

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ и О. А. ГУНДЕР

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМАХ АЦЕТАМИДА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 VI 1953)

Неоднократно описанные нами явления изменчивости молекул, связанные часто с полиморфизмом вещества и названные нами молекулярной полиморфией (1), по глубине и характеру своему могут быть весьма разнообразны. Источники такой изменчивости, как правило, энергетически низкобарьерной, с потенциалом, лежащим в пределах сотен или немногих тысяч малых калорий на моль, представляют собой обширную группу различного рода внутримолекулярных смещений, которые хотя и не достигают глубины химических превращений — изомерии, таутомерии, но все же достаточны для того, чтобы можно было их обнаружить по изменению тех или иных свойств вещества.

Среди разнообразных явлений молекулярной полиморфии особый интерес представляют случаи, граничащие с химической изменчивостью молекул. Типичным примером такого рода структурных изменений может служить молекулярная полиморфия ацетамида.

Нами проведено детальное исследование спектров комбинационного рассеяния ацетамида как в жидком и переохлажденно-жидком состоянии при различных температурах, так и в растворах — отдельно для обеих кристаллических модификаций. Кроме того, с целью получения дополнительных сведений о состоянии отдельных модификаций ацетамида в растворах производились криоскопические определения их молекулярного веса.

Ацетамид является монотропно-диморфным веществом. Его стабильная α -модификация плавится при $82,3^\circ$; метастабильная β -модификация имеет точку плавления $71,1^\circ$. Последняя получается в результате медленного переохлаждения предварительно перегретого до 90° расплава стабильной модификации.

Кристаллическая структура ацетамида подробно изучена только для α -модификации (2), которая принадлежит к ромбоэдрической сингонии пространственной группы — C_{3v}^6 с числом молекул в элементарной ячейке равным 18. Столь высокое значение последнего объясняется кольчатой ассоциацией по 6 молекул в трехслойные объединения; молекулы в кольцах соединены при помощи водородных связей $\text{NH}\dots\text{O}$ со средней длиной $2,86 \text{ \AA}$, лежащих, как и $\text{N} - \text{H}$ связи, в плоскости молекул; остальные контакты между молекулами имеют характер ван-дер-ваальсовых связей. Эти структурные данные, подтверждающие планарное в этом случае строение молекулы ацетамида, используются как доказательство существования ее в основном в кетоформе. Что касается кристаллического строения β -модификации ацетамида, то известно лишь, что она принадлежит к бипирамидальному классу (D_{2h}) ромбической системы. Относительно же структуры элементарной кристаллической ячейки ее в литературе ничего неизвестно.

В результате проведенных исследований мы установили, что у расплавов ацетамида при одинаковых температурах выше точки плавления α -формы спектры обеих модификаций не показывают заметного различия между собой и могут считаться практически тождественными.

Т а б л и ц а 1

Частоты в см^{-1}	Интенсивн. по шкале Шорыгина ($^{\circ}$)	Характер колебания
447	8	Деформационные колебания (δ)-атомов С, О, N
570	9	
862	24	Валентные колебания (ν)-цепи
955	2	
1001	2,5	
1123	9,5	γ -колебания (\perp связи) группы NH_2
1348	8,5	Деформационные колебания (δ)С—Н
1388	9,5	
1418	2	
1612	6,5	Валентные колебания (ν) двойных связей
1664	11,5	
2935	26	Валентные колебания (ν)С—Н
2997	7	
3191	3	Валентные колебания (ν) N—H
3343	3,5	

В табл. 1 приведены частоты и их интенсивности для жидкого ацетамида, наблюдаемые нами при 95° .

При охлаждении расплава ниже температуры плавления α -модификации ($82,3^{\circ}$) в спектре начинают появляться заметные изменения, зависящие от термической предистории плава и характера его охлаждения.

Если съемки вести при различных температурах в условиях, ведущих к образованию β -модификации, т. е. при плавном ступенчатом охлаждении расплава * после предварительного длительного прогрева его при температуре 90° , то в спектре происходит значительное и прогрессирующее с понижением

температуры антибатное изменение интенсивности линий, принадлежащих частотам 1612 и 1664 см^{-1} . Наряду с этим при условиях, когда удается достигать наиболее глубокого переохлаждения (до 45°), вблизи точки плавления β -модификации ($71,1^{\circ}$) возникает новая линия 984 см^{-1} , интенсивность которой при дальнейшем охлаждении возрастает, в то время как интенсивность близлежащей линии 862 см^{-1} падает (см. рис. 1 на вклейке к стр ...). При этом также наблюдается сдвиг линии 570 см^{-1} до 593 см^{-1} .

