

УДК 547.241

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИФЕНИЛФОСФИНА К ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЕ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.И. Галкин, А.В. Салин, Ю.В. Бахтиярова

Аннотация

Впервые изучены кинетические закономерности реакции нуклеофильного присоединения трифенилфосфина к итаконовой кислоте в серии растворителей – метаноле, этаноле, пропаноле-1, ацетонитриле и уксусной кислоте. Показано, что вид кинетического уравнения реакции может меняться в зависимости от природы среды. Установлено, что в спиртах и ацетонитриле параллельно осуществляются два канала переноса протона к карбанионному центру: внутри- и межмолекулярный. На основе кинетического уравнения проведено разделение эффективных констант скорости на элементарные составляющие би- и тримолекулярного направлений реакции. При использовании в качестве растворителя уксусной кислоты реализуется только тримолекулярный канал с передачей протона от молекулы растворителя, что приводит к существенному увеличению скорости взаимодействия. На основе определенных кинетических и активационных параметров реакции предложен ее механизм, соответствующий в основных чертах установленному ранее для аналогичной реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой.

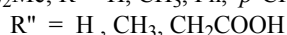
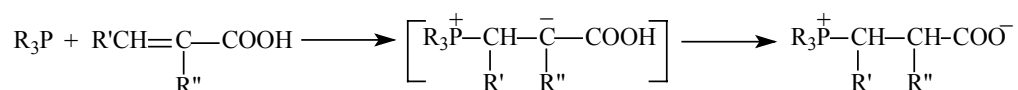
Ключевые слова: карбоксилатные фосфабетаины, трифенилфосфин, непредельные карбоновые кислоты, кинетика и механизм реакции.

Введение

Фосфабетаины представляют собой цвиттер-ионные молекулы, в которых катионный фосфониевый и анионный центры разделены в пространстве системой ковалентных связей. Они являются типичными интермедиатами на пути многих важнейших реакций в фосфорорганической химии. В ряде случаев такие структуры обладают достаточной устойчивостью и могут быть выделены в виде индивидуальных соединений. Основным методом получения фосфониевых цвиттер-ионов является нуклеофильное присоединение третичных фосфинов по активированным кратным связям различных ненасыщенных соединений. В последнее время число публикаций в отечественной и зарубежной литературе, посвященных синтезу новых стабильных фосфабетаинов, неуклонно возрастает [1–3], что является результатом осознания значимости этих реакций для получения соединений с практически полезными свойствами и подчеркивает актуальность исследований в данной области. К сожалению, указанные работы имеют в основном синтетический характер, а механизм взаимодействия остается неизученным и лишь предполагается авторами. Однако создание теоретически обоснованного подхода к получению фосфабетаинов, а также реше-

ние вопросов, связанных с особенностями их строения и стабильности, ролью внешних и внутренних факторов, определяющих их образование и последующую реакционную способность, возможно только через установление механизмов данных реакций.

Используя в качестве субстратов α , β -непредельные карбоновые кислоты, в нашей исследовательской группе была получена широкая серия устойчивых карбоксилатных фосфабетаинов [4–6]:

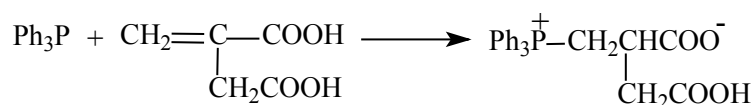


К настоящему времени накоплен достаточно большой в синтетическом плане экспериментальный материал, и возникла необходимость его не только качественной, но и количественной интерпретации, в связи с чем на примере акриловой кислоты было начато изучение механизма образования карбоксилатных фосфабетаинов [7]. Хотя полученные результаты и позволили выявить многие важные закономерности данной реакции и предложить наиболее вероятный ее механизм, многие вопросы оставались не до конца выясненными и требовали более глубокого исследования. Поэтому продолжение данной работы с расширением круга исходных непредельных карбоновых кислот с целью выявления общего характера подобных взаимодействий представлялось весьма актуальным.

В настоящей статье представлены результаты кинетического исследования реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в различных растворителях.

