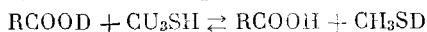


Г. С. ДЕНИСОВ, К. Г. ТОХАДЗЕ

**КИНЕТИКА ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ КАРБОКСИЛЬНОЙ
ГРУППОЙ КИСЛОТЫ И ТИОГИДРИЛЬНОЙ ГРУППОЙ
МЕРКАПТАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком Б. Н. Никольским 24 II 1972)

Для изучения межмолекулярного перехода протона в системах, в которых партнеры могут выступать и как доноры, и как акцепторы протона при образовании водородной связи, большую ценность представляют результаты исследования кинетики водородного обмена. Процесс обмена, по-видимому, заключается в кооперативном переходе протонов в циклическом комплексе с водородными связями (^{1, 2}), и при построении модели такого элементарного акта целесообразно использовать кинетические данные, полученные в газовой фазе. В этой работе исследована кинетика реакций

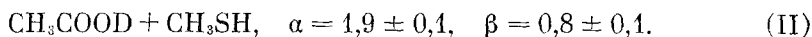
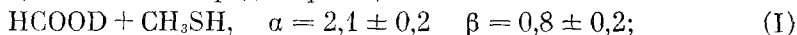


для муравьиной и уксусной кислот в газовой фазе методом и.-к. спектроскопии. Реакция проводилась в стеклянной газовой кювете длиной 20 см с окнами из CaF_2 . По изменению интенсивности полос $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$ изотропных форм кислоты во времени определялась скорость установления равновесного распределения изотопов между группами OH и SH . В изученном интервале концентраций и температур полупериод реакции менялся от 10 сек. до 30 мин. Скорость водородного обмена, не зависящая от времени, $R = Q/g$ (g — изотопная поправка), вычислялась по (³). Для каждой системы измерялась величина R в зависимости от концентрации одного из компонентов при постоянном содержании другого. При определении порядков реакции α и β по экспериментальным значениям скорости

$$R = k[\text{OD}]^\alpha[\text{SH}]^\beta$$

возникает вопрос об учете димеризации кислоты в газовой фазе. Если в качестве $[\text{OD}]$ использовать концентрацию только мономерных молекул кислоты, которая может быть найдена с помощью известных значений константы мономер-димерного равновесия, то величина α для уксусной кислоты при 25° оказывается равной 3,7, для муравьиной кислоты 3,4. Если же пользоваться концентрацией, определяемой полным числом молекул кислоты в единице объема, то для α получаются значения ~ 2 . Порядок же реакции по меркаптану β близок к единице. Мы полагаем, что в настоящее время целесообразно пользоваться полной концентрацией кислоты, как это делается при обработке результатов в жидкой фазе, полученных методом я.м.р. (⁴). Во-первых, исследование аналогичной реакции обмена в газовой фазе между метилмеркаптаном и весьма слабо ассоциированным метанолом дало для α значение 2 (⁵). В растворе же в CCl_4 , когда концентрация метанола меняется в широких пределах, значительное изменение доли мономеров и димеров не влияет на константу скорости и порядки реакции, вычисленные, исходя из полной концентрации спирта (³). Во-вторых, в опытах данной работы не наблюдалось систематического изменения константы скорости при варьировании концентрации в достаточно широком интервале. Наконец, попытка кинетически различить мономеры и димеры в водородном обмене амидов с водой в растворе также оказалось безуспешной (⁶). В исследованном интервале полных концентраций реагентов для системы муравьиная кислота — меркаптан $(0,27-1,8) \cdot 10^{-3}$ и $(0,27-3,2) \cdot 10^{-3}$ мол/л соответственно и для системы уксусная кислота — меркаптан $(0,11-0,97) \cdot 10^{-3}$ и $(0,27-3,2) \cdot 10^{-3}$ мол/л полу-

чены следующие значения порядков реакции:



Так же как и в системе спирт — меркаптан (⁵), скорость реакции возрастает квадратично с концентрацией гидроксилсодержащего компонента и ли-

