Kyselá katalýza ionizace bis(2-chlorethyl)sulfidu

J. BENEŠ, K. SMOLKA

Vojenská akademie Antonína Zápotockého, Brno

V práci je kvantitativně zjišťován katalytický účinek kyselin na kinetiku štěpení vazby C—Cl v molekule bis(2-chlorethyl)sulfidu. Studium mechanismu katalyzované reakce ukázalo, že nejpomalejším stadiem celkové přeměny je heterolýza vazby mezi uhlíkem a chlorem v přechodném kladně nabitém meziproduktu.

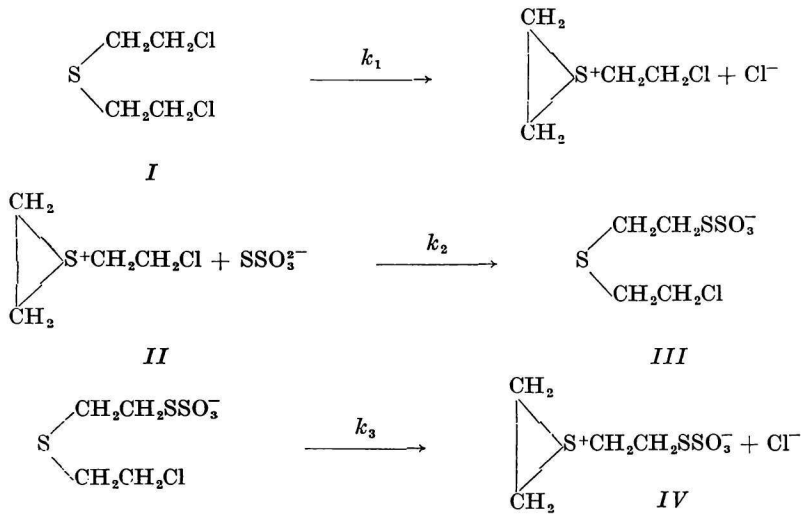
Štěpení vazby C—Cl v molekule bis(2-chlorethyl)sulfidu (*I*) je nejpomalejším dílčím stadiem substitučních reakcí této látky. Z chemického chování jiných alkylhalogenidů je přitom známo, že disociace vazby mezi chlorem a uhlíkem se usnadňuje v kyselém prostředí, kde přechodně vzniká chloroniová sůl [1]:

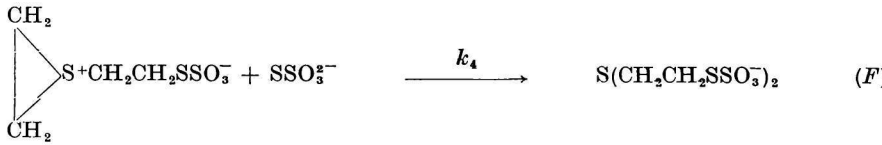
$$\mathrm{R{-}Cl} + \mathrm{H^+} \underset{}{\overset{K_1,\,K_3}{\rightleftharpoons}} \mathrm{R{-}Cl^+{-}H}. \qquad (A)$$

Zesílený indukční efekt usnadní pak odštěpení chlorovodíku:

$$\mathrm{R{-}Cl^+{-}H} \xrightarrow{k_1^{\mathrm{H}},\,k_3^{\mathrm{H}}} \mathrm{R^+} + \mathrm{Cl^-} + \mathrm{H^+}. \qquad (B)$$

Cílem této práce bylo proto zjistit, zda se kyselá katalýza objeví též při reakci *I* s vhodným substituujícím činidlem. Z četných možností byl vybrán thiosíran sodný jako málo bazická a přitom silně nukleofilní zásada, jejíž reakce s *I* nejsou rušeny zpětným působením chloridového iontu. Celkový děj lze charakterizovat rovnicemi (*C*) až (*F*) [2, 3]. Podle uvedených předpokladů mohou kyseliny katalyzovat reakce (*C*) a (*E*):





Experimentální část

Použité látky

Bis(2-chlorethyl)sulfid měl b. t. 14,5 °C, $n_D^{20} = 1{,}5270$. Ethylalkohol čistý bez denaturačních přísad byl předestilován (b. v. 78 °C). Dioxan čistý (Lachema, Brno) byl před použitím rovněž předestilován (b. v. 101 °C), neboť bylo zjištěno, že takto přečištěné rozpouštědlo na rozdíl od původního neruší jodometrické titrace.