1. Результаты и обсуждение

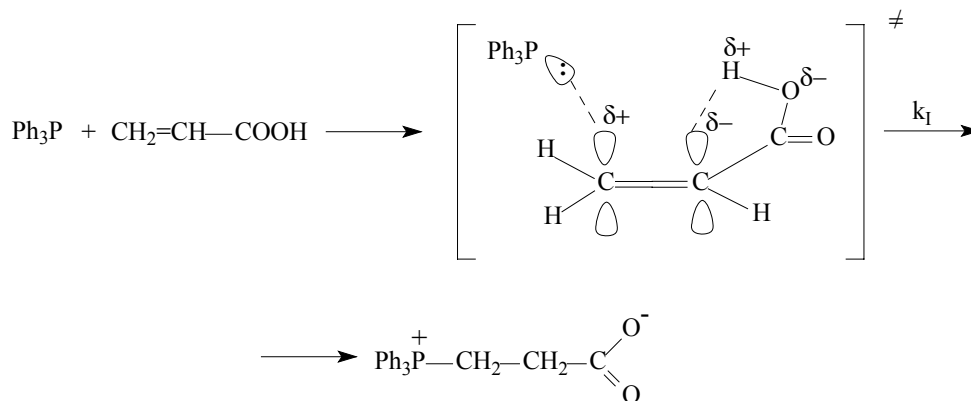
Проведено изучение кинетики реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в серии растворителей – метаноле, этаноле, пропаноле-1, ацетонитриле и уксусной кислоте:



Ранее было показано [7], что аналогичная реакция акриловой кислоты с трифенилфосфином в спиртах протекает по общему второму порядку – первому по каждому из реагентов. В то же время в ацетонитриле был установлен общий третий порядок – первый по третичному фосфину и второй по акриловой кислоте. Предложен механизм данной реакции, согласно которому одновременно с нуклеофильной атакой атома фосфора на терминальную p -орбиталь $C=C$ -кратной связи начинается перенос карбоксильного протона к α -углеродному атому акриловой кислоты.

В спиртах передача протона от атакующей молекулы акриловой кислоты происходит либо внутримолекулярно, либо по системе водородных связей с

участием растворителя. Апротонный и протоноакцепторный ацетонитрил подавляет внутримолекулярный перенос, и для протонирования карбанионного центра требуется вторая молекула кислоты:



Было предложено, что вовлечение во взаимодействие двухосновной итаконовой кислоты позволит исключить возможность реализации межмолекулярного протонирования за счет участия в реакции второй карбоксильной группы кислоты и приведет к экспериментальному первому порядку реакции по каждому из реагентов во всех выбранных растворителях. Однако в результате проведенного кинетического исследования обнаружили достаточно сложный характер реакции.

В спиртах и ацетонитриле нами установлен первый порядок реакции по трифенилфосфину и дробный, больший единицы, порядок по итаконовой кислоте (см. табл. 1). При этом наблюдалась зависимость порядка реакции по итаконовой кислоте от ее концентрации в растворе. Такой сложный характер взаимодействия можно объяснить только совместной реализацией внутри- и межмолекулярного каналов переноса протона в активированном комплексе, что приводит к образованию карбоксилатного фосфатаина или фосфониевой соли соответственно. Вклад каждого из направлений влияет на наблюдаемую величину порядка реакции по кислоте, который в общем случае должен лежать в пределах от единицы до двух.

Табл. 1

Эффективные константы скорости псевдопервого порядка и усредненный порядок по кислоте для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в различных растворителях (30 °С)

Растворитель	$k' \cdot 10^3, \text{с}^{-1} *$	Средний порядок
Метанол	0.13	1.21 ^{**}
Этанол	0.08	1.33 ^{**}
Пропанол-1	0.07	1.40 ^{**}
Ацетонитрил	0.54	1.50 ^{***}

* При $C_k = 0.1 \text{ M}$; ** в интервале $C_k = 0.05 \div 0.5 \text{ M}$; *** в интервале $C_k = 0.01 \div 0.1 \text{ M}$

Такая качественная интерпретация установленных кинетических закономерностей, безусловно, понятна и не вызывает сомнений. В некоторой степени

она расширяет общие представления о механизме взаимодействия третичных фосфинов с α, β -непредельными карбоновыми кислотами как о процессе конкурирующего образования карбоксилатного фосфатаина и фосфониевой соли. Но совершенно очевидно, что проводить количественный анализ эффективных констант скорости (и производных от них активационных параметров) без разделения на элементарные составляющие по меньшей мере некорректно.

