

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК, Р. А. ЧЕРКАСОВ,
Г. А. КУТЫРЕВ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА В РЕАКЦИЯХ С ВИНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ФОСФОРА

Способность дитиокислот фосфора легко в отсутствие катализаторов присоединяться к непредельным соединениям, двойная связь которых активирована электроноакцепторными заместителями, хорошо известна ⁽¹⁾. Обусловлено это как достаточно большой силой кислот (pK 2–4), так и значительной нуклеофильностью дитиофосфорил-аниона. Ранее было показано ⁽²⁾, что при взаимодействии дитиофосфорных кислот с винилфосфонатами наряду с продуктами присоединения образуются продукты кислотного гидролиза.

В настоящем исследовании нами изучена кинетика реакции присоединения дитиокислот фосфора к винилфосфиноксидам и арилфосфонатам. Контроль за скоростью реакции осуществлялся по методу, описанному ранее ⁽³⁾. Реакции проводились в 0,5 *M* растворах реагентов в *n*-ксилоле или

Таблица 1

Константы скорости реакции дитиокислот фосфора $R_1R_2P(S)SH$
с винилфосфиноксидами

R_1	R_2	$\Sigma\sigma_f$	pK_a в бен- золе	$(C_2H_5)_2P(O)CH=CH_2$		$C_2H_5(C_6H_5)_2P(O)CH=CH_2$		$(C_6H_5)_2P(O)CH=CH_2$	
				$k_2 \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·мин	т-ра, °C	$k_2 \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·мин	т-ра, °C	$k_2 \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·мин	т-ра, °C
C_2H_5O	C_2H_5O	—0,42	3,62	102,8	—10			270,0	+8
C_3H_7O	C_3H_7O	—0,64	3,90	104,9				243,6	
C_4H_9O	C_4H_9O	—0,82	3,97	113,4				173,6	
<i>изо-</i>	<i>изо-</i>								
C_4H_9O	C_4H_9O	—0,60	3,80	102,2					
C_2H_5O	C_2H_5	—1,31	4,41	80,7	+1	58,8	+25	134,0	—33
C_3H_7O	C_2H_5	—1,42	4,37	84,2				102,1	
C_4H_9O	C_2H_5	—1,51		92,6				80,9	
<i>изо-</i>									
C_4H_9O	C_2H_5	—1,40		80,0					
C_2H_5	C_2H_5	—2,20	3,82	61,4	+36	31,7	+52	70,6	+57
C_3H_7	C_3H_7	—2,36	4,07	49,5				43,2	

* Температура начала реакций, найдено по данным дифференциально-термического анализа.

хлорбензоле при 45–100° в отсутствие катализаторов. Константы скорости реакции описываются уравнением третьего порядка: первого — по фосфиноксиду и второго по кислоте. Полученные значения констант скоростей приведены в табл. 1. Последовательная замена этильных групп фосфиноксида на более электроноакцепторные фенильные снижает скорость реакции, а введение феноксильных и замещенных феноксильных групп к фосфорильному фосфору в выбранных условиях полностью подавляет реакцию. Аналогично действует и замена фосфорильного кислорода на атом серы (табл. 2).

Реакционную способность винильных соединений фосфора с дитиокислотами могут определять два фактора: протонфильность фосфорильного кислорода и электрофильность двойной связи. Протонакцепторная спо-

способность фосфорильного кислорода оценена нами при изучении прочности водородных связей с диизопропилфосфиновой кислотой (табл. 2). Величина смещения полос валентных колебаний ν_{SH} дитиокислоты в и.-к. спектрах смеси с непредельными ФОС в CCl_4 по сравнению со свободной полосой ν_{SH} уменьшается симбатно падению скорости присоединения дитиокислот. В аналогичной последовательности падает основность фосфорильного кислорода, определенная нами потенциометрическим титрованием фосфиноксидов хлорной кислотой в нитрометане по методу (4).

Электрофильность двойной связи винильных ФОС в основном определяется дефицитом электронной плотности на атоме фосфора, который может быть в первом приближении оценен по величине химического сдвига ядра атома фосфора (1). Данные табл. 2 показывают, что в общем случае нет четкой зависимости значений δP^{31} от реакционной способности винильных производных фосфора. Так, δP^{31} винилфосфонатов и фосфиноксидов меняются в небольших пределах $-16 \div -33$ м.д., тогда как различие в скорости взаимодействия этих соединений с дитиокислотами весьма существенно. Замена фосфорильной группы на тиофосфорильную приводит к резкому увеличению дефицита электронной плотности на фосфоре (сильное смещение сигнала P^{31} в слабые поля). Тем не менее соединения этого типа мало реакционноспособны (табл. 2). Таким образом, исследование спектров я.м.р. указывают на то, что дефицит электронов на атоме фосфора не является фактором, обуславливающим реакционную способность винильных ФОС в реакциях с дитиокислотами.

