

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ СПИРТОМ
И АМИНОМ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ОСТАНОВЛЕННОЙ СТРУИ

С.Ф.Бурейко, Г.С.Денисов

Физический институт Ленинградского университета

Поступила в редакцию 21 мая 1973

Кинетика изотопного обмена водорода между дейтероэтанолом и диэтиламино́м была исследована в CCl_4 с помощью метода остановленной струи и ИК-спектроскопии. Были определены константы скорости и энергии активации. Данные интерпретируются на основе кооперативного перехода водорода в циклическом промежуточном комплексе с водородными связями.

The kinetics of hydrogen isotope exchange between deuterioethanol and diethylamine have been studied in CCl_4 solution using the stopped-flow method in combination with IR spectrophotometry. The rate constants and activation energy have been determined. The results are interpreted in terms of cooperative proton transfer via a cyclic, hydrogen-bonded transition state.

Кинетика межмолекулярного перехода протона в соединениях РХН, способных к образованию водородной связи как в качестве донора, так и акцептора протона, изучалась в работах [1-5] по изотопному обмену водорода с помощью ИК-спектров поглощения. Применение ИК-спектроскопии дает возможность исследовать этот процесс в газовой фазе или в разбавленном растворе в присутствии инертного растворителя, т.е. в условиях минимального взаимодействия компонента со средой. Временная разрешающая способность стандартной спектральной аппаратуры позволяет измерять кинетику обменных реакций с полупериодом не менее 5-10 сек. Это осуществимо лишь при специальном выборе молекул-партнеров,

обладающих низкой протонодонорной и протоноакцепторной способностью.

Целью настоящей работы было развитие методики исследования в растворе реакций водородного обмена, завершающихся в интервале 10^{-3} -10 сек, и изучение кинетики обмена в системе спирт-амин-инертный растворитель. Для этого необходимо, во-первых, уменьшить постоянную времени приемно-регистрающего устройства до $\sim 10^{-4}$ сек и, во-вторых, обеспечить смешение реагентов за время порядка 10^{-3} сек или меньше. В установке, собранной на базе монохроматора ИКС-11, в качестве приемника излучения использовано охлаждаемое до 77°K фотосопротивление Рьте ($\tau \sim 20$ -30 мсек), сигнал которого после усиления подавался на электронный осциллограф ЭНО-1, снабженный фотоприставкой. "Запуск" процесса осуществлялся смешением реагентов в устройстве, работающем по принципу остановленной струи, которое подробно описано в [6]*. Длина канала наблюдения менялась от 2 до 10 мм; ширина спектрального интервала, выделяемого монохроматором, была не более 15 см^{-1} . Излучение источника модулировалось с частотой 1000 гц, ширина полосы пропускания усилителя ($K \sim 2000$) составляла $\sim 0,5$ кГц. За ходом процесса следили по изменению интенсивности выбранной в интервале 2000 - 4000 см^{-1} полосы поглощения одного из реагентов или продуктов реакции, на которую заранее настраивался монохроматор. Оценка времени смешения реагентов была проведена по полосе ν OH 3495

*) Авторы искренне благодарят Е.М.Бражникова, Е.К.Руссияна и А.С.Шаломеева за предоставление чертежей струевого устройства и ценные консультации.

