

УДК 547.936.:552.1.

ГІДРОЛІЗ І КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ
АРОІЛМЕТИЛТРИФЕНІЛФОСФОРАНІВ З КОНДЕСОВАНИМИ І
ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ СИСТЕМАМИ В АЛКІЛІДЕНОВІЯ ЧАСТИНИ
МОЛЕКУЛИ

А.С.Антонюк, Т.В.Марчас, канд. хім. наук,
Г.В.Кравченко, асист.,
Вінн. держ. с.-г. ін-т.
В.С.Антонюк, канд. хім. наук,
Вінн. мед. ін-т

Відомо, що властивості алкілідентрифенілфосфоранів залежать, в основному, від природи алкіліденової частини молекули цих сполук (Яновская Л.А., 1961).

Для в'ясненя впливу природи радикалів на стійкість і реакційну здатність ароілметилентрифенілфосфоранів ми вивчили гідроліз і кислотно-основні властивості раніше синтезованих нами ароілметилентрифенілфосфоранів, які містять в алкіліденовій частині молекули конденсовані і гетероциклічні системи (Шевчук М.И., 1960; Антонюк А.С. 1972; 1983).

Гідроліз проводили при нагріванні в водно-спиртовому розчині (7:3), застосовуючи контроль методом ТШХ на незакріпленому шарі оксиду алюмінію другого ступеню активності (селюент-ефір-етилацетат-гексан, 8:3:5 або 7:4:4). В цих умовах ароілметилентрифенілфосфорани гідролізувались, перетворюючись в окси трифенілфосфіну і алкіларілкетони, які були ідентифіковані по їх температурам плавління, семикарбозонам, фенілгілрозонам або 2,4-дінітрофенілгідрозонам.



Дані гідролізу приведені в таблиці 1. Для порівняння стійкості і реакційної здатності синтезованих фосфоранів в таблиці розмістили також дані по гідролізу, одержаного раніше, бензоілметилентрифенілфосфану (Домбровский А.В.).

Виявилось, що стійкість фосфоранів до гідролізу суттєво залежить від природи алкіліденових радикалів. Із зменшення електрофільності останніх, швидкість гідролізу зростає і паралельно з цим зростає реакційна здатність до альдегідів в реакції Віттіга. Так, для повного гідролізу фосфоранів (I-Y), які мають 1,4-бензодіоксанові, аценафтильні і флуореніальний ради-

калі, потрібно 23-34 години, фосфорани (VIII, IX), які містять 2-карбодібензофурановий і 2-бензофурилний радикали, гідролізувались через 49-55 годин, в той час як фосфоран (X) гідролізувався вже через 56 годин тільки на 30%.

Що природно було чекати, ароілметилентрифенілфосфорани, які містять конденсовані і гетероциклічні ароматичні системи,

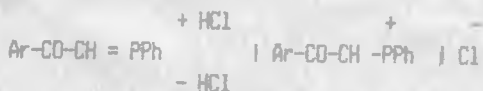
+ -

створюють велику стабілізуючу дію на ілідний P - C зв'язок, внаслідок чого час гідролізу збільшується від 4 годин в бензоілметилентрифенілфосфорану до 56 годин для карбазілметилентрифенілфосфорану (X).

Важливим характеристикою фосфоранів є їх кислотно-основні властивості, тобто значення величин рКа. Величини констант моноароілметилентрифенілфосфоранів визначені в роботах (Кабачник М.И., 1965; Матрижкова Т.А., 1972).

Ми здійснили визначення рКа фосфоранів (I-X), які містять конденсовані і гетероциклічні системи, шляхом потенціометричного визначення рН (див. табл.1).

Кислотно-основну рівновагу ароілметилентрифенілфосфоранів можна показати такою схемою:



Виявилось, що рКа фосфоранів (I-X) змінюється в залежності від природи конденсованих ароматичних і гетероциклічних радикалів в алкіліденовій частині молекули.

На основі німче приведених табличних даних можна зробити висновок, що фосфорани, які характеризуються меншим значенням рКа, значно важче піддаються гідролізу. Це в свою чергу характеризує міру нуклеофільності ілідного вуглецевого зв'язку P = C. Так ілід IX має рКа 5,82 і в той же час гідролізується значно важче, ніж ілід IV, для якого значення рКа = 7,38.

Таким чином, введення в молекулу ароілметилентрифенілфосфоранів конденсованих і гетероциклічних ядер певним чином впливає на величину рКа. Встановлено, що швидкість гідролізу фосфоранів I-X збільшується з підвищенням кислотних властивостей фосфоранів, і що збільшення електрофільності групи, яка вступає в алкіліденову частину молекули збільшує кислотність фосфоранів від 7,38 в сполуці IV до 5,82 в сполуці IX.