Kinetická měření

Průběh reakce bis(2-chlorethyl)sulfidu s thiosíranem byl sledován metodou již dříve popsanou [3]. Vzorky však byly připraveny v 0,1 N kyselině sírové, pokud není jinak uvedeno. Hodnoty konstant reakčních rychlostí byly určovány grafickou metodou publikovanou C. G. Swainem [4].

a) V šesti případech byla v reagujícím roztoku bis(2-chlorethyl)sulfidu a thiosíranu stanovena koncentrace kyselin titrací 0,02 N-NaOH na směsný indikátor, a to na začátku reakce a po uplynutí 25 minut. Bylo zjištěno, že koncentrace kyselin se přitom nemění. Indikátor byl připraven takto: Navážka 0,05 g methylenové modři a 0,1 g methylčerveni se rozpustí ve 100 ml ethylalkoholu. Indikátor má tyto barevné přechody: při pH 5,6 je zelený, při pH 5,4 šedomodrý a při pH 5,2 červený.

b) Dalšími pokusy bylo sledováno množství síry vyloučené rozkladem sirnatanu kyselinami. Koncentrace síry byla určována nefelometricky Langeho kolorimetrem a z extinkční křivky byl odečten podíl zreagovaného sirnatanu po 10, 15, 20, 25 a 30 minutách jednak v prostředí 0,1 N kyseliny sírové, jednak za přítomnosti téže kyseliny a sulfidu *I* v koncentracích používaných v dalších kinetických měřeních. V jednom případě byl přidán roztok *I* ke směsi kyseliny sírové a thiosíranu až po 15 minutách. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 1.

c) Vliv iontové síly prostředí μ byl sledován tak, že přidáváním síranu sodného byly připraveny reakční směsi s iontovou silou 0,000; 0,150; 0,075 a 0,300. Při všech měřeních byly zjištěny shodné konstanty reakčních rychlostí, a to $k_1^{poz} = 0{,}073 \pm 0{,}001\ min^{-1}$ a $k_3^{poz} = 0{,}149 \pm 0{,}002\ min^{-1}$ při 20 °C.

d) Dielektrická konstanta rozpouštědla *D* byla měněna postupným nahrazováním vody ethylalkoholem. Snižující se rychlost reakce s rostoucím podílem méně polární složky v rozpouštědle je diskutována dále.

e) Ke kvantitativnímu vyhodnocení katalytické účinnosti vodíkových iontů byly připraveny reakční směsi *I* a thiosíranu v regulovaných roztocích glykokolu a kyseliny solné s pH odpovídajícím 1,2; 1,6; 2,0; 2,6 a 3,0. Pozorované konstanty rychlosti reakce v obou stupních jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 1

Rozklad thiosíranu kyselinami: *a*) v prostředí 0,1 N-H_2SO_4; *b*) v prostředí 0,1 N-H_2SO_4 a 0,04 mol . . l^{-1} *I*; *c*) v 0,1 N-H_2SO_4 a 0,04 mol . l^{-1} *I*, který byl přidán k reagujícímu roztoku dodatečně, a to v 15. minutě od začátku reakce

Čas (min.)	Rozklad thiosíranu (%)		
	a	*b*	*c*
0	0	0	0
10	0,25	0	0,25
15	0,50	0	0,50
20	1,00	0	0,50
25	3,25	0	0,50
30	15,0	0	0,50

Tabulka 2

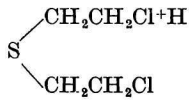
Vliv koncentrace vodíkových iontů na rychlost reakce (20 °C)

H^+ mol . l^{-1}	Experimentálně zjištěno			Vypočteno
	k_1^{poz} min^{-1}	k_3^{poz} min^{-1}	k_1^{poz} min^{-1}	k_3^{poz} min^{-1}
0,063	0,072	0,144	0,072	0,144
0,025	0,063	0,126	0,063	0,126
0,010	0,061	0,122	0,059	0,119
0,0035	0,058	0,115	0,058	0,115
0,0010	0,057	0,114	0,057	0,114

