

УДК 547.241+541.127

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

Истомин Б. И., Баранский В. А.

Рассмотрены результаты работ, посвященных последовательному применению концепций корреляционного анализа для описания структурных эффектов в органических соединениях пентавалентного четырехкоординированного фосфора. Показана хорошая применимость аксиоматики современного корреляционного анализа (в том числе представлений о возможных типах внутримолекулярного взаимодействия между фрагментами органических молекул и математических моделей такого взаимодействия) для адекватного описания эффектов заместителей при атоме фосфора.

Изложены результаты количественного разделения структурных эффектов, определяющих силу фосфорорганических кислот, на отдельные составляющие. Показано, что широко используемые в химии фосфорорганических соединений постоянные σ^F имеют сложную природу и состоят из вкладов индукционного стерического и резонансного взаимодействия заместителей с атомом фосфора.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	394
II. Уравнение для pK_a кислот $XYP(O)OH$	397
III. Анализ постоянных σ^F	398
IV. Влияние структурных факторов на силу кислот $XYP(O)OH$	400
V. Проблема неаддитивности эффектов заместителей у четырехкоординированного атома фосфора	402
VI. Сопоставление влияния структурных факторов на диссоциацию кислот $XYP(O)OH$ и $XCOOH$	405
VII. Заключение	408

I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие химии фосфорорганических соединений (ФОС) связано с их широким использованием в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и других областях. Выявление важных в практическом отношении свойств ФОС и особенно проблемы, связанные с целенаправленным синтезом таких соединений, ставят задачу дальнейшего расширения и углубления теоретических исследований в фосфорорганической химии. Одна из основных проблем, общая для всей органической химии, — поиск количественных соотношений, описывающих влияние различных факторов на реакционную способность соединений, их физические и физико-химические свойства — в настоящее время успешно решается в рамках корреляционного анализа [1–3]. Широко применяются корреляционные уравнения и в химии ФОС. Еще в 1953 г. Джаффе, Фридман и Док показали хорошую применимость уравнения Гаммета для описания pK_a ароматических фосфоновых кислот [4]. Позднее Кабанчик [5] нашел, что уравнение Гаммета применимо к самым разнообразным фосфорорганическим кислотам, если для связанных с атомом Р заместителей использовать специальные постоянные σ^F . Применение этих констант и их разделение на индукционную и резонансную составляющие [6] позволило удовлетворительно описать большое число разнообразных реакций, протекающих как по атому Р, так и в боковой цепи, а также различные физические и физико-химические свойства ФОС [7, 8]. Будучи брутто-константами, эти постоянные, как и σ -константы Гаммета, позволяют оперировать простыми однопараметровыми уравнениями, что оказалось удобным для решения многих задач химии

ФОС. Однако использование этих постоянных автоматически исключает возможность сопоставления в рамках корреляционного анализа и соответствующих уравнений, фосфорорганических реакционных серий с такими сериями, в которых участвуют другие органические или элементоорганические соединения.

Качественные представления теоретической органической химии о возможных универсальных типах взаимодействия (и их механизмах) между фрагментами органических молекул сформировались давно [9]. Корреляционный анализ, сохранив перечень возможных взаимодействий, придал этим представлениям количественную форму [1, 10] (математические модели отдельных типов взаимодействия), рассматривая любое взаимодействие как отклонение от аддитивности [11—13] и вводя меры способности заместителей (молекулярных фрагментов) к различным типам взаимодействий. В результате рассмотрения обширного фактического материала по влиянию строения заместителей на реакционную способность органических соединений сформировалась аксиоматика корреляционного анализа, сводящаяся в основном к следующим постулатам.

1. Между незаряженными фрагментами (заместителями) в органических молекулах возможны три типа внутримолекулярных взаимодействий: индукционное, стерическое и резонансное.

2. Изменение свободной энергии в процессе реакции или активации может быть представлено достаточно точно в виде суммы вкладов, обусловленных этими взаимодействиями (первый постулат Тафта [10]).

3. К каждому из этих вкладов применим принцип линейности свободных энергий (второй постулат Тафта [10]).

4. Вклад любого взаимодействия между двумя структурными фрагментами пропорционален произведению соответствующих констант, характеризующих способность фрагментов к данному типу взаимодействия (постулат Хайна — Пальма [11—15]).

5. Между заряженными фрагментами, кроме перечисленных типов взаимодействий, возможно также электростатическое взаимодействие, описываемое соответствующей математической моделью [1, 16] и обратно пропорциональное макроскопической диэлектрической постоянной среды (постулат Пальма).

Соответствующие шкалы мер способности различных заместителей к перечисленным типам взаимодействий (константы σ^* , E_s , σ^0 , σ^+ и т. д.) вычислены из экспериментальных данных для разных серий с варьированием заместителей, главным образом, при атоме углерода. В настоящее время следует, однако, считать твердо установленным тот факт, что эта аксиоматика, а также соответствующие меры способности заместителей к различным типам взаимодействий удовлетворительно применимы для количественного описания разнообразных кинетических и равновесных серий, в которых заместители варьируются и при отличных от углерода атомах (S, N, O, Si и т. д.). Об этом свидетельствует обширная практика корреляционного анализа (см., например, [1—3, 17, 18]). Вопросам, связанным с пределами применимости этой аксиоматики (полнота перечня взаимодействий, универсальность соответствующих мер (констант) и т. д.) посвящены специальные исследования [1, 19—26].

Последовательное применение принципа полилинейности [11, 27] (ППЛ) в сочетании с указанными выше постулатами к энтальпиям образования разнообразных органических соединений в газовой фазе позволило не только построить принципиально новую и точную схему расчета этих важнейших стандартных термодинамических характеристик соединений, но и показало, что математические модели корреляционного анализа для отдельных типов взаимодействия хорошо согласуются с соответствующими вкладами в теплоты образования [19—23].

Точные измерения кислотности и основности различных классов органических соединений в газовой фазе также не привели к необходимости принципиального пересмотра основных концепций корреляционного

анализа (если не считать вопроса о природе влияния алкильных групп), так как между эффектами строения соединений для диссоциации в газовой фазе и в растворе обычно имеется хорошая корреляция [28—34], свидетельствующая об однотипной природе влияния структуры на силу кислот и оснований в газовой фазе, с одной стороны, и на способность их нейтральных и ионных форм к сольватации — с другой. Иного результата в этом плане трудно было бы ожидать, так как корреляционные уравнения адекватно описывают влияние структурных факторов на силу органических кислот и оснований в самых разнообразных чистых средах и их смесях, сильно различающихся по диэлектрическим свойствам, полярности и способности к различным типам специфической сольватации [18, 25, 26, 35]. Вопрос же о природе влияния алкильных групп давно является спорным в корреляционном анализе структурных эффектов в жидкой фазе [1, 2, 15, 19, 20, 36—39], как впрочем и вопрос о физической природе индукционного (полярного, *polar*) эффекта. Однако сам факт наличия таких эффектов не вызывает сомнений.

О широкой применимости принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) для описания влияния заместителей при атоме фосфора на реакционную способность ФОС свидетельствует удовлетворительная корреляция свойств ФОС с постоянными σ^F . В отдельных работах показана также возможность описания некоторых свойств ФОС в рамках корреляционных соотношений, основанных на «углеродных» константах заместителей (см., например, [4, 40—44]). Однако вопрос о принципиальной применимости рассмотренной выше аксиоматики корреляционного анализа во всем ее объеме к структурным эффектам заместителей при атоме фосфора, а также вопрос о пределах применимости этой аксиоматики в химии ФОС оставались до последнего времени открытыми. Не были также выяснены следующие нетривиальные вопросы.

1. Является ли принятый в корреляционном анализе перечень возможных типов взаимодействия достаточным для описания эффектов заместителей при атоме фосфора.

2. Применимы ли принятые в корреляционном анализе математические модели отдельных типов взаимодействия для адекватного описания соответствующих эффектов заместителей при атоме фосфора.

Попытки решить эти проблемы, предпринятые Пальмом [45] и Чартоном [46], не дали однозначных результатов [8]. Цель данного обзора состоит в изложении основных результатов исследования [47—55], которые, по мнению авторов обзора, позволили дать ответы на указанные выше вопросы и привели к некоторым неожиданным, но логически очевидным выводам. Учитывая большое разнообразие валентных и координационных состояний атома фосфора в различных ФОС, были рассмотрены лишь эффекты заместителей при четырехкоординированном пятивалентном атоме фосфора типа $\rightarrow P(O)$, поскольку такие соединения наиболее широко исследованы с точки зрения их реакционной способности и различных физико-химических свойств, а также изучена корреляция этих свойств с их строением. Кроме того, для процессов, протекающих при группе $\rightarrow P(O)$, могут быть найдены аналогии в классической органической химии, в частности, среди процессов, протекающих при карбонильной группе [56—62].

В связи с широкой применимостью констант σ^F в химии ФОС в работах [47—55] осуществлен анализ этих постоянных, а также процесса диссоциации различных кислот общей формулы $XYP(O)OH$, явившегося стандартной реакционной серией для определения σ^F . Кроме того, осуществлено последовательное сопоставление природы влияния заместителей на карбонил- и фосфорилсодержащие реакционные центры для выявления специфических структурных эффектов, характерных только для атома фосфора, и исследован вопрос о характере совместного влияния заместителей при четырехкоординированном атоме фосфора.

