

## Kinetické štúdium mechanizmu reakcií kyseliny brómovej a kyseliny $\alpha$ -brómpropiónovej s niektorými bázičkými reaktantami

J. LEŠKA, M. ČAPLA

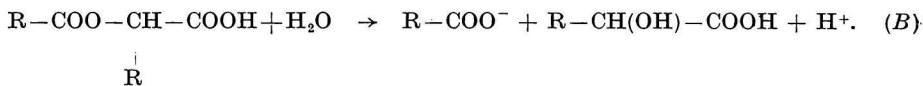
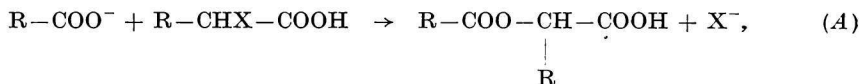
*Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty  
Univerzity Komenského, Bratislava*

*Venované prof. inž. Mikulášovi Furdíkovi k 60. narodeninám*

Študovala sa účasť reakcií aniónov fosfátového pufru, aniónov kyseliny glykolovej a kyseliny mliečnej s aniónmi kyseliny brómovej a kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej na mechanizme hydrolýzy týchto kyselín, ako aj brzdiaci vplyv bromidového iónu na rýchlosť hydrolýzy v pufrovanom prostredí pri pH okolo 7. Na sledovanie reakcií sa použila polarografická metóda. Stanovené rýchlostné konštanty ukazujú, že katalytické vplyvy aniónov sú malé a pozorovateľne sa prejavujú až pri vyšších koncentráciách aniónov. Brzdiaci vplyv bromidového iónu na hydrolýzu sa značne prejavuje pri vyšších koncentráciách tohto iónu.

Halogénalkánové kyseliny ako substituované alkylhalogenidy v prostredí s bázičkými reaktantami sa chovajú podobne ako nesubstituované alkylhalogenidy s rozdielmi, ktoré sú podmienené prítomnosťou karboxylu. Je známe [1], že primárne alkylhalogenidy reagujú výlučne podľa mechanizmu  $S_N2$ , terciárne alkylhalogenidy výlučne podľa mechanizmu  $S_N1$  a sekundárne reagujú miešaným mechanizmom. Pri halogénalkánových kyselinách karboxyl viazaný na jednom uhlíku s halogénom vplýva na elektrónový mechanizmus rozlične podľa toho, či je v disociovej alebo nedisociovej forme. Nedisociovaný karboxyl zapríčiňuje odsun elektrónov z centra substitúcie a tým podporuje zmenu mechanizmu [2] v zmysle  $S_N1 \rightarrow S_N2$ ; disociovaný karboxyl pôsobí v opačnom smere. Celkový mechanizmus hydrolýzy pri halogénkyselinách sa komplikuje účasťou bázičkých častíc s ionizovaným karboxylom na katalýze. Sú možné dva spôsoby katalýzy:

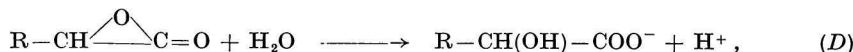
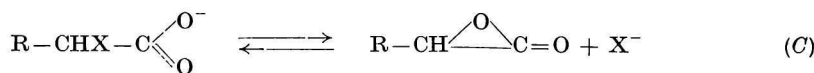
1. Katalýza aniónmi [3—6] podľa rovníc:



Ak reakcia (B) nie je dostatočne rýchla, medziprodukt sa hromadí v roztoku [4]. Pri veľkých koncentráciách halogénkyseliny je koncentrácia medzi-

produktu malá [7, 8]. Pri hydrolyze vo vodnom prostredí prichádza do úvahy reakcia aniónov hydroxykyseliny produkovanej hydrolyzou a vzájomná reakcia aniónov halogénkyselín.

