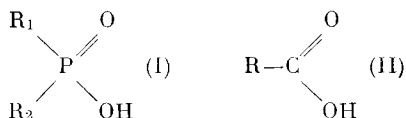


Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО,
Г. Д. ТИЦКИЙ, О. П. СТЕПКО

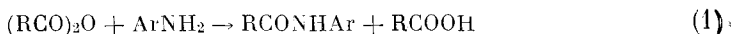
ФОСФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДНЫХ СВЯЗЕЙ

Кислоты пятивалентного атома фосфора общей формулы I структурно аналогичны карбоновым кислотам II, которые, как известно (^{1, 2}), являются эффективными бифункциональными катализаторами реакции ацилирования ариламинов. Поэтому можно ожидать, что фосфиновые кислоты (I, R₁ и R₂ — Alk или Ar) также будут обладать бифункциональным



характером каталитического действия. Для выяснения этого вопроса и было предпринято настоящее исследование. В качестве модельной реакции, при помощи которой изучалась каталитическая активность фосфиновых кислот, мы выбрали ацилирование *m*-хлоранилина уксусным ангидридом в бензольном растворе при 25° С.

В связи с тем, что ацилирование аминов ангидридами карбоновых кислот сопровождается автокаталитическим влиянием образующейся по ходу реакции (1) карбоновой кислоты (²)



вычисление констант скорости производили по данным автокаталитических опытов интегральным методом (³), экстраполяцией результатов кинетических измерений на начальные условия. В соответствии со стехиометрией (1) во всех опытах начальная концентрация (в мол/л) ацилирующего реагента (*a*) была равна концентрации амина (*b*). Экспериментальная методика описана в работе (²).

Из рис. 1, где приведены начальные участки автокаталитических кривых в координатах выход — время, видно, что небольшие количества фосфиновых кислот оказывают существенное ускоряющее влияние (ср. 1, 2, 3 и 5). Показательно, что добавки в реакционную среду таких веществ многофункциональной природы, как *m*-нитрофенол (рис. 1, 5 обозначено крестиками) и трифенилфосфиноксид (рис. 1, 4) никакого каталитического эффекта не вызывают (ср. (1)). Трифенилфосфиноксид обнаруживает даже некоторое ингибирующее влияние, что, по-видимому, обусловлено образованием водородной связи между этим веществом и выделяющейся по ходу реакции уксусной кислотой, в результате чего последняя теряет свою каталитическую активность.

Таким образом, приведенные данные позволяют считать, что фосфиновые кислоты в данном случае ведут себя как специфические бифункциональные катализаторы. Представляло интерес количественно оценить активность исследуемых катализаторов. По аналогии со случаем катализа карбоновыми кислотами (¹⁻³) скорость ацетилирования ариламинов уксусным ангидридом в бензоле в присутствии фосфиновых кислот можно выразить соотношением:

$$dx/dt = (k_0 + k_{A(m)}m + k_Ax)(a - x)^2, \quad (2)$$

где x — глубина превращения, t — время (сек), k_0 — константа скорости некаталитической (л/мол·сек) реакции, $k_{A(m)}$ и k_A — константы скорости параллельно идущих каталитических (в л²/мол²·сек) процессов, обусловленных соответственно добавкой катализатора (m , мол/л) и выделяющейся по ходу реакции уксусной кислоты. Из выражения (2) после несложных преобразований получае

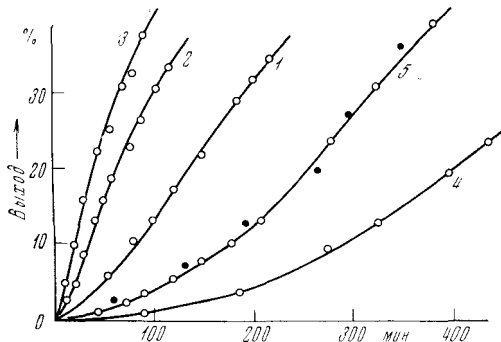


Рис. 1. Начальные участки кинетических кривых реакции уксусного ангидрида с *m*-хлоранилином в бензоле с различным содержанием (m , мол/л) *n*-дибутилфосфиновой (1), метилфенилфосфиновой (2), дифенилфосфиновой (3) кислот и трифенилфосфитоксида (4). 1 — $m = 0,000625$; 2 — $m = 0,001$; 3 — $m = 0,000875$; 4 — $m = 0,0025$; 5 — $m = 0$; $a = b = 0,005$

$$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = k' + k_A$$

$$\frac{1}{t} \int_0^t x dt, \quad (3)$$

$$k' = k_0 + k_{A(m)}m.$$

Константа k' характеризует скорость реакции без осложняющего влияния образующейся по реакции (1) карбоновой кислоты. Линейная зависимость лев

