

4. Авт. свид. № 988830, СССР/Смирнов А. В., Петрова М. Л., Брацлавская А. А., Бейдуская С. И. — Бюлл. изобр., 1983, № 2, с. 105.
5. Bon H. J., Metzger J. — Bull. Soc. Chim. France, 1976, p. 1861.

Армянский химический журнал т. 42, № 8, стр. 535—537 (1989 г.)

УДК 547.241:546.14

О КОМПЛЕКСЕ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С БРОМОМ.

В. А. ПЕТРОСЯН, С. Г. МИРЗАХАНИЯН, М. В. МАТЕВОСЯН,
А. И. БОШНЯКОВА и Э. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 18 XI 1986

Галондирование ненасыщенных соединений в среде гексаметила триамида фосфорной кислоты (гексаметапол) проходит через образование промежуточных фосфорсодержащих солеобразных соединений, распад которых приводит к дигалондпроизводным и гексаметаполу [1].

В ходе работ по галондированию ненасыщенных полимеров в среде или в присутствии гексаметапола нами была изучена система гексаметапол—Br₂ в гептане. Исследования показали, что взаимодействие гексаметапола с бромом приводит к образованию кристаллического соединения, элементный состав которого соответствует эквивалентному соотношению брома и гексаметапола:



Для установления структуры полученного соединения нами изучены его ИК, УФ и ЯМР—¹H, ³¹P спектры.

В УФ спектрах исследуемого соединения, по сравнению со спектрами гексаметапола, наблюдается bathochromic сдвиг в сторону длинных волн порядка 30 нм, обусловленный образованием комплексного соединения (максимум для гексаметапола при 245 нм, для комплекса—275 нм).

В ИК спектрах гексаметапола и его комплекса с бромом имеются идентичные полосы поглощений в областях 725, 965, 1050, 1165, 1290, 1460 и 2865 см⁻¹, характерные для —P—N—, —C—N— и —CH₃- групп [2].

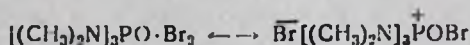
В спектрах комплекса гексаметапол·Br₂, по сравнению со спектрами некомплексированного гексаметапола, отсутствуют поглощения в областях 1140 и 1200 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям P=O-группы [3], и появляются новые поглощения в областях 1105 и 1260 см⁻¹, характеризующие, по-видимому, —P⁺—O— группу, образовавшуюся вследствие комплексообразования.

В ЯМР—¹H спектре чистого гексаметапола в CHCl₃ содержится дублет в области 2,8 м. д. В спектре комплекса сигналы метильных

протонов выходят в области 3,25 м. д. Это означает, что в результате комплексообразования произошло дезэкранирование протонов метильных групп и, следовательно, сдвиг в слабое поле на 0,45 м. д.

Комплексообразование подтверждается также данными спектров ЯМР— ^{31}P . Спектр сигнала ^{31}P фосфонильной группы в сторону слабого поля составляет 6,6 м. д. ($\delta_{\text{нр}}$ для чистого гексаметапол—23,6, а комплекса—30,2 м. д.).

На основе полученных данных можно предположить, что в комплексе фосфор приобретает положительный заряд.



Ионный характер комплекса подтверждается также измерением удельной электропроводности (χ) системы гексаметапол— Br_2 , отдельных компонентов и комплекса гексаметапол $\cdot \text{Br}_2$ в зависимости от концентрации и среды измерения.

Таблица 1

Удельная электропроводность системы гексаметапол— Br_2 , отдельных компонентов и комплекса гексаметапол $\cdot \text{Br}_2$ в CHCl_3 при температуре 20° и концентрации компонентов 0,1 моль/л

Система	χ , см.м. $^{-1}$	Система	χ , см.м. $^{-1}$
CHCl_3	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{CHCl}_3 + \text{гексаметапол} + \text{Br}_2$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{CHCl}_3 + \text{Br}_2$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$\text{CHCl}_3 + \text{гексаметапол} \cdot \text{Br}_2$	$9,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{CHCl}_3 + \text{гексаметапол}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$		

Из данных табл. 1 видно, что удельная электропроводность системы гексаметапол— Br_2 отличается от гексаметапола в CHCl_3 на ~ 3 порядка, что, естественно, связано с образованием в системе комплекса ионного характера. Небольшая разница в величинах удельной электропроводности системы гексаметапол— Br_2 и комплекса гексаметапол $\cdot \text{Br}_2$ ($\sim 2,4$ раза) объясняется высоким выходом комплексообразования в системе.

Электропроводность значительно зависит от природы среды.

Таблица 2

Значения удельной электропроводности комплекса $[(\text{гексаметапол} \cdot \text{Br}_2)] = 0,01$ моль/л в различных средах при 20°

Среда	Электропроводность (χ), см.м. $^{-1}$	
	растворитель	комплекс
CHCl_3	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
CH_2Cl_2	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Гексаметапол	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3

Удельная электропроводность комплекса в CHCl_3 в зависимости от концентрации ($t=20^\circ$)

Концентрация, моль/л	Электропроводность ($\chi \cdot 10^{-3}$), см.м. $^{-1}$
0,01	0,9
0,025	1,8
0,05	30,0
0,075	54,0
0,1	92,0

В CHCl_3 и CH_2Cl_2 , которые сравнительно менее полярны, чем гексаметапол, удельная электропроводность комплекса более чем на 1—2 порядка меньше, по сравнению с последним.

Как видно из табл. 3, удельная электропроводность комплекса резко зависит от его концентрации.

Таким образом, установлено, что взаимодействие гексаметаполя с бромом приводит к образованию стабильного комплекса, обладающего электропроводностью и имеющего строение ионного характера.

Экспериментальная часть

Осушение и абсолютирование используемых реактивов осуществлялись согласно [4]. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле в виде пасты. ПМР спектры сняты на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц), «VARIAN T-60», внутренний стандарт ГМДС и ТМС, соответственно. Спектры ЯМР ^{31}P сняты на спектрометре «Брукер» (250 МГц).

Метод определения электропроводности описан в [5].

Получение комплекса гексаметапол·Br₂. К раствору 17,9 г (0,1 моля) гексаметаполя в 100 мл гептана добавляют по каплям 16,0 г (0,1 моля) брома при охлаждении до температуры -5° . Образуется осадок в виде желтых кристаллов. Кристаллы высушивают при комнатной температуре в вакууме и получают 30,5 г (90,1%) комплекса. Найдено, %: С 21,7; Н 5,5; Br₂ 46,8; N 12,3; Р 9,3. Вычислено, %: С 21,2; Н 5,3; Br₂ 47,2; N 12,4; Р 9,1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит В. А. — Новое в реакциях электрофильного присоединения по двойной связи—ЖВХО, 1977, т. 22, № 3, с. 300.
2. Применение спектроскопии в химии/под ред. Веста В. М., ИЛ, 1959, с. 210.
3. Химия и применение фосфорорганических соединений/под ред. Арбузова А. Л., М., АН СССР, 1962, с. 73.
4. Лабораторная техника органической химии/под ред. Гвинзбурга Л. А., М., Мир, 1966, с. 592.
5. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, хим. и хим. технология, 1985, т. 28, № 9, с. 18.