

УДК 547.557+547.241+541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

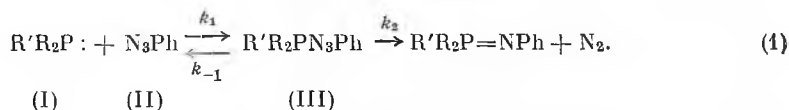
Л. Ф. КАСУХИН, М. П. ПОНОМАРЧУК, Т. И. КЛЕПА,
В. П. ЛЫСЕНКО, Л. А. РЕПИНА, Ю. Г. ГОЛОЛОБОВ

ОЦЕНКА СОПРЯЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ С ФОСФОРОМ ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ШТАУДИНГЕРА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 27 I 1976)

Влияние электронных свойств заместителей при фосфоре на скорость реакций, в которых Р-атом является реакционным центром, предложено (^{1, 2}) характеризовать эффективными константами $\sigma_{\text{ф}}^{\Phi} = \sigma_I^{\Phi} + \alpha \sigma_R^{\Phi}$. Коэффициент α учитывает долю резонансного вклада σ_R^{Φ} заместителей, которая может меняться от реакции к реакции при неизменной величине индуктивного влияния σ_I^{Φ} .

Мы исследовали кинетику реакции Штаудингера ряда соединений трехвалентного фосфора (см. табл. 1) с фенилазидом в ТГФ. Эта реакция протекает в две стадии с образованием промежуточного аддукта (III) в результате нуклеофильной атаки фосфорсодержащего соединения (I) на азид (II) и последующим его внутримолекулярным расщеплением (³).



Накопление азота при условии $[\text{II}]_0 \gg [\text{I}]_0$ после непродолжительного индукционного периода описывается линейным уравнением (⁴)

$$\ln \frac{[\text{N}_2]_{\infty}}{[\text{N}_2]_{\infty} - [\text{N}_2]_t} = \ln \frac{k_1^* - k_2^*}{k_1^*} + k_2^* t, \quad (2)$$

которое может быть использовано для оценки эффективных констант скорости k_1^* и k_2^* , связанных соотношением (3) с истинными константами элементарных стадий реакции (1).

$$k_{12}^* = \frac{1}{2} [k_1 [\text{II}]_0 + k_{-1} + k_2 \pm \{ (k_1 [\text{II}]_0 + k_{-1} + k_2)^2 - 4k_1 k_2 [\text{II}]_0 \}^{1/2}]. \quad (3)$$

При существенной необратимости первой стадии ($K = k_1/k_{-1} > 20$) эффективные константы практически совпадают с истинными. Из линейных зависимостей экспериментальных величин $(k_1^* + k_2^*)$ и $k_1^* \cdot k_2^*$ от $[\text{PhN}_3]_0$ для реакции PhN_3 с $(\text{EtO})_2\text{PNEt}_2$, $(\text{EtO})_2\text{PNMe}_2$ и $(\text{EtO})_3\text{P}$ (ТГФ, 20°) найдены константы равновесия K 52 ± 19 , 56 ± 25 и $40 \pm 15 \text{ M}^{-1}$, поэтому приближение $k_{12}^* \simeq k_{12}$ можно считать обоснованным.

Корреляция приведенных в табл. 1 констант скорости k_1 и k_2 с $\Sigma \sigma^{\Phi} = \Sigma (\sigma_I^{\Phi} + \sigma_R^{\Phi})$ заместителей явно нелинейны (см. рис. 1), как и в ряде реакций с атакой на четырехкоординированный фосфор (^{1, 2}). Однако с учетом варьируемого вклада резонансного взаимодействия R и R' с фосфором в переходном состоянии эти зависимости приобретают линейную форму (рис. 2).

$$\Sigma (\sigma_I^{\Phi} + 0,19 \sigma_R^{\Phi}) = 1,687 - 1,601 \lg k_1, \quad (4)$$

$$\Sigma (\sigma_I^{\Phi} + 1,41 \sigma_R^{\Phi}) = 0,878 \lg k_2 - 2,548. \quad (5)$$

Как следует из уравнения (4), реакционная способность трехвалентного фосфора в стадии нуклеофильной атаки на N-атом азида определяется, главным образом, индуктивным влиянием заместителей в соединении I вследствие низкого вклада σ_R^Φ ($\alpha_1=0,19$). Одной из возможных причин слабого сопряжения фосфора с заместителями R и R' в этой стадии может быть сходство структуры фосфорсодержащего фрагмента переходного состояния с исходной молекулой R'R₂P. Поскольку способность к p_π - d_π -сопряжению трехкоординированного фосфора выражена более

