Доклады Академии наук СССР
1972. Том 204, № 5

УДК 541.14 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, В. А. ДАДАЛИ,
В. А. СОКОЛЕНКО

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОНОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ БЕНЗИМИДАЗОЛА В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ПИРОФОСФАТА

Количественное исследование кинетики и механизма гетеролитических реакций с участием электроновозбужденных молекул представляет собой интересную, но весьма мало изученную область теории реакционной способности органических соединений. Как известно ([1]), возбужденное состояние молекул по физической природе значительно отличается от основного своими энергетическими характеристиками, распределением электронной плотности, заселенностью энергетических уровней и т. д. Этому соответствуют весьма значительные, зачастую недостижимые в других условиях изменения реакционной способности органических соединений и их кислотно-основных свойств. Последнее обстоятельство открывает принципиально новые возможности в органическом катализе, поскольку активность органических катализаторов почти всегда тесно связана с их кислотно-основными свойствами. Тем не менее количественные исследования органических каталитически активных веществ в возбужденном состоянии до настоящего времени, по-видимому, не предпринимались, хотя полученная здесь информация, несомненно, была бы полезной не только для развития теории органического катализа, но и для практического применения катализаторов такого типа.

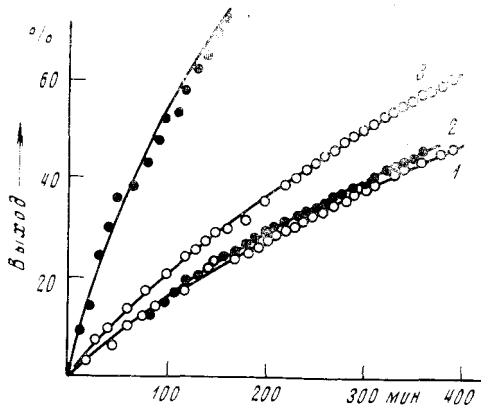

Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидролиза ТЭПФ в воде при 25°. *1*, *1'* — некаталитическая, *2*, *2* — каталитическая реакция. *1*, *2* — без облучения, *1'*, *2'* — с облучением; [ТЭПФ] = $2\cdot10^{-5}$ мол/л, концентрация бензимидазола 10^{-4} мол/л

Настоящее сообщение посвящено вопросу выбора подходящей модельной реакции и органического катализатора для изучения каталитического эффекта некоторых молекул, возбуждаемых у.-ф. облучением. Мы задались целью найти такую реакционную систему, которая соответствовала бы следующим требованиям: а) участники реакции и катализатор за время опыта не должны подвергаться фотохимической деструкции; б) реагенты и продукты реакции не должны обладать собственным поглощением в области поглощения катализатора. Последнее условие отражает основную задачу работы — проследить влияние возбужденного катализатора на химическую реакцию, протекающую с участием невозбужденных молекул реагентов.

Этим требованиям отвечает, на наш взгляд, реакция гидролиза тетраэтилпирофосфата (ТЭПФ) в воде

$$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow 2(C_2H_5O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH.$$

Реакция чувствительна к каталитическому влиянию N-нуклеофильных катализаторов (пиридин, имидазол [2] и др.), подчиняется простым кинетическим закономерностям (ее кинетика описывается уравнением псевдопервого порядка [3]) и не осложнена побочными процессами. Специальными опытами было показано, что даже длительное (16 час. и более) облучение препаратов ТЭПФ и диэтилфосфорной кислоты при помощи лампы ДРШ-250 не приводит к деструктивным изменениям молекул этих соединений. При выборе катализатора мы остановились на производных имидазола, поскольку последние при значительной каталитической активности в исследуемой реакции обладают достаточной фотохимической устойчивостью [4]. Удобным объектом оказался бензимидазол, обладающий интенсивным поглощением в области λ 240—290 мμ, ТЭПФ и диэтилфосфорная кислота в указанной области практически не поглощают. Это обстоятельство позволяет, используя даже широкополостной светофильтр, избирательно возбудить только молекулы катализатора.

Таблица 1

Спектральные характеристики и значения ΔpK_a возбужденных молекул бензимидазола

№№ п.п.	λ_{max} флуоресценции в нейтральной форме	λ_{max} флуоресценции в 0,01N H_2SO_4	ΔpK_a
1	292 (гексан)	367	14,6
2	291 (0,01 M $Na_2B_4O_7$)	367	15,0
3	290 * (0,01 M $Na_2B_4O_7$)	360 *	14,1

* Данные взяты из работы [4].