Поэтому ключевым моментом исследования явилась теоретическая разработка и экспериментальное осуществление подхода к разделению наблюдаемой эффективной константы скорости k' на элементарные составляющие, то есть определение истинных констант скорости второго и третьего порядка, корректно описывающих два альтернативных канала реакции.

В соответствии с теорией химической кинетики общее кинетическое уравнение для рассматриваемой реакции с двумя параллельными каналами будет иметь следующий вид:

$$W = k_{II} C_{\Phi} C_K + k_{III} C_{\Phi} C_K^2 = (k_{II} C_K + k_{III} C_K^2) C_{\Phi} = k' C_{\Phi}, \quad (1)$$

где C_K – концентрация итаконовой кислоты; C_{Φ} – концентрация трифенилфосфина; k_{II} – константа скорости второго порядка; k_{III} – константа скорости третьего порядка; $k' = k_{II} C_K + k_{III} C_K^2$ – наблюдаемая в кинетическом эксперименте «эффективная» константа скорости псевдопервого порядка при $C_K \gg C_{\Phi}$.

Несложные преобразования уравнения (1) позволяют перейти к уравнению (2):

$$k'/C_K = k_{II} + k_{III} C_K, \quad (2)$$

которое является линейным относительно концентрации итаконовой кислоты C_K и откуда можно определить элементарные константы k_{II} и k_{III} .

Безусловно, такой подход к определению элементарных констант скорости путем построения концентрационных зависимостей типа (2) для каждой температуры и в каждом из растворителей является весьма трудоемким, однако это единственно возможный путь разделения эффективной константы скорости на элементарные составляющие. Примеры проведенного нами разделения констант на основе уравнения (2) для различных растворителей приведены на рис. 1, а–г. Высокое качество полученных линейных зависимостей свидетельствует о справедливости предложенного подхода и надежности определения на его основе элементарных констант скорости, значения которых приведены в табл. 2. Из нее видно, что в ряду метанол – этанол – пропанол-1 скорость бимолекулярного направления реакции падает, а тримолекулярного – несколько увеличивается. При переходе от спиртов к ацетонитрилу увеличивается скорость обоих каналов реакции, причем константа скорости третьего порядка возрастает особенно резко. Такой характер изменений, вероятнее всего, связан с более сильной специфической сольватацией итаконовой кислоты в спиртах, препятствующей ее вовлечению в реакцию, а также отсутствием возможности стабилизации цвиттер-ионной формы в ацетонитриле за счет образования водородной связи с растворителем, как это имеет место в случае спиртов. Аналогичная картина наблюдалась ранее и для реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой, которая в ацетонитриле протекает значительно быстрее, чем в спиртах, причем по общему третьему порядку [7].

