

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Kašpárek

Oxidace acylfosforanů jodem

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 293--298

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119887>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

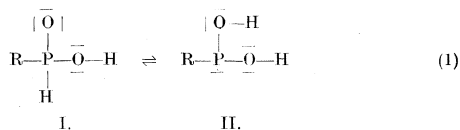
*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty
 Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal*

OXIDACE ACYLFOSFORANŮ JODEM

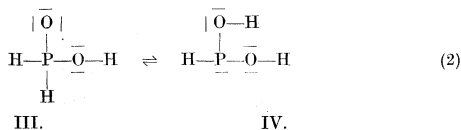
FRANTIŠEK KAŠPÁREK
 (Předloženo dne 31. května 1967)

Acylfosforany byly syntetisovány teprve v nedávné době [1]. Lze je připravit acylací fosforanu draselného v prostředí příslušné karboové kyseliny jejím anhydridem. V kyselém prostředí je možno tyto látky různými oxidačními činidly zoxidovat. Těmto oxidačním reakcím nebyla dosud věnována pozornost.

Acylfosforné kyseliny můžeme obecně zařadit mezi substituované fosfinové (správněji monoalkyl či arylfosfinové) kyseliny. Je všeobecně známo, že oxokyseliny fosforu obsahující vazbu P—H jsou schopny tautomerního přeměny

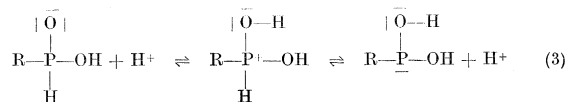


Tautomerní forma II („aktivovaná forma“) obsahující volný elektronový pár je daleko reaktivnější a je možno ji oxidovat [2]. Existuje zřejmá podoba mezi tautomerií alkyl či arylfosfinových kyselin a kyselinou fosfornou



u níž byla kinetika oxidace již několikrát studována [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Vzhledem k tomu, že tautomerní rovnováha je téměř úplně posunuta ve prospěch formy I. resp. III., probíhá oxidace těchto látek za normálních podmínek značně pomalu, v neutrálních roztocích prakticky neprobíhá. Rychlost tautomerního

přesmyku je však katalyzována vodíkovými ionty a lze ji vyjádřit vztahem



V kyselém prostředí probíhá tedy oxidace snáže.

Experimentální část

Použité chemikálie:

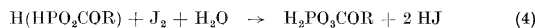
Acetyl, propionyl a butyrylfosforan draselný $\text{K}(\text{HPO}_2\text{COR})$ byly připraveny acylačí fosforanu draselného anhydridem příslušné karbonové kyseliny v jejím prostředí [1]. Čistota látek byla ověřena chromatograficky [8, 9] a analýsou na obsah uhlíku, vodíku, fosforu a draslíku. Všechny ostatní použité chemikálie byly vesměs čistoty p. a. (Lachema n. p.).

Kinetická měření:

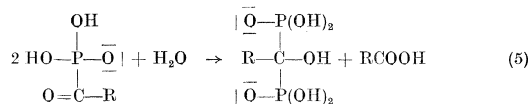
Rychlost oxidace byla sledována měření úbytku jodu při oxidační reakci. Roztok jodu a kyseliny chlorovodíkové o přesné koncentraci byl zahříván v Höpplerově ultrathermostatu na konstantní teplotu 25°, 30°, 40 °C \pm 0,1 °C. Po vytemperování byl roztok smíchán s odměřeným množstvím vytemperovaného roztoku acylfosforanu a změřeno pH směsi. V přesných časových intervalech byly odebírány vzorky (10 ml), nality do titračních baněk s odměřeným nadbytečným množstvím roztoku thiostranu sodného. Retiračí roztokem jodu byla zjištěna spotřeba jodu pro oxidaaci acylfosforanu.

Výsledky a diskuse

Oxidační reakce probíhá podle rovnice



Vznikající acylfosforitany nejsou však látky stálé, ihned dochází k reakci



Konečnými produkty reakce acylfosforanů jodem jsou tedy 1-hydroxyalkyl 1,1 bisfosforitany. Těmto látkám bude věnována pozornost v dalších sděleních.

Ze reakční produkty oxidace jsou jednotné, že tedy při oxidaaci neprobíhají boční oxidačně redukční reakce bylo prokázáno chromatograficky a je patrné z obr. 1.