Таблица 2

Наблюдаемые константы скорости $k_н$ реакции гидролиза ТЭПФ в воде при 25° без облучения и при облучении у.-ф. лучами в интервале λ 250—350 мμ. Концентрации ТЭПФ $2 \cdot 10^{-5}$ мол/л, бензимидазола 10^{-4} мол/л

№№	Характер реакции	$k_н \cdot 10^5$, сек$^{-1}$
1	Некаталитическая реакция без облучения	2,72±0,08
1′	Некаталитическая реакция при облучении	2,75±0,04
2	Катализ бензимидазолом без облучения	3,74±0,07
2′	Катализ бензимидазолом при облучении	14,6±1,6

Реакция проводилась при 25,0±0,1° С в кварцевом сосуде с плоской передней стенкой, который одновременно служил ячейкой для контроля за ходом процесса кондуктометрическим методом. Для возбуждения использовали излучение ртутной лампы ДРШ-250, из светового потока которой при помощи светофильтра выделялась полоса в области 250—350 мμ.

Постулируя, что в возбужденном состоянии каталитическая активность органических молекул должна быть по крайней мере симбатна их основности, мы провели определение ΔpK_a (т. е. разность основностей молекул, находящихся в возбужденном синглетном и основном состояниях) для бензимидазола по методу спектральных сдвигов флуоресценции нейтральных и протонированных молекул [5]. Спектры флуоресценции регистрировали на фотоспектрофлуориметре, созданном нами на базе монохроматора спектрофотометра СФ-4 и кварцевого спектрографа ИСП-22. Анализ спектров флуоресценции бензимидазола указывает на сильное красное смещение в спектре протонированных молекул по сравнению с нейтральными. Численные значения ΔpK_a представлены в табл. 1.

Из этих данных следует, что особенность бензимидазола при возбуждении изменяется почти на пятнадцать порядков, что хорошо совпадает с результатом, полученным на основании данных [4] (табл. 1, № 3). Столь значительное увеличение основности позволяет надеяться, что в каталитических процессах с участием возбужденных молекул бензимидазола в ка-

честве основного или нуклеофильного катализатора каталитический эффект должен возрасти по сравнению с тем, который наблюдается в реакциях невозбужденных молекул. На рис. 1 приведены кинетические кривые для некаталитической и катализируемой бензимидазолом реакции гидролиза ТЭПФ в основном состоянии (соответственно кривые *1* и *2*) и при облучении у.-ф. лучами (кривые *1'* и *2'*), а в табл. 2 — соответствующие значения наблюдаемых констант скоростей, рассчитанных по уравнению псевдопервого порядка.

Из данных табл. 2 следует, что в случае некаталитической реакции как без облучения, так и при облучении константы скорости практически совпадают и между собой и со значением, приведенным в работе ([3]) ($2{,}83 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$). Это является еще одним доводом в пользу того, что облучение не оказывает деструктивного действия на ТЭПФ и не влияет, как и предполагалось, на кинетику некаталитического процесса. В то же время в каталитической реакции эффективность катализатора при облучении заметно возрастает (ср. кривые *2* и *2'*) и, как показывают оценочные расчеты, приведенные в табл. 2, на порядок превышают его влияние при отсутствии облучения.

Таким образом, переход бензимидазола в возбужденное состояние приводит к резкому увеличению его основности и вполне ощутимому усилению каталитических свойств. Остается, однако, пока не совсем понятным, почему при столь существенных изменениях основности бензимидазола в возбужденном состоянии его каталитический эффект изменяется относительно мало. Нам представляется правдоподобным следующее предположение.

Наблюдаемый при облучении каталитический эффект определяется вкладом как невозбужденных, так и возбужденных молекул. Если доля последних мала, то обусловленное ими каталитическое влияние может оказаться незначительным даже при их высокой основности. Отсюда следует, что увеличение доли возбужденных молекул, которое может быть достигнуто дальнейшей оптимизацией процесса, очевидно, позволит получить более сильный каталитический эффект.

Донецкий государственный университет

Поступило 11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Турро, Молекулярная фотохимия, М., 1967, стр. 15, 101. [2] D. Brown, N. Hamer, J. Chem. Soc., **1960**, 1155; G. Dudek, F. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2641 (1959). [3] S. Hall, M. Jacobson, Ind. Eng. Chem., **40**, 694 (1948). [4] M. Kondo, H. Kuwano, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1433 (1969). [5] E. Donckt, Progr. React. Kinet., **5**, 273 (1970).