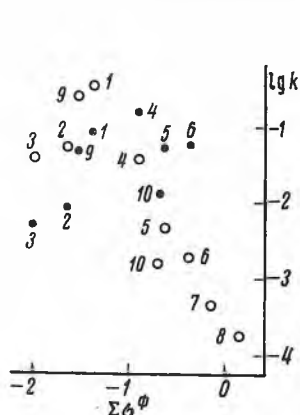


Рис. 1. Зависимость $\lg k_1$ (светлые точки) и $\lg k_2$ (темные) от $\Sigma\sigma^\Phi$ заместителей R и R' в реакции R'R₂P с PhN₃ (ТГФ, 20°). Здесь и на рис. 2, 3, 4, обозначение точек соответствует нумерации R'R₂P в табл. 1

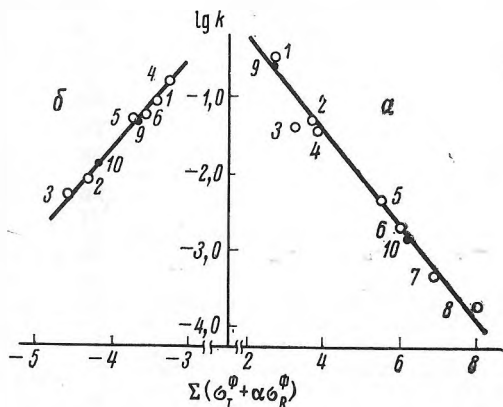


Рис. 2. Двухпараметровая корреляция $\lg k$ с $\Sigma(\sigma_1^\Phi + \alpha\sigma_R^\Phi)$ заместителей R и R' в R'R₂P для реакции R'R₂P с PhN₃ (ТГФ, 20°); а — первая стадия, точка 3 в корреляцию не включена, $\alpha_1=0,19$, $\lg k_1=1,014-0,617\Sigma(\sigma_1^\Phi + 0,19\sigma_R^\Phi)$, $\rho_1 \pm S_\rho = -0,62 \pm 0,03$, $r=0,994$, $S=0,144$; б — вторая стадия, $\alpha_2=1,44$, $\lg k_2=2,851 \pm 1,126\Sigma(\sigma_1^\Phi + 1,44\sigma_R^\Phi)$, $\rho_2 \pm S_\rho = +1,13 \pm 0,06$, $r=0,994$, $S=0,071$

слабо, чем четырехкоординированного, несущего частичный положительный заряд, наблюдаемые резонансные характеристики $\alpha\sigma_R^\Phi$ почти в 5 раз меньше величин σ_R^Φ , вычисленных (1) для заместителей в кислотах RR'РООН. В стадии мономолекулярного распада промежуточного аддукта (III) резонансное взаимодействие с фосфором усиливается: коэффициент α_2 в корреляционном уравнении (5) равен 1,41. Этот результат, видимо, обусловлен тем, что в переходном состоянии Р-атом аддукта (III) приобретает фосфониевый характер. Появление же положительного заряда на фосфоре, как известно (5), сопровождается сжатием его d -орбиталей и облегчением p_π - d_π -сопряжения. Знак параметров ρ ($\rho_1=-0,62$, $\rho_2=+1,13$) σ -корреляций (см. рис. 2) указывает на стабилизацию переходных состояний первой и второй стадий электронодонорными и электроноакцепторными заместителями R и R' соответственно, что вполне согласуется с предлагаемым (3) механизмом реакции (1).

Ввиду значительного различия величин α_1 и α_2 корреляционные уравнения (4) и (5) можно использовать для оценки индуктивной и резонансной составляющих σ^Φ новых заместителей R'. Для этого достаточно определить константы скорости k_1 и k_2 реакции PhN₃ с R'R₂P, где R — заместители с известными σ_1^Φ и σ_R^Φ , и решить систему двух уравнений (4) и (5) относительно σ_1^Φ и σ_R^Φ радикала R'. Этот прием, разумеется, можно считать корректным только в случае однотипности механизма реакции PhN₃ с исследуемым соединением R'R₂P и серией модельных ФОС, для которых выведены уравнения (4) и (5). Наиболее простым способом проверки тождественности механизмов является анализ изокINETических зависимостей в серии реакций с вариацией заместителей в одном из реагентов. Идентичность механизма в такой серии проявляется в линейной

зависимости $\lg k$ каждой конкретной реакции при двух фиксированных температурах ⁽⁶⁾. Системы с иным механизмом из этой зависимости выпадают. Как видно из рис. 3, обе стадии реакции PhN₃ с серией модель-

