УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 148, кн. 4 Естественные науки *2006*

УДК 547.26'118

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОКСИЛАТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ В РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

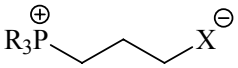
В.И. Галкин, Д.Б. Мальцев, А.А. Собанов, Ю.В. Бахтиярова, В.Л. Горохов

Аннотация

Впервые изучены кинетика и механизм образования карбоксилатных фосфабетаинов в реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами. Показано, что реакция протекает через промежуточное образование комплекса между третичным фосфином и C=C связью непредельной карбоновой кислоты. Структура комплекса рассчитана полуэмпирическим квантовохимическим методом PM3. Проведенный в рамках уравнения Коппеля – Пальма анализ влияния растворителей позволил сделать выводы о структуре переходного состояния и предложить механизм реакции, хорошо согласующийся со всей совокупностью полученных экспериментальных и расчетных данных.

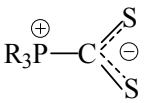
Введение

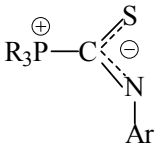
Одним из классов фосфорорганических соединений, интерес к которым резко возрос в последнее время, являются так называемые фосфабетаины, представляющие собой внутренние фосфониевые соли, в которых катионный фосфониевый и анионный центры соединены не ионной, а системой ковалентных связей:

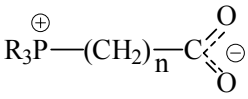


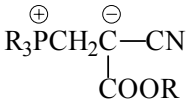
X = C, S, O, N

Интерес к подобным структурам обусловлен, прежде всего, тем, что очень часто они возникают в качестве интермедиатов во многих важнейших фосфорорганических реакциях, хотя известно относительно небольшое число и стабильных фосфабетаинов, некоторые из них представлены ниже:



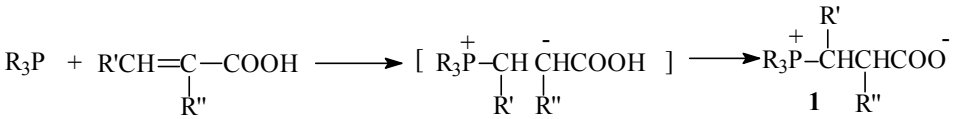






Если же учесть, что фосфабетаины, кроме всего прочего, являются прямыми элементоорганическими аналогами органических аминокислот с широким спектром потенциальных химических и биологических свойств, то резко возрастающий в последнее время интерес к этому классу соединений становится вполне понятным.

В последние годы в нашей исследовательской группе начаты и проводятся систематические исследования в области синтеза, строения и реакционной способности карбоксилатных фосфабетаинов типа **1**, получаемых в реакциях третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами, например:



R' = H, Ph, *p* $CH_3OC_6H_4$; R'' = H , CH_3

R = Ph, Bu;

Была получена широкая серия карбоксилатных фосфабетаинов, изучены их строение и реакционная способность в реакциях с различными электрофильными реагентами – галоидными алкилами, ацилами, арилизоцианатами, карбодиимидами [1–5]. Строение большинства ключевых структур было доказано прямым методом рентгеноструктурного анализа.

В то же время, кинетические закономерности и механизм образования самих карбоксилатных фосфабетаинов в указанной выше реакции до настоящего времени вообще не исследовались, хотя эти данные являются исключительно важными для понимания особенностей их строения, термодинамической стабильности и реакционной способности.

Изучение кинетики и механизма образования карбоксилатных фосфабетаинов типа **1** и составили предмет настоящего исследования.

1. Результаты и обсуждение

В представленной работе проведено кинетическое исследование реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами на примере взаимодействия трифенил- и метилдифенилфосфина с акриловой кислотой в серии различных растворителей (хлороформе, дихлорэтане, метаноле, изопропаноле, бутаноле и ацетонитриле).

