

В. А. МАРЧЕНКО, Ф. С. ЯКУШИН, А. И. ШАТЕНШТЕЙН

О КОМПЕНСАЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ В РЕАКЦИИ ПРОТОФИЛЬНОГО ДЕЙТЕРООБМЕНА В СВЯЗИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНА КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 29 IV 1970)

Для более глубокого изучения влияния сольватации катиона катализатора на кинетику протофильного изотопного обмена водорода мы остановились на реакции между 9-*D*-флуореном и трет.-бутанолом при катализе трет.-бутилатом лития (¹) в присутствии небольших добавок электронодонорных растворителей. При этом элиминируется влияние отличий в их диэлектрических постоянных и в протонодонорных свойствах. Возможно сравнение веществ, значительно различающихся по сольватирующей способности и в том числе твердых веществ, растворимых в трет.-бутаноле.

В последнее время все большее применение находят растворители, молекулы которых содержат полярную грушировку

$=C=O$, $=S=O$ или $\searrow P=O$. Мы сопоставили влияние на кинетику указанной реакции добавок представителей этих типов электронодонорных соединений — тетраметилмочевины (ТММ), диметилсульфоксида (ДМСО) и метил-ди-(метоксиметил)-фосфиноксида (медифос, МДФ) (²), а также 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ). Особое внимание было обращено на изучение зависимости активационных параметров от структуры молекул добавок и от их концентрации.

Во всех опытах фиксировали концентрацию трет.-бутилата лития (0,13 мол/л), а концентрацию добавки [Д] варьировали в пределах 1,3—5,0 мол.% по отношению к трет.-бутанолу. Соотношение между числом молей добавки и катализатора соответственно изменялось от 1:1 до ~4:1. Константы скорости (k , сек⁻¹) измеряли при 3—4 температурах в интервале 25—50°С, среднее отклонение от среднего в каждом случае не превышало 10%. Все вещества тщательно очищали и сушили, причем последнюю стадию очистки, приготовление растворов и опыты проводили в условиях вакуума (10⁻³ мм рт. ст.).

В табл. 1 приведены значения k при 25°. В отсутствие добавки $k_0 = 3,3 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. k/k_0 — относительная константа скорости при концентрации добавки [Д] = 3,4 мол.%, n — значение порядка реакции по концентрации добавки [Д] в интервале 1,3—3,4 мол.%. Параллельно повышению величины k/k_0 растет значение n .

В табл. 2 суммированы активационные параметры реакции (25°), проведенной при трех или четырех концентрациях добавки. Энергия актива-

Таблица 1

Константы скорости реакции ($k \cdot 10^5$ сек⁻¹) при 25°С

Добавка	Концентрация добавки, мол. %				k/k_0	n
	1,3	2,0	3,4	5,0		
ДМЭ	5,0	5,2*	7,7	8,1	2,4	0,6
ТММ	—	10	16	—	4,9	0,9
ДМСО	11	22	45	160	13,6	1,5
МДФ	46	160	660	—	200	3,0

* [Д] = 1,7 мол. %.

ции (E) определена с точностью ± 1 ккал/моль. Соответственно ошибка в значении ΔS^\ddagger составляет примерно ± 3 э.е. В отсутствие добавки $\Delta H^\ddagger = -17,8$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -19$ э.е., $\Delta F^\ddagger = 23,6$ ккал/моль.

С увеличением сольватирующей способности и концентрации добавки ΔH^\ddagger уменьшается, а отрицательное значение ΔS^\ddagger увеличивается. Так, при переходе от трет.-бутанола (без добавки) к раствору в нем 3,4 мол. % МДФ величина ΔH^\ddagger уменьшается на 19,6 ккал/моль, при этом она приобретает даже отрицательное значение ($-1,8$ ккал/моль). В то же время ΔF^\ddagger изменяется только на 2,5 ккал/моль. Это является следствием того, что понижение энтальпии активации сопровождается падением энтропии активации (на 55 э.е.), причем наблюдается линейная зависимость между величинами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger :

$$\Delta S^\ddagger = -69,7 + 2,80 \cdot 10^{-3} \Delta H^\ddagger \quad (1)$$

(коэффициент корреляции 0,998).

