

БУДОВА І КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІЛ- І АРИЛФОСФІНІВ

Корженевська Н.Г.¹, Коваленко В.В.¹, Редько А.М.¹, Рибаченко В.І.¹, Редько А.В.²

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії спектроскопічних досліджень, м. Київ, Україна, e-mail: nkorzhenevska@yahoo.com

² Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, кафедра біоорганічної та біологічної хімії e-mail: redkoav0@gmail.com

Константи основності алкіл- і арилфосфінів і порядок їх зміни в ряду моно-, ди- і триалкіл- і арилзаміщених визначаються часткою р-характеру неподіленої пари електронів атома фосфору, величина якої залежить від його гібридного стану, що змінюється під дією пов'язаних з цим атомом алкільних або арильних радикалів. Різниця в змінах констант основності в ряду моно-, ди-, триалкіл- і арилзаміщених фосфінів і амінів пов'язані з особливостями змін р-характеру неподіленої пари електронів атомів фосфору й азоту.

Ключові слова: константи основності амінів, константи основності фосфінів, Р-характер неподіленої пари електронів.

STRUCTURE AND ACID-BASIC PROPERTIES OF ALKYL- AND ARYL- PHOSPHINES

Korzhenevska N.G.¹, Kovalenko V.V.¹, Redko A.M.¹, Rybachenko V.I.¹, Redko A.V.²

¹ L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Spectrochemical Research, Kyiv, Ukraine, e-mail: nkorzhenevska@yahoo.com

² Bogomolets National Medical University, Department of Bioorganic and Biological Chemistry e-mail: redkoav0@gmail.com

The basicity constants of alkyl and aryl- phosphines and the order of their change in the series of mono-, di- and trialkyl- and aryl-substituted are determined by the fraction of the p-character of the unshared pair of electrons of the phosphorus atom, the value of which depends on its hybrid state. Differences in changes in the basicity constants in the series of mono-, di-, trialkyl- and aryl-substituted phosphines and amines are due to the peculiarities of changes in the p-character of the unshared pair of electrons of phosphorus and nitrogen atoms.

Key words: basicity constants of amines, basicity constants of phosphines, P-character of unshared pair of electrons

У літературі досить багато уваги приділено дослідженню взаємозв'язку між реакційною здатністю фосфінів і їх структурою [1]. При цьому, оскільки фосфор знаходиться в тій же групі періодичної системи хімічних елементів, що і азот, то зазвичай отримані дані про цей взаємозв'язок порівнювали з аналогічними даними для амінів, які широко представлені в літературі. Припускали, наприклад, що закономірності зміни констант основності в ряду первинних, вторинних і третинних алкіл- і арилзаміщених фосфінів і амінів будуть близькі. Однак виявилось, що відмінностей набагато більше, ніж очікувалося.

Мета дослідження: отримати кількісні співвідношення, що зв'язують основність фосфінів з їх структурою, а також встановити причини відмінностей в зміні констант основності в ряду моно-, ди-, триалкіл- і арилзаміщених фосфінів і амінів.

Матеріали і методи дослідження.

Квантово-хімічні розрахунки проводили в рамках теорії функціонала густини з використанням комплексу квантово-хімічних програм GAMESS (US) методами B3LYP/6-31G(d) і B3LYP/6-311+G(d,p). Досягнення локального мінімуму підтверджували відсутністю уявних частот в розрахованих коливальних спектрах.

Результати дослідження.

При послідовному заміщенні атомів водню в аміаку на метильні радикали константи основності поступово зростають при переході від аміаку до моно- і диметиламіну, але при введенні третього радикалу відбувається різке падіння основності (табл.1). У випадку ж ізопропіламінів найвищу основність має триізопропіламін [2]. У той же час константи основності метилфосфінів поступово збільшуються з кожним наступним введенням не тільки метильних (табл.1), а й інших алкільних радикалів [3].