Следует отметить, что обнаруженная нами новая линия, соответствующая частоте 984 см^{-1} , в спектре комбинационного рассеяния ацетамида никем еще не наблюдалась и лишь недавно нашла свое подтверждение в исследовании инфракрасных спектров ацетамида (4), в котором среди приведенных данных имеется линия 986 см^{-1} . Очень существенно, что при ином режиме охлаждения расплава (быстро и без предварительного прогрева), не ведущем к образованию β -модификации, т. е. когда переохлаждение ликвидируется выше точки плавления β -формы, описанные выше изменения в спектрах комбинационного рассеяния ацетамида не наблюдаются.

Что касается влияния испытанных нами растворителей на спектр ацетамида, то в водном растворе наблюдается резкое изменение в соотношении интенсивностей частот 1612 и 1684 см^{-1} в том же направлении, что и в медленно охлаждаемом расплаве. В хлороформенном же растворе имеют место более существенные изменения. Частоты валентных колебаний двойных связей претерпевают сдвиг, соответственно, до 1648 и 1674 см^{-1} , сохраняя примерно одинаковую интенсивность. Кроме того, появляются линии частоты 984 см^{-1} , уже найденной нами в расплаве β -модификации, которую можно приписать измененному валентному колебанию цепи, и частоты 1534 см^{-1} , которую мы истолковываем как деформационную частоту (δ) обособленной NH_2 -группы, поскольку для других веществ,

* Съемки производились через каждые 10° .

содержащих NH_2 -группу (мочевина, дицианамид и др.), эти частоты лежат именно в этой области ($1500\text{--}1535\text{ см}^{-1}$). Относительно влияния ацетона и диоксана на спектр ацетамида следует указать на существенные изменения, которые оказывают эти растворители в области валентных колебаний двойных связей. В ацетоновом растворе наблюдается сдвиг частоты 1664 см^{-1} до 1681 см^{-1} с одновременным увеличением ее интенсивности до 12,5 единиц при сохранении положения частоты 1612 см^{-1} и некотором ослаблении ее интенсивности до 4,5 единиц. В диоксановом же растворе эти частоты остаются почти неизменными; однако, наряду с ними появляется еще третья линия с частотой 1699 см^{-1} , приближающейся к обычным значениям колебания $\text{C}=\text{O}$ -связи ($\sim 1710\text{ см}^{-1}$) в более или менее обособленных CO -группах.

Уже само по себе наличие в спектрах ацетамида двух линий, относящихся к валентным колебаниям двойных связей, из которых лишь более высокочастотная линия (1664 см^{-1} и соответствующие ей в растворах) может быть истолкована как приближающаяся к нормальным колебаниям CO -группы, свидетельствует о существенной изменчивости характера $\text{C}=\text{O}$ -связи в молекулах ацетамида. Более низкочастотную линию (1612 см^{-1} и соответствующее ей в растворах) можно приписывать или сильно возмущенному колебанию $\text{C}=\text{O}$ -связи или $\text{C}=\text{N}$ -связи, поскольку и $\nu(\text{CN})$ -колебание лежит в этой же области. Наличие в спектре также двух частот $\nu(\text{NH})$ -колебаний (3191 и 3343 см^{-1}) согласуется с таким толкованием и, повидимому, также отражает существование нормального и возмущенного колебания вследствие определенного взаимодействия водородных атомов NH_2 -группы с кислородом CO -группы. Последнее обстоятельство подтверждается также тем фактом, что уже при моноалкилировании NH_2 -группы исчезают все аномалии в области частот двойных связей и $\nu(\text{NH})$ -колебаний (5). Вместе с тем, однако, этот факт говорит также против таутомерного происхождения упомянутых аномалий, так как в случае наличия амидо-имидольной таутомерии эти аномалии должны были бы исчезнуть только при диалкилировании NH_2 -группы, когда полностью замещены все подвижные атомы водорода.

В свете изложенных фактов и суждений мы рассматриваем все наблюдаемые нами изменения в спектрах ацетамида как результат сопряженных изменений в характере $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{C}-\text{N}$ -связей под влиянием внутри- и межмолекулярного взаимодействия. В частности, в условиях, ведущих к образованию β -модификации, эти изменения мы усматриваем в смещении электронной плотности от атома кислорода к атому азота

в $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}$ -группе, вызываемом прогрессирующим торможением вращения

группы NH_2 вокруг $\text{C}-\text{N}$ -связи вследствие все более длительного пребывания водородных атомов в сфере влияния атома кислорода. При этом наличие неизменной $\text{C}=\text{O}$ -связи в молекулах ацетамида становится все менее типичным и все большая часть молекул приобретает конфигурацию, эквивалентную имидольной форме, однако отличающуюся от последней отсутствием стационарной $\text{O}-\text{H}$ -связи. В силу динамической природы такого рода молекулярных конфигураций они могут быть рассматриваемы как поворотные изомеры, обладающие вследствие увеличенной жесткости $\text{C}-\text{N}$ -связи сравнительно большой продолжительностью жизни.