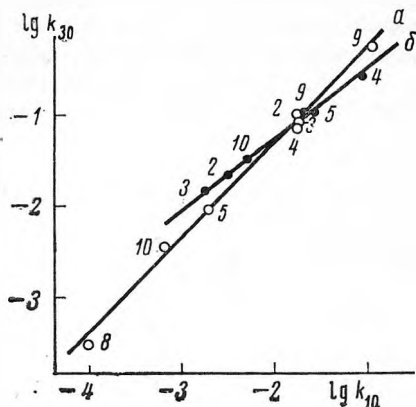


Рис. 3. Корреляции $\lg k$ реакции R'R₂P с PhN₃ в ТГФ при 10 и 30° С; а — первая стадия, $\lg k_{30}=0,754+1,051 \lg k_{10}$, изокINETическая температура $\beta=123^\circ \text{K}$, $r=0,998$, $S=0,082$; б — вторая стадия, $\lg k_{30}=0,203 \pm 0,725 \lg k_{10}$, $\beta=386^\circ \text{K}$, $r=0,995$, $S=0,053$

ных ФОС (R'R₂P № 2—5,8 в табл. 1) действительно изокINETические и эти графики можно применять в качестве первичного теста механизма исследуемых реакций.

Описанный метод был использован для определения σ^Φ и ее составляющих σ_I^Φ и σ_R^Φ диметилсульфоксонийметилidного $-\text{CH}\ddot{\text{S}}^+(\text{O})\text{Me}_2$ и дикарбоэтоксиметильного $-\text{CH}(\text{COOEt})_2$ радикалов по кинетическим параметрам взаимодействия соединений $(\text{EtO})_2\text{PCH}\ddot{\text{S}}^+(\text{O})\text{Me}_2$ (IV) и $(\text{EtO})_2\text{PCH}(\text{COOEt})_2$ (V) с PhN₃ (см. табл. 1). Обе реакции хорошо укладываются в изокINETические серии (см. рис. 3) и, таким образом, уравнения (4), (5) к ним применимы.

Для радикала $-\text{CH}\ddot{\text{S}}^+(\text{O})\text{Me}_2$ получены $\sigma_I^\Phi=-0,97$, $\sigma_R^\Phi=-0,17$, $\sigma^\Phi=\sigma_I^\Phi+\sigma_R^\Phi=-1,14$, а для группы $-\text{CH}(\text{COO}\cdot\text{Et})_2$ $\sigma_I^\Phi=+3,17$, $\sigma_R^\Phi=-3,46$, $\sigma^\Phi=-0,29$.

Суммарный электронодонорный характер этих заместителей имеет разную

природу: в случае илidного радикала он обусловлен преимущественным индуктивным влиянием на фосфор, а в случае малонового радикала — резонансным. Введение фосфорсодержащего заместителя в илid $\text{H}_2\ddot{\text{C}}\ddot{\text{S}}^+(\text{O})\text{Me}_2$ сопровождается его заметной стабилизацией ⁽⁷⁾ и, основываясь на приведенных выше данных, эту дополнительную стабилизацию следует отнести за счет делокализации отрицательного заряда с α -С-атома на фосфор, главным образом, по индуктивному механизму. Наличие сравнительно сильного сопряжения группы $-\text{CH}(\text{COOEt})_2$ с фосфором ($\sigma_R^\Phi=-3,46$), по-видимому, связано с донорной функцией карбонильного кислорода при перекрывании его *p*-орбиталей с вакантными *d*-орбиталями четырехкоординированного Р-атома. Аналогичные взаимодействия предполагают также для заместителей ROCH₂ и ROCH₂CH₂ ⁽¹⁾.

Надежность вычисленных значений σ^Φ подтверждена следующими экспериментами. В работе ⁽⁸⁾ найдена линейная связь

$$\delta^F=13,50-0,90\Sigma\sigma^\Phi, \quad r=0,982, \quad S=0,200 \quad (6)$$

между химическим сдвигом (в м.д. относительно внутреннего стандарта PhF) сигнала я.м.р. F¹⁹ фосфазосоединений (VI) и $\Sigma\sigma^\Phi$ заместителей R, R' и R''.



