накопление сигналов в области 135...141 м.д., типичной для амидодифенилфосфитов **2**.

Таблица 1

Значения химических сдвигов (δ_{P} , м.д.) участников дисмутации в случае использования метиленхлорида и 1,4-диоксана в качестве растворителей

Амидный фрагмент	Данные спектроскопии ЯМР ^{31}P (δ_{P} , м.д.)			
	Диамидоэфиры 1		Моноамидодифенилы 2	
	CH_2Cl_2	1,4-диоксан	CH_2Cl_2	1,4-диоксан
NMe_2 (a)	135,9	134,8	140,1	139,7
NEt_2 (b)	133,0	132,3	141,4	140,9
NiPr_2 (c)	134,4	134,1	140,5	140,8
NBu_2 (d)	132,0	132,1	140,6	140,8
 (e)	127,2	126,8	136,5	136,3
 (f)	127,9	127,7	136,4	136,3
NPhMe (g)	121,5	121,2	135,6	135,4

Значения химических сдвигов (δ_{P} , м.д.) исходных диамидоэфиров (**1 a–g**) и моноамидодифенилов (**2 a–g**) при использовании в качестве растворителей метиленхлорида и 1,4-диоксана приведены в табл. 1. Существенного различия химических сдвигов при смене растворителя не наблюдается. Максимальная разность имеет место в диамидофосфитах **1** в случае небольших амидных заместителей (для метильных (**a**) $\Delta\delta_{\text{P}} \approx 1,1$ м.д., для этильных (**b**) $\Delta\delta_{\text{P}} \approx 0,7$ м.д.). Для остальных производных (**1, 2**) значение $\Delta\delta_{\text{P}}$ не превышает 0,5 м.д. Таким образом, экспериментально установлено, что замена растворителя в рассматриваемом случае практически не влияет на значение химического сдвига δ_{P} фосфорсодержащего производного.



Исходные диамидоэфиры **1 a–g**, а также моноамидодифенилы **2 a–g** на уровне тионфосфатов были охарактеризованы физико-химическими методами (ЯМР ^{31}P , ^1H , ТСХ и т. д.) [1, 2].

Результаты эксперимента свидетельствуют, что диамидофосфиты **1** являются менее стабильными молекулами в растворах органических растворителей, чем амидофосфиты **2**. В настоящее время методами квантовой механики с применением различных подходов [10, 11] можно рассчитать термодинамические функции состояния участников процесса и провести теоретическое обоснование получен-

ных экспериментальных данных. В рассматриваемом случае для расчетов термодинамических параметров дисмутации был использован полуэмпирический метод RM1, который дает минимальную погрешность (не более 7 %) при расчетах соединений, содержащих атомы фосфора [12]. Значения функций состояния для представителей ряда диамидофенилфосфитов (**1 a–g**), моноамидофенилфосфитов (**2 a–g**) и триамидофосфитов (**3 a–g**) были рассчитаны без учета влияния растворителя (табл. 2).

Таблица 2

Значения стандартных термодинамических функций состояния для диамидоэфиров (1 a–g), амиодидэфиров (2 a–g) и полных амидов (3 a–g) фосфористой кислоты

–NR ₂	–NMe ₂	–NEt ₂	–NiPr ₂	–NBu ₂			–N(Me)Ph
Ar = Ph, диамидоэфиры (диамидофенилфосфиты) 1 a–g							
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–195,72	–259,43	–274,47	–402,17	–272,91	–469,25	57,19
S_{298}° , Дж/(моль · К)	483,20	546,02	680,26	645,86	506,08	452,64	625,46
Ar = Ph, моноамидодидэфиры (амиодифенилфосфиты) 2 a–g							
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–253,32	–291,14	–278,62	–348,60	–284,89	–400,21	–108,59
S_{298}° , Дж/(моль · К)	467,03	513,59	515,64	527,23	493,58	589,34	499,14
Полные амиды фосфористой кислоты (триамидофосфиты) 3 a–g							
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	–163,00	–232,69	–252,10	–429,58	–253,19	–555,91	342,99
S_{298}° , Дж/(моль · К)	508,6	579,55	689,12	676,29	492,11	446,74	553,84
$\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж	–27,63	–5,31	64,64	52,44	1,48	–56,59	179,0

Согласно данным оценочных расчетов стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль) и стандартных энтропий S_{298}° (Дж/(моль · К)) для указанных производных, диамидофенилфосфиты **1** являлись наименее энергетически выгодными системами: значения энтальпий $\Delta_f H_{298}^\circ$ для диамидофосфитов **1** в большинстве случаев выше соответствующих значений моноамидодидэфиров **2**.

Реакции проводились при комнатной температуре и стандартном давлении, поэтому для оценки термодинамической возможности протекания процесса было использовано стандартное уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ =$$

$$= \left(\sum \nu_j \Delta_f H_{298}^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ(\text{исход}) \right) - 298 \left(\sum \nu_j S_{298}^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i S_{298}^\circ(\text{исход}) \right),$$

исходя из которого были рассчитаны изменения стандартных энергий Гиббса $\Delta_r G_{298}^\circ$ дисмутации диамидофенилфосфитов **1 a–g** (см. табл. 2).