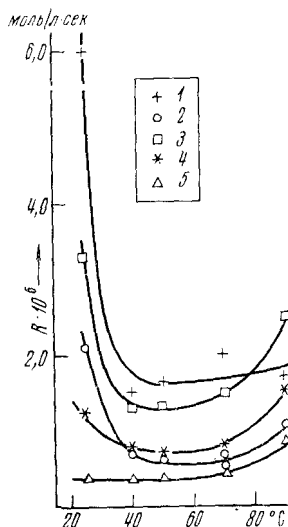
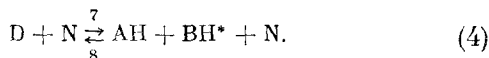
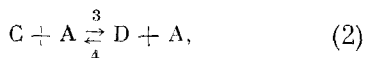
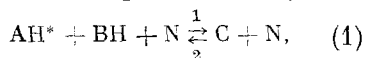


Рис. 1. Зависимость скорости процесса $\text{CH}_3\text{SH} + \text{CH}_3\text{COOD} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SD} + \text{CH}_3\text{COOH}$ от температуры. Концентрации кислот и меркаптана (мол/л): 1 — (0,97 и $2,18 \cdot 10^{-3}$; 2 — (0,97 и $0,54 \cdot 10^{-3}$; 3 — (0,97 и $1,08 \cdot 10^{-3}$; 4 — (0,47 и $1,08 \cdot 10^{-3}$; 5 — (0,23 и $1,08 \cdot 10^{-3}$.

нейно с концентрацией меркаптана. В таком случае можно считать, что мы имеем дело с тримолекулярной реакцией, если процесс протекает гомогенно. При 25° в кинетике обменной реакции метилмеркаптана с муравьиной кислотой не наблюдалось систематических изменений при покрытии стенок кюветы и окон полихлорвиниловой пленкой, при увеличении поверхности окон из CaF_2 в три раза и, наконец, при увеличении отношения S/V за счет насыпки из стеклянных трубок в 2,3 и 4,8 раза. Поэтому можно считать, что действительно в наших условиях процесс в основном протекает гомогенно. Значения констант скорости, вычисленные для $\alpha = 2$, $\beta = 1$ равны $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$ и $(0,33 \pm 0,05) \cdot 10^4$ л²/моль · сек для систем (I), (II) соответственно. Константа скорости протонного обмена возрастает с увеличением способности партнеров к образованию H-связи как доноров протона от уксусной к муравьиной кислоте. Значения k , полученные для кислот более чем на порядок превышают величину константы скорости обмена в системе метанол — метилмеркаптан в газовой фазе ($0,022 \pm 0,002$) · 10⁴ л²/моль² · сек (⁵) в соответствии со значительным увеличением протонодонорной способности группы OH. Аналогичное возрастание скорости обмена при увеличении протонодонорной способности спиртов и вторичных аминов наблюдается и в растворе в CCl_4 , где, в отличие от газовой фазы, кинетика подчиняется бимолекулярному закону.

Скорость водородного обмена была измерена при различных температурах от 5 до 90°. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2, из которых, в частности, видно, что скорость реакции уменьшается с температурой. Характер температурного поведения зависит от относительной концентрации реагентов. При малой концентрации кислот повышение температуры от 50 до 90° ведет уже к некоторому увеличению скорости обмена. Анализ концентрационной зависимости скорости обмена при разных температурах, проведенный для системы $\text{HCOOD} + \text{CH}_3\text{SH}$, показывает, что порядок реакции не остается постоянным: величина α уменьшается от $2,1 \pm 0,2$ при 10° до $1,8 \pm 0,2$ при 50° и далее до $1,3 \pm 0,2$ при 90°; величина β при этом остается близкой к единице.