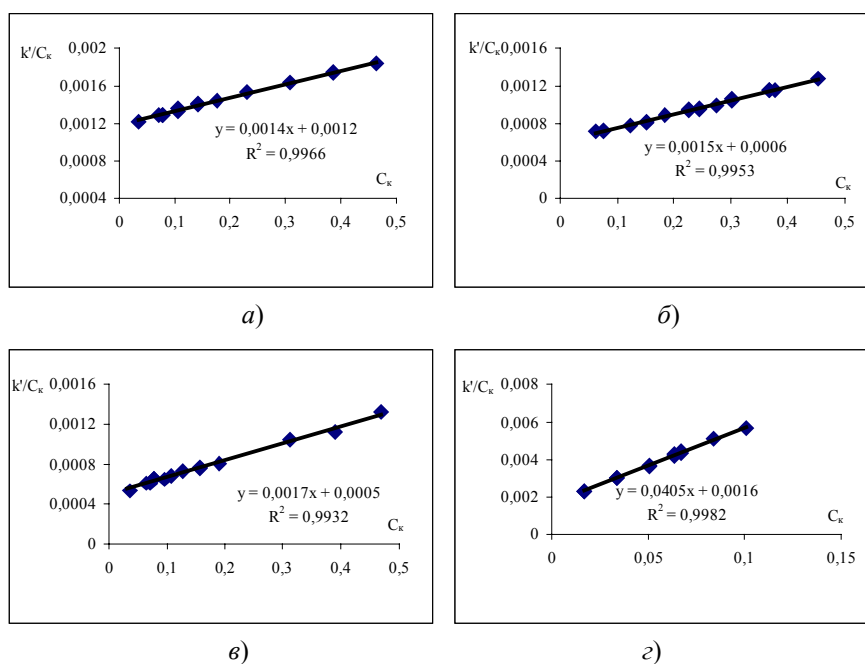


Рис. 1. Разделение констант скорости второго и третьего порядков для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в различных растворителях (а – метанол, б – этанол, в – пропанол-1, г – ацетонитрил), $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$

Табл. 2

Константы скорости второго и третьего порядков для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой ($30\text{ }^\circ\text{C}$)

Растворитель	$k_{II} \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{III} \cdot 10^3, \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
Метанол	1.2	1.4
Этанол	0.6	1.5
Пропанол-1	0.5	1.7
Ацетонитрил	1.6	40.5
Уксусная кислота	52.9	–

Поскольку в тримолекулярном процессе роль второй молекулы итаконовой кислоты сводится к простому протонированию карбанионного центра и образующийся в составе фосфониевой соли анион не способен подвергаться нуклеофильной атаке фосфина, с синтетической точки зрения такой канал представляется нецелесообразным: нарушается эквимольное соотношение реагентов, для количественного протекания реакции требуется избыток неопределяемой кислоты. В этой связи в качестве среды для проведения реакции мы решили использовать растворитель с ярко выраженными протонодонорными свойствами и остановили свой выбор на уксусной кислоте, удовлетворяющей всем необходимым требованиям для проведения кинетических измерений. Предполагали, что уксусная кислота возьмет на себя функцию протонодонорного реагента и тем самым будет способствовать переносу протона в активированном комплексе. При этом уменьшения скорости реакции за счет снижения нуклео-

фильности трифенилфосфина из-за специфической сольватации ожидать не следовало, исходя из очень низкой основности трифенилфосфина и его способности образовывать Н-комплексы только с концентрированными растворами минеральных кислот.

Действительно, в уксусной кислоте, в отличие от других исследованных растворителей, не требуется участия второй молекулы итаконовой кислоты. Рассматриваемая реакция имеет общий второй порядок, первый – по каждому из реагентов и подчиняется простому кинетическому уравнению (3):

$$W = k_{II} C_k C_\phi = k' C_k, \quad (3)$$

где $k' = k_{II} C_\phi$, поэтому из зависимости константы скорости псевдопервого порядка от концентрации итаконовой кислоты (рис. 2) в данном случае можно легко определить истинную константу скорости (см. табл. 2).

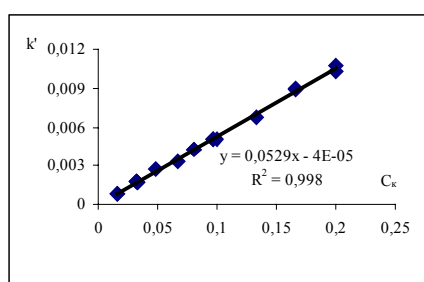


Рис. 2. Определение истинной константы скорости второго порядка для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой (уксусная кислота, 30 °С)

В ходе исследования установлены также активационные параметры реакции в среде ацетонитрила, пропанола-1 и уксусной кислоты. Для этого на основе соответствующих кинетических уравнений (1) и (3) были определены значения истинных констант скорости реакции при различных температурах. Высокое качество полученных при этом аррениусовых зависимостей (см. рис. 3–5) является дополнительным подтверждением корректности предложенного подхода для определения истинных констант скорости. Установленные из этих зависимостей активационные параметры реакции представлены в табл. 3. Из нее видно, что:

1. В пропаноле-1 значения энтальпии активации обоих направлений (би- и тримолекулярного) выше, чем в ацетонитриле, что хорошо согласуется с заметно меньшей скоростью реакции в среде пропанола-1 и лишний раз подтверждает корректность проведенного разделения констант.

