

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ X VOL.

ВЫП. 4 (38) ISSUE

Декабрь 1973 December

ТАРТУ ★ ТARTU

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА МЕЖДУ СПИРТАМИ И АМИНАМИ В РАСТВОРЕ В CCl_4 .

С.Ф. Бурейко, Г.С. Денисов.

Физический институт, Ленинградский Госуниверситет.

Поступило 3 октября 1973 г.

Изучены быстрые реакции изотопного обмена водорода между группами OD спиртов и NH вторичных аминов в растворе в CCl_4 . Использована установка, работающая по методу остановленной струи с временной разрешающей способностью 3 мсек. Кинетика процесса подчиняется бимолекулярному закону; определены величины констант скорости реакций при температурах 8–50°C и значения энергий активации. Кинетические характеристики сопоставлены с протонодонорной и протоноакцепторной способностью функциональных групп в образовании водородной связи.

Рассмотрение кинетики изотопного обмена водорода является одним из возможных путей изучения процессов перехода протонов в водородных связях и механизма реакций водородного обмена. Использование метода ИК-спектроскопии требует специального подбора молекул-партнеров, обеспечивающего достаточно медленное протекание реакции, что практически реализуется выбором в качестве одной из компонент системы молекул

со слабой способностью к образованию водородной связи (см. например, ¹⁻³). Скорость реакций водородного обмена в растворе для веществ, выбор которых не ограничен вышеуказанным условием, превышает временную разрешающую способность стандартной спектральной регистрации ^{4,5}.

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики водородного обмена в системах спирт-вторичный амин в инертном растворителе методом кинетической ИК-спектроскопии. Нами использовано устройство, работающее по принципу остановленной струи и подробно описанное в ⁶. Экспериментальная установка (см. ⁷) состоит из монохроматора ИКС-11, струевого смесительного устройства, обеспечивающего полное смешивание растворов за время порядка 3 мсек, кюветы для наблюдения с длиной оптического пути 2-10 мм и регистрирующей системы с фотоприставкой. Реакции изотопного обмена водорода в системе $R_2O + R'_2NH \rightleftharpoons ROH + R'_2ND$ изучены в растворах в CCl_4 по изменению во времени интенсивности в максимуме полосы поглощения ν_{NH} (ν_{ND}) одной из молекул-партнеров. Кинетика исследовалась при 4-5 температурах в интервале 8-50°C; при каждой температуре проведена серия экспериментов (14-36 опытов) при разных концентрациях реагентов (0,02-0,2 моль/л). Обработка полученных данных показала, что кинетика исследованных реакций подчиняется экспоненциальному закону, о чем свидетельствует линейная зависимость логарифма доли обмена от времени (рис.1). Значения констант скорости k , порядков реакции по спирту α и амину β и энергии активации ΔE найдены по величинам скоростей реакции как и ранее ^{2,3}.

Во всем диапазоне концентрационных и температурных изменений значения R для всех изученных систем линейно зависели от концентрации каждого реагента. Порядки реакции α и β были близки к единице, что позволяет сделать вывод о бимолекулярном механизме обмена в исследованных процессах. В

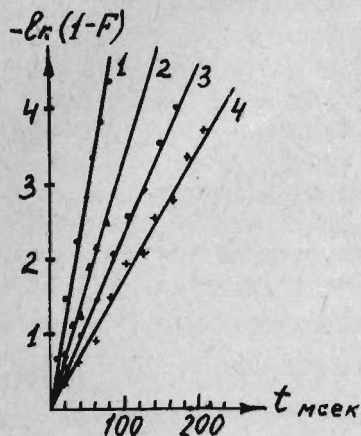


Рис.1. Определение скорости приближения к равновесному распределению Γ в системах 0,15 моль/л $R.OH + 0,1$ моль/л R_1R_2NH .

1: $R = C_2H_5, R_1 = C_6H_5, R_2 = CH_3$;

2: $R = C_2H_5, R_1 = R_2 = C_2H_5$;

3: $R = C_4H_9, R_1 = R_2 = C_2H_5$;

4: $R = C_2H_5, R_1 = R_2 = i-C_4H_9$.

табл.1. приведены полученные для исследованных систем результаты; значения k рассчитаны для $\alpha = \beta = 1$. Здесь же даны величины предэкспоненты k_0 в уравнении Аррениуса и среднеквадратичная ошибка определения k .