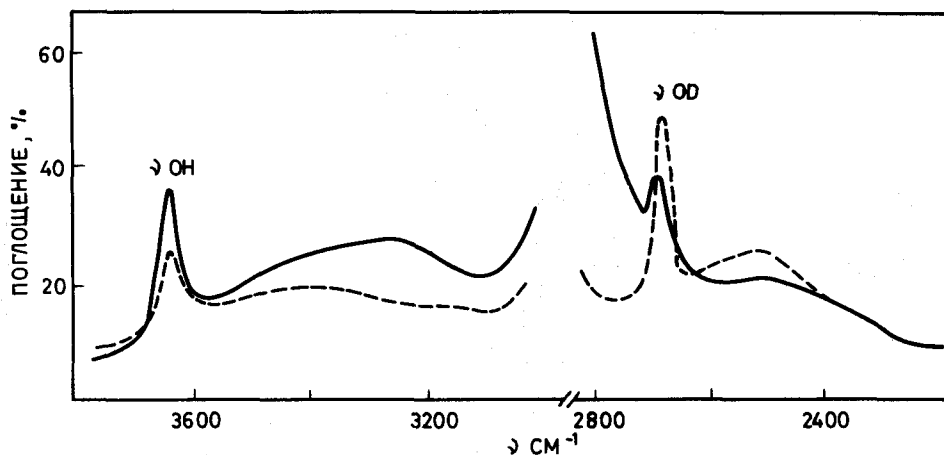


Рис.1. Спектр системы 0,1 моль/л $C_2H_5OD + 0,2$ моль/л $(C_2H_5)_2NH$ в CCl_4 после обмена (штриховая линия - спектр исходного раствора 0,1 моль/л C_2H_5OD).

cm^{-1} комплекса с водородной связью $CH_3OH...O(C_2H_5)_2$, образующегося при смешении растворов метанола и диэтилового эфира в CCl_4 . Оно составляет для нашей установки 2-3 мсек.

Реакция водородного обмена между группами NH и OH амина и спирта изучалась на примере системы этанол-диэтиламин в CCl_4 . Кинетические характеристики процесса $C_2H_5OD + (C_2H_5)_2NH \rightleftharpoons C_2H_5OH + (C_2H_5)_2ND$ определялись по полосам спирта νOH 3638 cm^{-1} и νOD 2683 cm^{-1} (рис.1); расхождение результатов, полученных на разных полосах, не превышало 15%. Кинетика реакции исследовалась при 5 температурах в интервале 8-50°C; при каждой температуре проведена серия экспериментов при разных концентрациях реагентов, которые менялись в пределах 0,02 - 0,2 моль/л. Типичный образец получаемых в эксперименте осциллограмм представлен на рис.2. Обработка результатов показывает, что равновесное распределение изотопов устанавливается по экс-

поненциальному закону. Значения скорости процесса R , константы скорости k и порядков реакции по спирту α и амину β определялись как и ранее [3,7]. При всех температурах скорость реак-

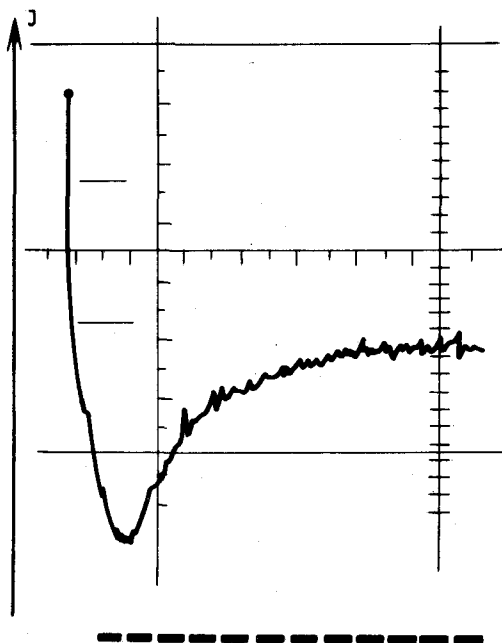


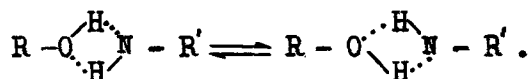
Рис.2. Рост во времени интенсивности пропускания максимума полосы ν OD при обмене 0,2 моль/л $C_2H_5OD + 0,075$ моль/л $(C_2H_5)_2NH$ при $30^\circ C$ развертка осциллографа 300 мсек, метки времени - через 20 мсек.

ция линейно возрастает с концентрацией каждого компонента, так что значения порядков реакции близки к единице. Это даёт основание считать процесс обмена бимолекулярным, что является типичным для реакций водородного обмена рассматриваемого типа в растворе. В таблице приведены средние значения k , рассчитанные в бимолекулярном приближении ($\alpha = \beta = 1$). Важно подчеркнуть, что в условиях наших опытов некоторая часть молекул спирта присутствует в форме самоассоциатов или комплексов с ами-