Основные результаты работы можно интерпретировать в рамках предположения о двух стадиях протекания реакции водородного обмена — образования бимолекулярного комплекса с водородными связями и перехода протонов в этом комплексе при активации его третьей молекулой или в тримолекулярном комплексе, образовавшемся в результате взаимодействия его с третьей молекулой:



Здесь $A \equiv AN^* + AN$; $B \equiv BN^* + BN$; $N \equiv A + B$; C и D — комплексы с водородной связью до и после акта обмена. Если метка идеальна, то $k_1 = k_8$, $k_2 = k_7$, $k_3 = k_4$, $k_5 = k_6$. Учитывая $d[C]/dt = 0$, $d[D]/dt = 0$, что строго верно для реакции водородного обмена, получаем изменение концентрации BN^* со временем:

$$d[BN^*]/dt = k_1[N]([AN^*][BN] - [AN][BN^*]) \cdot (k_3[A] + k_5[B]) / (2k_3[A] + 2k_5[B] + k_2[N]). \quad (5)$$

Как известно (⁷), изменение концентрации меченого соединения во времени в результате реакции $AN^* + BN \rightleftharpoons AN + BN^*$ описывается уравнением $d[BN^*]/dt = R([AN^*][BN] - [AN][BN^*]) / [A][B]$. Поэтому из (5):

$$R = k_1[A][B][N](k_3[A] + k_5[B]) / (2k_3[A] + 2k_5[B] + k_2[N]). \quad (6)$$

Так как процессы образования и распада комплексов с водородной связью идут гораздо быстрее процессов протонного обмена в молекулярных комплексах (¹), в знаменателе (6) можно считать $2k_3[A] + 2k_5[B] \ll k_2[N]$ и тогда

$$R = \frac{k_1}{k_2} [A][B] \{k_3[A] + k_5[B]\}. \quad (7)$$

Если образование и распад бимолекулярных комплексов (1) и (4) протекает без участия третьей молекулы, то приближение сводится к $2k_3[A] + 2k_5[B] \ll k_2'$.

Из (7) видно, что в зависимости от величины отношения k_5/k_3 наблюдаемая реакция имеет второй порядок по A или B , или имеет место промежуточный случай. Участие молекул A и B в процессах (2) и (3) вряд ли сводится только к передаче энергии комплексу. В процессах взаимодействия возможно образование тримолекулярного комплекса с водородными связями, где, как отмечалось в (⁸), синхронный переход протонов происходит с меньшей энергией активации, чем в бимолекулярном комплексе. Очевидно, что группа OH молекулы A образует более прочные связи с комплексом AB , чем группа SH молекулы B , что и приводит к $k_3 > k_5$ и $\Delta E_3 < \Delta E_5$. При 25° скорость реакции обмена зависит квадратично от концентрации кислоты AN , поэтому (7) удобно представить в виде

$$R = \frac{k_1}{k_2} k_3 [A]^2 [B] \left\{ 1 + \frac{k_5}{k_3} \frac{[B]}{[A]} \right\}, \quad (8)$$

где второе слагаемое в скобках должно быть мало по сравнению с единицей, и так как в наших условиях концентрации $[A]$ и $[B]$ отличаются не сильно, можно действительно считать, что $k_3 > k_5$.

Температурная зависимость скорости реакции также согласуется с предположением о стадийном механизме. Если в (8) второй член мал, наблюдаемая константа скорости обмена

$$k_3 = \frac{k_1}{k_2} k_3 = k_0 \exp \left(- \frac{\Delta H + \Delta E_3}{RT} \right), \quad (9)$$

где ΔH — энергия комплекса с водородными связями ($\Delta H < 0$), ΔE_3 — энергия активации тримолекулярного процесса (2). В случаях, когда $|\Delta H| > \Delta E_3$, скорость процесса падает с ростом температуры. Как видно из (8), с ростом температуры вклад второго члена в скобках должен возрасти при $\Delta E_5 > \Delta E_3$. Это ведет к нарушению простой экспоненциальной зависимости $k_3(T)$. Измеряемая константа скорости уменьшается медленнее, чем по экспоненциальному закону и, пройдя через минимум, начинает слабо возрастать при высоких температурах. Вклад второго члена зависит от отношения B/A , и экспериментально определяемые порядки будут меняться с температурой. Таким образом, экспериментально наблюдаемая температурная зависимость скорости обмена может быть связана с протеканием реакции по двум параллельным путям после образования бимоле-