II. УРАВНЕНИЕ ДЛЯ pK_a КИСЛОТ $XYP(O)OH$

Согласно приведенным выше постулатам, разность $\Delta\Delta G^0$ между изменениями свободных энергий $\Delta G^0(XY)$ и $\Delta G^0(X_0Y_0)$ при диссоциации кислот $XYP(O)OH$ и $X_0Y_0P(O)OH$ можно представить в виде суммы (1) вкладов индукционного ($\Delta\Delta G_{\text{инд}}^0$), стерического ($\Delta\Delta G_{\text{ст}}^0$) и резонансного ($\Delta\Delta G_{\text{рез}}^0$) взаимодействий заместителей $X(X_0)$ и $Y(Y_0)$ с реакционным центром и между самими заместителями X и Y или X_0 и Y_0 .

$$\Delta\Delta G^0 = \Delta G^0(XY) - \Delta G^0(X_0Y_0) = \Delta\Delta G_{\text{инд}}^0 + \Delta\Delta G_{\text{ст}}^0 + \Delta\Delta G_{\text{рез}}^0 \quad (1)$$

Величина $\Delta\Delta G^0$ соответствует изменению свободной энергии в равновесном процессе передачи протона:



Величины $\Delta\Delta G_{\text{инд}}^0 = \Delta G_{\text{инд}}^0(XY) - \Delta G_{\text{инд}}^0(X_0Y_0)$, $\Delta\Delta G_{\text{ст}}^0 = \Delta G_{\text{ст}}^0(XY) - \Delta G_{\text{ст}}^0(X_0Y_0)$, $\Delta\Delta G_{\text{рез}}^0 = \Delta G_{\text{рез}}^0(XY) - \Delta G_{\text{рез}}^0(X_0Y_0)$ есть разности вкладов соответствующих взаимодействий в изменение свободной энергии при отрыве протона от кислот $XYP(O)OH$ и $X_0Y_0P(O)OH$. В соответствии с практикой корреляционного анализа примем за стандартный заместитель группу Me , т. е. $X_0 = Y_0 = Me$.

В рамках принципа полилинейности (ППЛ) [1, 27] и представления об однородности индукционного взаимодействия [1]

$$\Delta\Delta G_{\text{инд}}^0 = \Delta G_{\text{инд}}^0(XY) - \Delta G_{\text{инд}}^0(X_0Y_0) = -\alpha^* \Delta\sigma_{\text{рц}}^* \sum \sigma^* - \alpha^* \Delta Z^* \sigma_X^* \sigma_Y^* \quad (2)$$

где α^* — универсальная постоянная [25] индукционного взаимодействия; $\Delta\sigma_{\text{рц}}^* = \sigma^*(-P(O)(Me)OH) - \sigma^*(-P(O)(Me)O^-)$ — разность индукционных констант реакционного центра в начальном и конечном состояниях; $\Delta Z^* = Z^*(=P(O)OH) - Z^*(=P(O)O^-)$ — разность коэффициентов проводимости индукционного взаимодействия между X и Y через реакционный центр в его начальном и конечном состояниях. Первый член уравнения (2) — вклад в $\Delta\Delta G^0$ индукционного взаимодействия X и Y с реакционным центром¹, а второй член — вклад индукционного взаимодействия между X и Y через реакционный центр.

Если кислота и соответствующий ей анион имеют структуру тетраэдра [63, 64], то из симметрии последнего очевидно, что вклад $\Delta\Delta G_{\text{ст}}^0$ должен описываться следующим образом:

$$\Delta\Delta G_{\text{ст}}^0 = \Delta G_{\text{ст}}^0(XY) - \Delta G_{\text{ст}}^0(X_0Y_0) = -\Delta a \sum E_s \quad (3)$$

где $\Delta a = a(-P(O)Me)OH - a(-P(O)(Me)O^-)$ — разность чувствительностей реакционного центра в его начальном и конечном состояниях к стерическому взаимодействию с заместителями². Уравнение (3) не содержит перекрестного члена, т. е. предполагает близость (или равенство) по величине вкладов стерических взаимодействий между заместителями X и Y в кислоте и ее анионе. Правильность такого предположения подтверждена в работе [47].

Подстановка уравнений (2) и (3) в (1) и переход к величинам pK_a приводит к уравнению (4):

$$pK_a(XYP(O)OH) = pK_a(Me_2P(O)OH) - \rho^* \sum \sigma^* - \gamma \sigma_X^* \sigma_Y^* - \delta \sum E_s + \Delta\Delta G_{\text{рез}}^0/2,303RT \quad (4)$$

¹Здесь и далее $\sum \sigma^* (\sum E_s) = \sigma_X^* + \sigma_Y^* (E_{sX} + E_{sY})$.

² Стерическое взаимодействие неоднородно [1, 13, 65], поэтому для его описания неприменима математическая модель, подобная используемой для индукционного взаимодействия.

где $\rho^* = \alpha^* \Delta \sigma_{\text{рп}}^* / 2,303RT$; $\gamma = \alpha^* \Delta Z^* / -2,303RT$; $\delta = \Delta a / 2,303RT$. Следовательно, при справедливости всех перечисленных выше постулатов величины pK_a кислот $XYP(O)OH$, где X и Y — незараженные заместители, должны описываться уравнением (4) [47]. При экспериментальной проверке этого уравнения особого замечания заслуживает вопрос о резонансном взаимодействии.

Так как гиперконъюгация не играет большой роли [1, 19] в основном состоянии органических соединений, в работах [47—55] принято, что к сопряжению с электронодефицитным реакционным центром —С-типа способны арильные группы, α , β -ненасыщенные заместители и заместители, первым атомом в которых является гетероатом с неподеленной парой электронов. Все остальные заместители — алкильные группы, заместители типа $X_1X_2X_3M(CH_2)_m$, $X_1X_2HC(CH_2)_m$ и $XCH_2(CH_2)_m$ (X — различные электроотрицательные группы, $m=0, 1, 2, \dots$), считаются неспособными к сопряжению [19, 47].

III. АНАЛИЗ ПОСТОЯННЫХ σ^{Φ}

Процесс диссоциации кислот $XYP(O)OH$ выбран [5] за стандартную серию при выводе констант σ^{Φ} , а за стандартный заместитель принят атом H:

$$pK_a(XYP(O)OH) = pK_a(H_2P(O)OH) - \sum \sigma^{\Phi} \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что константы σ^{Φ} заместителей, не способных к сопряжению с реакционным центром, должны описываться уравнением [47]:

$$\sigma^{\Phi} = \sigma^{\Phi}(\text{Me}) + \rho^* \sigma^* + 0,5\gamma(\sigma^*)^2 + \delta E_s \quad (6)$$

Для 25 таких заместителей найдена [47] регрессионная зависимость:

$$\sigma^* = -(0,938 \pm 0,036) + (1,151 \pm 0,076) \sigma^* - (0,199 \pm 0,031) (\sigma^*)^2 + (0,149 \pm 0,030) E_s \quad (7)$$

$$n=25; R=0,987; S_0=0,11$$

Здесь и далее n — число экспериментальных точек, описываемых данным уравнением, $r(R)$ — коэффициент (множественной) корреляции, $s_0(S_0)$ — стандарт (множественной) регрессии. Все коэффициенты зависимости (7) статистически значимы, а свободный член, в согласии с уравнением (6), совпадает со значением $\sigma^*(\text{Me})$ (см. [7]).

Воспроизводимость величин pK_a , измеренных методом потенциометрического титрования, согласно оценкам [66, 67], составляет $0,04 \div 0,05$ лог. ед. В работе [7] при вычислении σ^{Φ} использованы значения pK_a , измеренные при $20-25^\circ$. Расхождение оценок pK_a фосфорорганических кислот в этом температурном интервале, по данным [68], может достигать $+0,03$ лог. ед. Таким образом, в силу закона накопления ошибок расчетная неопределенность величин σ^{Φ} не меньше $\pm 0,09$ лог. ед. Кроме того, рекомендованные в [7] к использованию константы σ^{Φ} усреднены по многим реакционным сериям, а как показано в обзоре [17], такое усреднение вместо кажущейся надежности приводит к значительной неопределенности констант. Следовательно, регрессия (7) близка к адекватности.

При разделении постоянных σ^{Φ} на индукционную (σ_I^{Φ}) и резонансную (σ_R^{Φ}) составляющие многим заместителям, не являющимся α, β -ненасыщенными и не имеющим n -электронов на α -атоме, приписаны [6, 7] отличные от нуля резонансные константы. Особенно велики значения σ_R^{Φ} для групп HalCH_2 , Hal_2CH и Hal_3C , что объяснено [7, 69] вкладом

трансаннулярной дативной связи типа $\text{Cl} \dots \text{P}=\text{O}$. Однако в спектрах ЯКР ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I соединений $(\text{ClCH}_2)_3\text{P}(\text{O})$, $\text{Me}(\text{ClCH}_2)_2\text{P}(\text{O})$,

ТАБЛИЦА 1

Величины $\overline{\Delta\sigma^{\Phi}}$, усредненные для отдельных структурных типов заместителей* [48]

Тип заместителя	<i>m</i>	$\overline{\Delta\sigma^{\Phi}}$
R ₂ N (R — алкил)	2	-0,79 ± 0,06
PhO	1	-0,65
RO (R—H, алкил)	10	-0,62 ± 0,02
RS (R — алкил)	4	-0,18 ± 0,03
XC ₆ H ₄ (X—H, алкил, электроотрицательный заместитель)	24	-0,07 ± 0,01

* Здесь *m* — число заместителей данного структурного типа, для которых рассчитаны $\overline{\Delta\sigma^{\Phi}}$.

