

УДК 547.298.11:546.14

В. А. ПЕТРОСЯН, С. Г. МИРЗАХАНЫАН, Ш. А. МАРКАРЯН,
 Р. Գ. АРУТЮНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

О КОМПЛЕКСАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И
 ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА С БРОМОМ

ПМР- и ИК-спектральными исследованиями установлено, что комплексы диметилформаида и диметилацетаида с бромом имеют структуры иммониевых солей.

Изучены некоторые термические и электрические свойства указанных комплексов.

В ходе работ по галоидированию органических веществ и полимеров в среде или в присутствии амидных растворителей [1—3] нами была изучена система амидный растворитель—галоген.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований систем диметилформаид (ДМФА)—бром, диметилацетаида (ДМАА)—бром и комплексов ДМФА·Br₂ и ДМАА·Br₂.

Исследования показали, что взаимодействие ДМФА (ДМАА) с бромом приводит к образованию кристаллического комплексного соединения, которое в случае ДМФА·Br₂ находится в равновесии с ДМФА и бромом [4].

Установление структурного строения комплексов проводили ИК- и ПМР-спектральными исследованиями.

Сравнение ИК-спектров некомплексированных амидов (ДМФА, ДМАА) и соответствующих комплексов ДМФА·Br₂ и ДМАА·Br₂ позволяет заметить отсутствие поглощения в области 1660 см⁻¹, характерное для O=C—N=группы, и появление новых поглощений в областях 1170 см⁻¹, (C—O—C), 1700 см⁻¹, 2240 см⁻¹ (C=N⁺) для обоих комплексов и 2775 см⁻¹ (H—C=N) для ДМФА·Br₂. Надо отметить, что аналогичные поглощения наблюдаются в спектре иммониевой соли—C₆H₅—CH—CH₂Cl

OCH=N⁺(CH₃)₂Cl, полученной при галогенировании стирола в ДМФА [3].

Таблица 1

Величины химических сдвигов сигналов ПМР при комплексобразовании амидов с молекулярным бромом

Наименование амида	Амид				Комплекс			
	δ _H	δ _{CH₃}	δ _{N—CH₃}	δ _{N—CH₃}	δ _H	δ _{CH₃}	δ _{N—CH₃}	δ _{N—CH₃}
ДМФА	8,06	—	2,78	2,95	7,58	—	3,33	3,33
ДМАА	—	2,00	2,93	3,00	—	2,24	3,15	3,15

ПМР-спектры комплексов ДМФА·Br₂ и ДМАА·Br₂ заметно отличаются от спектров некомплексированных амидов. Дуплетная полоса, соответствующая неэквивалентным метильным группам (у атома азота) ДМФА (ДМАА), в спектре комплекса превращается в синглет. Таким образом, неэквивалентность метильных групп у атома азота исчезает, что, видимо, является следствием сильного перераспределения электронной плотности в молекуле амида под действием галогена. Например, в ПМР-спектре ДМФА при комнатной температуре (см. табл. 1) имеется резонансный сигнал одного протона при 8,06 м. д. и два раздельных сигнала протонов метильных групп при 2,78 и 2,95 м. д. В спектре комплекса ДМФА·Br₂ вместо этих сигналов наблюдается сигнал при 3,33 м. д., соответствующий шести протонам, а сигнал альдегидного протона смещен в область 7,58 м. д.

Аналогичные изменения наблюдаются также в ПМР-спектрах комплекса ДМАА·Br₂ по сравнению с некомплексованным ДМАА.

По-видимому, превращение в синглет вызвано «случайной» эквивалентностью химических сдвигов двух метильных групп у атома азота ДМФА (ДМАА) в комплексе. Подобное явление известно для комплексообразования ДМАА с оловоорганическими соединениями [5].

