

Г. Б. СЕРГЕЕВ, С. В. ЗЕНИН, В. А. ПОЛЯКОВ

**КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
ДОНОР — АКЦЕПТОР — РАСТВОРИТЕЛЬ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 26 IV 1974)

Определение кинетических и термодинамических характеристик молекулярных комплексов необходимо для понимания их роли в механизме химических и биохимических процессов (1).

В настоящей работе осуществлен новый подход к определению кинетических характеристик органических донорно-акцепторных комплексов

из данных по уширению наблюдаемых линий и найдены константы скоростей и энергия активации комплексообразования в системе анилин — фосфат — галогенсодержащий растворитель.

Измерения проводили на спектрометре С-60. Растворители CCl_4 и CH_2Cl_2 тщательно высушивали и перегоняли. Анилин и триэтилфосфат перегоняли в вакууме. Трифенилфосфат очищали перекристаллизацией из этилового спирта.

Из рис. 1 видно, что при добавлении фосфатов к растворам анилина CCl_4 или CH_2Cl_2 линия поглощения протонов NH_2 -группы анилина сдвигается в сторону слабого поля. Такое изменение химического сдвига протонов аминогруппы связано с образованием $PO...NH$ -связи в комплексе анилин — фосфат (2). Из зависимости изменения химического сдвига протонов NH_2 -группы анилина от концентрации фосфата при различных температурах нами по методу,

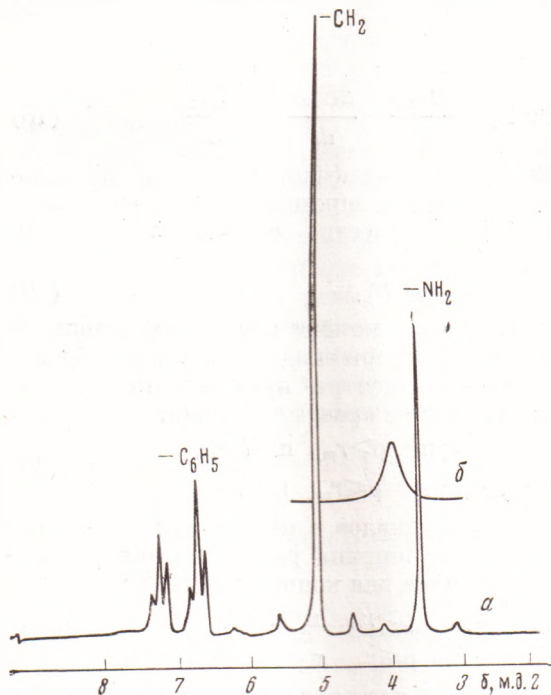


Рис. 1. Спектры я.м.р. в системе анилин — трифенилфосфат — хлористый метилен при температуре $21^\circ C$, $[A]_0=0,5$ и $[Ф]_0=2$ мол/л: *a* — анилин — хлористый метилен, *б* — анилин — трифенилфосфат — хлористый метилен (линия поглощения протонов C_6H_5 -групп фосфата на спектре не показана)

предложенному в работе (2), определены термодинамические характеристики комплекса анилин — трифенилфосфат в метиленхлориде. Изменения энтальпии и энтропии при комплексообразовании соответственно равны $K_p^{210}=1,2\pm 0,2$ л/моль, $\Delta H=-5,5\pm 0,4$ ккал/моль и $\Delta S=-14,8\pm 0,8$ э. ед.

При тех же соотношениях концентраций анилина и фосфата константы равновесия для процесса



можно найти также из величин изменения наблюдаемой ширины линии ($\delta\nu_n'$) при условии быстрого обмена (3).

$$\delta\nu_n' = \delta\nu_{AP_A} + \delta\nu_{AD}p_{AD}, \quad (2)$$

где $\delta\nu_A$, δ_{AD} — ширины линий вещества А вне комплекса и в комплексе АД, p_A и p_{AD} — мольные доли А и АД. Так как $p_{AD} = \Delta_n / \Delta_0 = \Delta\nu_n' / \Delta_{AD}$, то

$$\Delta\nu_n' / [D]_0 = \Delta\nu_{AD}K_p - \Delta\nu_n'K_p', \quad (3)$$

где Δ_n , Δ_0 — наблюдаемое изменение химического сдвига при добавлении фосфата и изменение химического сдвига в комплексе, $\Delta\nu_n' = \delta\nu_n' - \delta\nu_A$,