(ICH₂)₃P(O), Me(ICH₂)₂P(O) и Me(BrCH₂)₂P(O) подобной связи не обнаружено [70]. С точки зрения регрессии (7), резонансные константы σ_R^{Φ} для таких заместителей должны представлять собой (из-за некорректного разделения [6, 7] постоянных σ^{Φ}) комбинацию индукционной и стерической составляющих. Действительно, для констант σ_R^{Φ} заместителей, описанных регрессией (7), найдена зависимость [47]

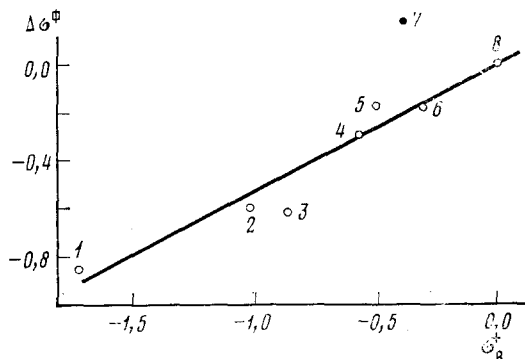
$$\sigma_R^{\Phi} = (0,059 \pm 0,046) - (1,202 \pm 0,042) \sigma^* + (0,237 \pm 0,050) E_s$$

$$n=24; R=0,9902; S_0=0,138$$

от которой значимо отклоняется лишь точка для CH₂CH₂CN.

Значения $\sigma_{\text{выч}}^{\Phi}$, рассчитанные по уравнению (7) для способных к сопряжению заместителей, как правило, более положительны, чем соответствующие значения $\sigma_{\text{эксп}}^{\Phi}$, т. е. для таких заместителей характерен дополнительный, помимо индукционного и стерического, эффект, понижающий кислотность соединений. Таким эффектом может быть только эф-

Рис. 1. Корреляция между отклонениями $\Delta\sigma^{\Phi} = \sigma_{\text{эксп}}^{\Phi} - \sigma_{\text{выч}}^{\Phi}$ и резонансными постоянными σ_R^+ для заместителей: Me₂N (1), MeO (2), PhO (3), F (4), MeS (5), Ph (6), Cl (7), H (8) [48]



фект сопряжения заместителей с реакционным центром. Исходя из этого, разности $\Delta\sigma^{\Phi} = \sigma_{\text{эксп}}^{\Phi} - \sigma_{\text{выч}}^{\Phi}$ для этих заместителей приняты за меры их резонансной способности. При расчете $\Delta\sigma^{\Phi}$ найдено [48], что для заместителей одного структурного типа различия в этих величинах не превышают экспериментальной неопределенности констант $\sigma_{\text{эксп}}^{\Phi}$, т. е. способность к сопряжению, например, заместителей RO, RS и R₂N в первом приближении не зависит от R. Поэтому за оценку способности таких заместителей к сопряжению приняты [48] усредненные величины $\overline{\Delta\sigma^{\Phi}}$ (см. табл. 1). Между величинами $\Delta\sigma^{\Phi}$ и постоянными σ_R^+ , [24] отражающими способность заместителей к сопряжению с реакционным центром —C-типа, имеется очевидная корреляция (см. рис. 1).

Вся совокупность констант σ^Φ (см. компиляцию в работе [48]) адекватно описывается уравнением [48]:

$$\sigma^\Phi = -(0,956 \pm 0,015) + (1,129 \pm 0,030) \sigma^* - (0,187 \pm 0,011) (\sigma^*)^2 + \\ + (0,166 \pm 0,014) E_s - (0,952 \pm 0,44) \Delta\sigma^\Phi \quad (8) \\ n=71; R=0,992; S_0=0,073$$

Оценки коэффициентов чувствительности к индукционному и стерическому влиянию заместителей, полученные в этой регрессии, совпадают в пределах их ошибок с соответствующими величинами в регрессии (7). Свободный член, как того требует уравнение (6), совпадает с константой σ^Φ (Me). Коэффициент перед резонансным вкладом должен быть равен единице по условию введения величин $\Delta\sigma^\Phi$. Оценка этого коэффициента в регрессии (8) действительно близка к единице. Таким образом, результаты работ [47, 48] свидетельствуют о том, что постоянные σ^Φ для заместителей при атоме фосфора состоят из индукционного, стерического и резонансного вкладов, которые адекватно описываются с помощью обычных «углеродных» констант σ^* , E_s и величин $\Delta\sigma^\Phi$, линейно связанных с константами σ_R^+ .

IV. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СИЛУ КИСЛОТ ХУР(О)ОН

Выше показано, что величины pK_a кислот ХУР(О)ОН должны описываться уравнением (4). Причем это уравнение должно описываться pK_a фосфиновых, pK_{a1} и pK_{a2} фосфиновых кислот, а также все три pK_a фосфорной кислоты, если фрагмент O^- рассматривать как заместитель. Для того чтобы учесть электростатическое взаимодействие между двумя заместителями O^- , по уравнению, предложенному в работе [16] и исходя из геометрии аниона фосфорной кислоты [63], рассчитана [49] электростатическая поправка $\Delta pK_{эл} = 1,2$. Величина этой поправки принята постоянной для всех фосфиновых кислот. Принципиальную возможность описания величин pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} в рамках единого уравнения можно проиллюстрировать на простом соотношении, следующем из (4), с учетом статистических поправок:

$$pK_{a3}(H_3PO_4) = 2pK_{a2}(MeP(O)(OH)_2) - pK_a(Me_2P(O)OH) + \\ + \lg 3 - \lg 2$$

Оценка $pK_{a3}(H_3PO_4)$ по этому соотношению составляет 12,3, экспериментальное значение этой величины $12,0 \div 12,3$ [71].

В табл. 2 представлены результаты анализа [49] статистически и

ТАБЛИЦА 2

Результаты анализа величин $pK_a(H_2O, 20-25^\circ C)$ по уравнению (9) [49]

Коэффициенты и статистические критерии	Номер регрессии		
	№ 1*	№ 2**	№ 3***
a_0	$3,075 \pm 0,055$	$3,075 \pm 0,54$	$3,122 \pm 0,046$
a_1	$-1,374 \pm 0,046$	$-1,275 \pm 0,046$	$-1,358 \pm 0,040$
a_2	$0,161 \pm 0,042$	$0,163 \pm 0,042$	$0,166 \pm 0,037$
a_3	$-0,230 \pm 0,027$	$-0,230 \pm 0,076$	$-0,230 \pm 0,024$
a_4	$1,259 \pm 0,077$	$1,250 \pm 0,076$	$1,221 \pm 0,084$
a_5	$0,271 \pm 0,076$	$0,263 \pm 0,091$	$0,256 \pm 0,041$
a_6	$3,242 \pm 0,054$	$4,486 \pm 0,041$	$3,160 \pm 0,041$
a_7	$1,815 \pm 0,079$	$1,813 \pm 0,079$	$1,790 \pm 0,078$
n	72	72	109
R	0,9963	0,9976	0,9967
S_0	0,182	0,181	0,166

* Рассчитано без учета соединений, в которых X и (или) Y — ариалы.

** Рассчитано без учета соединений, в которых X и (или) Y — ариалы, и без учета электростатической поправки.

*** Рассчитано для всей совокупности величин pK_a (см. компиляцию в работе [49]).

электростатически коррелированных величин pK_a кислот $XYP(O)OH$ по уравнению (9)

$$pK_a(XYP(O)OH) = a_0 + a_1 \sum \sigma^* + a_2 \sigma_X^* \sigma_Y^* + a_3 \sum E_s + \\ + a_4 n_{RO} + a_5 n_{Ar} + a_6 n_{O^-} + a_7 n_{ArO} \quad (9)$$

где $a_0 \div a_7$ — искомые коэффициенты, причем $a_0 \div a_3$ должны иметь содержание аналогичных коэффициентов в уравнении (4), $a_4 \div a_7$ — резонансные вклады соответствующих заместителей; n_{RO} , n_{Ar} , n_{O^-} , n_{ArO} — число заместителей RO ($R=H, Alk$), n - или m - XC_6H_4 , O^- и n - XC_6H_4O соответственно. Подобный учет резонансной составляющей основан на сделанном при анализе констант σ^* предположении [48] о постоянстве резонансного вклада способных к сопряжению заместителей, относящихся к одному структурному типу³.