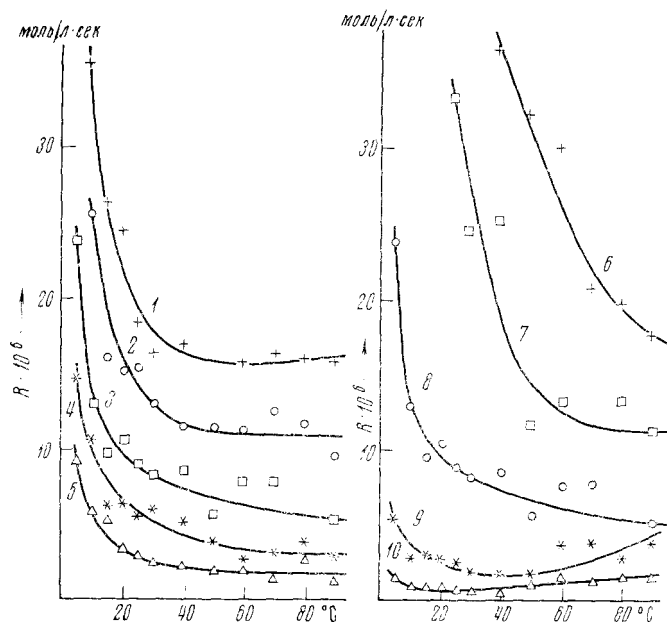


Рис. 2. Зависимость скорости процесса $\text{CH}_3\text{SH} + \text{DCOOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SD} + \text{DCOOH}$ от температуры и концентрации кислоты и меркаптана (мол/л):

№№ кривых	Концентр. кислоты $\times 10^3$	Концентр. меркаптана $\times 10^3$	№№ кривых	Концентр. кислоты $\times 10^3$	Концентр. меркаптана $\times 10^3$
1	0,87	3,24	6	1,83	1,08
2	0,87	2,16	7	1,35	1,08
3	0,87	1,08	8	0,87	1,08
4	0,87	0,54	9	0,41	1,08
5	0,87	0,27	10	0,21	1,08

кулярного комплекса. Учет температурной зависимости предэкспоненциального фактора в виде $k_0 = k'_0 T^n$ (величина n для тримолекулярных реакций, рассчитанная в различных приближениях модели активированного комплекса, составляет $-3 \div -5$) также не позволяет описать экспериментальные данные уравнением типа Аррениуса. Разумеется, температурная зависимость предэкспоненциального множителя может вносить существенный вклад в наблюдаемый температурный ход скорости обменной реакции, если энергия в показателе экспоненты невелика.

Не исключено, что в реальной системе одновременно происходит обмен и по несколько иным механизмам, не учитываемым в предложенной схеме, и полученные кинетические параметры являются в некотором смысле эффективными величинами.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
17 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Денисов, Е. В. Рыльцев, Теоретич. эксп. хим., 3, 5, 701 (1967).
- ² Г. С. Денисов, Э. М. Казакова, Е. В. Рыльцев, Журн. прикл. спектроскоп., 8, 4, 690 (1968).
- ³ С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, К. Г. Тохадзе, Кинетика и катализ, 12, 1, 62 (1971).
- ⁴ М. Руар, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 89, 17, 4403 (1967).
- ⁵ Г. С. Денисов, Е. В. Рыльцев, К. Г. Тохадзе, Вестн. Ленингр. ун-в., № 1, 92 (1969).
- ⁶ I. M. Klotz, B. H. Frank, J. Am. Chem. Soc., 87, 12, 2721 (1965).
- ⁷ С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, М., 1956.
- ⁸ Я. К. Сыркин, ДАН, 105, № 5, 1018 (1955).