Согласно расчетам, для случаев превращения диамидофосфитов (**1 a, b, f**) в моноамидофосфиты (**2 a, b, f**) $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$ и $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, т. е. для этих производных процесс термодинамически возможен, что было подтверждено экспериментально [1, 2]. В случае дисмутации производных (**1 c–e, g**) в (**2 c–e, g**) $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$ и $\Delta_r S_{298}^\circ < 0$ — процесс термодинамически невозможен. В этом случае расчет также согласуется с результатами эксперимента — производные с изопропильными (**c**) и бутильными (**d**) радикалами у атома азота практически не дисмутируют (за редким исключением: **1c** в CH_2Cl_2 за 160 сут, что можно объяснить эффектом влияния растворителя). Кроме того, диамидофосфит **1g**, имеющий в качестве амидной компоненты ароматический фрагмент, подвергается дисмутации по другому механизму, и для него путь дисмутации, согласно предложенной схеме, является термодинамически невыгодным. Интересное исключение — производное **1e** с пиперидильным заместителем у атома фосфора. Для такой системы имеет место равенство энтальпийного и энтропийного факторов, т. е. система близка к состоянию термодинамического равновесия и очевидно, что растворитель, в силу своей поляризующей способности, является тем фактором, который способен сдвинуть это положение. Действительно, согласно экспериментальным данным, такой процесс протекает в полярных растворителях (ацетонитрил, 1,4-диоксан).

Указанный выше расчет, но учитывающий влияние растворителя, достаточно сложен. Однако он был осуществлен для некоторых производных с учетом влияния растворителя (метиленхлорид, гексан). Было показано, что в случае гексана значения $\Delta_r G_{298}^\circ$ всегда смещались в область положительных значений, что полностью согласуется с экспериментальными данными: в гексане дисмутация не осуществляется. В случае метиленхлорида существенного изменения в последующем рассчитанных значений $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ не наблюдается ($\Delta_{\text{max}} \approx 20$ кДж/моль для $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_{\text{max}} \approx 50$ Дж/(моль · К) для $\Delta_r S_{298}^\circ$). Отметим, что экспериментально установлено протекание дисмутации в метиленхлориде для всех производных.

Заключение. Показано, что результаты расчетов термодинамических функций состояния дисмутации диамидофенилфосфитов с различными амидными заместителями у атома фосфора полностью согласуются с результатами эксперимента, что позволяет применять предложенный метод к более сложным системам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Slitkov P.V., Vasyanina L.K. Dismutation of diamidoarylphosphites // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2003. Vol. 178. Iss. 11. P. 2465–2477. DOI: 10.1080/714040960

2. Раса́дкина Е.Н., Слитиков П.В., Нифантьев Э.Е. Дисмутация арилендиамидофосфитов. Особенности и аспекты препаративного использования // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. № 2. С. 196–210.
3. Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Раса́дкина Е.Н. Синтез ариленфосфамacroциклов с использованием производных трех- и пятивалентного фосфора // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 362–374.
4. Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д. Фосфорсодержащие macroциклические соединения: синтез и свойства // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 2. С. 150–186.
5. Синтез и свойства фосфomacroциклических систем на основе 2,7-дигидроксинафталина / П.В. Слитиков, Ю.Б. Евдокименкова, Е.Н. Раса́дкина, Л.К. Васянина, Э.Е. Нифантьев // Macroгетероциклы. 2011. Т. 4. № 4. С. 311–323.
DOI: 10.6060/mhc2011.4.07 URL: <https://macroheterocycles.isuct.ru/en/annot/t04n04/311>
6. Слитиков П.В., Раса́дкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. 2,6-Дигидроксинафталин в синтезе нафтофосфациклофанов // Macroгетероциклы. 2013. Т. 6. № 2. С. 170–179.
DOI: 10.6060/mhc130117s URL: <https://macroheterocycles.isuct.ru/en/annot/t06n02/170>
7. Слитиков П.В., Раса́дкина Е.Н., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е. Циклические бисамидофосфиты на основе 1,6-дигидроксинафталина // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 2023–2031.
8. Nifantsev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimova Yu.B., Stash A.I., et al. Cyclo[bis(1,7-naphthylenedialkylamidophosphites) // Heteroatom Chem. 2003. Vol. 14. Iss. 5. P. 404–412.
DOI: 10.1002/hc.10143
9. Нифантьев Э.Е., Раса́дкина Е.Н., Евдокименкова Ю.Б. Синтез полостных систем циклофосфорилированием 1,7-дигидроксинафталина триамидами фосфористой кислоты // Известия АН. Сер. хим. 2001. № 5. С. 883–884.
10. Любименко В.А., Петрухина Н.Н., Туманян Б.П., Колесников И.М. Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 27–33.
11. Мовсун-заде Н.Ч. Расчет термодинамических параметров некоторых реакций синтеза акрилонитрила // Баш. хим. ж. 2011. Т. 18. № 3. С. 100–102.
12. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27. Iss. 10. P. 1101–1111.
DOI: 10.1002/jcc.20425

