

УДК 541.547

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. РЕКАШЕВА, Л. А. КИПРИАНОВА, И. П. САМЧЕНКО

КИНЕТИКА ПРОТОННОГО ОБМЕНА ТРИМЕТИЛОКСИСУЛЬФОНИИ НИТРАТА С ВОДОЙ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 24 VI 1970)

Известно, что группы >SO , >SO_2 , —S— и сульфониевый атом серы в органических соединениях значительно увеличивают протонную подвижность водорода связей C—H , соседних или сопряженных с атомом серы (¹⁻⁵). Изотопный обмен водорода этих связей с водой в ряде случаев достигает скоростей, измеримых обычными кинетическими методами уже при комнатной температуре (²). Однако константы скорости обмена в насыщенных группировках не превышают нескольких сотых сек^{-1} и обычно бывают еще на несколько порядков ниже. Мы обнаружили, что скорость протонного обмена иодида и нитрата триметилсульфония с водой при $20\text{—}25^\circ$ настолько велика, что приводит к значительному уширению сигналов воды и метильных групп соли в спектрах протонного магнитного резонанса слабощелочных водных растворов этих солей. Ниже приведены результаты исследования кинетики этой реакции при катализе триэтиламинном методом я.м.р.

Нитрат триметилсульфония получали из иодида действием водного раствора нитрата серебра и очищали перекристаллизацией из водно-спиртовых растворов, после чего сушили в вакууме. Иодид готовили нагреванием диметилсульфоксида с иодистым метилом (⁶). Нитрат более удобен для кинетических исследований в водных растворах, так как он значительно лучше растворим в воде, чем иодид. Максимальная растворимость нитрата при 25° составляет около 50 г в 100 мл воды.

Водные растворы нитрата имеют слабо кислую реакцию, по-видимому, вследствие гидролиза соли ($\text{pH} \approx 5,8$). Форма зависимости эквивалентной электропроводности растворов соли от ее концентрации свидетельствует о том, что $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]^+\text{NO}_3^-$ в водных растворах является электролитом средней силы.

Нитрат триметилсульфония, так же как и иодид (⁶), практически не растворяется в неполярных органических растворителях, а также в ацетоне, ацетонитриле, тетрагидрофуране, слабо растворим в этаноле и нитрометане и лучше в диметилсульфоксиде. Спектры я.м.р. снимались на спектрометре высокого разрешения «Вариан-А» 60-А при рабочей частоте 60 Мгц.

Спектр одномолярного водного раствора нитрата триметилсульфония состоит из двух узких сигналов — воды ($\tau = 5,2$) и соли ($\tau = 6,1$). В 0,1 N растворе щелочи оба сигнала сливаются. Нейтрализация щелочи возвращает спектру прежний вид. Добавки каталитических количеств едкой щелочи или триэтиламина вызывают уширение обоих сигналов, но в присутствии триэтиламина ширина сигналов стабильна, тогда как при катализе щелочью ширина сигналов во времени уменьшается.

Кинетика протонного обмена исследована в области скоростей, соответствующих уширению, но не слиянию сигналов соли и воды. Константа скорости первого порядка находится из уравнения $k_1 = 1/\tau = \pi(\nu - \nu_0)$ (⁷), где τ — время жизни протона между двумя последовательными актами обмена, ν — ширина пика на полувысоте и ν_0 — то же в отсутствие об-

мена. В каждом опыте производилось измерение ширины обоих пиков. Для пика соли v_0 равно ширине сигнала тетраметилсилана (ТМС) в стандартном образце и не превышает 0,6 гц. Стандартом при определении уширения пика воды служила ширина пика чистого бидистиллата, равная 1,1 гц. Каждый кинетический опыт сопровождался контрольным измерением сигналов ТМС и бидистиллата. Точность измерения ширины сигналов составляла 0,10 гц.