Исследования проводились спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Lambda35 с термостатируемой кюветой (точность термостатирования ±0.1ºС) в среде указанных растворителей на длине волны 290 нм (где наблюдалось наибольшее изменение оптической плотности) в условиях псевдопервого порядка по отношению к третичным фосфинам с большой избыточной концентрацией акриловой кислоты, которая варьировалась в пределах от 0.005 до 0.2 М. Кинетические измерения проводили в интервале температур от 10ºС до 40ºС. Константы скорости определяли по уменьшению оптической плотности полос поглощения трифенилфосфина и метилдифенилфосфина в реакционных смесях. Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывали мето-

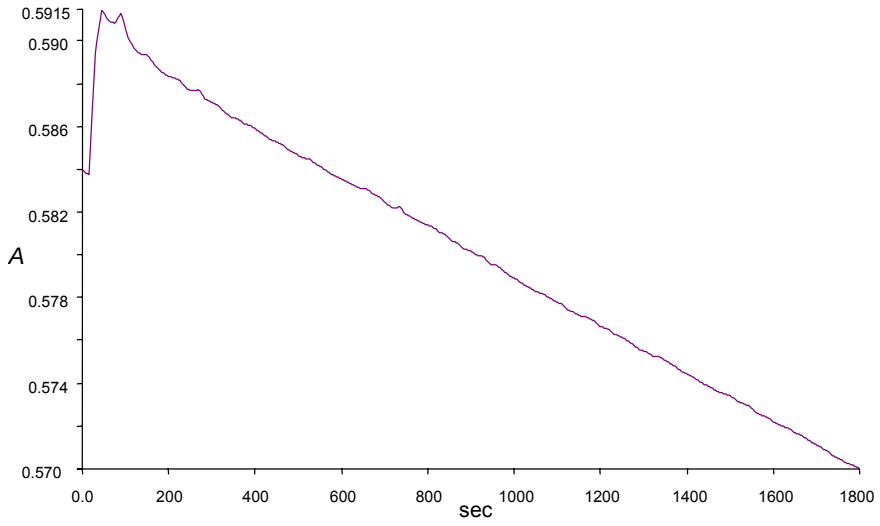


Рис. 1. Динамика изменения оптической плотности реакционной смеси в реакциях третичных фосфинов с акриловой кислотой

дом 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 вычислении констант скорости не превышает ±5%. Константы скорости более высоких порядков определяли делением констант скорости псевдопервого порядка на концентрацию (в случае второго порядка) или квадрат концентрации (в случае третьего порядка) избыточного реагента – акриловой кислоты. Активационные параметры находили из температурной зависимости соответствующих констант скорости.

Предварительно методами ЯМР и УФ-спектроскопии было показано, что изучаемые реакции не являются равновесными и протекают до конца. Кроме того, их продукты были ранее выделены и охарактеризованы [3, 4]. При этом была отмечена важная особенность карбоксилатных фосфабетаинов, состоящая в стабилизации их молекул в растворе и кристаллическом состоянии молекулами протонодоноров: воды, растворителей – либо при проведении реакции в тщательно осушенных апротонных растворителях – молекулами исходных карбоновых кислот.

Проведенное кинетическое исследование неожиданно продемонстрировало достаточно сложный характер реакции.

Во-первых, при анализе изменений УФ-спектра во времени вначале наблюдается быстрый и весьма существенный рост оптической плотности исследуемой реакционной смеси, после чего она начинает медленно снижаться (на выбранной длине волны практически до 0) с образованием конечного продукта (рис. 1).

Это свидетельствует о предварительном образовании предреакционного комплекса с несколько большим коэффициентом экстинкции, чем у исходных соединений, который в последующей лимитирующей стадии переходит в продукт реакции – фосфабетаин.

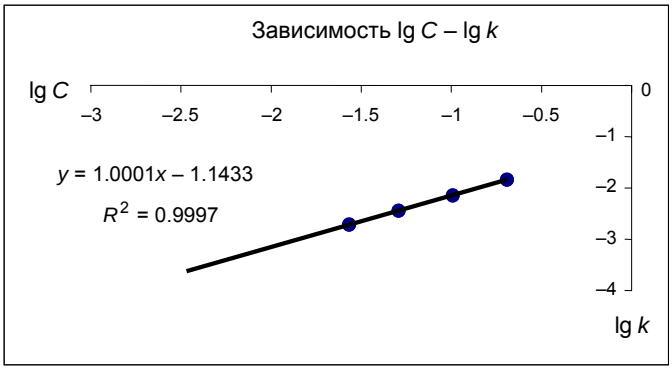


Рис. 2 Определение порядка реакции по акриловой кислоте в ее реакции с трифенилфосфином (дихлорэтан, 20ºС).