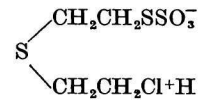
Diskuse

Nefelometrická měření ukázala, že změny ve spotřebě sirnatanu při reakci s *I* nemůžeme přičítat jeho rozkladu působením kyselin. Podle údajů v tab. 1 se thiosíran v kyselém prostředí pomalu rozkládá za vzniku amorfní síry. V přítomnosti *I* se však síra neuvolňuje. K vysvětlení tohoto zjevu můžeme předpokládat, že *I* podobně jako jiné sulfidy inhibuje radikálové oxydace. Úbytek thiosíranu v dalších pokusech můžeme proto pokládat pouze za následek jeho reakce s alkylhalogenidem *I*.

Stálá koncentrace kyselin v průběhu reakce a vyšší rychlost ionizace za jejich přítomnosti dokazují správnost představy o katalytickém působení vodíkových iontů na ionizaci *I*. Ke kvantitativnímu vyjádření jejich vlivu na rychlost reakcí (*C*) a (*E*) uvažujme, že rovnovážná koncentrace chloroniového kationtu *V* nebo *VI* se podle rovnice (*A*) ustavuje okamžitě, takže



V



VI

rychlost vzniku ethylensulfoniového kationtu *II* nebo *IV* je dána rychlostí štěpení chloroniové sloučeniny podle rovnice (*B*):

$$d[II]/dt = k_1^H[V], \tag{1}$$

$$d[IV]/dt = k_3^H[VI]. \tag{2}$$

Podle rovnice (*A*) odpovídají koncentrace *V* a *VI* výrazům (*3*) a (*4*):

$$[V] = K_1[I]\,[H^+], \tag{3}$$

$$[VI] = K_3[III]\,[H^+]. \tag{4}$$

Dosazením vztahu (*3*) do (*1*) obdržíme (*5*):

$$d[II]/dt = k_1^H K_1[I]\,[H^+] = k_1'[I]\,[H^+]. \tag{5}$$

Jak je známo [2, 3], probíhá v neutrálním prostředí bez účasti vodíkových iontů reakce (*C*) jistou rychlostí, která odpovídá součinu $k_1[I]$. Rovnici (*5*) proto upravíme:

$$d[II]/dt = k_1[I] + k_1'[I]\,[H^+] \tag{6}$$

a pro druhý stupeň podobně:

$$d[IV]/dt = k_3[III] + k_3'[III]\,[H^+]. \tag{7}$$

Při konstantní koncentraci vodíkových iontů platí rovnice (*8*) a (*9*):

$$d[II]/dt = (k_1 + k_1'[H^+])\,[I] = k_1^{poz}\,[I], \tag{8}$$

$$d[IV]/dt = (k_3 + k_3'[H^+])\,[III] = k_3^{poz}\,[III]. \tag{9}$$

Rychlostní konstanty prvého řádu k_1^{poz} a k_3^{poz} je možno odečítat podobně jako v neutrálním prostředí, například pomocí Swainovy metody [4]. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tab. 2. Podle rovnice (*8*) a (*9*) je pak možno vypočítat hodnoty konstant k_1, k_1', k_3 a k_3'. Obdržíme tak vztahy (*10*) a (*11*):

$$k_1^{poz} = 0{,}057 + 0{,}24\,[H^+], \tag{10}$$

$$k_3^{poz} = 0{,}114 + 0{,}47\,[H^+]. \tag{11}$$

Z těchto vztahů můžeme opět zpětně vypočítat pozorované konstanty rychlosti štěpení v obou stupních při různém pH. Uvádí je opět tab. 2. Experimentálně zjištěné a vypočtené hodnoty jsou v dobré shodě. Porovnáním vztahů (*10*) a (*11*) zjistíme, že disociace ve druhém stupni je katalyzována účinněji než ve stupni prvém.