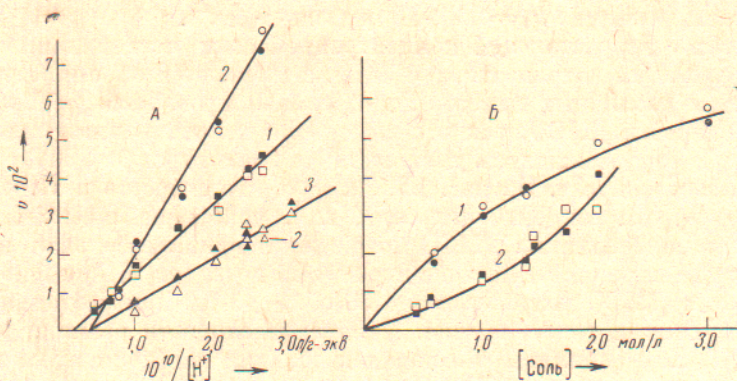


Рис. 1. Зависимость скорости протонного обмена $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]^+\text{NO}_3^-$ от кислотности среды (А) и концентрации (Б). Светлые значки — по сигналу воды, черные — по сигналу соли

Величина $1/\tau$ позволяет непосредственно определить скорость обмена, а ее изменение с изменением концентрации реагентов — порядок реакции по каждому из них, так как при обмене между А и В:

$$\begin{aligned} 1/\tau_a &= v_a/n_a[A] = k'[A]^{m-1}[B]^p, \\ 1/\tau_b &= v_b/n_b[B] = k''[B]^{p-1}[A]^m, \end{aligned}$$

где n_a и n_b — число равноценных атомов водорода в обменивающихся молекулах (⁷). В нашем случае $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ и $n_{\text{соли}} = 9$.

Зависимость скорости обмена от кислотности среды приведена на рис. 1 для 1 и 2 М растворов соли. Из рис. 1А видно, что скорость реакции является линейной функцией $1/[\text{H}^+]$. Она достигает величин, измеряемых принятым методом при рН 9,5—10. Из графика видно, что величины скорости реакции, найденные по ширине пиков соли и воды, удивлительно совпадают. Это свидетельствует об отсутствии других обменных процессов в системе, осложняющих исследуемый обмен соли с водой. Из угла наклона прямых 1 и 2 на рис. 1А найдены каталитические константы скорости $v/[\text{OH}^-]$, равные 1,83 и 3,20 · 10⁵ сек⁻¹ соответственно для 1,05 и 2,05 М растворов соли.

В доступном для наших измерений интервале концентраций триметилсульфоний нитрата (0,6—3,0 мол/л) скорость реакции растет несколько медленнее, чем концентрация соли, как видно из рис. 1Б. Порядок реакции, найденный из угла наклона зависимости $\lg v - f(\lg C)$, равен 0,8. Отклонение порядка реакции по соли от 1, по-видимому, следует отнести за счет уменьшения активности соли с ростом ее концентрации. Снижение констант скорости при увеличении ионной силы растворов наблюдалось также в исследовании скоростей протонного обмена водорода связей N—H и P—H солей аммония (⁸) и фосфония (⁹).

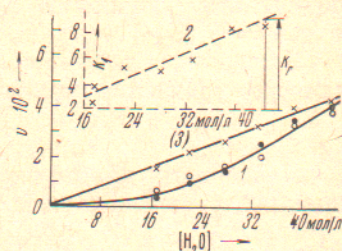


Рис. 2. Зависимость скорости протонного обмена $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}]^+\text{NO}_3^-$ от концентрации воды

Средняя константа скорости второго порядка $k_2 = v/[\text{OH}^-] \cdot a_{\text{соль}}$ из описанных выше серий опытов равна $1,7 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

В водных растворах диметилсульфоксида (ДМСО) исследовано влияние на скорость реакции концентрации катализатора (рис. 1А, 3) триметилоксисульфоний нитрата (рис. 1Б, 2) и воды (рис. 2). Первая серия опытов проведена в растворе, содержащем 40 об. % ДМСО (4,2 мол/л ДМСО). Из полученных данных видно, что добавка ДМСО несколько снижает скорость реакции: $k_2 = 0,82 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