ном (ассоциация амина незначительна). Доля свободных молекул спирта, оцененная по полосе ν OH мономера, менялась от 0,9 до 0,4 в зависимости от концентрации компонентов и температуры. При этом не обнаруживается какой-либо зависимости кинетических характеристик обмена от степени ассоциации спирта, так же как и в работах [5,8]. Поэтому во всех случаях при обработке результатов в качестве концентрации спирта использовалась исходная (аналитическая) концентрация. В координатах $\ln k - 1/T$ температурная зависимость константы скорости хорошо аппроксимируется прямой; величина энергии активации процесса ΔE найдена равной $1,4 \pm 0,2$ ккал/моль. Таким образом, в изученном интервале концентраций и температур скорость реакции $R = Q/g$ (g - изотопная поправка) описывается уравнением:

$$Q/g = [C_2H_5OH] [(C_2H_5)_2NH] \cdot 1,76 \cdot 10^3 \exp(-1400/R_0 T) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Элементарный акт обмена будем рассматривать как синхронный переход протонов в циклическом комплексе с водородными связями, включающем по одной молекуле спирта и амина:



Обсуждая механизм изотопного обмена в системе спирт-амин (двойная смесь и раствор в бензоле), авторы работы [9] исходят из гипотезы о том, что стадией, определяющей скорость процесса, является разрыв циклического комплекса с водородными

связями [10]. Это приводит к значению среднего времени жизни протона в данной молекуле порядка 10^{-7} - 10^{-8} сек. Величина такого порядка и меньше действительно характерна для времени жизни водородной связи (см. например [11]). Но время между двумя актами протонного обмена в системе амин-спирт по нашим

Таблица 1.

Значения констант скорости реакции при различных температурах.

| t°С | Число опытов. | k | л |
|-----|---------------|---|----------|
| | | | моль·сек |
| 8 | 20 | | 142±20 |
| 20 | 36 | | 148±10 |
| 30 | 15 | | 157±10 |
| 40 | 19 | | 186±20 |
| 50 | 25 | | 178±10 |

данным оказывается на 5-6 порядков больше. Поэтому можно заключить, что скорость обмена в этой системе, как и в случае галоидоводородов [12], определяется стадией перехода через барьер между двумя минимумами на поверхности потенциальной энергии системы, соответствующими двум эквивалентным состояниям циклического комплекса [13]. Увеличение прочности водородных связей в комплексе ведет к увеличению глубины этих минимумов и, по-видимому, к понижению высоты разделяющего их барьера. Действительно, значения константы скорости и энергии активации в изученной системе спирт-амин по сравнению с величинами, характерными для водородного обмена спирт-меркаптан и амин-меркаптан в растворе [3], следуют этой закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г.С.Денисов, Е.В.Рыльцев, Э.М.Казакова: ЖПС, 8, 690 (1968)
 [2] Л.П.Белозерская, Г.С.Денисов, И.Ф.Тупицын: ТЭХ, 6, 408 (1970).

- [3] С.Ф.Бурейко, Г.С.Денисов, К.Г.Тохадзе: Кинетика и катализ 12, 62 (1971).
- [4] Г.С.Денисов, А.Е.Семенова: ТЭХ, 8, 822 (1972).
- [5] Г.С.Денисов, К.Г.Тохадзе: ДАН СССР, 207, 1387 (1972).
- [6] А.С.Шаломеев, Т.И.Смольянинова, Э.М.Гоникберг, Е.М.Бражников, Е.К.Руссиян, В.М.Андреев: Изв.АН СССР, сер. хим., 1035 (1970).
- [7] С.Ф.Бурейко, Г.С.Денисов, И.Ф.Тупицын: Реакц. способн. орг. соед., 9, 773 (1972).
- [8] I.M.Klotz, V.H.Frank: J.Amer. Chem.Soc., 87, 2721 (1965).
- [9] P.Huyskens, T.Zeegers-Huyskens: Bull.soc.chim. Belges, 70, 511 (1961).
- [10] Г.П.Миклухин: Изотопы в органической химии, изд. АН УССР, 229, 1961.
- [11] J.Rassing: Adv. molec. relax. processes, 4, 55 (1972).
- [12] Г.С.Денисов, Е.В.Рыльцев: ТЭХ, 3, 701 (1967).
- [13] Г.С.Денисов, К.Г.Тохадзе: Сб.Молекулярная спектроскопия, изд.ЛГУ, вып.2 (1973).