

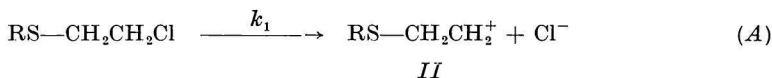
## K úloze vody při substitučních reakcích bis(2-chlorethyl)sulfidu

J. PENEŠ

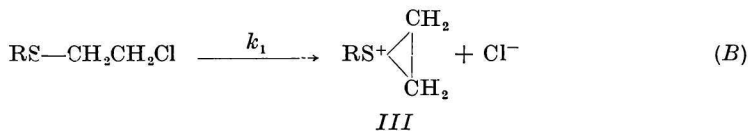
*Katedra organické chemie Vysoké školy chemickotechnologické,  
Pardubice*

Kinetickým studiem hydrolyzy bis(2-chlorethyl)sulfidu bylo zjištěno, že předpokladem ionizace této látky je interakce jejích molekul s molekulami vody. Zjištěný vliv iontové síly na rychlost reakce v kyselém a neutrálním prostředí lze vysvětlit tím, že zpětný přechod 2-hydroxyethyl-2'-chloroethylsulfidu na bis(2-chlorethyl)sulfid je v roztocích s pH kolem 7 procesem čistě monomolekulárním, zatímco za přítomnosti kyselin je podmíněn působením vodíkových iontů na chlorhydrin.

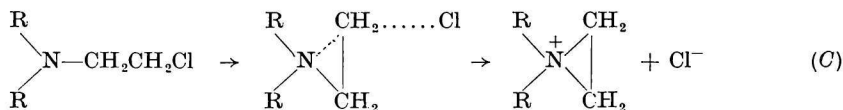
Substituční reakce bis(2-chlorethyl)sulfidu (*I*) jsou již po dlouhou dobu zkoumány. Významný krok k objasnění jejich mechanismu učinili H. Mohler a L. Hartnagel [1], vedle nich A. G. Ogston a R. A. Peters, citovaní v práci C. C. Priceho a L. B. Wakefielda [2], a konečně též P. D. Bartlett a C. G. Swain [3]. Na základě monomolekulárního průběhu reakcí této látky s vodou, hydroxidovými ionty, thiosíranem a thiofosfátem dospěli uvedení autoři k názoru, že náhrada chloru zde probíhá jako substituce  $S_N1$ , přičemž určujícím procesem z hlediska kinetického je odtržení chloru z molekuly *I*:



Soudí se však [2, 3], že pravděpodobnějším produktem reakce vedle chloridů je ethylensulfoniový kation *III*:



Takový předpoklad souhlasí s výsledky studia analogických reakcí 2-halogenalkylaminů [4]. Zde se totiž uvažuje, že reakce obdobná (*B*) probíhá jako intramolekulární nukleofilní substituce  $S_N1$ :



Také přesmyky na  $\beta$ -uhlíkových atomech v molekule sulfidů nebo aminů lze vysvětlit vznikem cyklického ethylen-oniového iontu v prvním dílčím stupni reakce [5—8]. Budeme proto v dalším uvažovat rovněž reakci (*B*)

jako pravděpodobnější nežli (*A*). Z hlediska formální kinetiky budeme však substituci *I* pokládat za monomolekulární proces.

Činidlo ovlivňuje v souhlase s předpokládaným mechanismem pouze složení produktu nebo výši výtěžku při konkurenčním působení několika nukleofilních látek. Nedá se však vyloučit ani katalytický účinek alespoň některých z nich, zejména vody, jež může vystupovat současně jako nukleofilní a elektrofilní činidlo a je ve vodných roztocích přítomna ve velké koncentraci. Na účast vody při ionizaci *I* ukazuje též zjištěný vliv prostředí na tuto reakci [9]. Cílem této práce je proto poněkud podrobnější objasnění úlohy vody při substitučních reakcích bis(2-chlorethyl)sulfidu.

V této souvislosti je rovněž vhodné studovat podstatu hlavních jevů, které odlišují kinetiku hydrolýzy *I* od ostatních substitučních reakcí tohoto halogenidu. Je totiž známo, že schéma reakcí *I* s vodou je podstatně složitější například proti tomu, jež charakterizuje substituci hydroxidovými ionty nebo jiným silně nukleofilním činidlem [10]. Pro velkou šíři této problematiky bude však nutno se omezit pouze na nejpodstatnější reakce.

## Experimentální část

### *Použité látky*

Bis(2-chlorethyl)sulfid měl b. t. 14,5 °C,  $n_D^{20} = 1,5287$ . Formamid čistý (Lachema, n. p., Brno) byl predestilován (b. v. 208 °C),  $n_D^{20} = 1,4465$ . Rovněž dioxan čistý (Lachema, n. p., Brno) byl predestilován (b. v. 101 °C), poněvadž destilované rozpouštědlo na rozdíl od původního neruší reduktometrické titrace.