Таблица 2

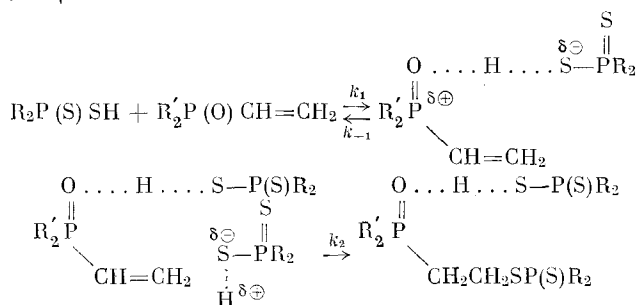
Реакционная способность и некоторые характеристики непредельных ФОС

Соединения	$\Delta\nu_{SH}$ (изо- $C_3H_7)_2P(S)SH$, cm^{-1}	pK_a в нитрометане	δP^{31} (85% H_3PO_4)	Т-ра реакции, $^{\circ}C$	Константы скорости реакции с диэтилди- тиофосфорной кислотой в <i>n</i> -ксилоле
$(C_2H_5)_2P(O)CH=CH_2$	320	8,03	-33	45	$k_3 = 102,8 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_5(C_6H_5)P(O)CH=CH_2$	240	7,66	-29	45	
$(C_6H_5)_2P(O)CH=CH_2$	200	7,15	-20	75	$k_3 = 270 \cdot 10^{-3} *$
$(n-C_3H_7C_6H_4)_2P(O)CH=CH_2$	200		-22	45	$k_3 = 101,2 \cdot 10^{-3}$
$(C_2H_5O)_2P(O)CH=CH_2$	130		-16		Гидролиз
$(C_6H_5O)_2P(O)CH=CH_2$	110	Не титруется	-17	100	Реакция не идет
$(n-C_3H_7OC_6H_4O)_2P(O)CH=CH_2$					
$(n-NO_2C_6H_4O)_2P(O)CH=CH_2$			-15	100	» » »
$(C_2H_5)_2P(S)CH=CH_2$				100	» » »
$O \cdot BF_3$	183		-56	100	» » »
$(C_2H_5)_2PCH=CH_2$			-66	110	$k_3 = 14,8 \cdot 10^{-3}$
$(C_6H_5O)_2P(S)CH=CH_2$			-86	100	Реакция не идет
$(n-NO_2C_6H_4O)_2P(S)CH=CH_2$			-86	100	$k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$
			-111	100	$k_2 = 7,4 \cdot 10^{-3}$

* Реакция проводилась в хлорбензоле.

Можно предположить, что решающую роль играет протофильность фосфорильного кислорода. К аналогичному выводу приводит изучение реакции диэтилдитиофосфорной кислоты с борфторидом диэтилвинилфосфиноксида и исследование влияния растворителей на скорость присоединения диизопропилдитиофосфорной кислоты к диэтилвинилфосфиноксиду. Трехфтористый бор и протонодонорные растворители, блокируя фосфорильный атом кислорода, резко снижают скорость реакции, чего не наблюдается для растворителей, сольватирующих протон. Добавки других кислот в стехиометрических количествах почти полностью подавляют реакцию, хотя, возможно, это отчасти связано с уменьшением диссоциации дитиокислоты в кислой среде (табл. 3).

Основываясь на всех изложенных фактах, можно представить следующую схему реакции:



Факт первоначального протонирования фосфиноксида дитиокислотой доказан исследованием системы фосфиноксид — дитиокислота в CCl_4 методами и.-к. и п.м.р. спектроскопии. И.-к. спектры, снятые при 20° , де-

Таблица 3

Влияние растворителей и добавок на скорость реакции дипропил-дитиофосфорной кислоты с диэтилвинилфосфиноксидом ($T = 45^\circ \text{C}$)

Растворитель	$k_3^{45} \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·мин	Диэлектрическая постоянная
n-Ксилол	104,9	2,26
Диоксан	25,3	2,21
Этанол	1,13	27,8
Ацетонитрил	22,8	37,4
Уксусная кислота	0	6,19
Трет.-бутиловый спирт + диоксан 10:1	3,97	12,3
Уксусная кислота (стехиометрич. коллич.)	6,32	
Трихлоруксусная кислота (стехио- метрич. коллич.)	0(75°)	4,55

монстрируют сильное смещение ν_{SH} валентных колебаний дитиокислоты (табл. 2); вследствие образования прочных водородных связей, кроме того, появляется полоса ОН-валентных колебаний в области 3410 см^{-1} . В спектрах п.м.р. в интервале температур $-10 \div +20^\circ$ четко фиксируется протон (с химическим сдвигом $11,93\text{—}12,27$ м.д.), связанный с фосфорильным кислородом ⁽⁶⁾. Реакция присоединения в условиях проведения спектроскопических и.-к. и п.м.р. исследований еще не наблюдается. Все это согласуется с предполагаемым двухстадийным процессом присоединения, очевидно имеющим место и в других реакциях подобного типа ^(7, 8).