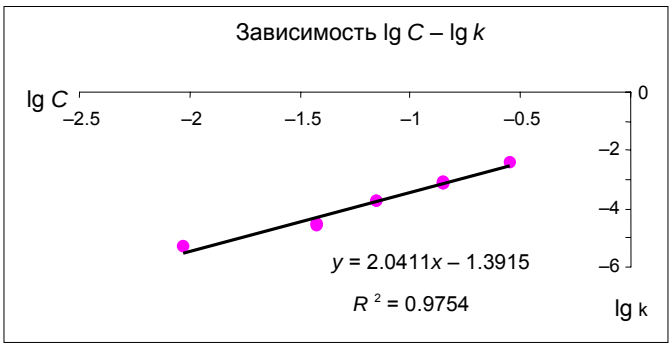


Рис. 3. Определение порядка реакции по акриловой кислоте в ее реакции с трифенилфосфином (ацетонитрил, 20ºС).

Во-вторых, для всех изученных растворителей, кроме ацетонитрила, установлен общий второй порядок реакции – первый по каждому из реагентов. В то же время, в апротонном ацетонитриле установлен общий третий порядок – первый по третичному фосфину и второй по акриловой кислоте. Это отчетливо видно из рис. 2 и 3.

Кинетические и активационные параметры изученных реакций трифенил- и метилдифенилфосфина с акриловой кислотой в среде ацетонитрила, протекающих по общему третьему порядку, представлены в табл. 1. Соответствующие параметры для реакций трифенилфосфина с акриловой кислотой в других изученных растворителях, протекающих по общему второму порядку, приведены в табл. 2.

Наиболее существенные моменты, вытекающие из полученных кинетических данных, состоят в следующем.

Как видно из табл. 1, более нуклеофильный метилдифенилфосфин обладает и заметно большей реакционной способностью в данной реакции, что свидетельствует о ее общем нуклеофильном характере.

Реакции предшествует образование предреакционного комплекса.

Табл. 1

Константы скорости и активационные параметры реакции (ацетонитрил, 20°С)

Фосфин	λ, нм	k_{III}, л^2/моль^2·мин.	$\Delta H^{\neq}$, ккал/моль	$-\Delta S^{\neq}$, э. е.
Ph_3P	290	2.33	7.0	41.2
$MePh_2P$	290	30.95	6. 6	37.4

Табл. 2

Константы скорости (20°С) и активационные параметры реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в различных растворителях

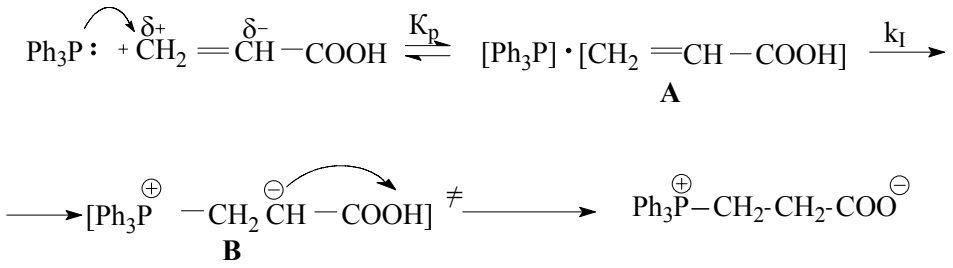
Растворитель	Порядок по кислоте	k_{II}, л/моль·мин.	$\Delta H^{\neq}$ ккал/моль	$-\Delta S^{\neq}$, э. е.
изопропанол	1.0474	0.039	8.8	43.0
метанол	1.0111	0.195	9.7	36.7
бутанол	1.0043	0.122	10.8	34.1
хлороформ	1.0729	1.506	6.8	43.4
1,2-дихлорэтан	0.95	1.284	7.0	42.3
диоксан	Реакция не идет (или идет очень медленно)			
тетрахлорметан	В процессе реакции раствор мутнеет			
гексан	В процессе реакции раствор мутнеет			
ДМФА	Выпадает продукт			

Во всех растворителях, кроме ацетонитрила, порядок реакции по акриловой кислоте близок к первому. В ацетонитриле имеет место отчетливый и многократно проверенный второй порядок по кислоте, что, очевидно, связано с участием в реакции второй молекулы акриловой кислоты в данном растворителе. Это, кстати, хорошо согласуется с полученными ранее синтетическими экспериментальными данными, согласно которым фосфабетаин, полученный в среде ацетонитрила, стабилизирован дополнительной молекулой акриловой кислоты.