### *Kinetická měření*

Při všech kinetických měřeních byla teplota reagujícího roztoku udržována na konstantní hodnotě pomocí termostatu.

*I*. Vliv koncentrace vody byl zjišťován sledováním rychlosti reakce thiosíranu sodného s *I* ve formamido-vodném roztoku při 20 °C. Reakční směs byla připravena z 1000 ml  $4 \cdot 10^{-3}$  M roztoku thiosíranu ve formamidu a vodě (složení rozpouštědla je uvedeno dále), k němuž bylo mikropipetou přidáno 0,25 ml *I*. V intervalech přibližně patnáctiminutových pak byly z reagujícího roztoku odebírány vzorky po 50 ml, které byly zředěny asi 100 ml vody a titrovány 0,02 N roztokem jodu na škrobový maz.

2. Ke zjišťování vlivu pH na rychlost hydrolýzy *I* byla ze zásobního roztoku 0,65 % *I* v dioxanu (přesná koncentrace byla zjištěna „thiosíranovým titrem“ [2, 9]) připravena reakční směs s počáteční koncentrací  $4 \cdot 10^{-3}$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> *I* ve vodě. Rychlost reakce byla sledována při různých hodnotách pH, udržovaných automatickým titrátorem ATIT (Laboratorní přístroje, n. p., Praha) se zvlášť zhotoveným registrujícím zařízením [11], které sledovalo časový průběh spotřeby 0,05 N odměrného roztoku hydroxidu sodného, nutného k reakci s *I*. Kyselá hydrolýza *I* v neregulovaných roztocích byla sledována alkalimetrickou titrací.

3. Vliv iontové síly prostředí byl sledován za použití reakčních roztoků, které kromě *I* obsahovaly dusičnan draselný v příslušné koncentraci.

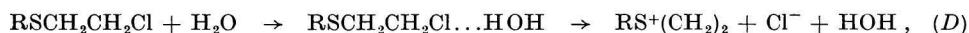
4. Vliv koncentrace thiosíranu na rychlost substituce byl sledován ve vodných roztocích. Ze zásobního 0,02 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve vodě a 0,65 % roztoku *I* v dioxanu bylo připraveno 500 ml roztoku s 4 · 10<sup>-3</sup>, 8 · 10<sup>-3</sup> a 2 · 10<sup>-2</sup> M koncentrací thiosíranu, přičemž koncentrace *I* byla ve všech případech 2 · 10<sup>-3</sup> M. Po uplynutí každých asi 5 minut byl z roztoku pravidelně odebrán vzorek (50 ml), který byl titrován odměrným roztokem jodu na škrobový maz.

## Výsledky a diskuse

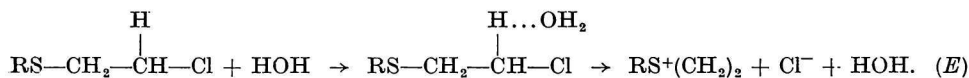
### 1. Vliv rozpouštědla

Substituční reakce *I* se většinou studují v prostředí alespoň částečně vodném. Molekuly vody mohou přitom reagovat s oniovým kationtem *III* jako nukleofilní činidlo, jako je tomu například při hydrolyze. Pokusíme se však určit, jakým způsobem se uplatňují při řídicím stupni substituce, tj. při odštěpování chloru podle rovnice (*B*). Tohoto pochodu se voda může účastnit buď pouze jako polární prostředí, nebo jako reagující složka. V prvním případě bychom předpokládali, že svými dipóly solvatuje částice uvolňující se z přechodného stavu (tj. chloridový anion a sulfoniový kation). Po této stránce by se voda jistě mohla zaměnit nějakým jiným silně polárním rozpouštědlem, například formamidem, jehož dielektrická konstanta je poněkud větší než v případě vody [12].

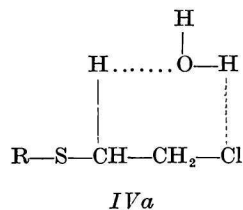
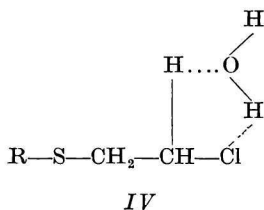
Druhou možnost účasti vody při odštěpování chloru bychom mohli charakterizovat buď jako elektrofilní katalýzu prostřednictvím chlorového atomu podobně jako při působení kyselin [13] podle rovnice (*D*):



nebo též jako nukleofilní katalýzu vodou, která částečně poutá vodík na uhlíku v poloze 2 a zvětšuje tak elektronovou mezeru na tomto atomu, čímž usnadňuje intramolekulární substituci:



Nedá se ani vyloučit současná elektrofilní i nukleofilní katalýza jedinou molekulou vody. Složení přechodných komplexů by pak mohlo být přibližně znázorněno vzorci *IV* nebo *IVa*:



Oprávněnost některého z předpokladů můžeme posoudit z výsledků pokusů. Charakter vazeb v případných molekulárních sloučeninách *I* s vodou zůstane ovšem mimo oblast zkoumání v této práci.