Таблиця 1. Константи основності (pK_{BH^+}) і p -характер (p) НЕП атома фосфору й азоту в молекулах фосфіну і аміаку та їх моно-, ди- і триметилзаміщених.

Сполука	pK_{BH^+}	P	$P, \% [3]$	Сполука	$pK_{BH^+} [4]$	$P [2]$
PH_3	-14,0 [5]	0,180	19	NH_3	9,21	0,690
H_2PCH_3	~2,5 [6], -3,81	0,299	26	H_2NCH_3	10,64	0,770
$HP(CH_3)_2$	3,91 [7]	0,388	34	$HN(CH_3)_2$	10,76	0,786
$P(CH_3)_3$	8,80 [7]	0,448	41	$N(CH_3)_3$	9,76	0,728

При цьому, якщо при переході від аміаку до метиламіну основність зростає всього на 1,5 од. pK_{BH^+} , то при заміщенні атома водню в молекулі фосфіну на метильну групу основність підвищується більш ніж на 10 порядків. Різниця ж в закономірностях змін основності в ряду первинних, вторинних і третинних фенілзаміщених фосфінів і амінів ще більш істотні.

У амінах введення чергової фенільної групи сприяє поступовому зниженню основності в ряду [4]: NH_3 (9,21) > $C_6H_5NH_2$ (4,60) > $(C_6H_5)_2NH$ (0,79) > $(C_6H_5)_3N$ (-2,80). У фенілфосфінах, навпаки, введення фенільних радикалів сприяє підвищенню основності і найсильнішою основою є трифенілфосфін: PH_3 (-14,0 [5]) < $(C_6H_5)_2PH$ (0,03 [7]) < $(C_6H_5)_3P$ (2,73 [7]). При цьому необхідно відзначити, що якщо основність дифеніламіну в порівнянні з дифенілфосфіном зростає незначно ($\Delta pK_{BH^+} = 0,76$), то

трифенілфосфін, як основа, значно сильніший за трифеніламін ($\Delta pK_{\text{BH}^+} = 5,53$). Константа основності диметилфенілфосфіну (6,49 [7]) на 1,43 од. pK_{BH^+} вище основності диметиланіліну (5,06 [4]). У той же час за даними робіт [2, 8] константи основності алкілфосфінів, як і алкіламінів [9], підкоряються кореляційним залежностям $pK_{\text{BH}^+} = f(\sum\sigma^*)$. При цьому подібно до амінів точки для моно-, ди- і триалкілзаміщених фосфінів укладаються на окремі прямі. Внаслідок цього було зроблено висновок, що ніяких кардинальних відмінностей в структурі алкілфосфінів і алкіламінів не існує і тому вважали цілком логічним отриману при дослідженні алкіламінів інформацію перенести на алкілфосфіни.

Дослідження взаємозв'язку між структурою і основністю алкіламінів в той час були проведені в більш широкому масштабі [9, 10]. Той факт, що при заміщенні атомів водню в молекулі аміаку на метильні групи основність спочатку збільшується при переході від первинного до вторинного аміну, а потім при введенні третього радикала різко падає, був пояснений наступним чином. Зміна основності в ряду первинних, вторинних і третинних амінів відбувається під впливом двох чинників, що діють в протилежних напрямках: електронодонорного індукційного ефекту алкільних радикалів, що сприяє підвищенню основності при поступовому заміщенні атомів водню в молекулі аміаку на алкільні радикали, і ефекту сольватації (гідратації) [9, 10], що знижує основність. Припускали [2, 8], що обидва ці фактори впливають і на основні властивості алкілфосфінів з тією лише різницею, що дія ефекту сольватації в цьому випадку проявляється слабше, оскільки величина радіусу атома фосфору, в порівнянні з атомом азоту, більше. Вважали, що при впливі цих двох факторів вплив електронодонорного ефекту алкільних радикалів превалує і тому спостерігається поступове збільшення основності при переході від первинного до вторинного і третинного алкілфосфінів.