Для всех n - или m - XC_6H_4 принято [49] $E_s=0$. Поскольку последнее допущение произвольно (см., например [72]), включение арилфосфиновых и арилфосфоновых кислот в общую совокупность с другими кислотами может привести к ошибкам в оценках коэффициентов регрессии. Следовательно, основной в табл. 2 следует считать регрессию № 1. Совпадение оценок коэффициентов в регрессиях № 1 и № 3 и достаточно высокие статистические показатели последней свидетельствуют о том, что допущение о равенстве стерических постоянных метильной и арильных групп не приводит к заметным ошибкам. Неучет электростатической поправки приводит к увеличению резонансного вклада заместителя O^- на величину этой поправки, остальные коэффициенты регрессии остаются без изменения (ср. регрессии № 1 и № 2).

Таким образом, уравнение (9) хорошо описывает величины pK_a фосфиновых, pK_{a1} и pK_{a2} фосфоновых кислот, а также три значения фосфорной кислоты с использованием констант σ^* и E_s для характеристики индукционного и стерического эффектов заместителей. Охватываемый этим уравнением интервал изменения силы кислот составляет 12 лог. ед., т. е. относительная точность описания $S=1,4\%$. Представленные в табл. 2 результаты свидетельствуют о том, что заместители дестабилизируют по индукционному механизму ($a_1 < 0$), и стабилизируют по механизму сопряжения ($a_4 \div a_7 > 0$) исходное состояние процесса диссоциации фосфорорганических кислот. Разность $\Delta\sigma_{pc}^* = \sigma^*(-P(O)(Me)OH) - \sigma^*(-P(O)(Me)O^-)$, рассчитанная из $a_1 = -\alpha^* \Delta\sigma_{pc}^* / 2,303RT$ (см. уравнение (4)), составляет 0,66. Для диссоциации алифатических карбоновых кислот (H_2O , 25°) аналогичная величина составляет 0,77 [25]. Учитывая, что $\sigma^*(-P(O)(Me)OH) = 1,47$, получаем $\sigma^*(-P(O)(Me)O^-) = 0,81$, тогда как $\sigma^*(-COOH) = 1,7$ и $\sigma^*(-COO^-) = 0,93$ (см. [25]). Следовательно, для диссоциации фосфорорганических и алифатических карбоновых кислот характерна не только близость величин $\Delta\sigma_{pc}^*$, но и близость индукционных постоянных соответственно начального и конечного состояний их реакционных центров.

Статистическая значимость коэффициента a_3 в уравнении (9) свидетельствует о различной интенсивности стерического взаимодействия заместителей X, Y с фрагментом $=P(O)OH$ и соответствующим анионом. Знак a_3 указывает на то, что с ростом стерического эффекта заместителей кислота становится более слабой. Это можно объяснить стерическими препятствиями сольватной стабилизации аниона кислоты со стороны X и Y, как это имеет место при диссоциации карбоновых кислот с объемистыми заместителями [73—75]. Доказательством значимого стерического влияния заместителей на силу кислот $XYP(O)OH$ служит регрессия (10) [54]

$$pK_{a2}(XP(O)(OH)_2) = (7,987 \pm 0,048) - (1,245 \pm 0,037) \sigma^* - \\ - (0,210 \pm 0,046) E_s \quad (10) \\ n=6; R=0,9987; S_0=0,073$$

³ Такой способ выделения резонансного вклада обусловлен также отсутствием достаточного для построения надежной регрессии числа экспериментальных данных [71] для фосфиновых кислот с неспособными к сопряжению заместителями.

полученная для измеренных [76] с высокой точностью величин rK_{a2} шести фосфоновых кислот с неспособными к сопряжению заместителями. Свободный член этой регрессии совпадает с экспериментально полученной в [76] величиной $rK_{a2}(\text{MeP}(\text{O})(\text{OH})_2)$, оценки коэффициентов для индукционного и стерического вкладов хорошо согласуются с соответствующими оценками в регрессиях табл. 2. Исключение стерического вклада в регрессии (10) приводит к резкому ухудшению ее статистических показателей [54] (стандарт регрессии, например, увеличивается в два раза).

V. ПРОБЛЕМА НЕАДДИТИВНОСТИ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА ФОСФОРА

Уравнение (4) содержит перекрестный член — вклад, пропорциональный произведению индукционных констант заместителей. Наличие перекрестных членов предполагается общим видом полилинейных уравнений [1, 27] и интерпретируется как изменение интенсивности действия одного из факторов под влиянием другого фактора (неаддитивное влияние факторов). Неаддитивное влияние факторов тесно связано с явлением изопараметричности [1, 77, 78]. В настоящее время неаддитивное влияние различных факторов (строение — среда, строение — давление, строение субстрата — строение реагента и т. д.) показано для многих органических реакций [1, 77—89]. Общеизвестным примером такой неаддитивности является зависимость энергий активации реакции от строения реагирующих соединений [1, 12, 77, 89]. Очевидно, что характер совместного влияния различных факторов на химический процесс определяется детальным механизмом последнего [1, 27, 77].

Статистическая значимость a_2 в регрессиях табл. 2 предполагает неаддитивность индукционного влияния заместителей X и Y на диссоциацию кислот $\text{ХУР}(\text{O})\text{OH}$. Однако исключение перекрестного члена из этих регрессий не приводит ни к значительному ухудшению качества описания, ни к изменению оценок коэффициентов $a_0, a_1, a_3 \div a_7$ (см. [49]). Переменные $\sum \sigma^*$, $\sigma_X \sigma_Y^*$ и $\sum E_s$ в регрессиях табл. 2 сильно взаимосвязаны (неортогональны). При этом из-за многосторонней взаимосвязи оценка одного из коэффициентов (например, a_2) может быть смещена относительно его истинного значения без заметного смещения оценок других коэффициентов.

Неортогональность шкал постоянных, описывающих способность заместителей (или растворителей) к различным типам взаимодействия, является общим слабым местом многомерного корреляционного анализа, на что многие исследователи не обращают должного внимания. Такая неортогональность часто приводит к тому, что полученные методом наименьших квадратов абсолютные величины оценок коэффициентов регрессий теряют физическое содержание и в общем случае не могут быть сопоставлены ни в рамках одной регрессии, ни с соответствующими параметрами аналогичных уравнений для других процессов.

Из подобной ситуации в принципе возможны два выхода, мало привлекательных для корреляционного анализа: 1) отказ от удобного метода наименьших квадратов, 2) предварительная факторизация переменных [90]. Последняя процедура, широко используемая в планировании эксперимента, ведет к потере переменными конкретного содержания (физического или квазифизического), а кроме того не дает возможности построения инвариантных шкал постоянных для заместителей (или растворителей). Поэтому наиболее приемлемым выходом в такой ситуации в настоящее время является, на наш взгляд, предварительный вывод различных уравнений, основанных на каких-то априорных соображениях (теоретического или формального характера), и последующий логический анализ параметров соответствующих этим уравнениям регрессий в рамках того содержания, которое заложено в эти параметры априори. Очень полезным в некоторых случаях может оказаться модельный расчет, который проводится следующим образом: задаются коэффициен-

Коэффициенты и статистические критерии уравнения (11) * [53]

Коэффициенты и статистические критерии	№ 1	№ 2	№ 3
a_0	$3,317 \pm 0,072$	$3,037 \pm 0,098$	$3,372 \pm 0,082$
a_1	$2,131 \pm 0,218$	$2,350 \pm 0,442$	$2,549 \pm 0,172$
a_2	$0,196 \pm 0,032$	—	$0,211 \pm 0,037$
a_3	$0,175 \pm 0,069$	$0,160 \pm 0,143$	—
a_4	$-5,085 \pm 0,394$	$-5,100 \pm 0,761$	$-5,868 \pm 0,295$
n	18	18	18
R	0,9971	0,9866	0,9957
S_0	0,069	0,155	0,083

* Используемые соединения приведены в работе [53].

ты модельного уравнения, близкие к коэффициентам полученной регрессии, далее из этих коэффициентов и набора соответствующих переменных рассчитываются значения коррелируемой функции, которые «загрубляются» (вносятся ошибки, близкие к ошибкам экспериментальных величин). Затем, используя полученные значения функции и первоначальный набор переменных, находят коэффициенты регрессии. Сопоставляя величины найденных коэффициентов с заданными, можно увидеть, приводит ли закоррелированность переменных в данном случае к смещению оценок соответствующих коэффициентов.

Для проверки смещенности оценки коэффициента a_2 в регрессиях табл. 2 проведен модельный расчет [49], результаты которого свидетельствуют о том, что при данном наборе переменных, даже в том случае, когда перекрестный член априорно значим, его исключение не приводит к существенному ухудшению качества описания и к смещению оценок других коэффициентов регрессии. Таким образом, прямое подтверждение наличия перекрестного члена в уравнении (4) отсутствует.

Рассмотрим вопрос о том, известны ли случаи неаддитивного влияния заместителей у четырехкоординированного атома фосфора. Сведений по этому поводу имеется немного. Так, неаддитивность влияния двух алкоксигрупп X и Y на щелочной гидролиз эфиров $\text{XYP}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ показана в работе [91]. Напротив, в работе [92] на основе анализа большего числа данных найдена полная аддитивность влияния групп X и Y на щелочной гидролиз этих эфиров. Приведенный пример является иллюстрацией того, как изменение набора заместителей и использование экспериментальных данных из разных источников может повлиять на вывод о характере совместного влияния заместителей в реакционной серии. На наш взгляд, решение этого вопроса в каждом конкретном случае должно основываться на детальном анализе параметров корреляционной модели для данного процесса, причем желательно, чтобы для вывода этой модели использовались самосогласованные данные.