Použijeme-li 60 % formamidu místo vody jako rozpouštědla pro reakci *I* s thiosíranem sodným, zjistíme, že tak jako ve vodě odpovídá rychlost spotřeby thiosíranu zákonitostem reakcí 1. řádu. Můžeme proto i v tomto případě pokládat monomolekulární ionizaci *I* za řídicí dílejší stupeň celkové přeměny. K tomu jsme jistě vzhledem k velké nukleofilitě thiosíranových iontů plně oprávněni. Vypočtená hodnota konstanty  $k_1$  při 20 °C je však podstatně nižší, než jakou najdeme ve vodném prostředí [9], a to 0,031 min<sup>-1</sup>. Z hodnot ve 40 a 20 % formamidu ( $k_1^{40\%} = 0,044 \text{ min}^{-1}$  a  $k_1^{20\%} = 0,055 \text{ min}^{-1}$ ) je možno odvodit přibližný vztah (*I*). Vliv změny v polaritě rozpouštědla přitom neuvážujeme:

$$k_1 = k_1^f + k_1^v[\text{HOH}] \quad (I)$$

( $k_1^f = 0,003 \text{ min}^{-1}$  je konstanta extrapolovaná pro čistý formamid jakožto prostředí,  $k_1^v$  je rychlostní konstanta bimolekulární reakce s vodou. Má hodnotu 0,00121 mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.) Poněvadž v průběhu sledovaných reakcí ve formamidovém prostředí nevzrůstala kyselost roztoku (na počátku reakce skoro neutrálních), můžeme vyloučit sumární reakci (*F*):



Nižší rychlost spotřeby thiosíranu je tedy třeba přičítat výhradně pomalejší tvorbě oniového kationtu při nedostatku vody. Její molekuly tedy zřejmě katalyzují odštěpení chloru, a to pravděpodobně podle (*E*) nebo za vzniku molekulárních útvarů *IV*, případně *IVa*, neboť pouhý vodíkový můstek, který podmiňuje reakci (*D*), bychom mohli očekávat i jako následek působení formamidu podle vzorce *V*:



## 2. Vliv pH

Zkoumejme nyní podrobněji kinetiku působení vody při hydrolyze, a to nejprve v neutrálním prostředí. Sledujeme-li rychlost tvorby kyselin při 27 °C a pH 7, řídí se rychlost jejich přírůstkem vztahy pro následné reakce 1. řádu. Pomocí Swainovy grafické metody [14] můžeme vypočítat rychlostní konstanty reakcí v prvním ( $k_1$ ) a druhém ( $k_3$ ) stupni, tj. při odštěpování halogenu z prvního a druhého chloralkylového řetězce studované látky *I*. Při 27 °C tak obdržíme  $k_1 = 0,10 \text{ min}^{-1}$  a  $k_3 = 0,18 \text{ min}^{-1}$ . Přitom zanedbáváme okolnost, že odštěpování chloru z molekuly *I* je proces zvrátný [3]. Pokusme se nyní určit, jaké chyby se tím dopouštíme.

Zpětné působení chloridových iontů při monomolekulárních substitučních reakcích alkylhalogenidů bylo již kineticky zkoumáno. Řešení diferenciální rovnice, pro tento případ odvozené L. C. Batemanem a spolupracovníky [15], vede ke vztahu (2):

$$1 + \alpha \cdot c_0(\ln c_0 - \ln c) - \alpha(c_0 - c) = k_1 \cdot t, \quad (2)$$

kde  $c_0$  a  $c$  jsou koncentrace alkylchloridu na počátku reakce a v čase  $t$ ;  $\alpha = = k_{-1}/k_2$ , je-li  $k_{-1}$  rychlostní konstanta zpětné reakce (B) a  $k_2$  konstanta rychlosti reakce III s vodou, definovaná rovnicí (3):

$$d[\text{H}^+]/dt = k'_2[\text{III}] [\text{HOH}] = k_2[\text{III}] \quad (3)$$

Abychom mohli rovnice (2) použít, předpokládáme, že kolem 20. minuty je hydrolyza I již tak pokročilá, že platí látková bilance (4):

$$[I] = [I]_0 - [\text{H}^+]/2 \quad (4)$$

Z výsledků provedených pokusů můžeme pak vypočítat, že při 27 °C a pH 7 se ve 20. minutě koncentrace I z původní hodnoty  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  snížila na  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Nyní můžeme nejprve uvažovat, že chloridy reagují zpětně s oniovým kationtem zcela zanedbatelnou měrou, a že tedy  $\alpha = 0$ . Pak za pomoci experimentálních údajů, odpovídajících 20. minutě, vypočteme po dosazení do rovnice (2) hodnotu rychlostní konstanty  $k_1 = = 0,105 \text{ min}^{-1}$ . Položíme-li však  $\alpha = 18$ , jak vyplývá z údajů o nukleofilitě chloridových iontů [16], získáme hodnotu, lišící se jen málo, tj.  $k_1 = 0,110 \text{ min}^{-1}$ . Je zřejmé, že při použitých experimentálních podmínkách jsou obě hodnoty velmi blízké, a že je tedy skutečně možné zanedbat zpětnou reakci (G):



vedle (H):