2. В растворителях, в которых реализуются оба канала реакции (ацетонитрил и пропанол-1), соответствующие активационные параметры би- и тримолекулярного процессов достаточно близки между собой, что и определяет возможность их параллельного осуществления. В то же время для пропанола-1 энтальпия активации ниже для бимолекулярного направления реакции, а для ацетонитрила – для тримолекулярного. Это полностью соответствует закономерностям, установленным ранее для реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой [7].

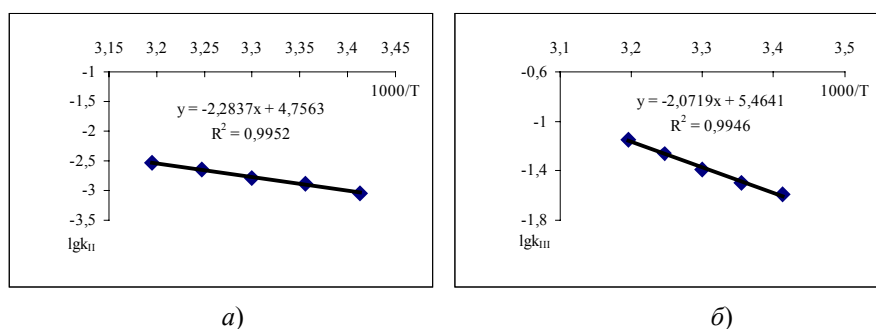


Рис. 3. Зависимости $\lg k_{II}$ (а) и $\lg k_{III}$ (б) от $1/T$ для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в ацетонитриле

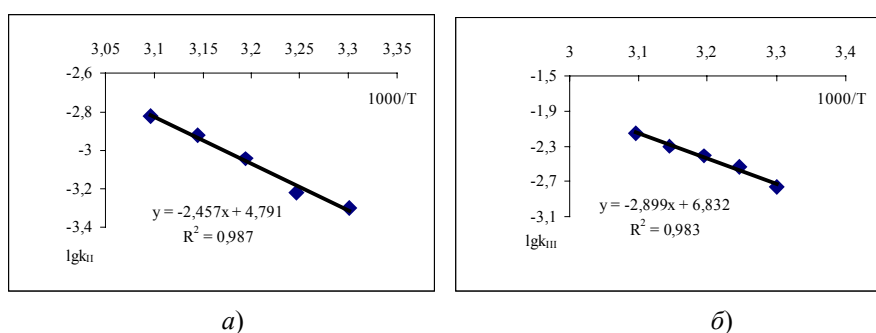


Рис. 4. Зависимости $\lg k_{II}$ (а) и $\lg k_{III}$ (б) от $1/T$ для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в пропанол-1

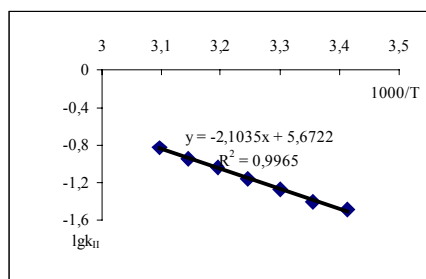


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{II}$ от $1/T$ для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в уксусной кислоте

3. Энтропия активации во всех случаях имеет достаточно большие отрицательные значения, свидетельствующие о высокой упорядоченности переходного состояния, что подтверждает основные черты предложенного ранее механизма [7].

На рис. 6 приведены изокинетические зависимости $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ для обоих каналов реакции. Они однозначно свидетельствуют об отсутствии единой зависимости в указанных координатах, что указывает на заметное различие в механизмах би- и тримолекулярного каналов реакции.

Табл. 3

Активационные параметры для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в различных растворителях

	Ацетонитрил	Пропанол-1	Уксус. кислота
ΔH_{II}^\ddagger , ккал·моль ⁻¹	9.8	10.6	9.0
ΔS_{II}^\ddagger , э.е.	-38.9	-38.6	-34.7
ΔH_{III}^\ddagger , ккал·моль ⁻¹	8.9	12.6	—
ΔS_{III}^\ddagger , э.е.	-35.6	-29.3	—