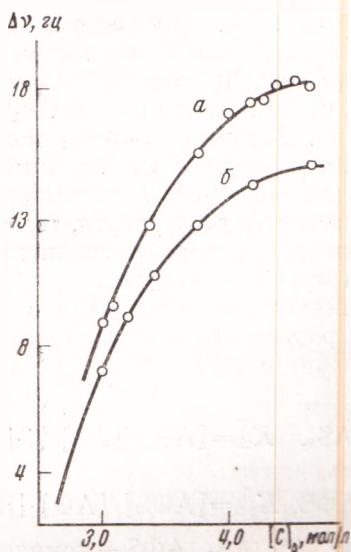


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изменения ширины линии NH_2 -группы протонов анилина в растворе CCl_4 от концентрации триэтилфосфата при $-10^\circ C$: а — экспериментально полученная зависимость; б — рассчитанная по уравнению (3)

Рис. 3. Определение константы скорости распада комплекса анилина с триэтилфосфатом в растворе CCl_4 при $-10^\circ C$

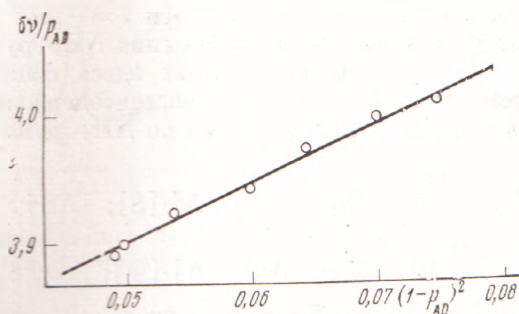


Рис. 3

$\Delta\nu_{AD} = \delta\nu_{AD} - \delta\nu_A$. Однако линейная зависимость $\Delta\nu_n' / [D]_0$ от $\Delta\nu_n'$ с тангенсом угла наклона, равным величине K_p , которая известна из данных по изменению химических сдвигов, осуществляется только при больших концентрациях фосфата. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что на ширину линии NH_2 -группы влияет также процесс обмена молекул анилина в комплексе с фосфатом и анилином вне комплекса. В этом случае уравнение (2), согласно работе (4), переходит в выражение

$$\delta\nu_n = \delta\nu_{AP_A} + \delta\nu_{AD}p_{AD} + 4\pi\Delta_0^2 p_A^2 p_{AD}^2 (\tau_A + \tau_{AD}), \quad (4)$$

где τ_A , τ_{AD} — времена жизни молекулы А в свободном состоянии и в комплексе. Величина наблюдаемой ширины линии зависит от многих факторов, однако можно учесть влияние на нее любых факторов, не связанных с обменом. Разность уравнений (4) и (2) выражает уширение экспериментально наблюдаемой линии $\delta\nu_n$, вызванное влиянием обмена молекул между различными состояниями. В отличие от экспериментально наблюдаемых $\delta\nu_n$ (рис. 2а) в уравнении (4), соответствующие $\delta\nu_n'$ в выражении (2) неизвестны. Определяли их следующим образом. Величину $\delta\nu_{AD}$ можно найти как отрезок, отсекаемый на оси абсцисс линейной зависимостью $\Delta\nu_n' / [D]_0$ от $\Delta\nu_n'$. Далее, по соотношению $\Delta\nu_n' / \Delta\nu_{AD} = \Delta_n / \Delta_0$ определяется $\Delta\nu_n'$ и $\delta\nu_n'$ (рис. 2б).

Для процесса (1) константы k_1 и k_2 , связаны с величинами τ_A и τ_{AD} $1/\tau_A = k_1[D]$; $1/\tau_{AD} = k_2$; $p_A + p_{AD} = [AD]/[A]_0 + [A]/[A]_0 = 1$. Введение этих соотношений позволяет преобразовать уравнения (2) и (4) к виду

$$\delta\nu / p_{AD} = (1 - p_{AD})^2 4\pi\Delta_0^2 / k_2, \quad (5)$$

где $\delta\nu = \Delta\nu_n - \Delta\nu_n'$. Уравнение (5) в координатах $\delta\nu / p_{AD}$ от $(1 - p_{AD})^2$ представляет собой прямую линию (рис. 3), с углом наклона $4\pi\Delta_0^2 / k_2$.