Hodnoty konstant  $k_1$  a  $k_3$ , určených přímo Swainovou metodou, budeme proto i v neutrálním prostředí považovat za použitelné. Ze zjištěného vlivu teploty (15, 20 a 27 °C) na obě konstanty můžeme vypočítat aktivační energii hydrolyzy v obou stupních, a to 18 kcal  $\cdot \text{mol}^{-1}$ . Přitom se zdá, že hodnota vztahující se k odštěpení druhého chloru je poněkud nižší. Přesný poměr je však nesnadné určit pro značnou chybu měření (kolem 0,8 kcal  $\cdot \text{mol}^{-1}$ ). Velikost nalezené aktivační energie dobře souhlasí s představami o intramolekulárním mechanismu ionizace i s dříve publikovaným údajem (17 kcal  $\cdot \text{mol}^{-1}$ ) pravděpodobně společným pro oba stupně [1].

Další série pokusů byla věnována studiu reakce v alkalickém prostředí. Především bylo zjištěno, že rychlost spotřeby hydroxidových iontů jen ne-

výrazně vzroste, jestliže se pH zvýší ze 7,0 na 9,5 (tab. 1). Také ve 0,016 M-NaOH reaguje *I* rychlostí, která odpovídá konstantám nalezeným pro roztok s pH 9,5. Pokusy se substitucí v alkalických roztocích, obsahujících různé koncentrace dusičnanu draselného, však ukazují, že podobně jako v případě thiosíranu [9] není rychlost úbytku alkálií závislá na iontové síle  $\mu$  v intervalu  $0 < \mu < 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Aktivační energie reakce *I* s hydroxidovými

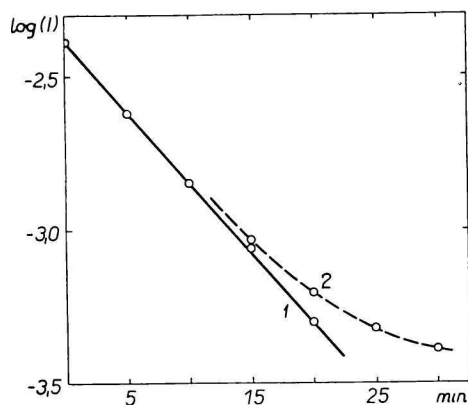
Tabulka 1  
Rychlost hydrolyzy *I* v alkalickém prostředí (27 °C)

pH	$k_1$ $\text{min}^{-1}$	$k_3$ $\text{min}^{-1}$
7,0	$0,11 \pm 0,005$	$0,19 \pm 0,009$
8,0	$0,11 \pm 0,005$	$0,19 \pm 0,009$
9,0	$0,12 \pm 0,005$	$0,21 \pm 0,01$
9,5	$0,13 \pm 0,007$	$0,22 \pm 0,01$

ionty byla nalezena stejná jako u hydrolyzy (18 kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>). Je tedy pravděpodobné, že i v alkalickém prostředí je třeba pokládat ionizaci (*B*) za kineticky určující proces. Mírný katalytický efekt hydroxidových iontů je proto třeba připočítat na vrub jejich rychlé reakce se sulfoniovým kationtem, čímž jsou zcela inhibovány zpětné pochody, ať již (*G*) nebo dále diskutovaný rozklad chlorhydrinu  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Na tomto místě je vhodné též uvést, že pokusy s roztoky thiosíranu neukázaly ani při desetinasobném přebytku tohoto nukleofilního činidla pozorovatelné zvýšení rychlosti ionizace.

### 3. Vliv elektrolytů

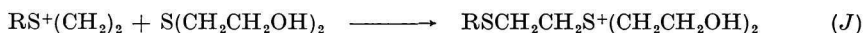
Sledujeme-li však vliv elektrolytů na rychlost přírůstku kyselin při pH 7, zjistíme, že s rostoucí iontovou silou rychlost reakce klesá, a to nejen při



srovnání jednotlivých pokusů s rozdílnou konstantní koncentrací iontů, nýbrž i při jednotlivých pokusech v průběhu času. Kinetika hydrolyzy tak přestává vyhovovat zákonitostem pro reakce 1. řádu, jak ukazuje obr. 1.

