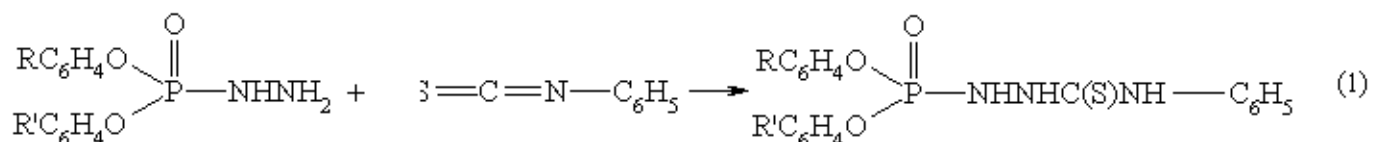


УДК 547.234.1:547.241:541.127

ЕЛЕКТРОННИЙ ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ГІДРАЗИДУ О,О-ДИФЕНІЛФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ В БЕНЗОЛІ

Реакції дигідрозидів арилфосфонових і арилфосфорних кислот з диізоціанатами використовуються для одержання полімерних матеріалів з пониженою горючістю [1]. Дана робота присвячена вивченню кінетичних закономірностей модельної реакції гідрозидів О,О-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензолі при 25°C. Важливим також було з'ясування впливу структурних факторів в молекулах гідрозидів на їх реакційну здатність.

Реакція гідрозидів О,О-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом проходить кількісно з утворенням тіосемікарбазидів за рівнянням (1):



Дані реакції описуються кінетичними рівняннями для незворотних реакцій другого порядку, про що свідчить лінійна залежність оберненого значення поточної концентрації від часу.

Константи швидкості (k), що розраховані за цими рівняннями, добре зберігають свою сталість в ході процесу при різних концентраціях вихідних реагентів і в присутності продуктів реакції (табл. 1).

Таблиця 1

Константи швидкості реакції гідрозиду О,О-дифенілфосфорної кислоти (А) з фенілізотіоціанатом (Б) при різних концентраціях реагентів в бензолі при 25°C

А, моль/л	Б, моль/л	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)
0.000625	0.000625	0.863±0.009
0.000625	0.000625	0.859±0.011*
0.000625	0.00125	0.846±0.015
0.00125	0.000625	0.873±0.008
0.00125	0.00125	0.867±0.014
0.00125	0.00250	0.861±0.009
0.00125	0.00625	0.875±0.012
0.00200	0.00200	0.857±0.008

* Додаток $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PONHNHC(S)NHC}_6\text{H}_5$ 0.000625 моль/л.

Встановлено, що реакційна здатність гідрозидів О,О-діарилфосфорних кислот у вивчених реакціях змінюється симпатно до констант основності гідрозидів. Залежність логарифмів констант швидкості реакцій від констант основності [2] описується рівнянням Бренстеда (2):

$$\lg k = (-18.2 \pm 0.7) + (5.39 \pm 0.25) \text{pK}_{\text{BH}^+} \quad (2)$$

n 6, r 0.995, s 0.045

Одержане значення β , що становить 5.39, мало відрізняється від β 5.59, визначене нами із відношення $\text{p}k_{\text{реакції}} / \text{p}k_{\text{дисоціації}}$ [3]. Випадки, коли $\beta > 1$, зустрічаються досить рідко [4]. Мабуть, однією з причин, що викликає таке зростання величини β , є висока чутливість реакції до впливу середовища, оскільки для характеристики реакційної здатності гідрозидів в бензолі використовувалися константи основності, що визначені в 50%-ному етиловому спирті. Аналогічна картина спостерігається в реакціях гідрозидів О,О-діарилфосфорних і О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізоціанатом [2,5].