Ярким примером неаддитивности эффектов заместителей при атоме фосфора является щелочной гидролиз фторангидридов $\text{XYP}(\text{O})\text{F}$. Для этой реакции не соблюдается тест на аддитивность [55], т. е. на графике зависимости $\lg k(\text{XYP}(\text{O})\text{F})$ от $0,5[\lg k(\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{F}) + \lg k(\text{Y}_2\text{P}(\text{O})\text{F})]$ экспериментальные точки не попадают на проходящую через начало координат линейную зависимость с угловым коэффициентом 1,0 (см. рис. 2). Величины $\lg k(25^\circ, \text{H}_2\text{O})$ [93] скорости этой реакции хорошо описываются неаддитивным уравнением (11) (табл. 3) [53]

$$\lg k(\text{XYP}(\text{O})\text{F}) = a_0 + a_1 \sum \sigma^* + a_2 \sum \sigma^* \chi^* + a_3 \sum E_s + a_4 n_{\text{RO}} \quad (11)$$

где a_4 — резонансный вклад заместителей RO, n_{RO} — число таких заместителей в молекуле данного соединения. Исключение перекрестного

члена $a_2\sigma_X^*\sigma_Y^*$ ухудшает качество описания (см. регрессию № 2 в табл. 3).

Вклад неаддитивного взаимодействия заместителей мал, когда X и Y — алкильные группы, и составляет $0,3 \div 0,4$ лог. ед., если X и Y — алкоксильные группы. Очевидно, что щелочной гидролиз фторангидридов ХУР(О)F сильно затрудняется резонансным эффектом алкоксильных групп, который стабилизирует исходное состояние. Любопытно отметить, что резонансный эффект алкоксильных групп в данной реакционной серии в значительной степени компенсируется их индукционным влиянием. Исключение вклада $a_3 \sum E_s$ также несколько ухудшает качество описания, т. е. на реакционную способность в этой серии оказывают влияние пространственные факторы — стерические эффекты заместителей X и Y затрудняют реакцию, дестабилизируя переходное состояние. Несмотря на небольшую величину коэффициента a_3 (см. табл. 3), стерический вклад в величину $\lg k$ может быть значительным: так, для соединения (изо-С₄Н₇О)₂P(О) он равен 0,33 лог. ед., а при X=Y=трет-С₄Н₉О должен составить 0,61 лог. ед.

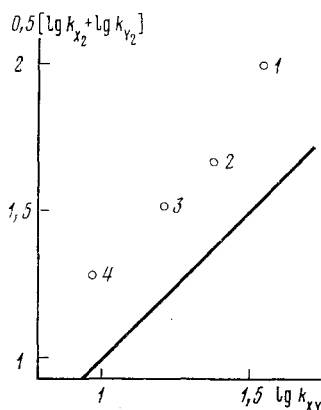


Рис. 2. Несоблюдение теста на аддитивность эффектов заместителей в реакции щелочного гидролиза соединений X(Et)P(О)F, где X = MeO (1), EtO (2), n-PrO (3), iso-PrO (4) [55]

Подтверждение неаддитивного характера влияния заместителей на скорость замещения фтора в соединениях ХУР(О)F можно получить также из непосредственного применения ППЛ к этому процессу. Согласно ППЛ [1], для этой реакции величины $\lg k$ должны описываться соотношением (12)

$$\lg k(\text{ХУР(О)F}) = a_0 + a_1X' + a_1Y' + a_2X'Y', \quad (12)$$

если меры X' , Y' влияния заместителей определить как

$$X' = \lg k(X_1Y_0P(О)F) - \lg k(X_0Y_0P(О)F);$$

$$Y' = \lg k(X_0Y_1P(О)F) - \lg k(X_0Y_0P(О)F),$$

где $\lg k(X_0Y_0P(О)F)$ — величина $\lg k$ для соединения с заместителями X_0 , Y_0 , выбранными за стандартные. Принцип полилинейности налагает на коэффициенты уравнения (12) следующие ограничения [1, 27]: $a_0 = -\lg k(X_0Y_0P(О)F)$ и $a_1 = 1$. Использование таких шкал для анализа действительной значимости коэффициента a_3 в уравнении (12) весьма удобно, так как в этом случае для всех других коэффициентов данного уравнения имеются математические ожидания. Это позволяет в тех случаях, когда влияние факторов в действительности аддитивно, исключить появление значимого перекрестного члена из-за смещения оценок a_0 и a_1 , например, за счет неортогональности переменных X' , Y' и $X'Y'$. Использование шкал X' , Y' , кроме того, позволяет выявить наличие малых перекрестных членов, исключение которых не влияет существенно на статистические показатели, но приводит к смещенным оценкам a_0 , a_1 . Выбрав за $X_0 = Y_0$ заместитель С₂Н₅ и вычислив X' и Y' для различных групп X и Y, авторы работ [53] нашли, что величины $\lg k$ для скорости щелочного гидролиза соединений ХУР(О)F хорошо описываются уравнением (12) со статистически значимым перекрестным членом $a_2X'Y'$, при хоро-

шей сходимости оценок коэффициентов a_0 и a_1 с их теоретическими значениями.

Существенно неаддитивным является также, согласно данным [83], влияние строения ароксильной уходящей группы и нуклеофила на скорость реакции 2-арокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанов с различными нуклеофильными реагентами. Эта реакция протекает, по мнению авторов [83], по бимолекулярному механизму прямого замещения S_N2P и, следовательно, в переходном состоянии этого процесса имеет место сильное взаимодействие между уходящей группой и атакующим нуклеофилом. Таким образом, влияние двух заместителей при атоме фосфора действительно может быть неаддитивным. Подтверждение такой неаддитивности найдено при изучении щелочного гидролиза эфиров $XYP(S)OC_6H_4X-n(-m)$ [94].

VI. СОПОСТАВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ДИССОЦИАЦИЮ КИСЛОТ $XYP(O)OH$ И $XCOOH$

В фосфорорганической химии общепринято [95, 96] представление о различной природе электронного влияния заместителей на реакционные центры при атомах фосфора и углерода, в том числе и на реакционные центры $=P(O)OH$ и $-COOH$. Выше показано, что заместители X и Y оказывают влияние на силу кислот $XYP(O)OH$ в основном по индукционному и резонансному механизмам. При этом константа чувствительности к индукционному эффекту $\rho_P^* = 1,358 \pm 0,040$ (см. табл. 2) для этой серии близка к соответствующей величине для диссоциации кислот $XCOOH$ $\rho_C^* = 1,809 \pm 0,028$ (см. [25]).

ТАБЛИЦА 4

Резонансные вклады ΔpK_P и ΔpK_C заместителей в $pK_a(25^\circ, H_2O)$ $XYP(O)OH$ и $XCOOH$ соответственно [51]

X	$\Delta pK_P^* (F)^{**}$	ΔpK_C
OH	$1,221 \pm 0,084$ (51)	1,74
O ⁻	$3,160 \pm 0,041$ (40)	3,98
O ⁻	$4,486 \pm 0,041$ (40)	5,25***
Ph	$0,256 \pm 0,041$ (20)	0,57
R****	0,00	0,00

* Величины взяты из регрессий табл. 2.

** F — число степеней свободы.

*** Без учета электростатической поправки.

**** Здесь R — Me и другие заместители, не способные к сопряжению.

В табл. 4 приведены резонансные вклады ΔpK_P заместителей C_6H_5 , OH и O⁻ (с учетом и без учета электростатической поправки) в значения pK_a кислот $XYP(O)OH$ и резонансные вклады ΔpK_C тех же заместителей⁴ в pK_a кислот $XCOOH$. Последние вычислены по уравнению [1]:

$$\Delta pK_C = pK_a(XCOOH) - 4,748 + 1,809\sigma^*$$

Для других, способных к сопряжению заместителей сопоставление невозможно, так как либо отсутствуют экспериментальные данные для таких карбоновых кислот, либо известные значения pK_a соответствующих фосфорорганических кислот недостаточно надежны. На рис. 3 показана линейная зависимость между величинами ΔpK_C и ΔpK_P . Отвечающая ей регрессия [51]

$$\Delta pK_C = (1,29 \pm 0,05) \Delta pK_P; r = 0,9976; s_0 = 0,18$$

проходит через начало координат, т. е. через точку $X=Y=Me$. Наличие такой зависимости свидетельствует тождественности природы эффектов этих заместителей на pK_a фосфорорганических и карбоновых кислот.

⁴ Электростатическая поправка $\Delta pK_{эл}$ для pK_{a2} угольной кислоты рассчитана [51] из геометрии аниона CO_3^{2-} , аналогично тому, как это было сделано для фосфоновых и фосфорной кислот.

Отношение величин ΔpK_c к ΔpK_p определяется наклоном прямой на рис. 3, величина которого совпадает с отношением $\rho_c^*/\rho_p^*=1,37\pm 0,04$, т. е. отношение резонансных вкладов при диссоциации кислот ХСООН и ХУР(О)ОН равно отношению соответствующих индукционных вкладов. Отсюда по правилу пропорции следует, что отношение индукционных и резонансных вкладов в суммарном эффекте заместителя в сравниваемых сериях одинаково.