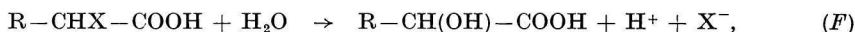
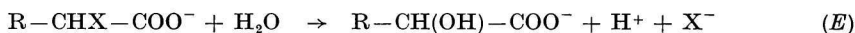
2. Intramolekulová autokatalýza za vzniku laktónu [9] podľa rovníc:



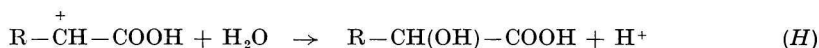
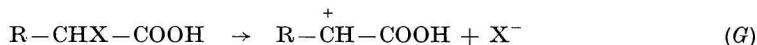
čo sa potvrdilo izolovaním niektorých laktónov [10, 11].

Hydrolyza halogénkyselín v prostredí o relatívne veľkej koncentrácii aniónov je ovplyvňovaná halogenidovými iónmi. Laktón podľa (C) reaguje späť s halogenidovým iónom [15].

K reakciám (A) až (D) prístupujú reakcie častíc ionizovaných a neionizovaných s vodou, ktorá je vo veľkom nadbytku:



a pri kyselinách, reagujúcich podľa mechanizmu  $\text{S}_{\text{N}}1$ , aj reakcie:



Z rovníc (A) až (D) je zrejmé, že podiel reakcií katalyzovaných aniónmi halogénkyseliny a hydroxykyseliny na celkovej rýchlosti hydrolyzy halogénkyseliny závisí od relatívnej koncentrácie aniónov oboch kyselín, čo zasa závisí od koncentrácie vodíkových iónov.

V alkalickom prostredí s ohľadom na veľkú katalytickú účinnosť iónu  $\text{OH}^-$  vplyv reakcií (A) až (D) môže byť zanedbateľne malý. Reakcie (E) a (F), i keď ich špecifické rýchlosti sú malé, so zreteľom na obrovský nadbytok molekúl vody treba vziať v každom prípade do úvahy. V kyslom prostredí s ohľadom na veľmi malú koncentraciu aniónov halogénkyseliny a hydroxykyseliny katalyzované reakcie (A) až (E) sa neuplatňujú [12]. Účelom tejto práce bolo vyšetřit podiel jednotlivých uvedených katalyzovaných reakcií na celkovej rýchlosti hydrolyzy kyseliny brómovej a kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej vo vodnom neutrálnom prostredí.

## Teoretická časť

## Kinetické rovnice

Uvažované kyseliny majú disociačnú konštantu rádove  $10^{-3}$ ; v okolí pH 7 je preto v reakčnom prostredí prevažná časť molekúl disociovaná a len prakticky zanedbateľné množstvo je v stave nedisociovanom. Pre nepatrnú koncentráciu iónov  $\text{OH}^-$  možno aj reakciu s týmito iónmi zanedbať. S ohľadom na zvolené pH a na vzrast kyslosti v priebehu reakcie prostredie musí byť pufované. Bázické častice pufru zrejme tiež katalyzujú hydrolýzu, a preto i reakciu týchto častíc je potrebné vziať do úvahy.

Rýchlosť hydrolýzy aniónov halogénkyseliny  $\text{AcX}^-$  s ohľadom na všetky uvažované reakcie (so zanedbaním reakcie (C), ktorá sa prakticky uplatňuje až pri vyšších koncentráciách halogenidového iónu) je daná rovnicou

$$-\frac{d[\text{AcX}^-]}{dt} = (k_{\text{puf}}[\text{A}^-] + k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-] + k_1 + k_{\text{AcX}}[\text{AcX}^-])[\text{AcX}^-], \quad (1)$$

kde  $k_{\text{puf}}$ ,  $k_{\text{Ac}}$  = rýchlostné konštanty reakcie aniónov pufru a aniónov hydroxykyseliny s aniónmi halogénkyseliny,

$k_{\text{AcX}}$  = rýchlostná konštantá vzájomnej reakcie aniónov halogénkyseliny.