части (3) от $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$, которая

соблюдалась во всех исследуемых случаях, свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных данных уравнению (3). Найденные методом наименьших квадратов по уравн

нию (3) значения k' для различных добавок фосфиновых кислот представлены в табл. 1. Эти данные количественно характеризуют связь между эффективной скоростью и концентрацией катализатора. Оказалось, что ме

Таблица 1

Эффективные константы скорости для реакции *m*-хлоранилина с уксусным ангидридом в бензоле, содержащем фосфиновые кислоты, при 25°

Катализатор	$m \cdot 10^{-4}$	$k' \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	Число опытов
Без катализатора (<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ POOH	0	0,99 (4)	—
	6,25	3,26 ± 0,16	9
	12,50	4,54 ± 0,39	10
	20,00	7,00 ± 0,18	8
	25,00	7,56 ± 0,28	10
	50,00	10,05 ± 0,44	10
(CH ₃) (C ₆ H ₅) POOH	1,41	3,51 ± 0,12	8
	2,50	5,07 ± 0,43	6
	5,00	6,98 ± 0,20	9
	10,00	10,01 ± 0,29	10
	14,10	11,62 ± 0,55	10
(C ₆ H ₅) ₂ POOH	0,40	3,37 ± 0,28	8
	1,00	5,74 ± 0,26	9
	2,00	9,12 ± 0,24	7
	3,50	11,78 ± 0,55	10
	8,75	20,14 ± 0,97	10

ду константами k' и аналитическими концентрациями фосфиновых кислот m не соблюдается линейная зависимость, как того требует уравнение (4). Причина этого, по-видимому, заключается в том, что фосфиновые кислоты обладают свойством ассоциироваться в димеры (5). Поэтому в выражении

(4) необходимо внести вместо m произведение ma , выражающее мономерную концентрацию фосфиновой кислоты в реакционной смеси. Тогда:

$$k' = k_0 + k_{A(m)}ma, \quad (5)$$

где a — степень диссоциации димеров кислоты на мономеры. Если исключить неизвестную нам величину a из (5) путем использования выражения для константы, характеризующей равновесие между димерами и мономерами фосфиновой кислоты (K^*), мы получим (ср. (3))

$$\frac{m}{k' - k_0} = \frac{1}{k_{A(m)}} + \frac{2}{K^* k_{A(m)}^2} (k' - k_0). \quad (6)$$

Экспериментально установлено, что в выражении (6) левая часть действительно линейно связана с величинами $(k' - k_0)$. В табл. 2 представлены вычисленные из уравнения (6) каталитические константы $k_{A(m)}$, и для сравнения приведены соответствующие данные для некоторых карбоновых кислот. Как следует из этой таблицы, фосфиновые кислоты обладают каталитической активностью, сопоставимой с таковой для карбоновых кислот (№№ 1—3 и 4, 5). Каталитическая активность фосфиновых и карбоновых кислот возрастает по мере увеличения их кислотности.

Оказалось, что каталитические константы как для фосфиновых, так и для карбоновых кислот ложатся на один и тот же корреляционный график,

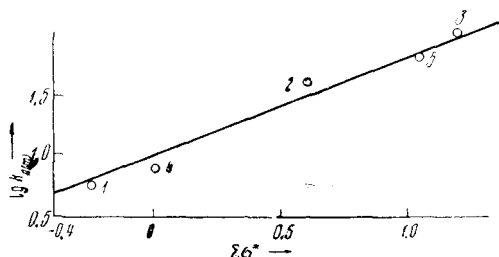


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{A(m)}$ от $\Sigma\sigma^*$ для реакции ацетилирования *м*-хлоранилина уксусным ангидридом в бензоле, содержащем добавки фосфиновых (№№ 1—3) и карбоновых (№№ 4, 5) кислот (нумерация точек соответствует табл. 2)

Таблица 2

Каталитические константы некоторых фосфиновых и карбоновых кислот в реакции ацетилирования *м*-хлоранилина уксусным ангидридом в бензоле при 25° С

№ № п. п.	Катализатор	pK_a^*	$k_A(m)$, л ² /моль ² ·сек
1	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ POOH	3,50 ⁽⁶⁾	5,5 ± 1,6
2	(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)POOH	2,96 ⁽⁷⁾	34,7 ± 5,9
3	(C ₆ H ₅) ₂ POOH	2,32 ⁽⁶⁾	80,0 ± 7,0
4	CH ₃ COOH	4,75 ⁽⁸⁾	7,2 ⁽⁴⁾
5	ClCH ₂ COOH	2,86 ⁽⁹⁾	50,0 ⁽¹⁾