Реакции в протонодонорных растворителях (спиртах) протекают существенно медленнее, чем в апротонных. Вероятно, это связано с сильной специфической сольватацией акриловой кислоты в спиртах, препятствующей ее вовлечению в реакцию.

При этом следует отметить (как видно из табл. 2.), что скорость реакции весьма существенно зависит от природы растворителя, изменяясь в ряду исследованных растворителей почти на два порядка.

Совокупность полученных экспериментальных данных вкупе с имеющимися представлениями о механизмах подобных нуклеофильных реакций на качественном уровне их интерпретации позволяет предложить следующий самый общий вариант механизма данной реакции:



Реакция начинается с взаимной ориентации трифенилфосфина и акриловой кислоты с образованием некоего комплекса **А** не установленной пока природы, который затем по мономолекулярному механизму переходит в продукт реакции через некое переходное состояние, например, типа **В**.

Поскольку строение продукта реакции установлено однозначно, для детализации механизма реакции требовалось обоснованно установить строение комплекса **А** и переходного состояния **В**. С этой целью мы провели детальный количественный анализ полученных кинетических данных, а также ряд дополнительных экспериментальных и теоретических (квантовохимических) исследований.

Что касается комплекса **А**, то имелись две наиболее реальные версии его строения: либо это предреакционный комплекс трифенилфосфина (ТФФ) с С=С связью (что наиболее реально, исходя из строения образующегося продукта), либо имеет место предварительное протонирование ТФФ акриловой кислотой с образованием или Н-комплекса «ТФФ-акриловая кислота», или (в случае полного переноса протона) соответствующей трифенилфосфониевой соли акриловой кислоты. Последнее, правда, представлялось маловероятным, исходя из относительно слабой основности ТФФ и его способности образовывать соли только с сильными и концентрированными минеральными кислотами типа HCl.

Для проверки этих гипотез мы провели экспериментальное исследование взаимодействия ТФФ с уксусной кислотой, примерно равной по силе акриловой, но не содержащей С=С связи, и с метилметакрилатом, который, напротив, имеет С=С связь, но не содержит кислого протона карбоксильной группы. УФ-спектральные исследования показали, что, как и ожидалось, в смеси «ТФФ – уксусная кислота» никаких взаимодействий не происходит, тогда как в системе «ТФФ – метилметакрилат» наблюдается увеличение оптической плотности, полностью аналогичное таковому в системе «ТФФ – акриловая кислота», правда, без последующего ее уменьшения, поскольку дальнейшая реакция в этой системе по причине отсутствия карбоксильного протона просто невозможна. Отсюда следует однозначный вывод, что ТФФ образует комплекс именно с С=С связью акриловой кислоты.

Этот вывод был полностью подтвержден и проведенными нами квантовохимическими расчетами полуэмпирическим методом PM3 в рамках пакета программ HyperChem 7. Расчеты, проведенные из многочисленных и самых разных стартовых положений, показали полное отсутствие комплексообразования между ТФФ и карбоксильным протоном, зафиксировав в то же время образо-

вание термодинамически очень выгодного (около 40 ккал/моль в газовой фазе) комплекса между ТФФ и кратной С=С связью акриловой кислоты. На первый взгляд, неожиданным (хотя и многратно проверенным) фактом при этом оказалось, что ТФФ с его неподеленной электронной парой в этом комплексе находится не над плоскостью молекулы акриловой кислоты, как мы ожидали по аналогии с реакциями электрофильного присоединения по С=С связи (например, классической реакции присоединения брома с первоначальным образованием π-комплекса), а практически полностью располагается именно в этой плоскости ортогонально р-орбиталям π-связи (рис. 4).