Таблица 1. Кинетические характеристики водородного обмена

В	Система	$t^{\circ}C$	k л моль · сек	$\Delta E_{\text{Ккал}}$ моль	$\lg k_0$
1.	$C_2H_5OH - (C_2H_5)_2NH$	8	142±20		
		20	148±10		
		30	157±10	1,4±0,2	3,25
		40	186±20		
		50	178±10		

2. $C_2H_5OD-(C_3H_7)_2NH$	23	104±10		
3. $C_2H_5OD-(i-C_4H_9)_2NH$	10,5	-62±6		
	20	76±9		
	30	96±8	3,1±0,3	4,20
	40	110±9		
	50	128±8		
4. $C_2H_5OD-C_6H_5NHCH_3$	12	213±10		
	23	242±8		
	40	279±10	1,8±0,2	3,72
	50	323±20		
	50	323±20		
5. $C_4H_9OD-(C_2H_5)_2NH$	11	76±8		
	23	89±10		
	40	121±10	2,9±0,2	4,11
	50	132±8		

В изученных реакциях обмена спирт-амин k на 3-5 порядков выше, а величины ΔE в несколько раз меньше, чем соответствующие значения для других сходных систем с фиксированным партнером-бутилмеркаптаном^{2,3}. Можно констатировать, что замена меркаптана на образующую значительно более прочную водородную связь молекулу-партнера вызывает закономерный рост величины k и ведет к понижению высоты барьера, разделяющего минимум на поверхности потенциальной энергии системы, соответствующие двум эквивалентным состояниям циклического четырехцентрового промежуточного комплекса⁸. Рост скорости реакции по ряду аминов происходит при увеличении протонодonorной и падении протонакцепторной способности группы NH. Сходное явление имеет место и при замене бутанола на этанол, являющийся более сильным донором (и слабым акцептором) протона в водородной связи. Росту скорости обмена при переходе от $(i-C_4H_9)_2NH$ к $(C_2H_5)_2NH$ и $C_6H_5NHCH_3$, а также от

C_4H_9OD и C_2H_5OD , сопутствует некоторое уменьшение энергии активации. Подобная закономерность обнаружена и для протонного обмена замещенных фенолов с этанолом ⁹.

Таким образом, полученные результаты подтверждают представления о том, что кинетика изотопного обмена в реакциях ионообменного типа определяется теми же особенностями электронного строения функциональных групп ХН, что и способность этих групп к образованию водородной связи.

Литература.

1. Л. П. Беловерская, Г. С. Денисов, И. Ф. Тупицын, ТЭХ, 6, 408, 1970.
2. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, К. Г. Тохадае, Кинетика и катализ, 12, 62, 1971.
3. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, И. Ф. Тупицын, Реакц. способн. орг. соед., 2, 773, 1972.
4. Г. С. Денисов, А. Е. Семенова, ТЭХ, 8, 822, 1972.
5. J. Nipe, C. N. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 76, 612, 1954.
6. А. С. Шаломеев, Т. И. Смольянинова, Э. М. Гонимберг, Е. М. Брашников, Е. К. Руссиян, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, сер. химич., 1035, 1970.
7. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, Сообщ. по кинетике и катализу, в печати.
8. Г. С. Денисов, К. Г. Тохадае, в сб. "Молекулярная спектроскопия", вып. 2, стр. 65, Л., изд. ЛГУ, 1973.
9. В. С. Куц, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, ДАН СССР, 180, 1108, 1968.

Kinetics of Hydrogen Isotopic Exchange between
Alcohols and Amines in CCl_4 Solution

S.F. Bureiko, and G.S. Denissov

Physical Institute, Leningrad State University
Leningrad

Received October 3, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the fast hydrogen isotopic exchange reactions between the alcohol OD group and secondary amine NH group have been measured in the CCl_4 solution by infrared absorption. The stopped-flow method with multycapillary type mixer was used; the time resolution ability (the mixing time) was 3 msec. The processes were found to be bimolecular; the rate constants and the activation energies were calculated. The data are interpreted in terms of cooperative proton transfer in cyclic intermediate hydrogen-bonded complex. The kinetic characteristics were compared with the proton-donor and proton-acceptor powers of the functional groups in the hydrogen-bonding formation. A conclusion was drawn that the exchange reaction rate was dependent on the strength of hydrogen bonds in the intermediate complex.