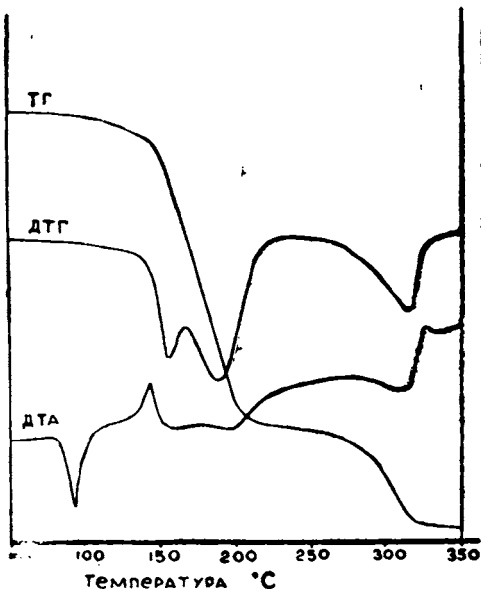
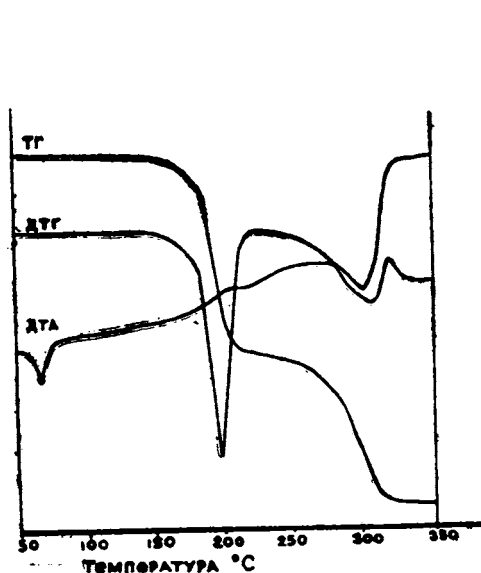
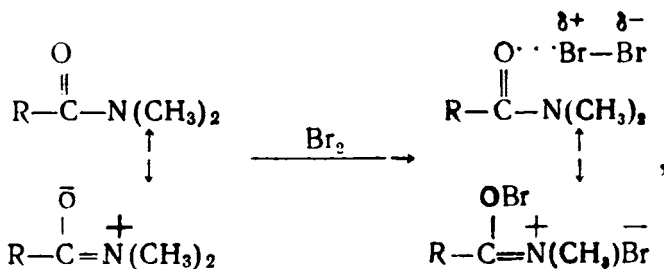


Рис. 1. Термограммы комплекса ДМФА·Br₂. Рис. 2. Термограммы комплекса ДМАА·Br₂.

Таким образом комплексы ДМФА и ДМАА с бромом имеют структуру иммониевых солей, что вполне согласуется с данными ИКС исследований:



где R = H, CH₃

Исследовались некоторые свойства полученных комплексов.

С целью установления термических характеристик был проведен дифференциально-термический анализ комплексов (рис. 1 и 2).

Из представленных на рис. 1 и 2 термограмм (кр. ДТА) видно, что температура плавления комплекса ДМФА·Вг₂ 66°C, а комплекса ДМАА·Вг₂ 85°C. Анализ термогравиметрических (ТГ) кривых на тех же рисунках показывает, что комплекс ДМФА·Вг₂ более термостабилен (начало разложения 135°C), чем комплекс ДМАА·Вг₂ (начало разложения 85°C). Однако общая потеря масс, что можно вычислить из кривых ТГ, не зависит от природы комплекса и составляет при 350°C 42—44% от исходной массы.

Предложенная структура комплексов говорит о том, что они в растворах должны обладать электропроводностью. Поэтому нами измерялись удельные электропроводности (χ) как системы амид—бром и отдельных их компонентов, так и комплексов ДМФА (ДМАА)·Вг₂ в зависимости от их концентрации, температуры и среды измерения.

Таблица 2

Удельная электропроводность системы амид—Вг₂, отдельных компонентов и комплексов амид·Вг₂ в СНСl₃ при $t=20^\circ\text{C}$ и концентрации компонентов 0,1 моль/л.

Система	χ , <i>сим. м</i> ⁻¹	Система	χ , <i>сим. м</i> ⁻¹
СНСl ₃	$4,0 \cdot 10^{-6}$	СНСl ₃ +ДМФА·Вг ₂	$6,5 \cdot 10^{-3}$
СНСl ₃ +Вг ₂	$6,7 \cdot 10^{-6}$	СНСl ₃ +ДМАА	$6,2 \cdot 10^{-5}$
СНСl ₃ +ДМФА	$5,0 \cdot 10^{-6}$	СНСl ₃ +(ДМАА+Вг ₂)	$2,2 \cdot 10^{-3}$
СНСl ₃ +(ДМФА+Вг ₂)	$3,7 \cdot 10^{-5}$	СНСl ₃ +ДМАА·Вг ₂	$4,4 \cdot 10^{-3}$

Из данных табл. 2 видно, что удельная электропроводность системы амид—Вг₂ заметно отличается от амидов в СНСl₃ (для системы ДМФА—Вг₂ в 7 раз, для ДМАА—Вг₂ более, чем в 35 раз), что, естественно, связано с комплексообразованием в системах. Видно также, что порядок величин удельной электропроводности комплексов ДМФА·Вг₂ и ДМАА·Вг₂ одинаков, однако эти величины по-разному отличаются от соответствующих систем амид—Вг₂ (для ДМФА·Вг₂ на более, чем 2 порядка, а для ДМАА·Вг₂ всего в 2 раза).

Это объясняется направленностью равновесного состояния в системе ДМФА—Вг₂ при 20°C в сторону исходных веществ [4].