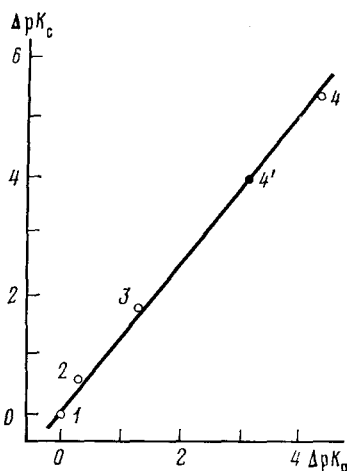


Рис. 3

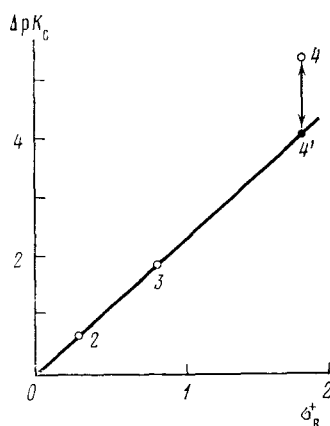


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между резонансными вкладами заместителей в значения pK_a карбоновых (ΔpK_c) и фосфорорганических (ΔpK_p) кислот: Точки соответствуют заместителям: Me (1), Ph (2), OH (3), O^- (4, 4'), точка 4' отвечает значениям, рассчитанным с учетом электростатической поправки [51]

Рис. 4. Корреляция между резонансными вкладами ΔpK_c и константами σ_R^+ ; обозначения см. рис. 3 [51]

Реакционные центры $-\text{COOH}$ и $=\text{P(O)OH}$ относятся к $-C$ -типу, поэтому должна наблюдаться корреляция между вкладами сопряжения ΔpK_c (ΔpK_p) и константами $\sigma_R^+=\sigma^+-\sigma^0$ для заместителей Ph, OH, O^- , относящихся к $+C$ -типу. Действительно, между ΔpK_c и σ_R^+ существует очень хорошая линейная зависимость [51] (см. рис. 4), проходящая через начало координат, т. е. через точку для заместителя Me:

$$\Delta pK_c = (-2,209 \pm 0,003) \sigma_R^+; r = 0,9999; s_0 = 0,005$$

От этой прямой отклоняется точка для резонансного вклада заместителя O^- , вычисленного без учета электростатической поправки. Этот факт однозначно доказывает необходимость учета такой поправки в случае заряженных заместителей, способных к сопряжению с реакционным центром⁵.

Таким образом, электростатически и статистически скорректированные величины pK_a кислот ХУР(О)ОН описываются уравнением [51]:

$$pK_a(\text{ХУР(О)ОН}) = pK_a(\text{Me}_2\text{P(O)ОН}) + \rho_p^* \sum \sigma^* + a_1 \sigma_{\text{ХУ}}^* + \rho_{R,P}^* \sum \sigma_R^+ \quad (13)$$

а величины pK_a кислот ХСООН — уравнением [51]

$$pK_a(\text{ХСООН}) = pK_a(\text{MeCOOH}) + \rho_c^* \sigma^* + \rho_{R,C}^* \sigma_R^+ \quad (14)$$

где $\rho_{R,P}^* = -1,709$ и $\rho_{R,C}^* = -2,209$ — чувствительность серий к резонансному влиянию заместителей. В этих уравнениях отношение индукцион-

⁵ Необходимость учета электростатического взаимодействия для заряженных заместителей, не способных к сопряжению с реакционным центром, показаны в работах [1, 25].

Коэффициенты и статистические критерии соотношений (16а), (16б) и (17) между величинами pK_{a1} , pK_{a2} фосфоновых и карбоновых кислот $ХР(О)(ОН)_2$ и $ХСООН$ * [52]

Уравнение	Номер регрессии	A_Y	α	δ_p	a	β	n	R	S_0
(16а)	1	$-0,310 \pm 0,251$	$0,670 \pm 0,055$	—	—	—	21	0,9419	0,337
(16а)	2	$-1,189 \pm 0,176$	$0,809 \pm 0,034$	$-0,327 \pm 0,045$	$0,319 \pm 0,057$	—	21	0,9915	0,139
(16б)	3	$2,768 \pm 0,271$	$0,799 \pm 0,059$	—	—	—	21	0,9517	0,364
(16б)	4	$2,528 \pm 0,154$	$0,804 \pm 0,033$	$-0,419 \pm 0,063$	—	—	21	0,9871	0,199
(17)	5	$-1,196 \pm 0,0116$	$0,805 \pm 0,021$	$-0,363 \pm 0,036$	$0,320 \pm 0,052$	$-3,805 \pm 0,055$	41	0,9976	0,159

* Для расчета регрессий использованы статистически и электростатически коррелированные величины pK_a кислот $ХР(О)(ОН)_2$ (см. обзоры [49, 52] и кислот $ХСООН$ (см. компиляцию [52]).

ных вкладов заместителей равно отношению их резонансных вкладов, т. е.:

$$\rho^*/\rho^* = \rho^*_{R,p}/\rho^*_{R,c} = \alpha = 0,760 \pm 0,028 \quad (15)$$

С учетом последнего равенства, из уравнений (13) и (14) для pK_a кислот $ХУР(О)ОН$ при $Y = \text{const}$ с необходимостью следует соотношение (16)

$$pK_a(ХУР(О)ОН) = A_Y + \alpha pK_a(ХСООН) + a\sigma^*_{Х}\sigma^*_{Y} + \delta_p E_{s,X} \quad (16)$$

где $A_Y = pK_a(\text{Ме}УР(О)ОН) - \alpha pK_a(\text{Ме}СООН)$. Следовательно, экспериментальные величины pK_a кислот $ХУР(О)ОН$ при любых заместителях X и любых, но постоянных в рамках данного уравнения, заместителях Y должны подчиняться уравнению (16) со статистически значимыми вкладами $\delta_p E_{s,X}$ и $a\sigma^*_{Х}\sigma^*_{Y}$.

Проверка соблюдения уравнения (16) осуществлена в работе [52] на примере величин pK_{a1} ($Y = \text{ОН}$) и pK_{a2} ($Y = \text{O}^-$) замещенных фосфоновых кислот, для которых это уравнение принимает следующий вид:

$$pK_{a1}(ХР(О)(ОН)_2) = A_{\text{ОН}} + \alpha pK_a(ХСООН) + a\sigma^*_{\text{ОН}}\sigma^*_{Х} + \delta_p E_s \quad (16a)$$

$$pK_{a2}(ХР(О)(ОН)_2) = A_{\text{O}^-} + \alpha pK_a(ХСООН) + \delta_p E_{s,X} \quad (16б)$$

В последнем соотношении отсутствует вклад $a\sigma^*_{Х}\sigma^*_{\text{O}^-}$, так как $\sigma^*_{\text{O}^-} = 0$ (см. [26, 49]). Для всех коэффициентов уравнений (16а) и (16б) известны их математические ожидания: δ_p и a не должны отличаться значимо от $-0,230 \pm 0,027$ и $0,161 \pm 0,042$ соответственно (см. табл. 2); из экспериментальных величин $pK_{a1}(\text{Ме}Р(О)(ОН)_2)$, $pK_{a2}(\text{Ме}Р(О)(ОН)_2)$ и $pK_a(\text{Ме}СООН)$ найдено [52]: $A_{\text{ОН}} = -0,93 \pm 0,147$ и $A_{\text{O}^-} = 2,71 \pm 0,147$; а $\alpha = 0,760 \pm 0,028$.

Результаты статистической проверки соблюдения уравнений (16а) и (16б) представлены в табл. 5: видно, что зависимости pK_{a1} (регрессия № 1) и pK_{a2} (регрессия № 3) фосфоновых кислот только от pK_a соответствующих карбоновых кислот имеют плохие статистические показатели. Включение термов $a\sigma^*_{\text{ОН}}\sigma^*_{Х}$ и $\delta_p E_s$ в случае pK_{a1} (регрессия № 2) и терма $\delta_p E_s$ в случае pK_{a2} (регрессия № 4) резко улучшает качество описания. При этом оценки $A_{\text{ОН}}$, A_{O^-} и α хорошо согласуются с их математическими ожиданиями; оценки δ_p и a имеют нужные знаки и также удовлетворительно согласуются с их теоретическими значениями (см. выше). Следовательно, рассматриваемые соотношения действительно характеризуют связь pK_a фосфоновых и pK_a соответствующих карбоновых кислот.

Из соотношений (16а) и (16б) и соответствующих им регрессий видно также, что величины pK_{a1} и pK_{a2} фосфоновых кислот должны описываться единым уравнением [52]

$$pK_{a1(2)}(ХР(О)(ОН)_2) = A_{\text{ОН}} + \beta T + \alpha pK_a(ХСООН) + a\sigma^*_{\text{ОН}}\sigma^*_{Х} + \delta_p E_s \quad (17)$$

где $T = 0$ для pK_{a1} и $T = 1$ для pK_{a2} ; $\beta = -3,64 \pm 0,071$ — разность свободных членов в регрессиях № 2 и № 4 (табл. 5).