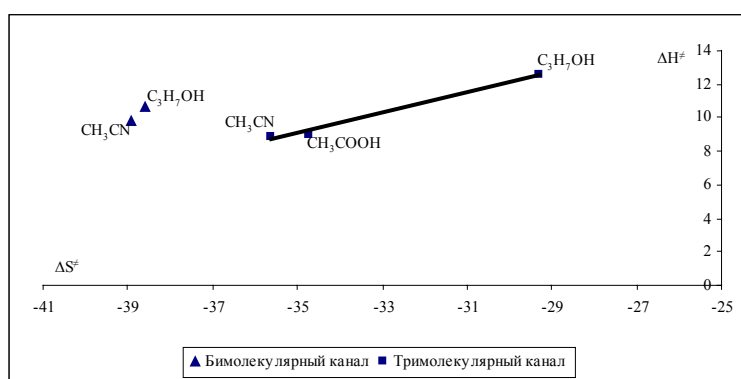
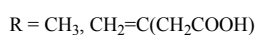
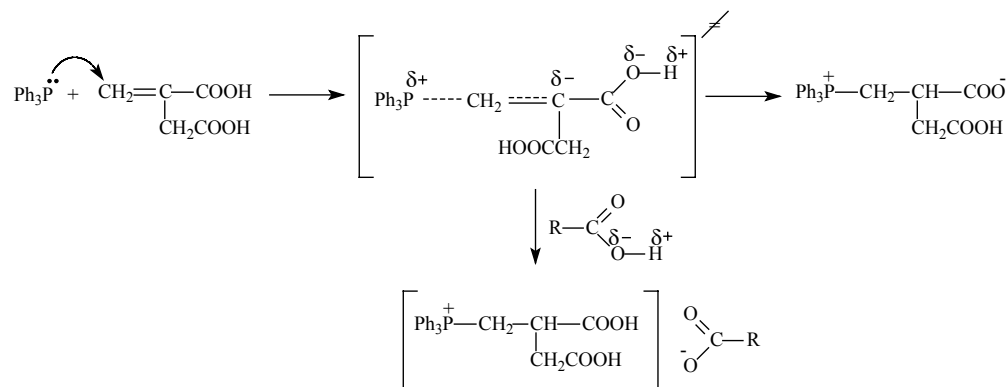


Рис. 6. Изокинетические зависимости $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$

При этом точка для уксусной кислоты ложится на прямую с точками для тримолекулярного направления реакции в среде ацетонитрила и пропанола-1. Это подтверждает вывод о том, что в уксусной кислоте в качестве донора протона выступает не атакующая трифенилфосфином молекула итаконовой кислоты, а сам растворитель.

На основе проведенного исследования можно предложить следующий механизм реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой:



В спиртах и ацетонитриле реализуются оба канала реакции. В уксусной кислоте (за счет ее большой концентрации как растворителя) – только тримоле-

кулярный механизм, но с переносом протона в активированном комплексе не от второй молекулы итаконовой кислоты, а от самой уксусной кислоты, вследствие чего формально наблюдается общий второй порядок реакции – первый по трифенилфосфину и итаконовой кислоте.

Этот механизм в целом хорошо согласуется с установленным ранее для акриловой кислоты [7], хотя имеется и ряд существенных отличий. Так, для акриловой кислоты в спиртах, хлороформе, дихлорэтано реализовался только бимолекулярный канал реакции, а в ацетонитриле – только тримолекулярный. В случае же итаконовой кислоты во всех изученных растворителях (за исключением уксусной кислоты, на что имеются особые отмеченные выше причины) параллельно реализуются оба канала реакции, и даже ацетонитрил не способен полностью блокировать внутримолекулярный перенос протона, как это было в случае акриловой кислоты. Итак, наличие второй карбоксильной группы в молекуле итаконовой кислоты вносит заметную специфику в кинетическую картину реакции, выравнивая каким-то образом энергетическую предпочтительность обоих каналов реакции, то есть делая соизмеримой их свободную энергию активации.

Таким образом, установлено, что вид кинетического уравнения для реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой может меняться в зависимости от природы растворителя. Предложен и апробирован надежный метод разделения эффективных констант скорости этой сложной реакции, протекающей в большинстве растворителей по двум параллельным каналам, на элементарные составляющие. Это, в свою очередь, позволяет корректно определять кинетические и активационные параметры каждого из маршрутов, открывая прямой путь к конечной цели исследования – установлению более тонких деталей механизма этой интересной реакции. Последовательное распространение предложенного подхода на широкую серию растворителей позволит в дальнейшем достичь указанной цели.