Таблица 3

Значения удельной электропроводности комплексов ($[\text{комплекса}] = 0,01$ моль/л) в различных растворителях при 20°C

Среда	Электропроводность, χ , <i>сим. м</i> ⁻¹		
	растворителей	комплексов	
		ДМФА·Вг ₂	ДМАА·Вг ₂
СН ₂ Сl ₂	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
СНСl ₃	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
ДМФА	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
ДМАА	$9,6 \cdot 10^{-4}$	—	$3,0 \cdot 10^{-2}$
СН ₃ CN	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	—

Данные табл. 3 показывают, что электропроводность комплексов значительно зависит от природы среды. В средах СН₂Сl₂ и СНСl₃, которые сравнительно менее полярны, чем ДМФА, ДМАА или СН₃CN,

удельная электропроводность комплексов на 2—3 порядка меньше по сравнению с последними.

С увеличением концентрации комплексов резко увеличивается их χ (см. табл. 4(а)).

Таблица 4

Удельная электропроводность комплексов в CHCl_3 в зависимости от их концентрации ($t=20^\circ\text{C}$) (а) и температуры ($[\text{ДМФА}\cdot\text{Br}_2]=0,1$ моль/л) (б)

Концентрация, моль/л	Электропроводность комплексов, $\kappa \cdot 10^4$, см. м ⁻¹			
	а		б	
	ДМФА·Br ₂		t°С	ДМФА·Br ₂
0,01	0,4	0,9	-20	56,0
0,05	17,0	7,1	0	64,0
0,1	65,0	44,4	20	65,0
0,2	170,0	—	40	97,0
0,3	370,0			
0,4	540,0			

Изучена также температурная зависимость удельной электропроводности комплекса ДМФА·Br₂ в CHCl_3 . Результаты приведены в табл. 4б. На основании приведенных данных из зависимости $\lg \chi = f(1/T)$ определена энергия активации электропроводности ДМФА·Br₂, которая составила $E_A = 5,9$ КДж/моль.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии диметилзамещенных амидов муравьиной и уксусной кислот с бромом образуются обладающие электропроводностью стабильные комплексы, имеющие структуру иммониевых соединений.

Экспериментальная часть. Сушение и абсолютирование используемых реактивов осуществлялось согласно [6].

ИК-спектры сняты на приборе ИР-20 в вазелиновом масле в виде пасты и в растворе CH_2Cl_2 .

ПМР-спектры сняты на спектрометре TESLA BS497 (100 МГц) и VARIANT-60 с соответственными внутренними стандартами ГМДС и ТМС.

Термограммы сняты на дериватографе «Q—1000» системы Паулик—Эрдей с постоянной скоростью нагревания 2,5 град/мин. при одинаковых массовых количествах в атмосфере воздуха. Метод определения электропроводности описан в [7].

а) **Получение комплекса ДМФА·Br₂.** В раствор 0,25 моля свежеперегнанного и высушенного над цеолитом марки 4 А ДМФА и 40 мл хлороформа прикапливали эквимолярное количество брома при температуре—10°С. Полученный продукт промывали абсолютным эфиром. Отделяли оранжево-красные кристаллы, которые сушили в вакуум-экссикаторе. Выход 85%.

б) **Получение комплекса ДМАА·Br₂.** Реакцию проводили аналогично вышеописанной. Отделяли желто-оранжевые кристаллы. Выход 96,8%.

ОНИЛКП МЛП Арм. ССР,
кафедра физ. и коллоидной химии ЕГУ

Поступила 21.06.1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Чухаджян Г. А., Калайджян А. Е., Петросян В. А. Полимераналогичные превращения поли- α -хлоракрилонитрила.—Высокомолекулярное соединение, 1970, А. т. 12, с. 171.

2. Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. Взаимодействие бутадиена с комплексами диметилформамид·хлор и диметилацетамид·хлор.— Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
3. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. Исследование бромирования бутадиеนนитрильных каучуков в диметилформамиде.— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 35.
4. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В. О взаимодействии диметилформамида с бромом.— Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.
5. Kumar Das V. G., Kitching W. New sulfoxide and amide complexes of methyltin cations.— J. Organomet. Chemistry, 1967, v. 10, №1, p. 59—69.
6. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир. 1966, с. 592—607.
7. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. Физико-химические свойства растворов диалкилсульфоксидов в воде и в CCl_4 .— Изв. ВУЗ (химия и химическая технология), 1985, т. 28, № 9, с. 18—22.

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Աշխատանքում հաստատված է, որ դիմեթիլֆորմամիդի Br_2 և դիմեթիլացետամիդի Br_2 կոմպլեքսները կայուն միացություններ են, օժտված են էլեկտրահաղորդականությամբ և ունեն իմոնիումային աղերի բնորոշ կառուցվածք:

S u m m a r y

The stability of dimethylformamide— Br_2 and dimethylacetamide— Br_2 complexes has been established. The conductivity and the structure of these complexes have been determined.