Слитиков Павел Владимирович — д-р хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Слитиков П.В. Оценка термодинамической возможности дисмутации диамидофенилфосфитов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 6. С. 96–102. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-6-96-102

THERMODYNAMIC EVALUATION OF DIAMIDOPHOSPHITE DISMUTATION CAPABILITY

P.V. Slitikov

pavlasiy@mail.ru; pvs@bmstu.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

This work presents the results of calculations providing the thermodynamic state functions ($\Delta_f H_{298}^\circ$ and S_{298}°) for various classes of diamidophenylphosphites, monoamidodiphenylphosphites and full amides of phosphorous acid where the amide group is presented by different secondary amides. The thermodynamic capability of dismutation of diamidophenylphosphites was evaluated according to the calculations of Gibbs energy $\Delta_r G_{298}^\circ$ for the corresponding processes. The results of theoretical calculations firmly correlate with the experimental data

Keywords

Dismutation, diamidophenylphosphites, thermodynamic state functions, NMR-spectroscopy

Received 05.09.2017

© BMSTU, 2017

REFERENCES

- [1] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Vasyanina L.K. Dismutation of diamidoarylphosphites. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2003, vol. 178, iss. 11, pp. 2465–2477. DOI: 10.1080/714040960
- [2] Rasadkina E.N., Slitikov P.V., Nifant'ev E.E. Dismutation of arylene phosphorodiamidites: Specific features and aspects of preparative use. *Russian Journal of General Chemistry*, 2006, vol. 76, iss. 2, pp. 183–197. DOI: 10.1134/S1070363206020046
- [3] Nifant'ev E.E., Slitikov P.V., Rasadkina E.N. Synthesis of arylenephosphamacrocycles using tri- and pentavalent phosphorus compounds. *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol. 76, no. 4, pp. 327–338. DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003667
- [4] Knyazeva I.R., Burirov A.R., Pudovik M.A., Khabikher V.D. Phosphorus-containing macrocyclic compounds: Synthesis and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 2, pp. 150–186. DOI: 10.1070/RC2013v082n02ABEH004296
- [5] Slitikov P.V., Evdokimenkova Yu.B., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. Synthesis and characterization of phosphomacrocycles on the basis of 2,7-dihydroxynaphthalene. *Makroeterotsikly* [Macroheterocycles], 2011, vol. 4, no. 4, pp. 311–323 (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc2011.4.07
Available at: <https://macroheterocycles.isuct.ru/en/annot/t04n04/311>
- [6] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. 2,6-Dihydroxynaphthalene in the synthesis of naphthophosphacyclophanes. *Makroeterotsikly* [Macroheterocycles], 2013, vol. 6, no. 2, pp. 170–179 (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc130117s
Available at: <https://macroheterocycles.isuct.ru/en/annot/t06n02/170>
- [7] Slitikov P.V., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifant'ev E.E. Cyclic bis-amidophosphites based on 1,6-dihydroxynaphthalene. *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol. 62, iss. 9, pp. 2023–2031. DOI: 10.1007/s11172-013-0293-9

- [8] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimova Yu.B., Stash A.I., Belsky V.K., Vasyanina L.K. Cyclo[bis(1,7-naphthylenedialkylamidophosphites). *Heteroatom Chem.*, 2003, vol. 14, iss. 5, pp. 404–412. DOI: 10.1002/hc.10143
- [9] Nifant'ev E.E., Rasadkina E.N., Evdokimenkova Yu.B. Synthesis of cavity systems by cyclophosphorylation of 1,7-dihydroxynaphthalene with phosphorous triamides. *Russian Chemical Bulletin*, 2001, vol. 50, no. 5, pp. 923–924. DOI: 10.1023/A:1011392017095
- [10] Lyubimenko V.A., Petrukhina N.N., Tumanyan B.P., Kolesnikov I.M. Thermodynamic parameters of conversion reactions of some heavy oil components under the action of steam and heat. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2012, vol. 48, iss. 4, pp. 292–301. DOI: 10.1007/s10553-012-0371-y
- [11] Movsun-zade N.Ch. Calculation of thermodynamic parameter reaction of synthesis of acrylonitrile. *Bash. khim. zh.* [Bashkir Chemistry Journal], 2011, vol. 18, no. 3, pp. 100–102.
- [12] Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I. *J. Comp. Chem.*, 2006, vol. 27, iss. 10, pp. 1101–1111. DOI: 10.1002/jcc.20425

Slitikov P.V. — Dr. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Slitikov P.V. Thermodynamic Evaluation of Diamidophosphite Dismutation Capability. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2017, no. 6, pp. 96–102 (in Russ.).
DOI: 10.18698/1812-3368-2017-6-96-102