2. Экспериментальная часть

Исследования проводили спектрофотометрическим методом на приборе Lambda 35 с термостатируемой кюветой (точность термостатирования ± 0.1 °C) в среде указанных растворителей на длине волны 290 нм в условиях спектрофотометрического контроля за концентрацией трифенилфосфина и большой избыточной концентрации итаконовой кислоты. Толщина пропускающего слоя 1 см. Кинетические измерения проводили в интервале температур от 20 °C до 50 °C. Константы скорости определяли по уменьшению оптической плотности полосы поглощения трифенилфосфина в реакционных смесях. Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывали методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона анаморфозы кинетической кривой в координатах $\ln(D_x - D_\infty) - t$, где D_x – текущая оптическая плотность, D_∞ – конечная оптическая плотность по завершении реакции, t – время. Ошибка в определении констант скорости не превышает $\pm 5\%$. Истинные константы скорости определяли на основе соответствующих кинетических уравнений по описанному выше способу. Активационные параметры рассчитывали из температурной зависимости констант скорости согласно [8, с. 158].

Summary

V.I. Galkin, A.V. Salin, Yu.V. Bakhtiyarova. Kinetics and Mechanism of Addition of Triphenylphosphine to Itaconic Acid in Various Solvents.

By the method of spectrophotometry the kinetics of reaction of triphenylphosphine with itaconic acid has been investigated in a series of solvents – methanol, ethanol, propanol-1, acetonitrile and acetic acid. The form of kinetic equation depends on the nature of solvent. The proton transfer to carbanionic center in alcohols and acetonitrile occurs both from carboxyl group of attacked molecule of the acid and from the second acid molecule. On the basis of kinetic equation, the effective speed constants have been divided into unlimite units of bi- and trimolecular reaction directions. Only trimolecular reaction path occurs in acetic acid with proton transfer from the solvent; that leads to appreciably higher rate of the reaction. On the basis of kinetic and activation parameters obtained, the reaction mechanism has been suggested, which is in good agreement with the main features of previously established one for analogous reaction of triphenylphosphine with acrylic acid.

Key words: carboxylate phosphobetaines, triphenylphosphine, unsaturated carboxylic acids, kinetics, reaction mechanism.

Литература

1. *Гололобов Ю.Г., Крылова Т.О., Коломникова Г.Д., Гарбузова И.А.* Стабильные цвиттер-ионы на основе этил-2-цианоакрилата и третичных фосфинов // Журн. общ. химии. – 1994. – Т. 64, Вып. 3. – С. 409–410.
2. *Yavari I., Alizadesh A., Anary-Abbasinejad M.* Stable 1,3-diionic organophosphorus compounds derived from ethynyl phenyl ketone // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem. – 2002. – V. 177. – P. 81–86.
3. *Zhu X.-F., Henry C.E., Kwon O.* Stable tetravalent phosphonium enolate zwitterions // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 6722–6723.
4. *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Шайхутдинов Р.А., Клочков В.В., Черкасов Р.А.* Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. 1. Трифенилфосфин и трифенилфосфит в реакциях с непредельными карбоновыми кислотами и их производными // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, Вып. 7. – С. 1104–1108.
5. *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. III. Фосфабетаины на основе третичных фосфинов и α , β -непредельных карбоновых кислот. Синтез, строение и химические свойства // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 412–418.
6. *Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* Карбоксилатные фосфабетаины на основе третичных фосфинов и непредельных дикарбоновых кислот // Журн. орг. химии. – 2007. – Т. 43, Вып. 2. – С. 215–221.
7. *Галкин В.И., Мальцев Д.Б., Собанов А.А., Бахтиярова Ю.В., Горохов В.Л.* Кинетика и механизм образования карбоксилатных фосфабетаинов в реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148, кн. 4. – С. 17–26.
8. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 442 с.

Поступила в редакцию
16.05.08

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *vig54@mail.ru*

Салин Алексей Валерьевич – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *salin555@mail.ru*

Бахтиярова Юлия Валерьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела прикладной химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *julbakh@hitv.ru*