

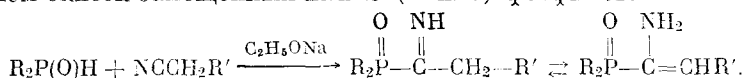
УДК 547.341.07 (088.8)

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК, Т. М. СУДАКОВА,
Г. И. ЕВСТАФЬЕВ

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ К ДИНИТРИЛУ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Как нами показано ⁽¹⁾, диалкил- и диарилфосфинистые кислоты легко присоединяются по нитрильной группе нитрилов карбоновых кислот, активированных какими-нибудь электроотрицательными группами, с образованием окисей замещенных имино-(амино)-фосфинов:



Нам представлялось интересным выяснить влияние на скорость протекания этих реакций заместителей, связанных с атомом фосфора. С этой целью была изучена методом газожидкостной хроматографии кинетика реакций ряда фосфинистых кислот с динитрилом малоновой кислоты. Реакционные смеси разделялись на приборе марки Стом-3-1 (JKL). За скоростью протекания реакции следили по убыванию концентрации нитрила в реакционной смеси. Определение концентрации нитрила проводилось методом «метки» ⁽²⁾. В качестве пика сравнения использовался пик растворителя, концентрация которого в ходе реакции оставалась постоянной. Предварительно построенные градуировочные зависимости соот-

Таблица 1

Кинетические параметры реакций $R_2P(O)H + NCCH_2CN \xrightarrow{C_2H_5ONa} R_2P \begin{array}{c} O \\ || \\ \end{array} C \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ \end{array} =CH-CN$
при концентрации этилата натрия 0,04 мол/л

Фосфинистая кислота	T, °C	k · 10 ⁴ , л/моль · сек	E, ккал/моль	lg A	ΔS
(C ₄ H ₉) ₂ P(S)H	120	1,74	15,2	4,61	-40
	130	2,90			
	150	6,76			
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)H	120	2,02	20,8	7,90	-25
	130	4,04			
	150	13,03			
(C ₄ H ₉) ₂ P(O)H	120	2,04	21,6	8,32	-23
	130	3,94			
	150	14,78			
(цикло-C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)H	120	2,42	23,4	9,40	-18,1
	130	5,09			
	140	10,47			
	150	20,25			
(n-C ₆ H ₁₃) ₂ P(O)H	120	2,71	24,8	10,20	-14,4
	130	5,60			
	135	8,42			
	140	12,10			
	150	24,80			
(C ₈ H ₁₇) ₂ P(O)H	120	0,52	29,6	12,20	-5,40
	130	1,33			
	150	7,69			

ношения площадей пиков растворителя и нитрила от их весового соотношения показали линейный характер.

Изучаемые реакции имеют второй порядок. Константы скорости рассчитывались по формуле

$$k = \left(\frac{S_2^0}{S_1^0} - \frac{S_2}{S_1} \right) \frac{M_B V}{q_2 \omega \cdot 1000} \frac{1}{t},$$

где M_B — молекулярный вес нитрила; V — объем реакционной смеси при температуре опыта, мл; q_2 — навеска растворителя, г; ω — градуировочный коэффициент, равный 1,023; t — время, сек.; S_2/S_1 — соотношение пло-

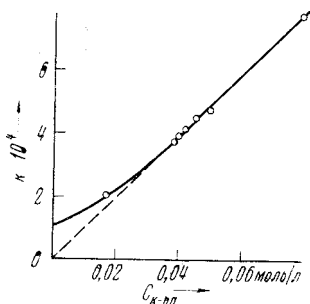


Рис. 1

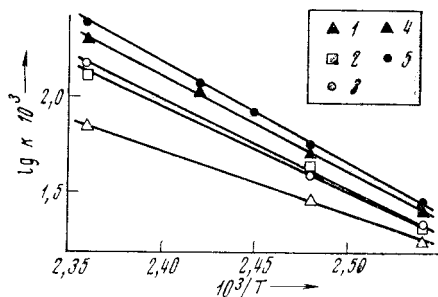


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации катализатора (этилат натрия) на скорость реакции дибутилфосфинистой кислоты с динитрилом малоновой кислоты при 130° С

Рис. 2. Температурная зависимость констант скорости реакций: 1 — $\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$; 2 — $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$; 3 — $\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$; 4 — $(\text{цикло-С}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$; 5 — $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$

щадей пиков растворителя и нитрила на хроматограмме; S_2^0/S_1^0 — начальное соотношение пиков растворителя и нитрила (при $t = 0$).

Константа скорости реакции в каждом отдельном случае рассчитывалась как среднее арифметическое от суммы констант для каждой экспериментальной точки. Коэффициент корреляции не менее 0,9.