На рис. 5 представлена графическая иллюстрация соотношения (17). Подавляющее большинство точек хорошо ложится на прямую линию с угловым коэффициентом α . Интересно отметить, что значения pK_{a2} трифторметил- и трихлорметилфосфоновых кислот наиболее приближаются к линии регрессии в случае, если для соответствующих карбоновых кислот использованы отрицательные значения [72] pK_a , тогда как точки, отвечающие pK_{a1} перечисленных выше кислот, значительно отклоняются от прямой при любых значениях pK_a трифтор- и трихлоруксусных кислот. Следует отметить, что pK_{a1} трифторметил- и трихлорметилфосфоновых кислот отклоняются и от регрессий табл. 2. По-видимому, pK_{a1} этих кислот определены ошибочно.

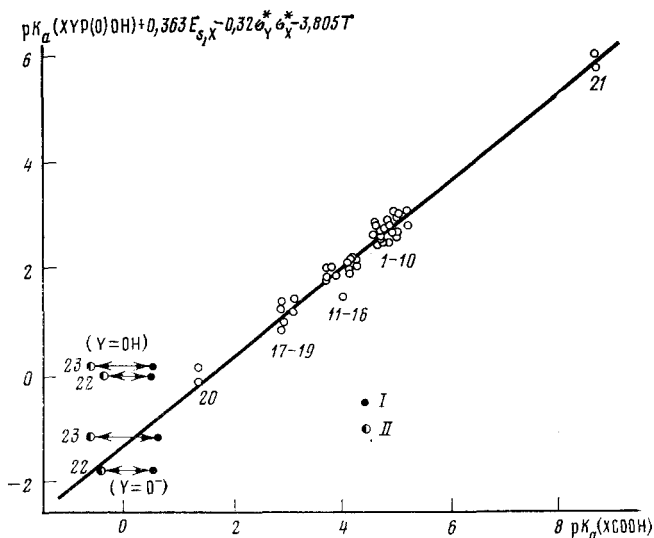


Рис. 5. Графическая иллюстрация соотношения (17) между статистически и электро-статистически скорректированными величинами pK_{a1} ($Y=OH$), и pK_{a2} ($Y=O^-$) фосфоновых кислот $ХУР(О)ОН$ и pK_a карбоновых кислот $ХСООН$, где $X=n-Pr$ (1), Me (2), Et (3), $изо-Pr$ (4), $втор-Вu$ (5), $трет-Вu$ (6), $изо-Вu$ (7), $n-Вu$ (8), $Me_2(Et)C$ (9), Me_3SiCH_2 (10), $PhCH_2$ (11), $HOCH_2$ (12), Ph (13), HO (14), $BrCH_2CH_2$ (15), H (16), $ClCH_2$ (17), $BrCH_2$ (18), ICH_2 (19), Cl_2CH (20), O^- (21), F_3C (22), Cl_3C (23). Точки I отвечают значениям $pK_a > 0$ для кислот CF_3COOH и CCl_3COOH ; точки II — значениям $pK_a < 0$ для этих же кислот [52]

Уравнению (17) соответствует регрессия № 5 в табл. 5, охватывающая 41 значение pK_a для 22 фосфоновых кислот. Все ее коэффициенты хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами регрессий № 2 и № 4 и с их теоретическими значениями. Статистические показатели регрессии хорошие.

Таким образом, хорошее соблюдение соотношений (16а), (16б) и (17) для кислот с разнообразными заместителями X , в том числе с заряженными (O^-) и способными к сопряжению с реакционными центрами, окончательно подтверждает правильность уравнений (13)—(15), что свидетельствует о совершенной однотипности влияния строения заместителей на силу кислот $ХУР(О)ОН$ и $ХСООН$.

ВИ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных в обзоре результатов наиболее неожиданными, на наш взгляд, являются хорошая линейная зависимость между вкладами сопряжения заместителей с реакционными центрами $=P(O)OH$ и $-COOH$, а также близость соотношений между индукционным и резонансным вкладом в суммарный эффект заместителей для серий диссоциации кислот $ХУР(О)ОН$ и $ХСООН$. Однако аналогичный вывод логически вытекает из обнаруженной в 1953 г. [4] хорошей корреляции между pK_a арилфосфоновых кислот и константами σ Гаммета. Линейная зависимость ΔpK_p от ΔpK_c , проходящая к тому же через начало ко-

ординат, свидетельствует либо об отсутствии каких-либо специфических взаимодействий (например, с участием d -орбиталей атома фосфора) заместителей с фрагментом $=P(O)OH$, либо о полной пропорциональности вклада таких взаимодействий резонансному вкладу (который описывается «углеродными» константами σ_R^+) и (или) индукционному вкладу.

Обнаруженный в работах [47—54] факт стерического влияния заместителей X и Y на силу кислот $XYP(O)OH$ нельзя считать артефактом, поскольку величина коэффициента чувствительности δ очень устойчива: она не зависит от размеров выборки и от конкретной формы уравнения. Исключение стерического вклада всегда приводит к ухудшению точности описания экспериментальных данных, что особенно наглядно показано на примере новых самосогласованных данных [76] для pK_{a2} ряда фосфоновых кислот.

Следует отметить, что стерический вклад в величину pK_a кислот $XYP(O)OH$ может быть значительным, несмотря на небольшую величину коэффициента (δ) чувствительности серии к данному типу взаимодействия. Это связано с большими абсолютными величинами констант E_s для объемистых заместителей [97]. Появление стерического вклада связано, очевидно, не со стерическими препятствиями отрыву протона со стороны заместителей, а с тем, что заместители дестабилизируют анион кислоты, обуславливая стерические препятствия образованию его сольватной оболочки. Идея о наличии существенных стерических препятствий сольватации анионов карбоновых кислот со стороны заместителей высказывалась много лет назад в работах [98] и [75]; об этом же свидетельствуют данные работ [99, 100].

Таким образом, представленные в данном обзоре результаты свидетельствуют, во-первых, о достаточности использованного перечня типов внутримолекулярного взаимодействия и об удовлетворительной применимости математических моделей отдельных типов взаимодействия с использованием «углеродных» констант σ^+ , E_s и σ_R^+ для описания влияния заместителей на свойства соединений пятивалентного четырехкоординированного фосфора, и, во-вторых, о том, что использованные математические модели взаимодействий (индукционного, стерического, резонансного) и соответствующие константы заместителей действительно содержат аксиоматически «заложенный» в них химический и физический смысл.

Кроме того, результаты работ [47—54] еще раз подтверждают активный характер и определенную универсальность аксиоматики корреляционного анализа. Пределы применимости этой аксиоматики для описания влияния заместителей при атоме фосфора на различные свойства ФОС определяются, по-видимому, общими пределами применимости ППЛ [1, 27] к этим свойствам.

Результаты анализа широко используемых в химии ФОС постоянных σ^Φ однозначно показывают, что эти постоянные имеют сложную природу и состоят из вкладов индукционного, стерического и резонансного эффектов заместителей⁶. Хорошее описание разнообразных свойств ФОС с помощью этих констант свидетельствует о том, что во многих фосфорорганических реакционных сериях соотношение вкладов отдельных механизмов взаимодействия в суммарный эффект заместителя при атоме фосфора примерно такое же, как в серии реакций диссоциации кислот $XYP(O)OH$. Отсюда очевидно, что константы σ^Φ неприменимы лишь в случае таких реакционных серий, в которых соотношение вкладов, составляющих общий эффект заместителя, резко отличается от «заложенного» в этих константах.

Несмотря на свою сложную природу, постоянные σ^Φ обеспечивают одно важное преимущество — простоту корреляционных уравнений. Поэтому их следует, по нашему мнению, по-прежнему использовать для описания тех реакционных серий, к которым они хорошо применимы,

⁶ К аналогичному выводу о природе констант σ^Φ пришли авторы работ [101—104].