Для соединений [VIa R=R'=EtO, R''= $\text{CH}\ddot{\text{S}}^+(\text{O})\text{Me}_2$] экспериментальное значение δ^F $15,10 \pm 0,1$ м.д. находится в хорошем соответствии с величиной δ^F 14,91 м.д., рассчитанной по уравнению (6) при $\Sigma\sigma^\Phi=-2 \cdot 0,21+(-1,14)=-1,56$. По уравнению ⁽⁹⁾

$$\text{p}K_a=2,01-1,31\Sigma\sigma^\Phi, \quad r=0,993 \quad (7)$$

для кислоты $(\text{EtOOC})_2\text{CHP}(\text{O})(\text{OEt})\text{OH}$ (VII) с учетом $\Sigma\sigma^\Phi=-0,21+(-0,29)=-0,50$ рассчитано $\text{p}K_a=2,66$, практически совпадающее с най-

Константы скорости элементарных стадий реакций $R'R_2P$ с PhN_3
(ТГФ, 20°, $[PhN_3]_0 = 0,96 M$, $[R'R_2P]_0 = 0,07 M$)

№ соединения	$R'R_2P$	$k_1 \cdot 10^3, M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$
1	$(EtO)_2PMe$	$346,0 \pm 58,0$	$86,6 \pm 15,8$
2	$(EtO)_2PNMe_2$	$52,6 \pm 1,2$	$8,50 \pm 0,1$
3	$(EtO)_2PNEt_2$	$40,9 \pm 1,5$	$5,28 \pm 0,1$
4	$(EtO)_2PPh$	$36,7 \pm 1,1$	$154,0 \pm 5,0$
5	$(EtO)_3P$	$4,48 \pm 0,1$	$53,3 \pm 1,8$
6	$(MeO)_3P$	$1,97 \pm 0,1$	$56,1 \pm 12,3$
7	$(PhO)_3P$	$0,44 \pm 0,01$	—
8	$(EtO)_2PF^+ +$	$0,18 \pm 0,01$	—
9	$(EtO)_2PCHS(O)Me_2$	$253,0 \pm 10,0$	$47,6 \pm 1,0$
10	$(EtO)_2PCH(COOEt)_2^*$	$1,59 \pm 0,08$	$13,1 \pm 0,5$

* Данные из работы (4).

денной экспериментально величиной pK_a $2,60 \pm 0,02$ (50% водный спирт).

Кинетическое разделение полярных констант σ^p на составляющие σ_I^p и σ_R^p не может быть точнее основного метода (1), так как оно исходит из тех же предпосылок и допущений. Преимущество кинетического подхода заключается лишь в возможности расширения σ^p -шкалы и в более простом анализе компонентов σ^p .

(P,P - Диэтокси - N-*n*-фторфенилфосфазил)-диметилсульфоксонийметилд (VIa) получен реакцией эквивалентных количеств иллада (IV) и *n*-FC₆H₄N₃ в эфире (20°, 1 час), выход 70%.

Найдено %: P 9,41; S 10,16; N 4,22
C₁₃H₂₁FNO₃PS. Вычислено %: P 9,65; S 9,98; N 4,36

И.-к. (тонкий слой $\nu_{\max}$): 1035 (P—O—C), 1170 (S=O), 1240 (P=N) см⁻¹. Я.м.р. F¹⁹ (CCl₄, 20°, внутренний стандарт PhN): мультиплет, δ 15,10 м.д.

О-Этилдикарбоэтоксиметилфосфоновая кислота (VII) получена бромированием соединения V (Br₂, хлороформ, -50°) с последующим гидролизом (водн. Et₃N) промежуточно образующегося бромангидрида этилового эфира дикарбоэтоксиметилфосфоновой кислоты. Выход 84%, содержание основного продукта 95,3%, n_D^{20} 1,4500. И.-к. (тонкий слой, $\nu_{\max}$): 1740—1750 (C=O), 1270, 1310 (P=O), 2500—2700 (P—OH) см⁻¹. Соединения IV (7) и V (10) синтезированы по описанным ранее методам.

Институт органической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступило
16 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Мастюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., т. 38, 1751 (1969). ² М. И. Кабачник, Химия и применение фосфорорг. соединений, Тр. V конфер., «Наука», 1974, стр. 257. ³ J. E. Leffler, R. D. Temple, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5235 (1967). ⁴ Л. Ф. Касухин, М. П. Пономарчук и др., ДАН, т. 224, 85 (1975). ⁵ D. P. Craig, A. Mawcoll et al., J. Chem. Soc., 1954, 332. ⁶ O. Exner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 29, 1094 (1964). ⁷ В. П. Лысенко, И. Е. Болдеску и др., ЖОХ, т. 45, 2341 (1975). ⁸ Г. К. Генкина, В. А. Гилларов, М. И. Кабачник, ДАН, т. 188, 1288 (1969). ⁹ М. И. Кабачник, ДАН, т. 110, 393 (1956). ¹⁰ О. И. Колодяжный, Л. А. Репина, Ю. Г. Гололобов, ЖОХ, т. 44, 1275 (1974).