Série pokusů uvedených pod bodem *c* a *d* v experimentální části nám pomůže v bližším poznání mechanismu katalyzovaného štěpení vazby C—Cl v molekule *I*. Jak ukazují výsledky pokusů, není v podstatě rychlost reakce iontovou silou ovlivňována. V rovnováze (*A*) by ovšem koncentrace chloroniového kationtu mohla růst s poklesem aktivitního koeficientu a následkem toho bychom měli očekávat rychlejší reakci (*B*) v roztocích s vyšší koncentrací iontů. Tento předpokládaný zjev je však patrně rušen mírně negativním vlivem elektrolytů na vlastní štěpení iontů *V* nebo *VI*, neboť přechodový stav tohoto pochodu znamená proti původnímu rozptýlení kladného náboje [5]:

$$RCl^{+}H \rightarrow R^{+} \qquad Cl^{+}H \rightarrow R^{+} + Cl{-}H. \qquad (G)$$

V dalším se pokusíme zjistit, zda rovnice (*G*) odpovídá též zjištěnému vlivu dielektrické konstanty rozpouštědla. K tomu účelu musíme nejprve stanovit hodnoty konstant k_1', případně též k_3', které, jak se můžeme domnívat, charakterizují kineticky určující stadium disociace C—Cl vazby. Pro jednoduchost se však dále budeme zabývat pouze odštěpováním prvního ekvivalentu chloru; bylo by možno dokázat, že pro druhý stupeň získáme podobné poznatky.

Předpokládejme, že při změně polarity prostředí v intervalu $69{,}2 < D < 73{,}0$ se koncentrace vodíkových iontů, uvolněných přidanou kyselinou sírovou, nemění a pohybuje se kolem střední hodnoty $[H^{+}] = 0{,}13\ mol\,.\,l^{-1}$. Pak z pozorovaných konstant k_1^{poz} v prostředí s různou dielektrickou konstantou *D* můžeme vypočítat hodnoty k_1', použijeme-li hodnot k_1 pro prostředí s příslušnou *D*, získaných interpolací údajů zjištěných v neokyselených roztocích [3]. Výsledky udává tab. 3.

Tabulka 3

Hodnoty konstant v různě polárním prostředí (20 °C)

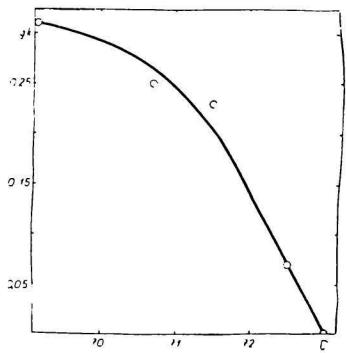
D	$k_1^{poz}\ 10^3$ min^{-1}	$k_1'\,.\,10^4$ min^{-1}	K_1^{73}/K_1^{D}
73,0	6,7	0,77	1,00
72,5	6,1	0,92	0,98
71,5	6,0	1,4	0,95
70,7	5,8	1,5	0,93
69,2	5,7	1,8	$0{,}88_5$

Výpočet absolutních hodnot k_1^{H} není možný, poněvadž neznáme velikosti disociačních konstant K_1 při různých *D*. Můžeme však zjistit jejich poměr. Uvažujeme, že rovnováha (*A*) je v podstatě protolytickým štěpením kyseliny $RSCH_2CH_2Cl^{+}H$ s konstantou $1/K_1$. Tato konstanta se bude v méně polárním

prostředí zmenšovat. Ukazuje to příslušný sloupec tab. 3, jehož údaje byly vypočteny pomocí přibližných metod [6, 7]. Uvažujme nyní poměr rychlostních konstant k_1' v prostředí s různou dielektrickou konstantou $D = 73$ a D, tj. poměr $(k_1')^{73}/(k_1')^D$ Podle rovnice (*5*) totiž platí:

$$\frac{(k_1')^{73}}{(k_1')^D} = \frac{(k_1^H)^{73}}{(k_1^H)^D} \cdot \frac{K_1^{73}}{K_1^D}. \qquad (12)$$

Koeficienty 73 a D udávají prostředí s příslušnou dielektrickou konstantou. Pomocí hodnot uvedených v tab. 3 můžeme snadno vypočítat podíl $(k_1^H)^D/(k_1^H)^{73}$. Ten klesá s rostoucí polaritou použitého rozpouštědla, jak ukazuje obr. 1. Tím se dostáváme k závěru podobnému jako v případě vlivu iontové síly: Nejpomalejším procesem při štěpení vazby C—Cl je skutečně disociace kladně nabitého komplexu [5]. Rovnice (*G*) vyhovuje dobře takové představě.