Що ж стосується фенілфосфінів, то, наприклад, причину вищої в порівнянні з диметиланіліном основності диметилфенілфосфіна вбачали в

слабкій делокалізації неподіленої пари електронів атома фосфору на бензольне кільце [8].

Але такий підхід для пояснення істотного підвищення основності при переході від дифеніл- до трифенілфосфіну не може бути застосований, оскільки не можна не враховувати впливу електроноакцепторного ефекту (хоча і слабкого, $\sigma_i = 0,10$) фенільного радикалу. Причому pK_{BH^+} трифенілфосфіна майже на шість порядків вище pK_{BH^+} трифеніламіна (табл. 2).

Таблиця 2. Валентні кути атома фосфору в молекулах фосфіну і його метил- і фенілзаміщених.

Сполука	Валентні кути	Валентні кути, град		
		Експеримент [8]	Розрахунок	
			B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(d,p)
PH_3	HPH	93,7	93,37	93,66
H_2PCl_3	HPC	97,5	97,49	97,74
	HPH	93,4	93,32	93,57
$HP(CH_3)_2$	CPH	-	100,27	101,53
	CPH	-	96,87	97,06
$P(CH_3)_3$	CPH	99,1	99,90	100,09
	CPH	100,0		
$H_2PC_6H_5$	HPH	-	93,77	-
	CPH	-	97,67	-
$HP(C_6H_5)_2$	CPH	-	102,57	-
	CPH	-	96,45	-
$P(C_6H_5)_3$	CPH	103,0	102,74	-

У роботах [2, 11, 12], присвячених дослідженням закономірностей, що зв'язують структуру і основні властивості алкіл- і ариламінів, показано, що

дія індукційного електронодонорного ефекту алкільних груп, зв'язаних з атомом азоту, не проявляється. Встановлено, що вплив цих груп передається через їх стеричну дію, в результаті якого відбувається зміна валентних кутів атома азоту і, відповідно, змінюється гібридний стан його неподіленої електронної пари (НЕП), наявність якої на атомі азоту визначає основні властивості амінів. Використовуючи як структурну характеристику алкіламінів гібридний стан НЕП, який кількісно оцінюється часткою її р-характеру, розраховано загальні для первинних, вторинних і третинних алкіламінів кореляційні рівняння не тільки для констант основності [2], а й для інших реакцій цих сполук. Отримані дані дозволили зробити висновок, що навіть незначні зміни в р-характері НЕП істотно впливають на реакційну здатність амінів. Основні властивості фосфінів також пов'язані з наявністю на атомі фосфору НЕП і, відповідно, її стан не може не проявлятися на величинах їх констант основності.

Ще в 1954 році Гіббс [13] висловив припущення, що причиною різниці в закономірностях змін основності при переході від аміаку до триметиламіну, з одного боку, і від фосфіну до триметилфосфіну - з іншого, є різниці в порядку зміни величин валентних кутів атомів фосфору й азоту. Згідно з його уявленнями константа основності триметиламіну тільки трохи перевищує константу аміаку тому, що в такому ж порядку змінюються величини валентних кутів цих сполук ($\angle \text{CNC} = 108,7^\circ$ і $\angle \text{HNN} = 107,3^\circ$). У фосфіні і триметилфосфіні відмінність між валентними кутами (табл. 2) набагато вища ($\Delta \angle < 9.5^\circ$) і тому спостерігається більш значна різниця у величинах констант основностей цих сполук (табл. 1).

В роботі [14] показано, що поступове збільшення валентних кутів атома фосфору в молекулі фосфіну відповідно змінює його спорідненість до протону (розрахункові дані). Ця інформація також вказує, що основні властивості фосфінів істотно залежать від змін величин валентних кутів атома фосфору.