В опытах с возрастающей концентрацией соли постоянными оставались концентрация катализатора и воды, а изменения объема, вызванные растворением различных навесок соли, компенсировались добавкой переменных количеств ДМСО, так что изменение концентрации соли от 0,45 до 2,0 мол/л сопровождалось уменьшением концентрации ДМСО с 38 до 15 об. % в растворителе. Из рис. 1Б, 2 видно, что скорость реакции возрастает быстрее, чем концентрации соли, т. е. ускорение реакции за счет уменьшения концентрации ДМСО превосходит влияние солевого эффекта.

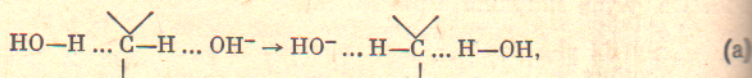
В опытах с переменными концентрациями воды (от 16,7 до 44,5 мол/л) концентрация ДМСО уменьшалась с 66 об. % до 0,0 при постоянных концентрациях соли и триэтиламина. Изменение скорости реакции показано на рис. 2, 1. Если принять, что порядок реакции по концентрации воды равен 1, то мерой влияния ДМСО на скорость реакции может служить величина $1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} = k_1$. Из рис. 2, 2 видно, что она линейно уменьшается с ростом молярной концентрации ДМСО. Изменения k описываются уравнением $k_1 = k_0 - 0,88 C_{\text{ДМСО}}$, где k_0 — константа скорости в водном растворе. Скорость реакции, не зависящую от состава среды, можно найти, преобразовав найденную зависимость в форму: $v_0 = v_{\text{эксп}} + 0,88 C_{\text{ДМСО}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$. Расчет, выполненный с помощью этого уравнения, дает значения v_0 , предполагающиеся на прямой, проходящей через начало координат (рис. 2, 3), что подтверждает исходное предположение о первом порядке реакции по концентрации воды. Кроме того, константа скорости k_3 , найденная из угла наклона этой прямой с учетом соответствующих концентраций катализатора и соли, равна $3,6 \cdot 10^3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ в согласии с величиной $3,9 \cdot 10^3$, которая получается от деления среднего значения k_2 из опытов в чисто водных растворах на концентрацию воды (44—50 мол/л).

Температурная зависимость скорости реакции в интервале $+5$ — $+40^\circ$ подчиняется уравнению Аррениуса со значениями $E_{\text{акт}} = 8,0 \text{ ккал/мол}$ и $\lg A = 9,46$.

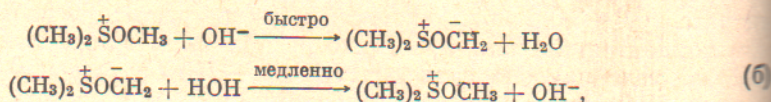
Полученные данные свидетельствуют о том, что при рН выше 9,5 кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид

$$v = k_3 C_{\text{OH}^-} a_{\text{соль}} C_{\text{H}_2\text{O}}$$

Найденному кинетическому уравнению не противоречит также донорно-акцепторный механизм с переходным состоянием (а)



предполагающий согласованный разрыв старой и образование новой связи С—Н без выведения карбанионов в среду, а также двустадийный механизм (б)



в котором вторая стадия определяет скорость реакции.

Современные представления о первостепенном значении водородных связей для скорости протонного обмена (44) приводят к выводу, что в рассматриваемом случае ступенчатый механизм может оказаться более эф-

фактивным, чем механизм типа (а), так как группа >C-N является слабым донором водородных связей и не может служить их акцептором⁽¹²⁾.

В пользу схемы (б) говорят также результаты проведенных нами опытов с добавками ацетона. В присутствии ацетона — специфической ловушки илидов окисульфония⁽¹⁰⁾ — наблюдается не только уменьшение скорости протонного обмена, но и падение ее во времени, тем более быстрое, чем больше взято ацетона.