Z faktu, že oxidace acylfosforanů v neutrálním prostředí neprobíhá, vyplývá, že oxidační reakce se nezúčastní anionty acylfosforných kyselin, oxidaci podléhá pouze nedisociovaná kyselina. Pro rychlost reakce tedy platí

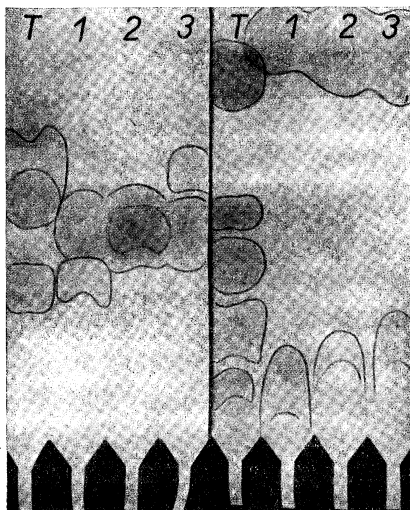
$$r = k_1 \cdot [\text{H}(\text{HPO}_2\text{COR})]_{\text{anal}} \cdot (1 - \alpha) \quad (6)$$

kde r = reakční rychlost oxidace jodem

k_1 = zdánlivá rychlostní konstanta

α = disociační stupeň acylfosforné kyseliny

$[\text{H}(\text{HPO}_2\text{COR})]_{\text{anal}}$ = analytická koncentrace acylfosforné kyseliny



Obr. 1. Chromatografie zplodin oxidace acylfosforanů jodem.

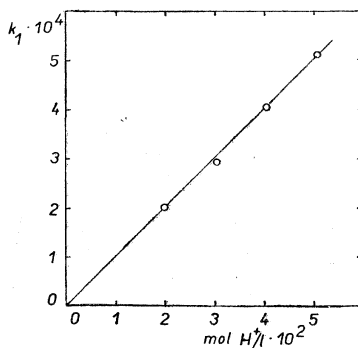
T = testovací látky; 1 = acetylfosforná kyselina + J_2 ; 2 = propionylfosforná kyselina + J_2 ; 3 = butyrylfosforná kyselina + J_2 ; levý chromatogram = kyselé rozpouštědlo; pravý chromatogram = amoniakální rozpouštědlo

Vzhledem k tomu, že rychlost tautomerního přesmyku acylfosforné kyseliny na „aktivovanou formu“ je závislá na koncentraci vodíkových iontů, platí pro reakční rychlost oxidace v nejjednodušším případě vztah

$$r = k \cdot [\text{H}(\text{HPO}_2\text{COR})]_{\text{anal}} \cdot (1 - \alpha) \cdot (\text{H}^+) \quad (7)$$

Závislost zdánlivé rychlostní konstanty k_1 na koncentraci vodíkových iontů je znázorněna na obr. 2. a plně potvrzuje správnost rovnice (7).

Jak ukázaly výsledky měření při proměnných koncentracích roztoků jodu, nezávisí rychlost oxidace na jeho koncentraci.



Obr. 2. Závislost zdánlivé rychlostní konstanty k_1 oxidace acylfosforanů jodem na koncentraci H^+ iontů.

0,0077 mol/l $H_2PO_2COCH_3$; 0,04 mol/l J_2 ; teplota 40 °C

Vzhledem k tomu, že při reakci vzniká kyselina jodovodíková, je oxidace reakce reakcí autokatalytickou. Pro výpočet rychlostní konstanty bylo užíváno integrované formy rovnice odvozené z reakčního průběhu oxidace acylfosforanů jodem

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b + 2x) \quad (8)$$

kde k = rychlostní konstanta,

t = čas ve vteřinách,

a = koncentrace nedisociované $H(HPO_2COR)$,

b = počáteční (naměřená) koncentrace H^+ ,

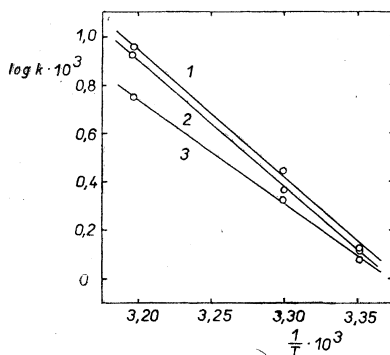
x = úbytek reagující acylfosforové kyseliny nebo 1/2 přírůstku koncentrace H^+ .