Досить багато уваги приділив дослідженням впливу гібридного стану атома фосфору на основність фосфінів і М.І.Кабачнік зі співр. [3]. За даними ПМР були навіть отримані кількісні характеристики р-характеру НЕП для ряду похідних фосфіну (табл.1). Зіставлення цих даних зі значеннями констант основності фосфінів чітко показало, що з ростом р-характеру НЕП основність фосфінів підвищується. Однак кількісних співвідношень побудовано не було. Подальшого розвитку ці роботи чомусь не отримали.

Широко розрекламована в той час роль сольватації у визначенні констант основності алкіл- і ариламінів [9, 10] була перенесена і на фосфіни [2, 8, 15]. При побудові кількісних залежностей, що пов'язують структуру фосфінів з їх основністю, використовували звичайні і давно сформовані уявлення про електронодонорний ефект алкільних радикалів. Останнє впливає з аналізу кореляцій $\rho_{\text{ВН}^+} = f(\sum\sigma^*)$ для первинних, вторинних і третинних фосфінів, наведених в [8]. Як видно з малюнка, представленого в цій роботі [8], розкид точок, за якими розраховані ці кореляції, досить великий, що вказує на не дуже високий їх рівень (коефіцієнти кореляції не наведено).

На теперішній час для фосфіну і його метилзаміщених є експериментально виміряні величини валентних кутів. Крім того, існує цілий ряд різних методів для їх розрахунку. З представлених в табл. 2 даних чітко видно, що величини валентних кутів, виміряні експериментально і розраховані ab initio, практично однакові. Дані, щодо експериментально виміряних значень валентних кутів для диметилфосфіна в літературі відсутні. Тому, щоб для всіх фосфінів значення валентних кутів атома фосфору, які використовували для отримання даних про частку р-характеру (p) його НЕП, були в одному масштабі, використовували величини розрахованих кутів. Розрахунок p проведено за формулою, взятою з [2].

Вимірювання констант основності фосфінів пов'язано з великими труднощами. Всі вони погано розчиняються у воді і швидко окислюються

на повітрі. Тому їх константи основності в більшості випадків виміряно в неводних розчинниках. Величини pK_{BH^+} фосфінів, що представлено в табл. 1 перераховані авторами робіт [7, 8] з нітрометанових розчинів на водні. Аналіз наведених в табл. 1 значень констант основності показує, що фосфін дуже слабка основа, що і слід було очікувати, оскільки для його НЕП превалюючим є s-характер. Значення константи основності метилфосфіна оцінено приблизно [6].

З часів Інгольда прийнято було вважати, що з ростом частки p-характеру НЕП протонуємого атома основність сполуки підвищується. Правда, ця точка зору іноді піддавалася сумніву [15]. У роботах [2, 11, 12] на кількісному рівні показано, що гібридний стан атома азоту і, відповідно, стан його НЕП грають важливу роль у визначенні основності амінів: рівняння залежностей, що зв'язують константи основності цих сполук, виміряних у воді, ацетонітрилі і нітрометані, з величиною частки p-характеру НЕП атома азоту, мають функціональний характер. Останнє вказує на те, що природа розчинника впливає тільки на величини констант основності амінів і не впливає на порядок їх зміни в ряду моно-, ди- і триалкілзаміщених. На це вказують також кореляції $\lg k = f(p)$ для алкіламінів, константи швидкості реакцій яких визначалися в різних розчинниках.

Як видно з даних у таблиці 1, частка p-характеру НЕП атома фосфору в фосфіні становить всього лише 0,180. У міру заміщення атомів водню в фосфіні на метильні радикали p-характер збільшується і, відповідно, підвищуються основні властивості (табл. 1). При побудові кількісної залежності, що зв'язує константи основності фосфіну і його метилзаміщених зі значеннями частки p-характеру НЕП атома фосфору, виникають певні труднощі, оскільки константа основності метилфосфіна оцінена побічно і невідомо, наскільки вона відповідає реальній величині. Звідси і невисока якість кореляційного рівняння (1), яке зв'язує константи основності фосфіну і його моно-, ди- і триметилзаміщених з p-характером НЕП:

$$pK_{\text{BH}^+} = - (25,25 \pm 6,15) + (80,86 \pm 18,86) p; \quad r = 0,951, s_0 = 3,75, n = 4 \quad (1)$$