Obr. 1. Vliv polarity prostředí na rychlost reakce (20 °C). $k = (k_1^H)^D/(k_1^H)^{73}$.

Je však zajímavé, že prostředí ovlivňuje štěpení vazby C—Cl stejně v obou stupních, ač v protonovaném meziproduktu *VI* se vlastně na rozdíl od *V* navenek oba jednotkové náboje vzájemně kompenzují. Elektricky neutrální vnitřní sůl by se vlastně měla chovat jinak než kation *V* Jestliže však přesto najdeme kvalitativní shodu ve vlastnostech reakcí obou chloroniových sloučenin, nezbývá než předpokládat, že rozměr a tvar sloučeniny *VI* dovoluje, aby se okolí skupiny atomů C—Cl⁺—H obklopilo dipóly rozpouštědla a ionty zcela samostatným způsobem bez ohledu na to, zda opačný konec molekuly nese náboj či nikoliv. Uvažujeme-li, že poloměr iontové atmosféry při koncentraci elektrolytů vyšší než 0,1 M se pohybuje řádově v jednotkách angströmů, nemůžeme takovou představu vyloučit u sloučeniny *VI*, kde oba náboje jsou odděleny řetězcem o délce odpovídající sedmi atomům.

Závěr

Disociace vazby C—Cl při substitučních reakcích bis(2-chlorethyl)sulfidu je katalyzována vodíkovými ionty. Zjištěný vliv prostředí na rychlost katalyzované reakce odpovídá představě, že nejpomalejším dílčím pochodem je štěpení vazby mezi uhlíkem a chlorem v přechodném kladně nabitém meziproduktu.

КИСЛЫЙ КАТАЛИЗ ИОНИЗАЦИИ БИС(2-ХЛОРЭТИЛ)СУЛЬФИДА

Й. Бенеш, К. Смолка

Военная академия Антонина Запотоцкого, Брно

Расчепление C—Cl связи при реакциях замещения бис(2-хлорэтил)сульфида катализировано водородными ионами. Установленное влияние среды на скорость катализированной реакции соответствует представлению о том, что расчепление связи между углеводородом и хлором в промежуточном протонированном продукте является самой медленной стадией процесса.

Preložila T. Dillingerová

SÄURE KATALYSE DER IONISATION DES BIS(2-CHLORÄTHYL)SULFIDS

J. Beneš, K. Smolka

Militärakademie A. Zápotocký's, Brno

Die Dissoziation der Bindung C—Cl bei den Substitutionsreaktionen des Bis(2-chloräthyl)sulfids wird durch Wasserstoffionen katalysiert. Der gefundene Einfluss des Milieus auf die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion entspricht der Vorstellung, dass die langsamste Stufe die Spaltung der Bindung zwischen Kohlenstoff und Chlor in dem protonierten Zwischenprodukt ist.

Preložil J. Beneš

LITERATURA

1. Wichterle O., *Organická chemie*, 325. Nakladatelství ČSAV, Praha 1955.
2. Price C. C., Wakefield L. B., *J. Org. Chem.* ***11***, 232 (1946).
3. Beneš J., Weidenthaler P., *Chem. zvesti* ***11***, 324 (1957).
4. Swain C. G., *J. Am. Chem. Soc.* ***66***, 1696 (1944).
5. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*, kapitola 7. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
6. Šatenštejn A. I., *Theorie kyselin a zásad*, 153—172. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953.
7. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích*, 33—42. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

Do redakcie došlo 3. 6. 1963
V revidovanej podobe 13. 12. 1963

Adresa autorov:

Inž. Jiří Beneš, C. Sc., Brno, Náměstí Svobody 12.
Inž. Karel Smolka, Brno 12, Dobrovského 27.