Таким чином, швидкість гідролізу сильно залежить від рКа фосфору і від природи заміщеної групи. Виявляється, що реакційна здатність проходить через максимум в залежності від основності фосфоранів і лабільності алкіліденових груп.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Гідроліз ароілметилентрифенілфосфоранів (I-X) проводили по однообразній методиці. В круглодонну колбу з оберненим холодильником на масляній бані нагрівали від 23 до 56 годин 0,02-0,03 г/моль відповідного ароілметилентрифенілфосфору в 30-50 мл води і органічну частину екстрагували ефіром. Ефірний шар випаровували і до залишку добавили 15-20 мл петролейного ефіру.

0

Окс трифенілфосфіну т. пл. 153 С, який випадав в осад, відділяли, а петролейний ефір випаровували. З одержаним залишком проводили реакції ідентифікації кетонів (Фрайнер Р., 1950).

Тонкошарову хроматографію проводили на незакріпленому шарі окису алюмінію II-ого ступеня активності, елент-ефір-етил-ацетатгексан, 8 : 3 : 5 або 7 : 4 : 4.

рКа визначали потенціометричним вимірюванням рН частково нейтралізованих розбавлених соляною кислотою розчинів 30, 50 і 70% нейтралізації при застосуванні скляного електрода і лампового потенціометра ЛП-51. Нестировка по біоірталатному буферу рН 4,00, температура 20 С. Вимірювалися $3,5 \times 10^{-5}$ - 5×10^{-5} мольні розчини в 0,1 н КСІ і 80% спирті.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що гідроліз ароілметилентрифенілфосфоранів з конденсованими і гетероциклічними системами проходить з розривом Р = С-зв'язку.

2. Для цілого ряду новоодержаних фосфоранів визначені рКа в 80%-му спирті. На основі вивчення кислотно-основних властивостей ароілметилентрифенілфосфоранів встановлено, що конденсовані і гетероциклічні ароматичні системи значно впливають на стабілізацію ілідного Р = С-зв'язку.

3. Показано, що гідроліз ароілметилентрифенілфосфоранів падає із зменшенням електрофільності алкіліденового радикала.

1. Залежність гідролізу і рKa ароматилентрифенілфосфоранів від природи ароматичного радикала Ar - CO - CN = PRh

№ сполуки	Ar	Час	Прогідро-	Т.пл.	рKa
		(в го- динах)	ілюваль- ність фос- форана, %	кетона	в 80% іспирті
	Феніл	4	100	20	5,98
1	6-(1,4-бензодіоксаніл)	23	100	85-87	7,30
2	5-аценафтеніл	27	100	57,5	7,34
3	1-зетил-2-карбазоліл	32	100	-	7,28
4	6-(7-етіл-1,4-бензоді- оксаніл)	33	100	65-66	7,38
5	2-флуореніл	34	100	130-131	5,87
6	2-фенантріл	47	100	139-141	6,05
7	3-фенантріл	52	100	73	6,04
8	2-дібензолфуріл	49	100	81	6,42
9	2-бензолфуріл	55	100	74	5,82
10	2-карбазоліл	56	30	-	6,83

ЛІТЕРАТУРА

- Яновская Л.А. Свойства, устойчивость и реакционная способность аликиденфосфоранов. // Успехи химии. - Т.30 - М.:Наука, 1961. - С. 813-820.
- Шевчук М.И., Антоник А.С., Донбровский А.В. Синтез фосфоранов, содержащих бензофурановые циклы. // Общей химии. - Т. 39. - Я.:Наука, 1969. - С.860-869.
- Антоник А.С., Шевчук М.И., Донбровский А.В. Фосфониевые соли и фосфораны с 6-карбобензодиксановым радикалом. // Общей химии. - Т.42. - Я.:Наука, 1972. - С.1706-1714.
- Антоник А.С., Донбровский А.В. Синтез фосфониевых солей и фосфоранов, содержащих в аликиденной части молекулы конденсированные и гетероциклические ядра. // Общей химии. - Т. 53. - Я.:Наука, 1983. - С.1746-1751.
- Донбровский А.В., Шевчук М.И. Синтез ароматилентрифенілфосфоранов. - Т.33. - Я.:Наука, 1963. - С.1263-1268.
- Кабачник М.И., Настржкова Т.А., Мелентьева Т.А., Донбровский А.В., Шевчук М.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. - Киев:Наука, 1965. - № 1 - С.265-273.
- Настржкова Т.А. Сопряжение в системе фосфинотиленов: Сб. науч. тр. III конференции "Химия и применение фосфорорганических соединений": - М.:Наука, 1972. - С.149-159.
- Фрайнер Р., Филсон Р. Систематический качественный анализ органических соединений. - М.:Иностранная литература, 1950-250с.