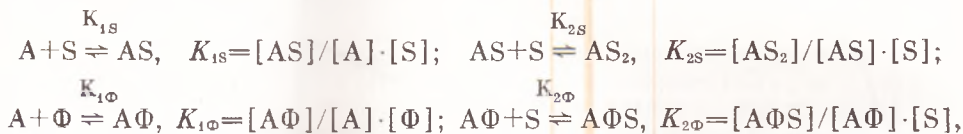
По предложенной методике нами получены следующие значения констант скоростей распада комплекса между анилином и триэтилфосфатом при различных температурах:

$T, ^\circ\text{C}$	21	13	0	-10
$k_2 \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$0,5 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$

Величина энергии активации распада комплекса $E_p = 6,0 \pm 1,5$ ккал/моль.

Известно, что процессы комплексообразования органических соединений в растворе по механизму (1) протекают с гораздо большими скоростями $k_1 \sim 10^9$ л/моль·сек и меньшими энергиями активаций⁽⁵⁾ (при величине $K_p = 1$ л/моль значение $k_2 \sim 10^9$ сек⁻¹). Полученные нами величины k_2 позволяют предполагать, что процесс образования ассоциатов в системе анилин — фосфат — растворитель не является одностадийным и что в уравнении (1) необходимо учитывать влияние растворителя. Действительно, методом растворимости⁽⁶⁾ нами было установлено, что анилин в CCl_4 и в CH_2Cl_2 сольватирован двумя молекулами растворителя. Вероятно, участие молекул растворителя в процессе комплексообразования служит причиной медленной скорости образования комплекса анилин — фосфат. Если выбрать растворитель, не содержащий атомов хлора, например сероуглерод, то при добавлении фосфата даже при $T \approx -100^\circ$ наблюдается лишь незначительное уширение линии поглощения NH_2 -группы протонов анилина.

Совокупность полученных здесь фактов позволяет считать, что в системе анилин — фосфат — галогенсодержащий растворитель полную схему возможных взаимодействий по NH_2 -группе можно представить:



где A — анилин, S — растворитель, Φ — фосфат, AS , AS_2 , $A\Phi S$ — комплексы анилина с фосфатом и растворителем. В данной схеме не рассматривается образование димера анилина и его комплекса с фосфатом состава 1 : 2, так как при $[A]_0 = 0,5$ и $[\Phi]_0 < 4$ мол/л, согласно константам равновесия⁽²⁾, концентрация подобных комплексов незначительна. Экспериментально не обнаружено также взаимодействия фосфата с растворителем.

По нашему мнению, в системах анилин — фосфат — растворитель обмен молекулами анилина происходит между комплексами $A\Phi S$ и AS_2 . Рассмотрим возможный путь перехода молекул из состояния $A\Phi S$ в AS_2 . Согласно приведенной схеме, в избытке растворителя и фосфата, когда константы равновесия отдельных стадий схемы порядка единицы⁽²⁾, концентрация анилина в свободном состоянии невелика $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ мол/л. Так как обмен молекулами анилина между состояниями $A\Phi S$ и AS_2 в соответствии со схемой происходит через стадию несвязанного в комплекс анилина, наличие его небольших концентраций позволяет объяснить наблюдаемые нами скорости обмена при больших константах скоростей элементарных стадий комплексообразования. Действительно, в нашем случае скорость поступления молекул анилина, например в направлении из состояния $A\Phi S$ в AS_2 лимитируется прохождением молекул анилина через незакомплексованное состояние и может быть выражена в виде

$$-dA/dt = k_{1s}[A][S]. \quad (6)$$

Следовательно, за время жизни молекул анилина в состоянии $A\Phi S$, равное τ , количество молекул, поступивших в состояние AS_2 , выражается:

$$(1 - 1/l)[A\Phi S] = k_{1s}[A][S]\tau. \quad (7)$$

Полученные нами величины $\tau = 1/k_2$ согласуются с уравнением (7).