Obr. 1. Časový průběh hydrolyzy *I*.  
Křivka 1 odpovídá pokusu v silně zředěném roztoku, křivka 2 pokusu v 0,3 M-N  $\text{NO}_3$ .

Je zřejmé, že pozorované zpomalení je způsobeno některým z reakčních produktů. Předem můžeme vyloučit chloridy, jejichž zpětná reakce s oniovým kationtem *III* by měla být ve shodě s poznatkou o primárním solném efektu iontovou silou zpomalována. V podstatě neměnné kompetitivní faktory různých analogů *I* [17] svědčí o shodném mechanismu působení vody a jiných nukleofilních činidel na *I*. Není tedy důvodu předpokládat, že zpomalení hydrolyzy v roztocích s vyšší iontovou silou je způsobeno relativně se zrychlující reakcí thiodiglykolu podle rovnice (*J*):

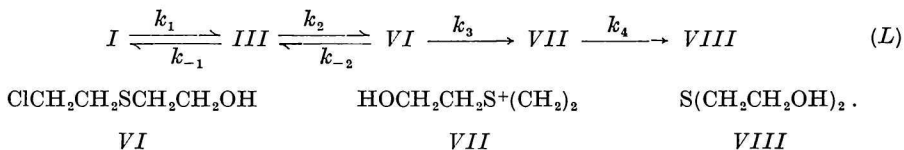


ve srovnání s paralelní (*H*). Nezbyvá proto než se domnívat, že uvedený vliv elektrolytů v soulase s poznatkou o sekundárním solném efektu spočívá v urychlení reakce (*K*), jež probíhá zpětně proti (*H*), a zpomaluje proto hydrolyzu bis(2-chlorethyl)sulfidu:



Tím se ovšem také zpomaluje produkce kyselin. Pokusíme se nyní o kvantitativní posouzení získaných výsledků pomocí této uvedené hypotézy.

Uvažujme, že *I* reaguje s přebytečnou vodou podle schématu (*L*):



Počítáme přitom s tím, že thiodiglykol *VIII* nereaguje ve zředěných roztocích zpět na *VI*, resp. *I* [18]. Poměr rychlostních konstant necht' je dán nerovninami  $k_1 \ll k_2$ ,  $k_3 \ll k_4$ ,  $k_{-2} \ll k_{-1}$ ,  $k_1 < k_3$ . Pak můžeme vycházet z představy, že po určité době bude nejen *III* a *VII*, nýbrž také *VI* v pseudostacionární koncentraci, neboť všechny tyto látky se budou rychleji spotřebovávat než vytvářet.

Předpokládejme, že koncentrace kyselin, produkovaných prvním stupněm hydrolyzy  $[\text{H}^+]_1$ , přibývá podle rovnice (5) a ubývá podle (6):

$$d[\text{H}^+]_1/dt = k_1[I], \quad (5)$$

$$-d[\text{H}^+]_1/dt = k_{-2}[VI][\text{H}^+]. \quad (6)$$

Ve druhém stupni se koncentrace vodíkových iontů  $[\text{H}^+]_2$  mění podle rovnice (7):

$$d[\text{H}^+]_2/dt = k_3[VI] \quad (7)$$

Rovnice (5) vyjadřuje současně přírůstek  $[VI]$ , zatímco (6) a (7) charakterizují jeho úbytek. Jeli koncentrace *VI* po čase konstantní, musí platit (8):

$$k_3[VI] = k_1[I] - k_{-2}[VI][H^+] \quad (8)$$

Sloučením rovnic (5), (6) a (7) a za použití (8) dostaneme vztah pro celkovou změnu koncentrace kyselin:

$$d[H^+]/dt = 2k_1[I] - 2k_{-2}[VI][H^+] \quad (9)$$

Po určitém čase můžeme pokládat časové změny koncentrace  $VI$  za zanedbatelné. Stálou hodnotu v použitém experimentálním uspořádání má též koncentrace vodíkových iontů ( $10^{-7}$  mol  $l^{-1}$ ), i když její přírůstky autotitrátor registruje. Rovnici (9) proto upravíme:

$$d[H^+]/dt = 2k_1[I]_0 \cdot \exp(-k_1t) - k_c, \quad (10)$$

kde  $k_c = 2k_{-2}[VI][H^+]$ . Řešením diferenciální rovnice (10) za podmínky, že na počátku reakce je koncentrace kyselin zanedbatelně malá, dostaneme vztah (11):

$$H^+ = 2[I]_0 - 2[I]_0 \cdot \exp(-k_1t) - k_c t. \quad (11)$$

Z naměřených koncentrací vyprodukovaných kyselin v průběhu času  $a$  za použití hodnoty  $k_1 = 0,11 \text{ min}^{-1}$  (při  $27^\circ\text{C}$ ) můžeme vypočítat velikost konstanty  $k_c$ , která se v průběhu času jen málo mění, zanedbáme-li měření získaná do 15. minuty od počátku pokusu. Výsledky nalezené za různé velikosti iontové síly  $\mu$  roztoku udává tab. 2. Jak vyplývá ze srovnání rovnic (9)