Таблиця 2

Результати дослідження кінетики реакцій гідрозидів О,О-діарилфосфорних кислот $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{PONHNH}_2]$ (А) з фенілізотіоціанатом (Б) в бензолі при 25°C (А=Б=0.00125 моль/л)

R	R'	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	pK_{BH^+} [2]	$\sum \sigma^{\Phi}$
п-CH ₃	п-CH ₃	1.91±0.07	2.68	-0.28
п-CH ₃	H	1.42±0.04	2.65	-0.20
м-CH ₃	м-CH ₃	1.04±0.03	2.64	-0.18
H	H	0.867±0.014	2.62	-0.12
п-Cl	п-Cl	0.229±0.006	2.52	0.14
м-Cl	м-Cl	0.172±0.003	2.48	0.24

Дані, наведені в табл. 2, свідчать, що реакційна здатність гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот в значній мірі залежить як від природи, так і від положення замісника в ароматичних ядрах. Так, при введенні електронегативного атома хлору в мета-положення реакційна здатність гідразиду О,О-дифенілфосфорної кислоти знижується в 5 разів, в той же час як електронодонорна метильна група, що знаходиться в пара-положенні, більш ніж в два рази підвищує реакційну здатність фосфоровмісного гідразиду в реакції з фенілзотіоціанатом. Це обумовлено тим, що електронодонорні замісники підвищують частковий від'ємний заряд на амінному атомі нітрогену гідразиду, в результаті чого посилюється атака субстрату нуклеофільним реагентом, яким виступає гідразид; вплив електрооакцепторних замісників – протилежний. Кількісно вплив замісників на реакційну здатність гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот описується рівнянням Гаммета з використанням констант σ^{Φ} [6] (3):

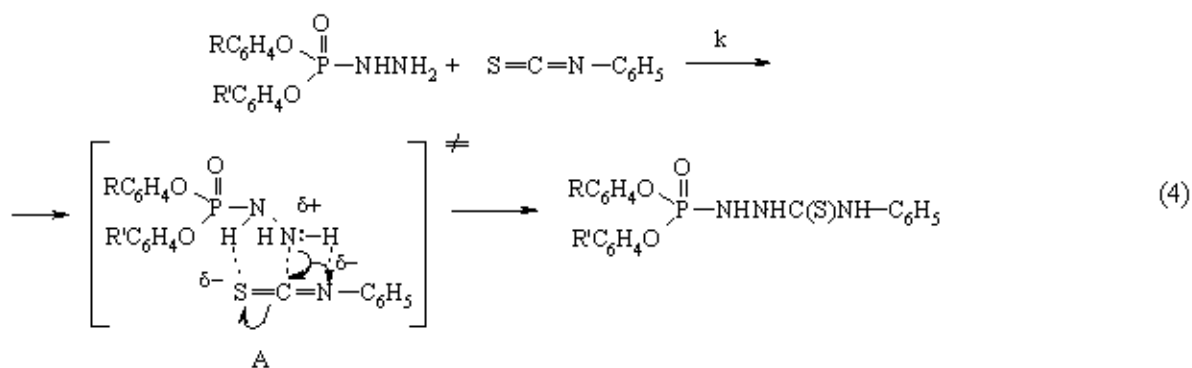
$$\lg k = (-4.31 \pm 0.06) - (2.07 \pm 0.09) \sum \sigma^{\Phi} \quad (3)$$

$n 6, r 0.996, s 0.043$

З рівняння (3) слідує, що ефект замісників біля атома фосфору є адитивним. Застосування σ_I і σ_R констант, виведених для замісників при атомі карбону, дає значно гіршу кореляцію, що узгоджується з результатами Т.А. Маштуркової та М.І. Кабачника про необхідність надання переваги застосуванню σ^{Φ} констант для фосфорорганічних сполук [7]. Одержане значення ρ , рівне -2.07, для реакцій гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот порівняно з $\rho = -0.509$ в реакціях гідразидів О,О-діарилфосфінових кислот з фенілзотіоціанатом [8], свідчить про вищу чутливість даної реакційної серії до структурних змін в молекулі гідразиду. Введення атома кисню між арильними радикалами і фосфорильною групою просторово віддаляє замісник від реакційного центру, однак це приводить не до послаблення, як слід було б чекати, а до посилення провідності електронного впливу замісників на реакційний центр. Мабуть, при введенні атома кисню, внаслідок дп-рп спряження неподільної електронної пари з d-орбіталями фосфору, зростає ефект прямого полярного спряження замісників з фосфорильною групою. Ймовірно, що спряження вільної пари електронів атома кисню з ароматичним кільцем підвищує роль індукційного ефекту. На основі одержаних даних неможливо зробити остаточний висновок про причину підвищення провідності електронних впливів замісників в ароматичних ядрах гідразиду О,О-дифенілфосфорної кислоти. Очевидно, така зміна пов'язана зі складною взаємодією індукційного та резонансного впливів.