В работах (3, 4), посвященных рассмотрению соотношения между ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , отмечается, что наличие линейной зависимости между этими величинами

еще не является доказательством истинного компенсационного эффекта. Критерием его существования по Экснеру (3) служит наличие линейной зависимости не только между ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , но и между значениями логарифмов констант скорости реакции при двух температурах, ($\lg k_{T_1} - \lg k_{T_2}$). Тангенс угла наклона прямой ($\operatorname{tg} \alpha$) в этих координатах связан с наклоном прямой (T_i) в координатах $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ соотношением

$$T_i = T_1 \cdot T_2 (\operatorname{tg} \alpha - 1) / (\operatorname{tg} \alpha \cdot T_1 - T_2), \quad (2)$$

где $T_1 > T_2$ и T_i — изокинетическая температура в $^\circ\text{K}$.

Таблица 2

Активационные параметры реакции (298 $^\circ\text{K}$)

Добавка	1,3 мол. %			2,0 мол. % *			3,4 мол. % **			5,0 мол. %		
	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔF^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔF^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔF^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔF^\ddagger
ДМЭ	14,2	-30	23,3	13,5	-33	23,2	11,8	-38	23,0	11,1	-40	22,9
ТММ	—	—	—	13,2	-33	23,1	11,0	-39	22,6	—	—	—
ДМСО	12,4	-35	22,7	12,2	-35	22,6	5,5	-54	21,6	2,0	-65	21,2
МДФ	6,7	-51	21,8	2,0	-65	21,2	-1,8	-74	21,1	—	—	—

* ДМЭ: 1,7 мол. %; ДМСО: 1,8 мол. %.

** ДМСО: 3,6 мол. %.

Согласно Петерсену (4), экспериментальные данные следует выразить в координатах $\lg k / T - 1/T$. При истинном компенсационном эффекте прямые, отвечающие отдельным реакциям одной реакционной серии (например, в нашем случае при изменении вида и концентрации добавки), пересекаются в точке, соответствующей T_i (точка инверсии). Ее значение должно удовлетворять уравнению:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger + \Delta H^\ddagger / T_i. \quad (3)$$

Мы обработали полученные результаты описанными способами. Зависимость $\lg k_{315^\circ \text{K}} - \lg k_{298^\circ \text{K}}$ представлена на рис. 1. Из графика видно, что точки, соответствующие разным концентрациям ТММ, ДМСО и МДФ, ложатся на прямую I ($\lg \alpha_1 = 0,62$), тогда как точки для разных концентраций ДМЭ попадают на прямую II ($\lg \alpha_2 = 0,23$). По уравнению (2) установлены два значения T_i : 346 и 321° К. Те же значения T_i (с точностью $\pm 5^\circ$) получаются, если обработать результаты опытов по Петерсену (4). На графике (не включенном в статью) были нанесены точки в координатах $\lg k/T - 1/T$ для каждой концентрации изученных добавок. Две группы прямых, соответствующие прямым на рис. 1, пересекаются в узких интервалах температур (345—352 и 318—328° К).

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать заключение, что зависимость между ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , выраженная уравнением (1), в действительности охватывает две реально существующие компенсационные зависимости (рис. 2) для реакции, проведенной в присутствии добавок с одним или с двумя электронодонорными центрами. При этом для рассмотренных веществ изменение их концентрации в изученном интервале не отражается на виде зависимости. При расчете по методу наименьших квадратов получены уравнения (4) и (5).

$$\Delta S_1^\ddagger = -69,7 + 2,82 \cdot 10^{-3} \Delta H_1^\ddagger, \quad (4)$$

$$\Delta S_2^\ddagger = -73,0 + 3,40 \cdot 10^{-3} \Delta H_2^\ddagger. \quad (5)$$

Коэффициенты корреляции: $r_1 = 0,999$ и $r_2 = 0,993$. Из этих соотношений найдены (ср. уравнение (3)) значения T_i : 354 и 322° К, близкие к определенным указанными выше двумя способами.