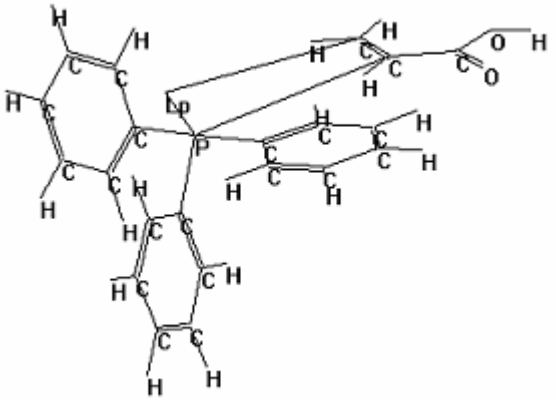


Рис. 4. Геометрия комплекса трифенилфосфина с акриловой кислотой

При этом НЭП атома фосфора немного выходит из этой плоскости, ориентируясь как раз на терминальную р-орбиталь С=С связи, на которую в дальнейшем неизбежно и следует ее атака с образованием соответствующей Р-С связи. По сути, это – диполь – дипольный комплекс между поляризованной С=С связью акриловой кислоты и орбиталью НЭП атома фосфора ТФФ, близкой к состоянию sp^3 гибридизации (валентный угол С-Р-С в ТФФ 102.3º). Следует заметить, что в комплексе **А** хотя и не очень значительно, но увеличивается длина С=С связи и ее полярность, а также sp^3 характер НЭП атома фосфора (валентный угол С-Р-С составляет уже 103.4º), т. е. обе молекулы исходных реагентов как бы подготавливаются к дальнейшему взаимодействию. При этом на стадии образования комплекса какого-либо существенного переноса заряда не происходит, и он остается практически неполярным.

Что касается структуры переходного состояния **В**, для ее более корректной и аргументированной оценки мы провели количественный анализ влияния растворителей (табл. 1) в рамках четырехпараметрового уравнения Коппеля – Пальма, учитывающего влияние на константу скорости основных параметров растворителей – полярности (*Y*), поляризуемости (*P*), характеризующих способность растворителя к неспецифической сольватации, а также электрофильности (или общей кислотности) (*E*) и нуклеофильности (или общей основности) (*B*), которые характеризуют способность растворителя уже к специфической сольватации. Для изученных растворителей указанные параметры представлены в табл. 3.

Табл. 3

Параметры растворителей, используемые в уравнении Коппеля – Пальма

Растворитель	ε^{20}	n^{20}_D	*Y*	*P*	*E*	*B*
хлороформ	4.81	1.4180	0.3587	0.3357	3.3	14
дихлорэтан	10.36	1.4451	0.4309	0,3524	3.0	40
метанол	32.65	1.3286	0.4774	0.2767	14.9	218
изопропанол	18.30	1.3773	0.4601	0.3096	8.7	236
бутанол	17.10	1.3992	0.4574	0.3238	10.3	231
ацетонитрил	37.50	1.3416	0.4803	0.2857	5.2	160

При этом также были получены весьма интересные результаты. Вопреки ожиданиям оказалось, что полярность растворителя никак не влияет на скорость реакции – ее вклад незначим. В то же время, вклад всех трех остальных параметров оказался значимым и весьма существенным. Получена превосходная зависимость очень высокого качества:

$$\lg k = -(6.636\pm0.280) + (13.801\pm0.760)P + (0.159\pm0.006)E - (0.00936 \pm 0.00014)B,$$

$$N = 5, \quad R = 0.99999, \quad S_o = 1.46\cdot10^{-6}. \qquad (1)$$

Из уравнения (1) согласно интерпретации Пальма можно сделать следующие основные выводы:

1. Переходное состояние является неполярным и более поляризуемым, чем исходные реагенты, что позволяет исключить из рассмотрения предложенную выше первоначальную структуру переходного состояния **B** с существенным разделением зарядов. Таким образом, это раннее переходное состояние, структура которого ближе к исходным реагентам (точнее, к комплексу **A**), нежели к конечному бетаину.