Таким образом, молекулярную форму β -модификации ацетамида мы представляем себе как внутримолекулярно ассоциированную, конечно, с весьма непрочной, периодически осуществляющейся $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ -связью. Косвенное подтверждение возникновения такой связи можно усматривать в повышении деформационной частоты 570 см^{-1} до 593 см^{-1} , свидетель-

ствующем об уменьшении угла в $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{matrix}$ -группе, а также в появлении новой частоты валентного колебания цепи 984 см^{-1} , повидимому, вызванной понижением симметрии молекулы. Аналогичную молекулярную конфигурацию имеет ацетамид и в водном растворе, поскольку это подтверждается и спектральными данными и криоскопическими измерениями, показавшими отсутствие межмолекулярной ассоциации.

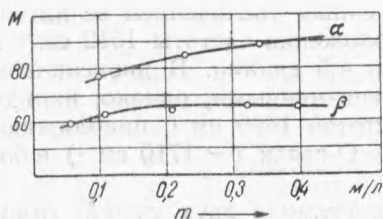


Рис. 2. Зависимость криоскопического молекулярного веса ацетамида от концентрации в диоксане

Что касается молекулярной конфигурации α-модификации ацетамида, то мы представляем ее димерно ассоциированной по типу жирных кислот, где следовательно, отсутствует внутримолекулярное взаимодействие между CO - и NH_2 -группами. Такая ассоциация в значительной мере должна сохраняться и в растворах с невысокой диэлектрической постоянной растворителей, что подтверждается нашими криоскопическими измерениями молекулярного веса α- и β-модификаций ацетамида в диоксане (см. рис. 2). Отсутствие (вырождение) дополнительной частоты валентного колебания цепи 984 см^{-1} , свидетельствующее о появлении нового элемента симметрии, и сохранение двойственного характера $\nu(\text{CO})$ - и $\nu(\text{NH})$ -колебаний мы считаем характерным признаком существования димерной модификации ацетамида.

Очень существенное и специфическое влияние на молекулярные конфигурации ацетамида оказывает хлороформ. Он разрушает димерную ассоциацию и сам сольватирует мономерные молекулы путем взаимодействия с кислородом карбонила, оставляя таким образом NH_2 -группу в значительной мере обособленной. В связи с этим нарушается симметрия молекулы, свойственная димерной модификации, — наблюдается появление частоты 984 см^{-1} , а NH_2 -группа приобретает известную свободу вращения вокруг $\text{C}-\text{N}$ -связи, что выражается появлением новой $\delta(\text{NH}_2)$ -частоты 1534 см^{-1} , свойственной аминогруппам, не участвующим в ассоциации.

Что касается влияния ацетона и диоксана на молекулярные формы ацетамида, то оно, повидимому, состоит как в сольватации димеров по месту не участвующего в ассоциации водородного атома NH_2 -группы, так и в сольватации мономеров по обоим водородным атомам аминогруппы с полным освобождением CO -группы от ассоциации. В последнем случае, особенно заметном в диоксане, $\text{C}=\text{O}$ -связь должна укрепляться, что и находит свое выражение в появлении новой частоты $\nu(\text{CO})$ -колебания, приближающейся по своему значению к валентному колебанию неизменной — не участвующей в существенном взаимодействии (ассоциации или сольватации) — карбонильной группы.

Таким образом, проведенные нами исследования молекулярной полиморфности ацетамида позволяют утверждать о существовании двух молекулярных форм: 1) димерно ассоциированной, лежащей в основе α-модификации, и 2) мономерной, внутримолекулярно ассоциированной, представляющей β-модификацию. Последнюю следует рассматривать не как имеющую стационарную внутримолекулярную водородную связь, а как поворотный изомер со значительно заторможенным вращением, переходящим в кристаллическом состоянии к вращательным качаниям NH_2 -группы вокруг $\text{C}-\text{N}$ -связи.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
17 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Уразовский, ДАН, 77, 1039 (1951). ² F. Senti, D. Harker, J. Am. Chem. Soc., 62, 2008 (1940). ³ П. П. Шорыгин, ЖФХ, 15, 1071 (1941). ⁴ M. Daiyies, H. Hallam, Trans. Farad. Soc., 47, 1170 (1951). ⁵ K. Kohlgusch, R. Sesa, Z. phys. Chem., B, 43, 355 (1939).