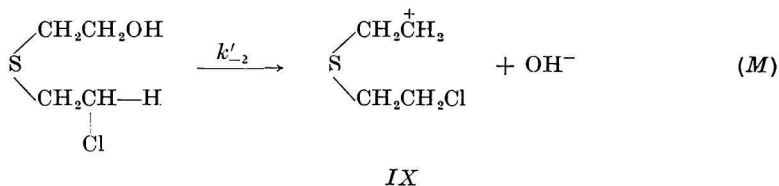
Tabulka 2

Hodnoty  $k_c$  za různé iontové síly  $\mu$  roztoku  
( $27^\circ\text{C}$ )

$\mu$ mol . $l^{-1}$	$k_c$ mol . $l^{-1}$ . $\text{min}^{-1}$
0,0	0,0
0,1	$(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
0,3	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
0,5	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$

a (10), odpovídá konstanta  $k_c$  dvojnásobku součinu  $k_{-2}[VI][H^+]$ . Jestliže uvážíme, že pseudostacionární koncentrace  $VI$  se může pohybovat za daných experimentálních podmínek kolem  $2 \cdot 10^{-4}$  mol .  $l^{-1}$ , pak při pH 7 a  $\mu = 0,3$  najdeme pro  $k_{-2}$  hodnotu přibližně  $10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . To je ovšem číslo nepravděpodobně velké. Přijatelné vysvětlení však odpovídá představě, že  $VI$  se v neutrálním vodném roztoku štěpí dostatečně rychle již bez účasti vodíkových kationtů. Pak nahrazuje  $k_c$  výraz  $2k'_{-2}[VI]$  a  $k'_{-2}$ , jejíž hodnota při  $27^\circ\text{C}$  a  $\mu = 0,3 \text{ mol } l^{-1}$  je přibližně  $5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , odpovídá reakci (M):





V alkalickém prostředí se vzrůstem pH se postupně ztrácí efekt vyvolaný zpětnou reakcí *VI*, až při pH 9,5 jej vůbec nepozorujeme, nepřestoupí-li iontová síla hodnotu 0,4. Ve shodě s předpokládanou rovnicí (*M*) se můžeme domnívat, že hydroxidové ionty úspěšně konkurují chloridovým při reakci s karbonyovým kationtem *IX*, takže se zpětná ionizace *VI* vlastně nijak neprojeví. Není ani vyloučeno, že silně bázičké hydroxidové ionty zabrání vzniku intramolekulárního vodíkového můstku tím, že samy obsadí kyselý vodík v chloralkylovém řetězci.

Z tab. 2 je patrný pozitivní vliv elektrolytů na velikost konstanty  $k_c$ , tj. vlastně na předpokládanou reakci (*M*). Takový zjev je ve shodě s představou, že k disociaci vazby C—OH v molekule *VI* není nutná srážka se žádnou další molekulou (například vody, jak to uvažujeme při ionizaci *I*), nýbrž že jde o proces čistě monomolekulární, kde chemicky nezúčastněné elektrolyty vytvářejí iontové atmosféry kolem nabitých částic, odštěpujících se z přechodného komplexu, a tím urychlují reakci [19]. Vliv iontové síly je značný a v intervalu  $0,1 < \mu < 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  může být vyjádřen vztahem (*I2*):

$$\log k_c = 1,6 \mu - 5,3. \quad (I2)$$

Chceme-li ověřit podrobněji, zda je správná úvaha o příliš velké hodnotě  $k_{-2}$  nalezené v neutrálním roztoku, musíme sledovat hydrolyzu v kyselém prostředí. Pomocí autotitrátoru zjišťovaná rychlost hydrolyzy při pH 4 a pH 3 umožnila vypočítat hodnotu součinu  $2k_{-2} [VI] = 0,0074 \pm 0,0006 \text{ min}^{-1}$  při 27 °C. Odtud plyne pro pravděpodobnou velikost konstanty  $k_{-2}$  přibližně  $20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Bylo zajímavé dále ověřit, zda dostaneme stejné hodnoty i v neregulovaných roztocích, kde koncentrace vodíkových iontů plynule vzrůstala z nepatrné hodnoty. Šlo tedy o případ samovolné hydrolyzy ve vodě bez přidání kyselin. Pro kvantitativní hodnocení takového případu můžeme opět vyjít z rovnice (9). Uvažujme však, že v průběhu času se nemění kromě  $k_{-2}$  pouze koncentrace *VI*. Zavedeme-li za výraz  $2k_{-2} [VI]$  konstantu  $k_z$ , dostaneme rovnici, která po integraci v mezích od 0 do  $t$  a od 0 do  $[H^+]$  vede ke vztahu (*I3*):

$$[H^+] = A(e^{-k_1 t} - e^{-k_z t}), \quad (I3)$$

kde  $A = 2k_1[I]_0/(k_z - k_1)$ . Abychom mohli výrazu (*I3*) použít k výpočtu  $k_z$  na základě naměřené časové závislosti koncentrace kyselin, je třeba jej zjedno-

dušit. Za tím účelem předpokládejme, že  $k_z \ll k_1$ . Pak můžeme vztah (13) upravit na (14):

$$[\text{H}^+] = 2[\text{I}]_0(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (14)$$