Реакції похідних гідразину з ізоціанатами здійснюються шляхом нуклеофільної атаки гідразидом атома карбону ізоціанатної або зотіоціанатної групи. Бімолекулярне приєднання гідразиду до електрофільного атома карбону ізоціанату відбувається в одну стадію з утворенням в перехідному стані циклічного комплексу [9].

Виходячи з цього, механізм некаталітичного процесу взаємодії гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот з фенілзотіоціанатом можна представити наступним чином:



В реакції утворення тіосемікарбазидів має місце розрив двох зв'язків (N=C і N-H) і утворення двох нових зв'язків (C-N і N-H). Утворення в перехідному стані А нового зв'язку C-N і розрив кратного зв'язку N=C в молекулі фенілзотіоціанату роблять можливим перенос протона від аміної групи гідразиду до ізоціанатної групи (утворення нового зв'язку N-H), що і завершує процес утворення тіосемікарбазидів.

Експериментальна частина

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотиоціанатом [2,10]. Досліди проводили в трьохкратній повторності і включали 6 – 8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80%. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірлива імовірність 0.95) [11].

Бензол для кінетичних досліджень очищали згідно методики [12]. Гідразиди О,О-діарилфосфорних кислот синтезували з відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату і очищали за методиками [13]. Фенілізотиоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням.

РЕЗЮМЕ

Встановлена лінійна залежність логарифмів констант швидкості реакцій гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот з фенілізотиоціанатом від констант основності (pK_{BH^+}) гідразидів і суми констант σ^{Φ} для замісників біля атома фосфору гідразидів.

РЕЗЮМЕ

Установлена линейная зависимость логарифмов констант скорости реакций гидразидов О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом от констант основности (pK_{BH^+}) гидразидов и суммы констант σ^{Φ} для заместителей у атома фосфора гидразидов.

SUMMARY

The linear dependence of logarithms of speed constants of the reaction of O,O-diarylphosphoric acids with phenylisothiocyanate on constants of basicity (pK_{BH^+}) of hydrazides and sum of constants σ^{Φ} for substitutes near the phosphorus atom of hydrazides was established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Греков А.П., Барашенков Г.Г., Шандрук М.И. Авт. свид. СССР №360354, 1972. Бюлл. изобр., №36, 1972.
2. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С.2424-2432.
3. Bordwell F.G., Boyle W.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - V.93. - P.511.
4. Хадсон Р.Ф. Простая интерпретация нуклеофильной реакционной способности // Успехи химии. - 1966. - Т. 35. - Вып.8. - С.1448-1476.
5. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXV. Кинетика реакций гидразидов О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 11. - С.2357-2360.
6. Мاستрюкова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами σ^{Φ} в химии фосфорорганических соединений // Успехи химии. - 1969. - Т. 38. - Вып.10. - С.1751-1782.
7. Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И. // Реакц. способн. орган. соедин. - 1970. - Т. 7. - С.573.
8. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1991. - Т. 61. - Вып. 3. - С.666-672.
9. Янчук Н.И. α -Эффект в реакциях гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1990. - Т. 60. - Вып. 5. - С.1033-1039.
10. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 54. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
11. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.
12. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. - Вып. 11. - С.1889-1894.
13. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С.2194-2198.

Поступило до редакції 17.02.2007 р.

Д.О. Польовий
Львівський національний університет ім. Івана Франка

УДК 541.64; 541.13