Измерение дейтеро-третий кинетического изотопного эффекта (к.и.э.) показало, что он практически одинаков, если проводить реакцию при 25° С в трет.-бутаноле без добавки ($k_D/k_T = 2,1$) и при добавлении как 3,4 мол. % МДФ ($k_D/k_T = 2,2$), так и 1,3 или 4,1 мол. % ДМСО ($k_D/k_T = 2,1$).

Криоскопические измерения показали, что трет.-бутилат лития в трет.-бутаноле сильно ассоциирован (степень ассоциации $5,4 \pm 0,2$). Наряду с этими данными, ориентировочные определения порядка реакции по концентрации катализатора в трет.-бутаноле без добавки ($n = 0,5$) позволяют предположить, что в этом случае активной формой алкоголята является его тример. Учитывая данные о к.и.э., можно полагать, что независимо от вида и концентрации добавки (в изученных условиях) скорость реакции определяет стадия ионизации С—Н-связи в метиленовой группе флуорена при взаимодействии с сольватированным ассоциатом алкоголята.

То обстоятельство, что наиболее сильной сольватации алкоголята соответствуют самые низкие значения ΔH^\ddagger и очень высокие отрицательные величины ΔS^\ddagger реакции дейтерообмена, указывает на существенный вклад в энергетику реакции сольватации лития в переходном состоянии (5). Трет.-бутилат лития, по-видимому, сольватирован трет.-бутанолом за счет образования водородных связей с атомами кислорода ассоциата. Введение электронодонорной добавки может также привести к частичной десольватации атомов кислорода катализатора за счет образования водородной связи между добавкой и трет.-бутанолом. По обеим причинам повысится каталитическая активность алкоголята. Эффект тем больше, чем выше сольватирующая способность электронодонора. Это находит отражение в повышении порядка реакции по концентрации добавки (см. n в табл. 1).

Характер сольватации алкоголята изменяется в зависимости от струк-

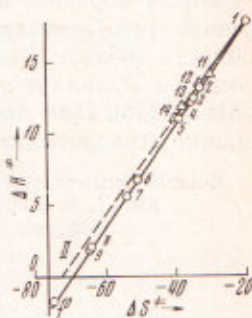


Рис. 2. Зависимость $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$. Обозначения те же, что и на рис. 1

туры электронодонора. Так, в частности, благодаря наличию двух атомов кислорода в молекуле ДМЭ возможно образование хелатной структуры при сольватации катиона. Это обстоятельство, по-видимому, и отражается на разном виде компенсационной зависимости, установленной нами для ДМЭ и остальных изученных соединений (рис. 1 и 2).

Таким образом, изучение кинетики реакции дейтеробмена, катализируемой трет.-бутилатом лития, позволяет сравнивать сольватирующую способность добавок электронодонорных веществ. Анализ активационных параметров выявляет отличия в их структурных типах, проявляющиеся при сольватации. Для проверки общности такого заключения требуются дальнейшие исследования.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
27 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шатенштейн, В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, ЖОХ, 36, 2040 (1966). ² И. О. Шапиро, Е. Н. Цветков, А. И. Шатенштейн, М. И. Кабачник, ДАН, 179, 888 (1968). ³ O. Exner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 29, 1094 (1964). ⁴ R. C. Petersen, J. Org. Chem., 29, 3133 (1964). ⁵ A. Streitwieser, R. C. Lawer, C. Perrin, J. Am. Chem. Soc., 87, 5383 (1965).