Rýchlostná konštantá  $k_1$  je zložená:

$$k_1 = k_1' + k_1'' + k_1''' \quad (2)$$

kde  $k_1'$  = rýchlostná konštantá reakcie aniónov halogénkyseliny s vodou,

$k_1'''$  = rýchlostná konštantá monomolekulového rozpadu ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) podľa rovnice (G),

$k_1''$  = rýchlostná konštantá intramolekulového vytlačania bromidového iónu podľa rovnice (C).

$[\text{A}^-]$ ,  $[\text{Ac}^-]$  a  $[\text{AcX}^-]$  sú koncentrácie aniónov pufru, hydroxykyseliny a halogénkyseliny.

Koncentrácia pufru musí byť niekoľkonásobne väčšia (najmenej 50 krát). Podobne koncentráciu hydroxykyseliny pridávanej do reakčného prostredia musíme voliť niekoľkonásobne väčšiu, ak má byť jej koncentrácia v celom priebehu konštantná. Za týchto podmienok, a ak ešte predpokladáme, že  $k_{\text{puf}}$ ,  $k_{\text{Ac}}$ ,  $k_1$  a  $k_{\text{AcX}}$  sa rádove nelíšia, posledný člen v zátvorke na pravej strane rovnice (1) sa v porovnaní s ostatnými členmi stáva zanedbateľne malý a celý výraz v zátvorke je pri určitých nadbytkových koncentráciách pufru a hydroxykyseliny konštantný. Môžeme teda písať:

$$-\frac{d[\text{AcX}^-]}{dt} = k[\text{AcX}^-], \quad (3)$$

$$\text{kde } k = k_{\text{puf}}[\text{A}^-] + k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-] + k_1. \quad (4)$$

Rovnica (3) ukazuje, že celková rýchlosť hydrolyzy musí vyhovovať kinetickej rovnici prvého poriadku. Katalytické rýchlostné konštanty  $k_{\text{puf}}$  a  $k_{\text{Ac}}$  sa stanovia tak, že pri určitej konštantnej počiatkovej koncentrácii halogénkyseliny sa zmeria reakčná rýchlosť v závislosti od nadbytkovej koncentrácie pufru, resp. hydroxykyseliny. Pri zvolenej určitej konštantnej nadbytkovej koncentrácii hydroxykyseliny člen  $k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-]$  na pravej strane rovnice (4) je konštantný a rýchlostná konštanta hydrolyzy  $k_{\text{I}}$  musí vyhovovať rovniciam:

$$k_{\text{I}} = k_{\text{puf}}[\text{A}^-] + q_1, \quad (5)$$

$$q_1 = k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-] + k_1. \quad (6)$$

Pri konštantnej nadbytkovej koncentrácii pufru rýchlostná konštanta hydrolyzy  $k_{\text{II}}$  sa mení v závislosti od nadbytkovej koncentrácie hydroxykyseliny podľa rovníc:

$$k_{\text{II}} = k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-] + q_2, \quad (7)$$

$$q_2 = k_{\text{puf}}[\text{A}^-] + k_1. \quad (8)$$

Závislosti (7) a (8) sú priamky;  $k_{\text{Ac}}$  a  $k_{\text{puf}}$  sa stanovia zo smerníc týchto priamok. Pomocou úsekov na osiach poradníc  $q_1$  a  $q_2$ , ktoré tieto priamky vytínajú, a pomocou rovnice (6), resp. (8) sa vypočíta hodnota  $k_1$ , pričom rovnice (6) a (8) poskytujú možnosť kontroly pre predpokladaný mechanizmus hydrolyzy, pretože hodnoty  $k_1$ , vypočítané z oboch rovníc, musia byť rovnaké.