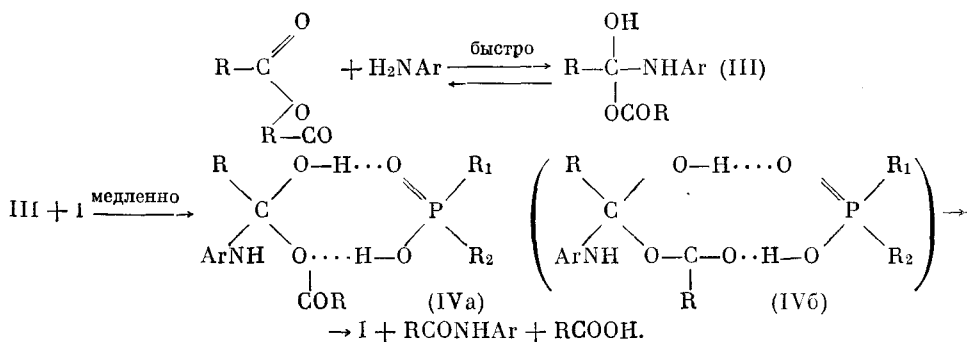
* Для №№ 1—3 7% C₂H₅ОН в воде, для №№ 4, 5 в Н₂О.

отражающий зависимость скорости каталитической реакции от σ^* постоянных для R₁ и R₂ в I и R в II. Уравнение общей для обоих рядов кислот прямой на рис. 2 имеет вид:

$$\lg k_{A(m)} = (0,95 \pm 0,05) + (0,79 \pm 0,07) \Sigma\sigma^*; \quad S = 0,91; \quad N = 5; \quad r = 0,988. \quad (7)$$

Наличие единой корреляционной зависимости (7) указывает на одинаковую интенсивность каталитического действия структурно близких фосфиновых и карбоновых кислот, а также на родство механизмов каталитического эффекта обоих классов кислот. Поэтому механизм каталитического действия фосфиновых кислот, как и в аналогичном случае карбоновых кис-

лот (ср. (¹⁻³, ¹⁰)), можно представить следующей схемой:



Роль фосфиновой кислоты как бифункционального катализатора заключается в образовании с III переходных циклических комплексов IVa или IVб, что способствует распаду III на конечные продукты.

Следует отметить, что фосфорильный кислород в фосфиновых кислотах примерно на два порядка более основен, чем карбонильный кислород карбоновых кислот (ср. (¹¹) и (¹²)). Учитывая высокую способность фосфорильного кислорода к образованию водородной связи (¹³), можно было бы думать, что фосфиновые кислоты, равные по силе кислотности карбоновым, должны образовывать более прочные циклические комплексы типа IVa или IVб, и поэтому быть более активными. Однако это не подтверждается полученными экспериментальными данными. Отсутствие различия в каталитической активности указанных кислот свидетельствует об относительно меньшей роли нуклеофильного центра по сравнению с электрофильным центром в бифункциональном катализаторе электрофильно-нуклеофильной природы (ср. (¹)). Последнее согласуется с тем обстоятельством, что электрофильный центр бифункционального катализатора участвует в основной для такого типа превращений реакции (¹⁰): отрыве уходящей группы — COOR в стадии, лимитирующей скорость всего процесса. Роль же нуклеофильного центра здесь сводится к содействию при образовании циклического переходного состояния.

Итак, настоящая работа показывает, что фосфиновые кислоты представляют собой новый класс бифункциональных катализаторов в реакциях образования амидных связей.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
9 VII 1971

Донецкий государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Литвиненко, Укр. хим. журн., **30**, 317 (1964). ² Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. журн., **27**, 212 (1961). ³ Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, М. Н. Сорокин, Укр. хим. журн., **34**, 357 (1968).
- ⁴ Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, Укр. хим. журн., **32**, 174 (1966).
- ⁵ D. F. Perrard, J. F. Ferrago, J. Inorg. and Nucl. Chem., **7**, 231 (1958). ⁶ T. A. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева и др., ЖОХ, **29**, 2178 (1959). ⁷ M. Evleth Earl, J. Org. Chem., **27**, 2192 (1962). ⁸ E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4934 (1951). ⁹ D. A. MacInness, L. G. Longworth, Chem. Rev., **13**, 29 (1933).
- ¹⁰ Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, Л. П. Курченко, Реакц. способн. орг. соед., **6**, 832 (1969). ¹¹ P. Haake, R. D. Cook, G. H. Hurst, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2650 (1967). ¹² Э. М. Арнетт, Современные проблемы физической органической химии, М., 311, 1967. ¹³ Т. А. Маштюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., **38**, 1752 (1969).