Согласно экспериментальным данным, общая скорость реакции описывается уравнением

$$v = k_{\text{эфф}}[\text{ФО}][\text{ДТК}]^2, \quad (1)$$

где $[\text{ФО}]$, $[\text{ДТК}]$ — текущие концентрации фосфиноксида и дитиокислоты соответственно, $k_{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости реакции.

Скорость двухстадийного процесса при условии, что первая стадия равновесна, отображается уравнением [2], где $K_{\text{равн}} = k_1/k_{-1}$,

$$v = K_{\text{равн}}k_2[\text{ФО}][\text{ДТК}]^2. \quad (2)$$

Сопоставляя уравнения (1) и (2), получаем

$$k_{\text{эфф}} = K_{\text{равн}}k_2. \quad (3)$$

В тех случаях, когда винильные ФОС слабо протонированы дитиокислотой (фосфонаты, тиофосфорильные соединения, борфторид фосфино-

ксида; фосфиноксид, сольватированный протонодонорным растворителем или другой кислотой), $K_{\text{равн}}$ невелика и $k_{\text{эфф}}$ мало отличается от нуля. Слабо протонированные винильные ФОС все же реагируют, если двойная связь их достаточно электрофильна за счет влияния электроноакцепторных заместителей у атома фосфора; в этом случае тиофосфорильные соединения реакционноспособнее их кислородных аналогов. Естественно, что резкое увеличение протонфильности $\text{P}=\text{O}$ (фосфиноксиды) приводит к росту $K_{\text{равн}}$, вместе с тем увеличивая суммарную скорость реакции.

При исследовании влияния строения дитиокислот фосфора на скорость реакции с винильными ФОС получен ряд уменьшения реакционной способности: дитиофосфаты > дитиофосфонаты > дитиофосфинаты, т. е. скорость реакции уменьшается с падением силы кислот (табл. 1).

Найдена корреляция для реакционных серий дитиокислот с использованием корреляционных уравнений вида: $\lg \frac{k}{k_0} = \rho \Sigma (\sigma_z^\Phi + \alpha \sigma_R^\Phi)$ ⁽⁹⁾ с параметрами корреляции для дифенилвинилфосфиноксида $\rho = 0,533$, $\alpha = 1,1$, $r = 0,981$, для диэтилвинилфосфиноксида $\rho = 0,237$, $\alpha = 1,5$, $r = 0,998$.

Значение параметра, большего единицы, свидетельствует о возросшем вкладе мезомерной составляющей в общем полярном эффекте заместителей у фосфора в дитиокислоте. Видимо, это связано с отсутствием конкуренции со стороны атомов серы за обладание вакантными орбиталями атома фосфора дитиофосфорил-аниона, что может вызвать рост вклада $p-d$ -сопряжения неподеленных пар электронов кислорода алкоксигрупп. Степень этого роста, кроме всего прочего, будет зависеть и от электрофильности двойной связи винильного партнера (дефицита электронов на β -углеродном атоме). В диэтилвинилфосфиноксиде эта последняя будет выше, чем в дифенилвинилфосфиноксиде, поскольку кратность $\text{P}=\text{O}$ -связи в алкилфосфиноксидах меньше, чем в арильных аналогах ⁽¹⁰⁾, и степень протонирования диэтилвинилфосфиноксида выше, чем фенильного производного.

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

Поступило
28 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакции и методы исследования орг. соединений, Сборн. 19, М., 1968.
- ² А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Сборн. Химия органических соединений фосфора, «Наука», 1967, стр. 53.
- ³ А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, ЖОХ, 38, 2532 (1968).
- ⁴ Б. И. Степанов, Б. А. Королев, А. И. Боканов, ЖОХ, 39, 317 (1969).
- ⁵ Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, Химия и примен. фосфорорг. соед., Тр. III конф., «Наука», 1972, стр. 49.
- ⁶ J. R. Ferraro, D. F. Reppard, J. Phys. Chem., 67, 2639 (1963).
- ⁷ M. Simalty, Chan Le Van, Tetrahedron Letters, № 50, 4371 (1970).
- ⁸ W. Hagens, H. J. Vos, W. Vaskuil, J. Arens, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 88, 71 (1968).
- ⁹ Т. А. Мاستрюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., 38, 1751 (1969).
- ¹⁰ И. Л. Кнунянц, В. И. Георгиев и др., ДАН, 201, 862 (1971).