Známe-li  $k_1 = 0,057 \text{ min}^{-1}$  (při  $20^\circ \text{C}$ ), můžeme vypočítat  $k_z$ . Dostaneme tak při  $20^\circ \text{C}$   $k_z = 0,0031 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$ .

Studujme dále případ, kdy necháme reagovat  $I$  ve vodě, do níž byla předem přidána kyselina sírová určité koncentrace. Při řešení diferenciální rovnice (9) musíme tentokrát vycházet z podmínky, že na počátku reakce odpovídá koncentrace vodíkových iontů hodnotě  $[\text{H}^+]_0$ . Při použití již uvedeného symbolu  $k_z$  tak získáme rovnici (15):

$$[\text{H}^+] = ([\text{H}^+]_0 - A) e^{-k_2 t} - A e^{-k_1 t}, \quad (15)$$

kde  $A$  má tentýž význam jako v rovnici (13). Zanedbáme-li opět  $k_z$  vedle  $k_1$ , dostaneme (16):

$$[\text{H}^+] = ([\text{H}^+]_0 + 2[\text{I}]_0) e^{-k_2 t} - 2[\text{I}]_0 e^{-k_1 t}. \quad (16)$$

Tohoto vztahu již můžeme použít k výpočtu  $k_z$  podobně jako v případě rovnice (14). Za  $k_1$  opět dosadíme  $0,057 \text{ min}^{-1}$ , neboť kyselá katalýza ionizace  $I$  se projevuje až při nižších pH [13]. Hydrolyzuje-li  $I$  v  $0,001 \text{ N}$  ( $[\text{H}^+]_0 = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) a v  $0,005 \text{ N}$  kyselině sírové ( $[\text{H}^+]_0 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) při  $20^\circ \text{C}$ , pak v prvním případě získáme  $k_z = 0,0037 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$  a ve druhém  $k_z = 0,0042 \pm 0,0004 \text{ min}^{-1}$ . Dobrá shoda všech zjištěných hodnot  $k_z$  opravňuje předpokládat, že rychlost zpětné přeměny  $VI$  na  $I$  je skutečně přímo úměrná prvé mocnině koncentrace vodíkových iontů, pokud ovšem pracujeme v kyselém prostředí. Odtud mohli bychom se domnívat, že rychlost této reakce je určena interakcí molekul  $VI$  a vodíkových kationtů. Zda tomu tak skutečně je, můžeme posoudit z vlivu iontové síly na rychlost reakce.

Necháme-li samovolně hydrolyzovat  $I$  ve vodě, k níž předem přidáme různá množství dusičnanu sodného, můžeme pozorovat zjev podobný jako v případě hydrolyzy v regulovaném neutrálním roztoku. Rychlost reakce totiž klesá s rostoucí iontovou silou prostředí a za přítomnosti elektrolytů také v průběhu času při jednotlivých pokusech. Uvažujeme-li podobně jako při pH 7, že  $k_1$  zůstává za použitých hodnot iontové síly konstantní [19], můžeme pomocí rovnice (14) vypočítat z experimentálních údajů hodnoty  $k_z$ . Zjistíme, že rychlost zpětné přeměny  $VI$  na  $I$  je inhibována iontovou silou roztoku (tab. 3). V intervalu  $0,075 < \mu < 0,750 \text{ mol l}^{-1}$  platí vztah (17):

$$\log k_z = 0,65 \mu - 2,26. \quad (17)$$

Charakter vlivu odpovídá představě o interakci iontu a molekuly jakožto kontrolujícím stupni. Je-li koncentrace  $VI$  přítomností elektrolytů jen málo

ovlivněna, je bimolekulární konstanta, pro niž platí vztah (17), chemicky neaktivními ionty zmenšována méně než monomolekulární ve vztahu (12), což rovněž souhlasí s teoretickými předpoklady [19]. Veškeré výsledky pokusů s hydrolyzou v kyselých roztocích jsou tedy ve shodě s představou, že zpětná

Tabulka 3

Vliv iontové síly roztoku  $\mu$  na velikost  $k_z$   
(20 °C)

$\mu$ mol . l <sup>-1</sup>	$k_z$ min <sup>-1</sup>
0,0	0,0031 ± 0,0005
0,075	0,0071 ± 0,0004
0,150	0,0085 ± 0,0003
0,300	0,0107 ± 0,0002
0,750	0,0171 ± 0,0004

přeměna je v tomto případě určena rychlostí reakce vodíkového kationtu s VI. Bimolekulární rychlostní konstanta má přitom hodnotu kolem 20 mol<sup>-1</sup> . l . min<sup>-1</sup>. Je tedy velmi pravděpodobné, že poměrně rychlý rozklad VI v neutrálním prostředí probíhá skutečně monomolekulárně bez účasti kyselin.