2. Значимый вклад обоих параметров специфической сольватации указывает на то, что в переходном состоянии одновременно с развитием нуклеофильной атаки атома фосфора на терминальную p-орбиталь C=C кратной связи начинается перенос карбоксильного протона к α-углеродному атому акриловой кислоты, т. е. завязывание связей P-C и C-H происходит синхронно в рамках согласованного переходного состояния (рис. 5). Это хорошо согласуется как с экспериментальными достаточно отрицательными значениями энтропии активации (около –40 э. е.), так и со знаками параметров специфической сольватации: положительный коэффициент перед параметром *E* и отрицательный – у параметра *B*.

Действительно, электрофильная сольватация зарождающегося карбоксилатного центра способствует большей стабилизации активированного комплекса, что ускоряет реакцию. Нуклеофильная же сольватация водорода карбоксильной группы, напротив, стабилизирует исходное состояние, препятствуя переносу этого протона и содействуя, таким образом, уменьшению константы скорости реакции.

Отсюда понятно, почему в растворителях, способных к образованию прочных водородных связей с карбоксильным протоном (спирты, ацетонитрил), реакция протекает намного медленнее, чем в растворителях, не обладающих такой способностью (хлороформ, дихлорэтан). Протоноакцепторные растворите-

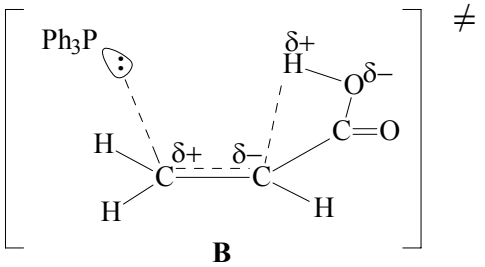


Рис. 5. Переходное состояние реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой

ли не только лучше стабилизируют исходное состояние за счет специфической сольватации акриловой кислоты, но и дестабилизируют активированный комплекс, препятствуя переносу протона на карбанионный центр в переходном состоянии **B**. При этом в самом ряду протоноакцепторных растворителей наблюдается существенная разница между протонными и апротонными. Так, спирты, замедляя перенос протона в переходном состоянии **B**, не блокируют его вовсе, поскольку способны передать этот протон опосредованно через мощную решетку водородных связей. Апротонные же растворители (ацетонитрил, диоксан) способны полностью подавить внутримолекулярный перенос протона в активированном комплексе. Скорее всего, именно поэтому в ацетонитриле для протонирования карбанионного центра требуется вторая молекула акриловой кислоты, что и приводит к экспериментальному второму порядку по последней. В среде же диоксана в выбранном диапазоне температур реакция не протекает вовсе.

Кстати, различное сольватное состояние акриловой кислоты в различных растворителях, и в частности в ацетонитриле и хлороформе, хорошо известно в литературе [6]. Мы также подтвердили это в специально проведенных ИК спектральных экспериментах.

Исходя из полученных экспериментальных и теоретических данных, окончательный механизм исследованной реакции можно представить в виде следующей схемы, хорошо отвечающей всему комплексу полученных экспериментальных и теоретических данных (схема 1).

Скорость такой реакции будет описываться кинетическим уравнением:

$$W = K_P k_I [Ph_3P] [AK], \qquad (2)$$

которое полностью согласуется с наблюдаемыми порядками реакции в большинстве растворителей, кроме ацетонитрила. В последнем по описанным выше причинам переходное состояние типа **B** не может реализоваться, и для протонирования возникающего карбанионного центра требуется вторая молекула акриловой кислоты.

Эффективная константа скорости k_{II} в данном случае представляет собой произведение элементарных констант $K_P k_I$, т. е. сама не является элементарной константой. Этот факт требует известной осторожности при интерпретации кинетических данных и, в частности, активационных параметров, которые определяются из температурной зависимости эффективной константы скорости k_{II} и, следовательно, также являются лишь «эффективными» величинами. В то

