

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА
В СИСТЕМЕ $\text{RON} + \text{RSH}$

Г.С.Денисов, К.Г.Тохадзе

Ленинградский Государственный Университет
им.А.А.Жданова

Поступила в редакцию 1 июля 1974

Received July 1, 1974

Показано, что бимолекулярная константа скорости реакции протонного обмена группы OH спирта с группой SH меркаптана уменьшается с увеличением активности растворителя. Полученные результаты интерпретируются на основе представлений о динамике водородной связи.

The bimolecular rate constant of proton exchange between alcoholic OH and mercaptan SH groups decreases with increasing solvent activity. The results are interpreted in terms of hydrogen bond dynamics.

Ранее [1,2] с помощью метода инфракрасной спектроскопии было показано, что кинетика протонного обмена групп OH спиртов с группой SH меркаптанов в растворе в CSl_4 подчиняется бимолекулярному закону. Кооперативный переход протона происходит в циклическом комплексе с водородными связями, скорость процесса зависит от суммарной энергии двух связей и определяется теми же особенностями электронного строения молекул, что и их способность к образованию водородной связи в качестве как донора, так и акцептора протона.

Подтверждением предлагаемого механизма могут служить результаты исследования кинетики процесса в растворителе способном образовывать водородные связи с партнерами. В настоя-

СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

шей работе измерена скорость изотопного обмена водорода в системе $\text{CH}_3\text{OD} + \text{норм} - \text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ в растворе в CCl_4 и двух различных смесях CCl_4 с ацетоном при концентрациях реагентов 0,1 – 0,8 моль/л. Методика вычисления скорости протонного обмена Q/g (g – изотопная поправка) по изменению интенсивности полос поглощения $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$ изотопных форм спирта была такая же как в работе [1]. В таблице 1 представлены значения порядков реакции по спирту α и по меркаптану β , соответствующие им константы скорости $k_{\text{эксп}}$ и средние значения констант скорости $k_{\text{бим}}$, рассчитанные для $\alpha = \beta = 1$, при температуре 25°C. Активность растворителя в целом (то есть его способность к образованию водородных связей в качестве акцептора протона) возрастает при увеличении концентрации ацетона, к сожалению, дальнейшее увеличение концентрации ацетона, в частности исследование кинетики в чистом ацетоне затруднительно, поскольку методика проведения опыта не позволяет использовать оптические кюветы толщиной меньше 2+3 мм.

Таблица 1.

Кинетические характеристики обменной реакции.

концентрация ацетона моль/л	α	β	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^2$	$k_{\text{бим}} \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
0,0	$0,84 \pm 0,07$	$1,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,9$
0,5	$0,97 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,08$	$1,1 \pm 0,3$
1,0	$0,7 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,3$

Из таблицы 1 следует, что константы скорости $k_{\text{эксп}}$ и $k_{\text{бим}}$ последовательно уменьшаются с увеличением активности растворителя, причем по мере роста концентрации ацетона его влияние на скорость обмена несколько убывает. Механизм протонного обмена близок к бимолекулярному и практически не меняется при добавлении ацетона (порядки α и β для всех систем близки по величине).

Аналогичное уменьшение скорости обмена между спиртами (увеличение времени жизни протона гидроксильной группы) в ацетоне и диметилсульфоксиде отмечается в [3,4], авторы которых объясняют этот эффект в предположении, что ассоциация с растворителем препятствует образованию комплексов, в которых происходит элементарный акт обмена. Однако в растворе в CCl_4 для процесса $\text{CH}_3\text{OD} + \text{трет}-\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$, когда концентрация спиртов меняется в широких пределах от 0,001 до 2 моль/л, значительное увеличение доли димеров (также препятствующих образованию реакционных комплексов) не приводит к изменениям бимолекулярной константы скорости [1]. Поэтому высказанные соображения не могут считаться исчерпывающими и нам представляется возможным интерпретировать наблюдаемое уменьшение скорости протонного обмена в не слишком активных растворителях исходя из результатов изучения динамики водородной связи в растворе (то есть из результатов исследования кинетики процесса $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{AH} \dots \text{B}$) [5].

Такого рода данные были получены ультразвуческим методом в [6-9], где отмечалось, что в более активном растворителе энергия активации образования комплекса с водородной связью ΔH_a практически не меняется, а энергия активации диссоциации

СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

ΔH_d уменьшается. Эта зависимость прослеживается на большом числе молекул в различных растворителях. По нашему мнению уменьшение ΔH_d в различных растворителях обусловлено главным образом понижением уровня энергии свободных молекул. Действительно, как известно из спектроскопических измерений, энергия водородной связи комплекса АВ, определяемая по температурной зависимости концентрации мономерных и ассоциированных молекул или как $(\Delta H_d - \Delta H_a)$ равна вобще говоря, лишь разности энергий начального и конечного состояний $\Delta H = (\Delta E + E_{AB}^p) - (E_A^p + E_B^p)$. Здесь $(\Delta E + E_{AB}^p)$ — полная энергия комплекса в растворителе, ΔE — энергия образования Н-связи в газе, E_{AB}^p — энергия взаимодействия этого комплекса с растворителем [10]. Полная энергия комплекса почти не изменяется при переходе от газовой фазы в жидкую и при изменении растворителя, рис.1, поскольку активные центры комплекса заблокированы и он слабо взаимодействует с растворителем (это тем более справедливо для циклических реакционных комплексов), то есть E_{AB}^p — мало. Энергия же взаимодействия свободных молекул увеличивается при возрастании активности, а это и приводит к $\Delta H_2 < \Delta H_1 < \Delta E$. Примечательно, что на величину ΔH_d почти не влияет характер окружения, это означает, что взаимодействие с растворителем существует уже в переходном состоянии.