Таким образом, механизм обмена в системе анилин — фосфат — растворитель можно представить в виде



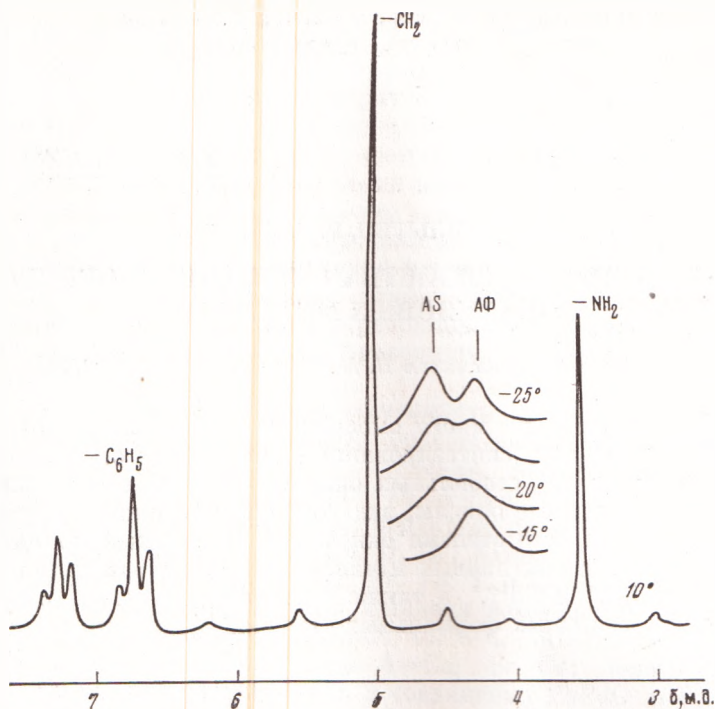


Рис. 4. Спектры растворов анилина CH_2Cl_2 в присутствии трифенилфосфата при различных температурах (линия поглощения протонов C_6H_5 -групп фосфата в спектре не приведена)

Для проверки предложенного механизма и описанного выше метода определения констант комплексообразования нами изучено изменение состояния анилина в системе анилин — трифенилфосфат — метилхлорид при понижении температуры. Из рис. 4 видно, что в данной системе при -25° происходит уширение линии поглощения NH_2 -группы протонов анилина и ее разделение на две линии (~ 25 гц). По данным величин химических сдвигов эти линии отнесены к комплексам анилин — фосфат и анилин — растворитель. Полученный результат свидетельствует прежде всего о малых величинах констант скоростей обмена между состояниями анилина и справедливости утверждения о переходе молекул анилина из состояния АФС в состояние AS_2 . Наличие в механизме обмена стадий $\text{АФС} \rightleftharpoons \text{АФ}$ и $\text{AS} \rightleftharpoons \text{AS}_2$ подтверждается данными рис. 3. Как видно, прямая линия не проходит через начало координат, что свидетельствует о влиянии на ширину линии дополнительных процессов обмена. Таким образом, можно предполагать, что активационный барьер процесса обмена в системе анилин — фосфат — растворитель формируется из активационных барьеров отдельных стадий комплексообразования. Это приводит к увеличению времени жизни комплекса амина с фосфатами и способствует его участию в химических превращениях.

Совокупность приведенных в работе данных позволяет считать, что в системе органических молекул, обладающих донорно-акцепторными свойствами, при наличии слабого взаимодействия донора с растворителем обмен происходит по стадийному механизму.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Сергеев, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 14, 13 (1974).
- ² Р. В. Головя, И. Л. Журавлева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2595.
- ³ Н. Е. Swift, P. Ch. Poole, I. P. Itree, J. Phys. Chem., v. 68, 2509 (1964).
- ⁴ H. S. Gutowsky, A. Saika, J. Chem. Phys., v. 21, 1688 (1953).
- ⁵ C. Brevard, S. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 4987 (1970).
- ⁶ Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, М. С. Сыгилин, ЖФХ, т. 47, 704 (1973).