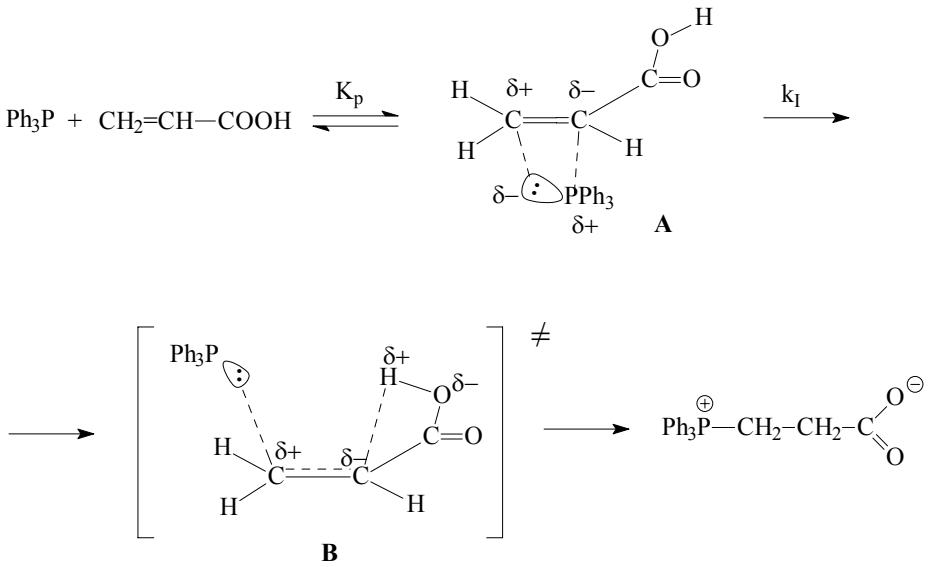


Схема 1

же время, для подобных кинетических схем эти «издержки» сводятся к минимуму, поскольку константы равновесия существенно менее чувствительны к температуре, чем константы скорости. Высокое отрицательное значение энтропии активации в данном случае выглядит вполне логичным и характерным для реакций, протекающих через упорядоченные согласованные переходные состояния.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены принципиально новые экспериментальные и теоретические данные, проливающие дополнительный свет на механизмы образования фосфорорганических бетаинов и реакций с их участием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательного центра Казанского государственного университетского «Материалы и технологии XXI века» (грант REC-007 совместной российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE)), индивидуального гранта BRHE для молодых ученых № Y1-C-07-07.

Summary

V.I. Galkin, D.B. Mal'tsev, A.A. Sobanov, Yu.V. Bakhtiyarova, V.L. Gorokhov. Kinetics and mechanism of formation of carboxylate phosphabetaines in reactions of tertiary phosphines with unsaturated carboxylic acids.

Kinetics and mechanism of formation of carboxylate phosphabtnaines in reactions of tertiary phosphines with unsaturated carboxylic acids have been studied for the first time. It is shown that the reaction proceeds through the intermediate formation of complex between tertiary phosphine and C=C bond of unsaturated carboxylic acid. The structure of the complex has been calculated by semiempirical quantum-chemical method PM3. The analysis of solvent influence, carried out in the framework of Koppel – Palm equation, allowed to draw conclusions on transition state structure and to suggest the reaction mechanism, which is in a good agreement with all set of the received experimental and settlement data.

Литература

1. *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. общей химии. – 1998. – Т. 68, Вып. 7. – С. 1104–1108.
2. *Galkin V.I., Bakhtiyarova Yu.V., Polezhaeva N.A., Cherkasov R.A., Krivolapov D.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A.* Synthesis, structure and reactivity of carboxylate phosphabetaines // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem. – 1999. – V. 144–146. – P. 919.
3. *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. II. Синтез и молекулярная структура трифенилфосфонийэтилкарбоксилата и продуктов его алкилирования // Журн. общей химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 404–411.
4. *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. общей химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 412–418.
5. *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А.* Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. IV Трифенилфосфонийэтилкарбоксилат в реакциях с диполярными электрофильными реагентами // Журн. общей химии. – 2006. – Т. 76, Вып. 3. – С. 500–507.
6. *Батуев М.И., Онищенко А.С., Матвеева А.Д., Аронова Н.И.* Оптическое исследование влияния водородной связи на сопряжение в акриловой и метакриловой кислотах // Журн. общей химии. – 1960. – Т. 30, Вып. 2. – С. 657–661.

Поступила в редакцию
19.09.06

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.
E-mail: *vgalkin@hitv.ru*

Мальцев Дмитрий Борисович – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Собанов Александр Антонович – кандидат химических наук, доцент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

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*

Горохов Владислав Леонидович – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.