Кинетические параметры реакций различных фосфинистых кислот с динитрилом малоновой кислоты, проводимых при начальной концентрации реагентов 0,8 мол./л, в среде нитробензола в присутствии этилата натрия в качестве катализатора представлены в табл. 1. Зависимость константы скорости реакции от концентрации катализатора в исследуемом интервале концентраций носит линейный характер (рис. 1).

На рис. 2 приведена температурная зависимость констант скорости реакций. Как видно, константы скорости в изученном интервале температур подчиняются уравнению Аррениуса. Изокинетическая температура $T_{\text{изок}}$, найденная как точка пересечения аррениусовских прямых ⁽³⁾, равна $378 \pm 5^\circ \text{K}$.

На рис. 3 представлена зависимость $\Delta S^\ddagger$ от E . Зависимость эта носит прямолинейный характер, что свидетельствует о наличии компенсационного эффекта в данной реакционной серии ⁽⁴⁾. Изокинетическая температура, найденная из значения угла наклона прямой, равна 378°K .

Использованный нами рабочий интервал температур лежит выше $T_{\text{изок}}$, поэтому преобладающее влияние на величину константы скорости оказывает энтропия активации ⁽⁵⁾. Для правильного суждения об электронных эффектах заместителей необходимо сравнивать энергии активации E .

Как видно из табл. 1, увеличение углеродной цепи приводит к увеличению энергии активации. Этот факт трудно объяснить уменьшением нуклеофильности атома фосфора, так как с увеличением R нуклеофиль-

ность, очевидно, должна возрастать. По-видимому, в этих реакциях существенное влияние оказывают стерические факторы. Замена алкильного радикала на фенильный приводит к некоторому увеличению скорости реакции, что может быть связано с увеличением нуклеофильности атома фосфора за счет π - d -взаимодействия электронов бензольного кольца с атомом фосфора.

Изучаемые реакции протекают и без катализатора, но с меньшей скоростью. Приводим данные о влиянии природы катализатора на ско-

рость ($k \cdot 10^4$ л/моль·сек) реакции $(C_4H_9)_2P \begin{smallmatrix} O \\ || \end{smallmatrix} N + CH_2(CN)_2$ при $130^\circ C$: без катализатора 1,03, карбонат натрия 1,40; гидрат окиси натрия 1,40; трет.-бутилат калия 3,10; морфолин 3,16; пиперидин 3,83; этилат натрия 3,94; триэтил-амин 7,52. Природа катализатора оказывает существенное влияние на скорость реакции.

Нами также показано, что изучаемые реакции в *n*-ксилоле протекают медленнее, чем в нитробензоле, что, по-видимому, связано с большей полярностью последнего.

Методика измерений. Реакции проводились в градуированных герметических пикнометрах на 2 мл, помещенных в баню со сплавом Вуда, в которой поддерживалась заданная температура с точностью $\pm 0,5^\circ C$. Периодически из реакционной смеси с помощью микрошприца отбирали пробы (1–2 мл) и снимали их хроматограммы при следующих условиях: стеклянная хроматографическая колонка длиной 240 см с внутренним диаметром 4 мм; неподвижная фаза — силиконовая вакуумная смазка, нанесенная на поверхность хромосорба G (10%); газ-носитель — гелий, скорость которого 35 мл/мин; температура колонки $135^\circ C$; детектор — катарометр.

Площади пиков растворителя (S_2) и нитрила (S_1) рассчитывали по методу треугольника и определяли их соотношение (S_2/S_1) в момент времени t . Степень завершенности реакции рассчитывали по формуле

$$\alpha = 1 - \frac{S_1^0}{S_2^0} \frac{S_2}{S_1}.$$

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
30 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, ЖОХ, 42, в. 7 (1972). ² Руководство по газовой хроматографии, М., 1969. ³ Г. С. Идлис, О. Ф. Гинзбург, Реакцион. способн. орг. соед., 3, № 3 (9) (1966). ⁴ J. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955). ⁵ В. В. Синев, О. Ф. Гинзбург, Э. И. Квят, Реакцион. способн. орг. соед., 2, № 3 (5), 90 (1965).

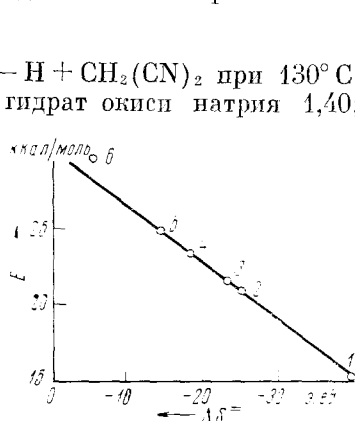


Рис. 3. Зависимость ΔS от E для изученных реакций: 1–5 — обозначения те же, что на рис. 2; 6 — $(C_8H_{17})_2P(O)H$