При цьому аналіз отриманої залежності показує суттєве відхилення від прямої саме точки метилфосфіна. Наведена в [6] для метилфосфіна величина $pK_{\text{BH}^+} \sim 2,5$ явно завищена. Про це свідчить порушення послідовності в підвищенні основності фосфінів при поступовому заміщенні атомів водню в молекулі фосфіну на метильні радикали. Так, різниця між величинами pK_{BH^+} фосфіну і його метилзаміщеного становить 16,2 од. pK_{BH^+} , тоді як введення ще однієї метильної групи підвищує основність всього лише на 1,41 од. pK_{BH^+} . У той же час, при переході від диметил- до триметилфосфіну ΔpK_{BH^+} зростає до 4,89 од. pK_{BH^+} . Якість кореляції (рівняння 2) значно поліпшується без урахування цієї точки:

$$pK_{\text{BH}^+} = - (29,33 \pm 0,30) + (85,34 \pm 0,83) p; \quad r = 0,999, s_0 = 0,16, n = 3 \quad (2)$$

За даними робіт [2, 11, 12] незначні зміни гібридного стану НЕП атома азоту досить істотно відбиваються на величинах констант основності амінів. У визначенні основності фосфінів роль стану НЕП просто вражаюча: при збільшенні частки її p-характеру з 0,180 в фосфіні до 0,448 в триметилфосфіні (табл.1) константа основності збільшується більше, ніж на 22 порядки. Наведена інформація вказує, що гібридний стан НЕП є найважливішою характеристикою структури сполук, незначні зміни якої надають іноді величезний вплив на їх реакційну здатність. Оцінена по рівнянню (2) величина $pK_{\text{BH}^+} = -3,81$ для метилфосфіна набагато (> 6 порядків) нижче наведеної в [6]. При такому значенні pK_{BH^+} для метилфосфіна порядок зростання основності при переході від фосфіну до метил ($\Delta pK_{\text{BH}^+} 10,19$), від метил до диметил- ($\Delta pK_{\text{BH}^+} 7,72$) і від диметил- до триметилзаміщеного ($\Delta pK_{\text{BH}^+} 4,89$) стає більш зрозумілим.

Інформація, що наведена вище, дозволяє легко пояснити, чому при поступовому заміщенні атомів водню в молекулах фосфіну і аміаку на фенільні радикали основні властивості фенілфосфінів підвищуються, а феніламінів падають. І в першому, і в другому випадках під впливом стеричного і електронноакцепторного ефектів фенільних груп відбувається $sp^3 \rightarrow sp^2$ -регібридизація атомних орбіталей і, відповідно, збільшення частки р-характеру НЕП атомів фосфору й азоту. З ростом р-характеру НЕП підвищується її здатність до делокалізації, що грає одну з головних ролей в зниженні основності амінів. Частка р-характеру НЕП (при розрахунку використовували експериментально виміряні $\angle CPC = 103,0^0$ і $\angle CNC = 116,0^0$) в трифенілфосфіні (р 0,551), в порівнянні з трифеніламіном (р 0,914), майже вдвічі нижче і, отже, на відміну від феніламінів, досить низькою повинна бути і її делокалізація на фенільне кільце. В результаті ступінь зростання р-характеру буде превалювати над ступенем її делокалізації. Тому основні властивості трифенілфосфіна підвищуються відповідно до зростання р-характеру НЕП в ряду моно- (р 0,300), ди- (р 0,387) і трифенілфосфінів (р 0,541).

У разі феніламінів більш значне підвищення частки р-характеру НЕП атома азоту при поступовому введенні фенільних груп істотно підсилює її делокалізацію на фенільне кільце, що сприяє падінню основних властивостей при переході від моно- до ді- і трифеніламінів.