Ступенчатый механизм представляется нам вполне вероятным также и потому, что константы скорости присоединения протонов к карбанионам в водных растворах меньше или имеют такой же порядок величины⁽¹⁾, как найденная нами скорость обмена. Следовательно, предположение, что вторая стадия схемы (б) лимитирует процесс, вполне правдоподобно.

Найденная нами скорость протонного обмена триметилкисульфоний нитрата с водой на 9 порядков выше скорости аналогичной реакции триметилсульфониевой соли в сходных условиях, по данным⁽⁴⁾, а также на 6—7 порядков выше скорости обмена наиболее активных сульфонов⁽²⁾. Скорость щелочного обмена фенилацетилен в 300 раз⁽¹³⁾ меньше, чем исследованной нами соли. Протонный обмен между триметилкисульфоний нитратом и водой происходит быстрее, чем между ДМСО и димсилом натрия ($k_2 = 12$ л/моль·сек⁽¹⁵⁾), а также между трифенилметаном и метанолом при катализе метилатом калия в ДМСО⁽¹⁶⁾.

Увеличение подвижности водорода в соли окисульфония согласуется с повышением стабильности соответствующих карбанионов — илидов серы⁽¹⁷⁾. Скорость обмена водорода увеличивается также при переходе от органических сульфидов к сульфоксидам⁽¹⁴⁾.

В заключение интересно отметить, что увеличение подвижности водорода при переходе от триметилсульфониевой соли к триметилкисульфониевой сопровождается уменьшением подвижности метильных групп. Последнее видно из того, что нитрат триметилкисульфония не метилирует триэтиламин в водных, водно-спиртовых и нитрометановых растворах* в условиях, при которых триметилсульфоний нитрат передает свою метильную группу триметиламину с удобной для измерения скоростью⁽¹⁸⁾.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
19 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Крам, Основы химии карбанионов, М., 1967. ² С. D. Broaddus, J. Am. Chem. Soc., 99, 5504 (1968). ³ W. Drenth, A. Loewenstein, Rec. trav. chim., Pays — Bas, 81, 635 (1962). ⁴ W. E. v. Doering, A. K. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 77, 521 (1955). ⁵ S. G. Smith, S. Winstein, Tetrahedron, 3, 317 (1958). ⁶ R. Kuhn, H. Trischman, Ann., 611, 117 (1958). ⁷ A. Loewenstein, I. M. Connor, Ber. Buns. Ges. Phys. Chem., 67, 280 (1963). ⁸ M. T. Emerson, E. Grunwald, B. A. Kromhout, J. Chem. Phys., 33, 547 (1960). ⁹ B. Silver, Z. Luz, J. Am. Chem. Soc., 83, 781 (1961). ¹⁰ E. J. Corey, M. Chaykowsky, J. Am. Chem. Soc., 84, 867 (1962); 87, 1353 (1965). ¹¹ И. П. Грагеров, В. К. Порогелый, Усп. хим., 39, № 10 (1970). ¹² M. Eigen, Disc. Farad. Soc., 39, 7 (1965). ¹³ H. B. Charman, D. R. Vinard, M. M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc., 84, 347 (1962). ¹⁴ J. J. Jullien, H. Stahl-Larivière, A. Trautmann, Bull. Soc. chim. France, 1966, 2398. ¹⁵ J. J. Brauman, N. J. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2332 (1966). ¹⁶ C. D. Ritchie, R. E. Uschold, J. Am. Chem. Soc., 90, 3415 (1968). ¹⁷ А. Джонсон, Химия илидов, М., 1969. ¹⁸ E. D. Hughes, D. J. Whittingham, J. Chem. Soc., 1960, 806.

* Опыты проводились, как описано в⁽¹⁸⁾, при 65°С в 0,1 М растворах нитрата триметилкисульфония и триэтиламина в водных растворах, а также в растворах, содержащих 60 об.% этанола, и в 0,05 М соли и 0,2 М растворах триэтиламина в нитрометане. Концентрация амина не уменьшалась при нагревании образцов в запаянных ампулах в течение 4 час.