Примером вышесказанному могут служить результаты из таблицы 2, составленной нами на основании литературных данных по изучению кинетики образования и разрыва водородной связи в бензойной кислоте при 20°C [8,9]. Активность растворителя возрастает в ряду C_6H_{12} , CCl_4 , C_6H_5Cl , $C_6H_5CH_3$ в соответствии с увеличением протонноакцепторной способности молекул. Особое

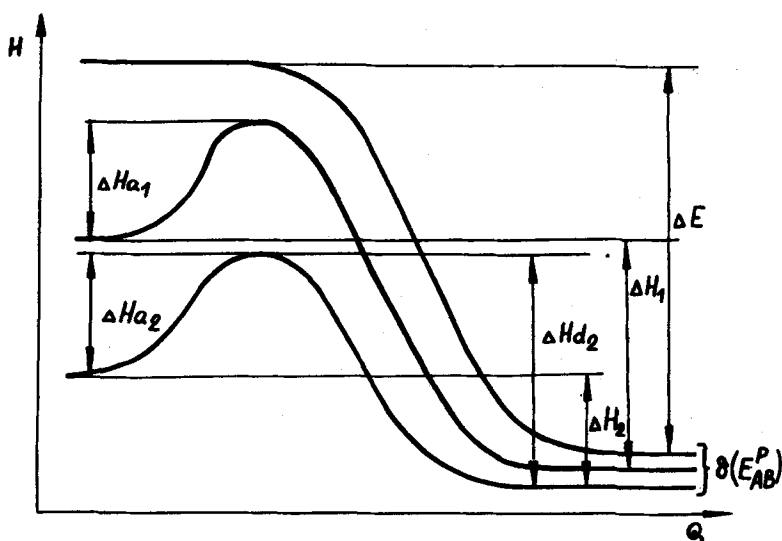


Рис.1 Потенциальная энергия водородной связи в концентрированной фазе (Q – координата реакции).

Таблица 2.

Динамические характеристики водородной связи
в бензойной кислоте

Растворитель	$k_a \cdot 10^{-9}$ л·м ⁻¹ сек ⁻¹	$k_d \cdot 10^{-6}$ сек ⁻¹	ΔH_a	ΔH_d	ΔH
			ккал/ моль		
C_6H_{12}	8,1	0,22	1,0	13,9	12,9
CCl_4	6,6	0,33	1,0	13,9	12,9
C_6H_5Cl	5,1	3,1	0,8	11,1	10,3
$C_6H_5CH_3$	3,8	3,3	0,6	9,9	9,3
$CHCl_3$	4,7	7,5	0,3	9,8	9,5

k_a и k_d – константы скоростей ассоциации и диссоциации.

СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

место занимает хлороформ, выступающий при взаимодействии с кислотой и как донор и как акцептор протона, и в этом смысле он наиболее активный растворитель.

Таким образом, в активном растворителе заметно возрастает константа скорости диссоциации и как следствие этого уменьшается время жизни водородной связи, при этом число комплексов, образуемых в единицу времени, меняется незначительно. Поскольку лимитирующей стадией обмена является кооперативный переход протонов в циклическом комплексе с водородными связями (но не процесс образования этих комплексов), а скорость перехода протонов определяется средним временем жизни комплекса, постольку уменьшение времени жизни приводит к замедлению процесса, механизм же его в первом приближении не меняется.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С.Ф.Бурейко, Г.С.Денисов, К.Г.Тохадзе: Кинетика и катализ, 12, 62 (1971).
- [2] Г.С.Денисов, К.Г.Тохадзе: ДАН СССР, 207, 1387 (1972).
- [3] P.L.Corio, R.I.Rutledge, J.R.Zimmerman: J.Am.Chem.Soc., 80, 3163 (1958).
- [4] P.A.Clarke, N.F.Nepfinger: J.Organic Chem., 35, 3249(1970).
- [5] К.Г.Тохадзе: Сб."Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах", Изд."Наукова Думка", 65, 1974.
- [6] K.Bergmann, M.Eigen, L.Maeyer: Ber.Buns.Phys.Chem., 67, 819 (1963).
- [7] J.Rassing, B.N.Jensen: Acta Chem. Scand., 24, 855 (1970).
- [8] W.Maier: Z.Electrochem, 64, 145 (1960).
- [9] Y.L.Boruski: Ber.Buns.Phys.Chem., 71, 504 (1967).
- [10] Д.Н.Щепкин, Е.В.Шувалова: Сб."Спектроскопия взаимодействующих молекул", Изд. ЛГУ, 98, 1970.