Висновки.

Порядок зміни констант основності в ряду первинних, вторинних і третинних алкіл- і арилфосфінів визначається величиною частки р-характеру НЕП атома фосфору, яка залежить від гібридного стану його атомних орбіталей (валентних кутів), що змінюється під дією алкільних або арильних радикалів. Різниці в змінах констант основності в ряду моно-, ди- і триалкіл- і арилзаміщених фосфінів і амінів пов'язані з особливостями змін р-характеру НЕП атомів фосфору й азоту.

Список литературы.

1. Мaстриюкова Т.А. Применение уравнения Гамметта с константами σ^{Φ} в химии фосфорорганических соединений / Т.А. Мaстриюкова, М.И. Кабачник // Успехи химии. - 1969. - Т. 38. - Вып. 10. - С. 1751-1783.
2. Корженевская Н.Г. Об аномалиях в ряду основности алкиламинов / Н.Г. Корженевская, М.М. Местечкин, А.А. Матвеев // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62. - № 3. - С. 626-628.
3. Цветков Е.Н. Сопряжение в ряду соединений трехвалентного фосфора / Е.Н. Цветков, М.И. Кабачник // Успехи химии. - 1971. - Т. 40. - Вып. 2. - С. 177-225.
4. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических реакций, под ред. В.А. Пальма. - Москва: ВИНТИ., 1976. - 705 с.
5. Weston R.E. Kinetics of the Exchange of Hydrogen between Phosphine and Water: A Kinetic Estimate of the Acid and Base Strengths of Phosphine / R.E. Weston, J.J. Bigeleisen // J.Am.Chem.Soc. - 1954. - Vol. 76. - Is. 11. - P. 3074-3078.
6. Арнетт Э.М. в кн. Современные проблемы физической органической химии / под ред. М.Е. Вольпина. - Москва: Мир., 1967. - 559 с.
7. Strenli C.A. Determination of Basicity of Substituted Phosphines by Nonaqueous Titrimetry / C.A. Strenli // Anal. Chem. - 1960. - Vol. 32. - Is. 8. - P. 985-987.
8. Henderson Jr Wm.A. The Basicity of Phosphines / Wm.A. Henderson Jr, C.A. Streuli // J.Am.Chem.Soc. - 1960. - Vol. 82. - Is. 22. - P. 5791-5794.
9. Trotman-Dickenson A.F. The basic strength of amines / Trotman-Dickenson A.F. // J.Chem.Soc. - 1949. - P. 1293-1297.
10. Smith J. in The Chemistry of the Amino Groups / Ed. S. Patai. London – New York. – Sydney: John Wiley & Sons., 1968. - 813 p.
11. Корженевская Н.Г. Гибридизация неподеленной пары электронов атома азота в алкиламинах и их основность / Н.Г. Корженевская, М.М.

- Местечкин, С.Н. Лящук // Журн.Орг.Хим. - 1996. - Т. 32. - Вып. 4. - С. 498-502.
12. Корженевская Н.Г. Структура аминогруппы и основность анилинов / Н.Г. Корженевская, В.В. Коваленко // Журн.Орг.Хим. - 1999. - Т. 35. - Вып. 2. - С. 270-274.
13. Gibbs J.H. Bond Angle, Dipole Moment, and Base Strength / J.H. Gibbs // J.Chem.Phys. - 1954. - Vol. 22. - Is. 8. - P. 1460-1461.
14. Alder R.W. Superbasic bridgehead diphosphines: the effects of strain and intrabridgehead P...P bonding on phosphine basicity / R.W. Alder, C.P. Butts, A.G. Orpen, D. Read, J.M. Oliva // J.Phys.Org.Chem. Perkin 2. - 2001. - Is. 3. - P. 282-287.
15. Кабачник М.И. Новое в теории кислот и оснований / М.И. Кабачник // Успехи химии. - 1979. - Т. 48. - Вып. 9. - С. 1523-1547.