

УДК 547.24+543.24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН,
В. В. ЯКШИН, Л. И. СОКАЛЬСКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ОКСИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УБ ГРУППЫ В НИТРОМЕТАНЕ

Изучение основности нейтральных фосфорорганических соединений методом потенциометрического титрования хлорной кислотой в нитрометане стало возможным после усовершенствований, предложенных Строули (1) и Степановым с сотр. (2) для повышения стабильности потенциала солевого мостика проточного типа. К настоящему времени определены константы основности в нитрометане для метилефосфоранов (pK_a 16,4), фосфинов (~15,5), фосфамидинов (~11,0), фосфинимидов (pK_a 13–19), фосфамидов (7,7–9,4) и фосфиноксидов (5–8), среди которых окиси третичных фосфинов являются самыми слабыми основаниями.

Таблица 1

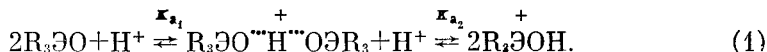
Константы основности N-, P- и As-окисей

Соединение	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a	lgK_{acc}
$(C_8H_{17})_3PO$	14,86	4,59	9,72	5,14
$(C_8H_{17})_3NO$	22,24	11,45	16,85	5,40
$(C_8H_{17})_3AsO$	22,45	9,83	16,14	6,31

В табл. 1 представлены значения констант основности pK_a окисей триоктиламина, -фосфина и -арсина, определенные нами потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в нитрометане на приборе Radiometer-22 при $25 \pm 0,1^\circ$ по методике (2).

Из данных табл. 1 следует, что триоктилфосфиноксид является в 10^7 раз более слабым основанием, чем соответствующие окиси азота и мышьяка. Такое резкое понижение основности R_3EO при $E=P$, не удается объяснить изменением электроотрицательности Э, так как фосфор занимает промежуточное положение между азотом и мышьяком и связано с сопряжением неподеленных электронных пар фосфорильного кислорода с вакантными орбиталями атома фосфора.

Процесс протонизации окисей азота и мышьяка в нитрометане, так же как и в случае окисей фосфора (2), протекает ступенчато (рис. 1, 2):



На кривой титрования это проявляется в виде двух четких скачков потенциалов, соответствующих 50% ($E_{0-50\%}$) и 100% ($E_{50-100\%}$) нейтрализации. Если принять ⁽³⁾, что в нитрометане при концентрациях R_3EO $0,5-1,0 \cdot 10^{-3} M$ коэффициент активности протонированных и непротонированных форм основания равен единице, то можно получить следующие зависимости:

$$\frac{E_{0-50\%}-E_0}{0,059} = pK_{a1} + \lg \frac{c(1-2\alpha)^2}{\alpha}, \quad (2)$$

$$\frac{E_{50-100\%}-E_0}{0,059} = pK_{a2} + \lg \frac{1-\alpha}{c(2\alpha-1)^2}, \quad (3)$$

где α — степень протонирования R_3EO , c — концентрация основания.

Анализ экспериментальных данных, обработанных по методу наименьших квадратов, показал, что зависимости потенциала стеклянного электрода от величин $\lg c(1-2\alpha)^2/\alpha$ и $\lg (1-\alpha)/c(2\alpha-1)^2$ носят линейный

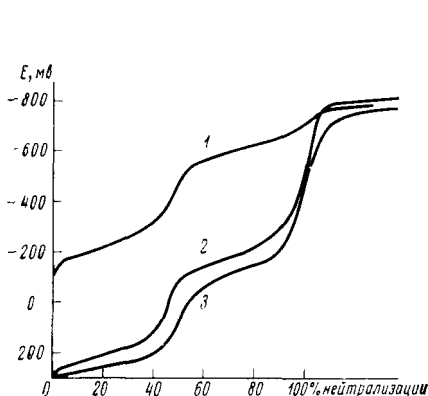


Рис. 1

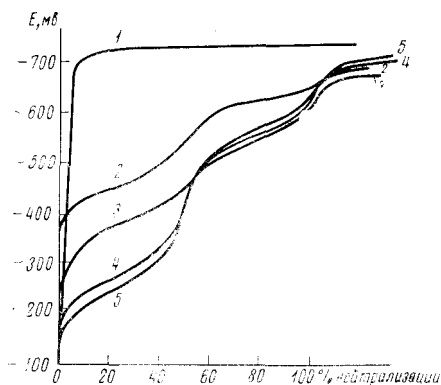


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования в нитрометане: 1 — $(C_8H_{17})_3PO$, 2 — $(C_8H_{17})_3AsO$, 3 — $(C_8H_{17})_3NO$

Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования ФОС хлорной кислотой в нитрометане: 1 — $(CH_3O)_2P(O)OCH_3$, $(CH_3O)_2P(O)N(CH_3)_2$, $(CH_3O)_3P=O$; 2 — $(CH_3)_2P(O) \cdot OCH_3$; 3 — $[(CH_3)_2N]_2P(O)OCH_3$; 4 — $(CH_3)_3P=O$; 5 — $[(CH_3)_2N]_3P=O$

характер с тангенсом угла наклона, близким к 0,059. Применение N,N' -дифенилгуанидина (ДФГ) (pK_a 17,2) в качестве эталона сравнения позволяет привести найденные значения потенциалов полунейтрализации E_1 и E_2 к шкале констант основности:

$$pK_{a1} = \frac{E_1 - E_{1/2(ДФГ)}}{0,059} + 17,2, \quad (4)$$

$$pK_{a2} = \frac{E_2 - E_{1/2(ДФГ)}}{0,059} + 17,2. \quad (5)$$

Константы основности НФОС в нитрометане

№	Соединение	$\Sigma \int i$	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a	$\lg K_{acc}$	$K_{acc},$ C_6H_5OH
1	$(CH_3)_3PO$	1,683	13,24	3,64	8,44	4,80	21,0
2	$(CH_3)_2P(O)OCH_3$	1,524	9,56	2,83	6,19	3,36	3,4
3	$((CH_3)_2N)_2P(O)OCH_3$	1,635	11,12	3,57	7,55	3,77	7,82
4	$((CH_3)_2N)_3PO$	1,851	13,79	4,15	8,97	4,82	21,0
5	$(C_4H_9)_3PO$		13,34	3,74	8,54	4,80	
6	$(CH_3O)_2P(O)N(CH_3)_2$				<5,5		
7	$(CH_3O)_3PO$				<5,5		

Константа равновесия процесса ассоциации R_3EO может быть рассчитана как

$$\lg K_{acc} = 0,5(pK_{a1} - pK_{a2}), \quad (6)$$

а общая константа реакции

$$pK_a = 0,5(pK_{a1} + pK_{a2}). \quad (7)$$

Зависимости между pK_{a1} , pK_{a2} , K_{acc} и pK_a ряда фосфорильных соединений (табл. 2) носят линейный характер и описываются уравнениями:

$$pK_{a1} = -0,6 + 1,61 pK_a, \quad r = 0,988, \quad (8)$$

$$pK_{a2} = 0,29 + 0,42 pK_a, \quad r = 0,959, \quad (9)$$

$$\lg K_{acc} = 3,04 + 0,16 pK_a, \quad r = 0,956. \quad (10)$$

Это означает, что по мере увеличения основности фосфорильных соединений растет константа ассоциации K_{acc} , что объясняется повышением способности фосфорильного кислорода участвовать в процессах образования межмолекулярных ассоциатов. Сравнивая константы реакции образования межмолекулярных водородных связей между фосфорильными производными и фенолом $\lg K_{HOC_6H_5}$ (^{4a}) с константами K_a и K_{acc} , получаем линейные зависимости типа

$$pK_a = 4,61 + 3,12 \lg K_{acc HOC_6H_5}, \quad r = 0,981, \quad (11)$$

$$\lg K_{acc} = 2,25 + 1,9 \lg K_{acc HOC_6H_5}, \quad r = 0,986, \quad (12)$$

которые показывают, что процессы протонизации, ассоциации и процессы образования МВС для фосфорильных соединений подчиняются правилу линейной зависимости свободных энергий и определяются электронодонорной способностью фосфорильной группировки.

Радикалы при атоме фосфора оказывают существенное влияние на основность и способность к ассоциации фосфорильных соединений (табл. 2). Используя рассчитанные значения интегралов перекрывания $\Sigma \int i$ заместителей с атомом фосфора (⁴⁶), получаем линейную зависимость

$$pK_a = -6,22 + 8,37 \Sigma \int i, \quad r = 0,937, \quad (13)$$

которая позволяет объяснить повышение основности трис-амидов фосфорной кислоты ослаблением сопряжения фосфорильного кислорода с атомом фосфора за счет мезомерного эффекта азота амидных группировок.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ *C. A. Streuli*, Anal. Chem., v. 31, 1652 (1959); v. 32, 985 (1960). ² *Б. И. Стеннов, Б. А. Королев, А. И. Боканов*, ЖОХ, т. 39, № 2, 316 (1969). ³ *И. Денеш*, Титрование в неводных средах, М., Мир, 62, 1972. ⁴ *Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Б. Н. Ша-рапов*, ДАН, а) т. 218, № 4, 871 (1974); б) т. 222, № 5 (1975).