если при этом не ставится задача сопоставления фосфорорганических реакционных серий с другими сериями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
2. Advances in Linear Free Energy Relationships. Ed. Chapman N., Shorter J. New York: Plenum Press, 1972.
3. Correlation Analysis. Recent Advances. Ed. Chapman N., Shorter J. New York: Plenum Press, 1978.
4. Jaffe H. H., Freedman L. D., Doak G. O. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2209.
5. Кабачник М. И. ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 393.
6. Мاستрюкова Т. А. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1972, с. 76.
7. Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1751.
8. Кабачник М. И. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 257.
9. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
10. Тафт Р. У. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии. М.: ИЛ, 1960, с. 562.
11. Пальм В. А. Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, т. 1. Тарту: Изд. Тартусского ун-та, 1962, с. 3.
12. Leffler J. E., Grunwald E. Rates and Equilibria of Organic Reactions. New York: J. Wiley, 1963, p. 133.
13. Пальм В. А. Реакц. способн. орган. соедин., 1964, т. 1, № 1, с. 7.
14. Hine J. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4877.
15. Hine J. Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry. New York, J. Wiley, 1975.
16. Пальм В. А., Нуммерт В. Н., Пюсса Т. О., Карельсон М. М., Коппель И. А. Реакц. способн. орган. соедин., 1973, т. 10, с. 223.
17. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского ун-та, 1966.
18. Таблицы констант скорости и гетеролитических органических реакций, т. 5(2). М.: ВИНТИ, 1979.
19. Истомин Б. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Тарту: Тартусский ун-т, 1973.
20. Истомин Б. И., Пальм В. А. Реакц. способн. орган. соедин., 1972, т. 9, с. 433.
21. Истомин Б. И., Пальм В. А. Там же, 1973, т. 10, с. 583.
22. Истомин Б. И., Пальм В. А. Там же, 1973, т. 10, с. 1011.
23. Истомин Б. И., Пальм В. А. Там же, 1972, т. 9, с. 466.
24. Ehrenson S., Browenlee R. T. C., Taft R. W. Prog. Phys. Org. Chem., 1974, v. 10, p. 1.
25. Коппель И. А., Карельсон М. М., Пальм В. А. Реакц. способн. орган. соедин., 1973, т. 10, с. 497.
26. Коппель И. А., Пальм В. А., Карельсон М. М. Там же, 1974, т. 11, с. 99.
27. Рудаков Е. С. ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 635.
28. Yamdagni R., McMahon T. B., Kiburle P. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4035.
29. McIver R. T., Silvers J. H. Ibid., 1973, v. 95, p. 8462.
30. Arnett E. M., Small L. E., Onancea D., Johnson D. Ibid., 1976, v. 98, p. 7346.
31. Arnett E. M., Chawla B., Taagepera M., Hehre W. J., Taft R. W. Ibid., 1977, v. 99, p. 5729.
32. Proton Transfer Reactions. Ed. Coldin E., Gold V. L. London: Chapman and Hall, 1975.
33. Кабачник М. И. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1523.
34. Коппель И. А., Карельсон М. М. Реакц. способн. орган. соедин., 1975, т. 11, с. 985.
35. Koppel I. A., Palm V. A. In: Advances in Linear Free Energy Relationships. Ed. Chapman N., Shorter J. New York: Plenum Press, 1972, ch. 5.
36. Риче К. Д., Седжер У. Ф. В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 498.
37. Ritchie C. D. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2091.
38. Charton M. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3691.
39. Charton M. Ibid., 1977, v. 99, p. 5687.
40. Haake P., McCoy D. C., Okamura W., Alha S. R., Shin-yin Wong, Tyssee D. A., McNeal J. P., Cook R. D. Tetrahedron Lett., 1968, p. 5243.
41. Cook R. D., Diebert C. E., Schwarz W., Turley P. C., Haake P. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8088.
42. Бельский В. Е., Новикова Л. С., Кудрявцева А. А., Иванов Б. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1292.
43. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А. Реакц. способн. орган. соедин., 1972, т. 9, с. 813.
44. Semm G. K., Bruchova E. V. Chem. Commun., 1968, p. 605.
45. Пальм В. А. Успехи химии, 1961, т. 30, с. 1069.
46. Charton M. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1877.
47. Истомин Б. И., Баранский В. А., Лобанов А. Д., Гречкин Е. Ф. Реакц. способн. орган. соедин., 1975, т. 12, с. 69.
48. Баранский В. А., Истомин Б. И. Там же, 1975, т. 12, с. 83.

49. Баранский В. А., Истомин Б. И., Калабина А. В. Там же, 1976, т. 13, с. 263.
50. Баранский В. А., Истомин Б. И. Там же, 1978, т. 15, с. 239.
51. Истомин Б. И., Баранский В. А. Там же, 1978, т. 15, с. 231.
52. Истомин Б. И., Баранский В. А., Калабина А. В. Там же, 1978, т. 15, с. 283.
53. Истомин Б. И., Баранский В. А. Там же, 1978, т. 15, с. 299.
54. Баранский В. А., Истомин Б. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 467.
55. Баранский В. А., Истомин Б. И. Там же, 1979, т. 49, с. 1176.
56. Брюс Т., Бенкович С. Механизмы биоорганических реакций. М.: Мир, 1970.
57. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1970.
58. Аавиксаар А. А., Арукаэву Х. Э., Розенгарт Е. В. Реакц. способн. орган. соедин., 1967, т. 4, с. 920.
59. Jaro J., Aaviksaar A., Godovikov N., Lobanov D. Biochem. J., 1977, v. 167, p. 823.
60. Финкельштейн Б. Л., Сухоруков Ю. И., Истомин Б. И. Реакц. способн. орган. соедин., 1977, т. 14, с. 187.
61. Елисеева Г. Д., Истомин Б. И., Калабина А. В. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1901.
62. Истомин Б. И., Елисеева Г. Д. Реакц. способн. орган. соедин., 1979, т. 16, с. 481.
63. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962, с. 374.
64. Corbridge D. E. C. Topics in Phosphorus Chemistry, v. 6, New York: Intersci. Publ., 1969, p. 235.
65. Баранский В. А., Истомин Б. И. Реакц. способн. орган. соедин., 1975, т. 11, с. 963.
66. Гусева Н. Н., Скленская Э. В., Карапетьянц М. Х. Радиохимия, 1974, т. 16, с. 274.
67. Спивак Л. Л., Григорьева А. А. Труды I Конф. по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. М., 1969, с. 73.
68. Ashby J. H., Crook E., Datta S. R. Biochemistry, 1954, v. 56, p. 198.
69. Раевский О. А., Донская Ю. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2494.
70. Саатсазов В. В., Хоцянова Т. Л., Кузнецов С. И. Там же, 1975, с. 925.
71. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т. 1(1). М.: Изд. ВИНТИ, 1975, с. 485.
72. Попов А. Ф., Гельбина Ж. П. Реакц. способн. орган. соедин., 1977, т. 14, с. 151.
73. Bowden B. K., Chapman N. B., Shorter J. J. Chem. Soc., 1963, p. 5239.
74. Bowden B. K., Chapman N. B., Shorter J. Ibid., 1964, p. 3370.
75. Dippy J. F. J., Hughes S. R. C., Rozanski A. Ibid., 1959, p. 1441.
76. Kresge A. J., Tang Y. C. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 757.
77. Пальм В. А., Истомин Б. И. Реакц. способн. орган. соедин., 1969, т. 6, с. 427.
78. Истомин Б. И., Пивоваров С. А., Селиванов В. Ф., Гидаспов Б. Н., Истомина С. Н. Там же, 1975, т. 12, с. 289.
79. Miller S. T. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 101.
80. Тицкий Г. Д., Шпанько И. В., Литвиненко Л. М., Шулико В. М. Реакц. способн. орган. соедин., 1971, т. 8, с. 49.
81. Греков А. П., Веселов В. Я. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1476.
82. Porter N. A., Westernman J. J., Wallis T. G., Brandsher C. K. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 94, p. 5104.
83. Khan S. A., Kirby A. J. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 1172.
84. Иванов А. Н., Козлов В. А., Коняев Н. П., Липатова Т. А. Изв. вузов, химия и хим. технология, 1978, т. 21, с. 1594.
85. Истомин Б. И., Финкельштейн Б. Л., Сухоруков Ю. И., Донских В. И. Реакц. способн. орган. соедин., 1977, т. 14, с. 492.
86. Истомин Б. И. Там же, 1979, т. 16, с. 176.
87. Истомин Б. И., Елисеева Г. Д., Финкельштейн Б. Л. Там же, 1978, т. 15, с. 525.
88. Рудаков Е. С., Замашников В. В., Литвиненко С. Л. Там же, 1978, т. 15, с. 323.
89. Ивин Б. А., Рутковский Г. В., Русавская Т. Н., Социлин Е. Г. Там же, 1976, т. 13, с. 41.
90. Окунь Я. Факторный анализ. М.: Статистика, 1964.
91. Кнунянц И. Л., Лошадкин Н. А., Неймышева А. А., Марков С. М., Полехин А. М. Реакц. способн. орган. соедин., 1965, т. 2, с. 236.
92. Бельский В. Е., Кудрявцева Л. А., Ильина О. М., Иванов Б. Е. Ж. общ. химии, 1979, т. 48, с. 2470.
93. Лошадкин Н. А., Марков С. М., Полехин А. М., Неймышева А. А., Макляев Ф. Л., Кнунянц И. Л. Там же, 1966, т. 36, с. 1105.
94. Истомин Б. И., Елисеева Г. Д. Реакц. способн. орган. соедин., 1979, т. 16, с. 460.
95. Кабачник М. И. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1962, с. 24.
96. Лошадкин Н. А. В кн.: О'Брайн Р. Токсичные эфиры кислот фосфора. М.: Мир, 1964, с. 297.
97. McPhee J., Panaye A., Dunois J. E. Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 3553.
98. Hammond G. S., Hogg D. H. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 338.
99. Grob C., Schweizer T., Wenk P. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 60, p. 391.
100. Grob C., Kaiser A., Schweizer T. Ibid., 1977, v. 60, p. 482.
101. Касухин Л. Ф., Гололобов Ю. Г., Пономарчук М. В. Теор. эксп. химия, 1978, т. 14, с. 652.
102. Касухин Л. Ф., Гололобов Ю. Г. Реакц. способн. орган. соедин., 1978, т. 15, с. 477.
103. Гололобов Ю. Г., Касухин Л. Ф. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 961.
104. Charlon M., Charlon B. I. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2384.