Konstantní hodnoty vypočtených rychlostních konstant jsou kritériem správnosti použitého vztahu.

K určení aktivační energie oxidační reakce byly určeny rychlostní konstanty oxidace při teplotách 25°, 30°, a 40 °C. Hodnoty těchto konstant při uvedených teplotách jsou:

Kyselina	25 °C	30 °C	40 °C
H(HPO ₂ COCH ₃)	1,34 · 10 ⁻³ · sec ⁻¹ · mol ⁻¹	2,30 · 10 ⁻³	8,35 · 10 ⁻³
H(HPO ₂ COC ₂ H ₅)	1,195 · 10 ⁻³	2,12 · 10 ⁻³	5,57 · 10 ⁻³
H(HPO ₂ COC ₃ H ₇)	1,31 · 10 ⁻³	2,77 · 10 ⁻³	9,02 · 10 ⁻³

K výpočtu aktivačních energií bylo použito Arrheniova vztahu, do něhož byly dosazeny hodnoty rychlostních konstant odečtené z grafické závislosti logaritmů rychlostních konstant na reciproké hodnotě absolutní teploty. Ze směrnice přímků byly určeny hodnoty aktivačních energií. Graf k výpočtu aktivačních energií oxidace acylfosforanů jodem je znázorněn na obr. 3.



Obr. 3. Teplotní závislost reakční rychlosti oxidace acylfosforanů jodem. 1 = butyrylfosforaná kyselina; 2 = acetylfosforaná kyselina; 3 = propionylfosforaná kyselina.

Hodnoty aktivačních energií v rozmezí teplot 25—40 °C jsou pro

H(HPO ₂ COCH ₃)	22,4 kcal/mol
H(HPO ₂ COC ₂ H ₅)	18,6 kcal/mol
H(HPO ₂ COC ₃ H ₇)	22,8 kcal/mol

Vzhledem k hodnotě aktivační energie oxidace kyseliny fosforné jodem [6] při téže teplotě, jejíž hodnota je 17,0 kcal/mol jsou aktivační energie oxidace acylfosforanů vyšší, jejich oxidace probíhá obtížněji.

Souhrn

Byla studována oxidační reakce mezi jodem a acylfosforanými kyselinami. Reakce je vzhledem ke koncentraci acylfosforané kyseliny a koncentraci vodíkových iontů prvního řádu, nezávisí na koncentraci jodu. Byly určeny rychlostní konstanty a aktivační energie v rozmezí teplot 25—40 °C.

LITERATURA

- [1] *Kašpárek, F.*: Mh. Chem. **94**, 809 (1963).
- [2] *Nylén, P.*: Z. anorg. allg. Chem. **230**, 385 (1937).
- [3] *Steele, B. D.*: J. Chem. Soc. London **91**, 1641 (1907); **92**, 1659 (1908).
- [4] *Mitchell, A. D.*: J. Chem. Soc. London **117**, 1322 (1920).
- [5] *Griffith, R. O., McKeown, A., Taylor, R. P.*: Trans. Faraday Soc. **36**, 752 (1940).
- [6] *Hayward P., Yost, D. M.*: J. Am. Chem. Soc. **71**, 915 (1949).
- [7] *Hordák, J., Ettel, V.*: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **28**, 2410 (1961).
- [8] *Grunze, H., Thilo, E.*: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. 2. Aufl. Akademie-Verlag, Berlin 1955.
- [9] *Baudler, M., Stuhlmann, F.*: Z. anal. Chem. **195**, 186 (1963).

Резюме

ОКИСЛЕНИЕ АЦИЛГИПОФОСФИТОВ ЙОДОМ

František Kašpárek

Была исследована окислительная реакция между йодом и ацилфосфиновыми кислотами. Эта реакция является — по отношению к концентрации ацилфосфиновой кислоты и концентрации H^+ ионов — реакцией первого порядка; она не зависит от концентрации йода.

Были определены константы скорости и энергия активации в пределах температуры 25—40 °C.

Summary

THE OXIDATION OF ACYLHYPOPHOSPHITES WITH IODINE

František Kašpárek

An oxidative reaction between iodine and acylhypophosphorous (acylphosphinic) acids was studied. This reaction is with regard to the concentration of acylhypophosphorous acids and of H^+ ions the first order reaction and is independent of the iodine concentration.

The rate constants and activation energies of temperature between 25—40 °C were determined.