#### ЗНАЧЕНИЕ ВОДЫ В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ БИС(2-ХЛОРЕТИЛ)СУЛЬФИДА

Й. Бенеш

Кафедра органической химии химико-технологического института,  
Пардубице

В работе изучаются реакции бис(2-хлорэтил)сульфида в водных растворах. Нашли, что ионизация этого вещества при данных условиях обусловлена взаимодействием молекул бис(2-хлорэтил)сульфида с молекулами воды. Гидролиз в нейтральной и кислой среде ингибирован электролитами. Это явление нельзя объяснить только действием воды в качестве заместителя, т. к. этого не наблюдалось при других аналогичных реакциях. Однако это можно объяснить ускоряющимся обратным переходом 2-гидроксиэтил-2'-хлорэтил-сульфида в бис(2-хлорэтил)сульфид. Этот переход при *pH* около 7 является, очевидно, процессом чисто мономолекулярным, в то время как в кислых растворах зависит от концентрации водородных ионов.

*Preložila T. Dillingerová*

ÜBER DIE ROLLE DES WASSERS BEI DEN SUBSTITUTIONSREAKTIONEN  
DES BIS(2-CHLORÄTHYL)-SULFIDS

J. Beneš

Lehrstuhl für organische Chemie an der Hochschule für chemische Technologie,  
Pardubice

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen des Bis(2-chloräthyl)-sulfids, die in wässrigen Lösungen stattfinden, untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Ionisierung dieser Verbindung unter diesen Umständen durch die Interaktion von Molekülen des Bis(2-chloräthyl)-sulfids mit Wassermolekülen bedingt wird. Die Hydrolyse in neutralem und saurem Milieu wird durch die Anwesenheit von Elektrolyten inhibiert. Diese Erscheinung kann man nicht der eigentlichen Wirkung des Wassers in der Rolle eines Substituenten zuschreiben, da sie bei anderen ähnlichen Reaktionen nicht beobachtet wurde. Es ist jedoch möglich diese Erscheinung durch einen sich beschleunigenden Rückübergang des 2-Hydroxyäthyl-2'-chloräthyl-sulfids in das Bis(2-chloräthyl)-sulfid zu erklären. Dies ist bei dem pH-Wert von etwa 7 wahrscheinlich ein rein monomolekularer Prozeß, während es sich in sauren Lösungen um einen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen Prozeß handelt.

Preložil M. Liška

## LITERATURA

1. Mohler H., Hartnagel L., *Helv. Chim. Acta* **24**, 564 (1941).
2. Price C. C., Wakefield L. B., *J. Org. Chem.* **11**, 232 (1946).
3. Bartlett P. D., Swain C. G., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1409 (1949).
4. Cohen B., van Artsdalen E. R., Harris J., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 281 (1948).
5. Fuson R. C., Price C. C., Burness D. M., *J. Org. Chem.* **11**, 475 (1946).
6. Ross S. D., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2982 (1947).
7. Reitsema R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2041 (1949).
8. Fuson R. C., Zirkle C. L., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2760 (1948).
9. Beneš J., Weidenthaler P., *Chem. zvesti* **11**, 324 (1957).
10. Stein W. H., Moore S., Bergman M., *J. Org. Chem.* **11**, 664 (1946).
11. Beneš J., Kovár M., Mikulášek J., *Chem. listy* **58**, 819 (1964).
12. Jungers J. C. a kol., *Chemická kinetika*, 345. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
13. Beneš J., Smolka K., *Chem. zvesti* **18**, 259 (1964).
14. Swain C. G., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1698 (1944).
15. Bateman L. C., Church M. G., Hughes E. D., Ingold C. K., Thaler N. A., *J. Chem. Soc.* **1940**, 979.
16. Swain C. G., Scott C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 141 (1953).
17. Ogston A. G., Holiday E. R., Philpot J. S., Stocken L. A., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 45 (1948).
18. Wilson R. E., Fuller E. W., Schur M. O., *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2867 (1922).
19. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*, 331—332. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.

Do redakcie došlo 11. 1. 1964

V revidovanej podobe 7. 7. 1964

Adresa autora:

Inž. Jiří Beneš, C. Sc., Brno 2, Náměstí Svobody 12.