Ak používame halogénkyselinu o nízkej koncentrácii a nepridávame anión hydroxykyseliny, v rovnici (1) môžeme aj člen  $k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-]$  zanedbať. Ak pridáme do reakčného prostredia bromidový ión, musíme brať do úvahy tiež reakciu (C). Pre takýto prípad kinetická rovnica dostane tvar

$$-\frac{d[\text{AcX}^-]}{dt} = (k'_{\text{puf}} + k'_1 + k''_1)[\text{AcX}^-] + (k''_1[\text{AcX}^-] - k_s[\text{ep}][\text{Br}^-]), \quad (9)$$

$$\text{kde } k'_{\text{puf}} = k_{\text{puf}}[\text{A}^-],$$

$[\text{ep}]$  = okamžitá koncentrácia laktónu s epoxidovým kruhom,

$k_s$  = špecifická rýchlosť spätnej reakcie epoxidových častíc s bromidovými iónmi.

Ak koncentrácia bromidových iónov je veľmi malá, rýchlosť hydrolyzy aniónov vyjadruje rovnica

$$-\frac{d[\text{AcX}^-]}{dt} = (k_1' + k_1'' + k_1''' + k_{\text{puf}}')[\text{AcX}^-]. \quad (10)$$

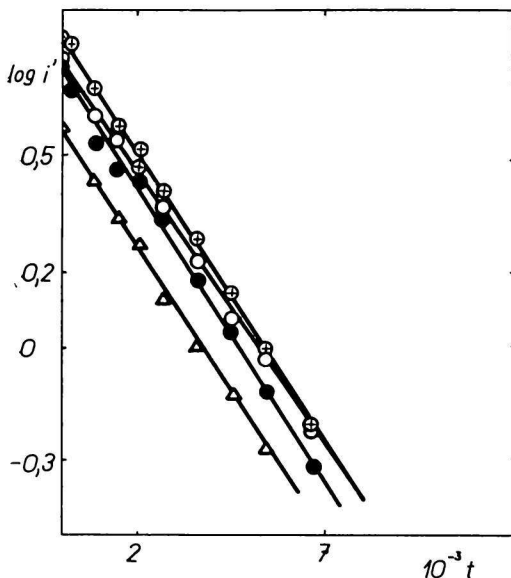
Ak koncentrácia bromidových iónov je veľmi veľká, spätná reakcia epoxidových častíc s iónmi  $\text{Br}^-$  je veľká a rozdiel v zátvorke na pravej strane rovnice (9) sa v porovnaní s prvým členom na pravej strane rovnice (9) stáva veľmi malý. Rýchlosť hydrolyzy aniónov je potom daná rovnicou

$$-\frac{d[\text{AcX}^-]}{dt} = (k_1' + k_1'' + k_{\text{puf}}')[\text{AcX}^-]. \quad (11)$$

Aj v oboch týchto prípadoch rýchlosť hydrolyzy vyhovuje kinetickej rovnici prvého poriadku. Konštantu  $k_1''$  možno stanoviť meraním rýchlostí hydrolyzy v závislosti od koncentrácie bromidového iónu. Závislosť rýchlostnej konštanty od koncentrácie iónu  $\text{Br}^-$  je klesajúca. Extrapoláciou tejto závislosti na nulovú hodnotu nezávisle premennej dostaneme úsek  $q_1 = k_{\text{puf}}' + k_1' + k_1'' + k_1'''$ . Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolyzy od prevrátenej hodnoty koncentrácie iónov  $\text{Br}^-$  je stúpajúca. Extrapoláciou tejto závislosti na nulovú hodnotu nezávisle premennej sa získa úsek  $q_2 = k_1' + k_1'' + k_{\text{puf}}'$ . Rozdiel  $q_1 - q_2$  udáva hodnotu  $k_1'''$ .

### Experimentálna časť

Rýchlosť hydrolyzy pri kyseline bromoctovej a kyseline  $\alpha$ -bromopropiónovej sa merala v prostredí fosfátového pufru, ktorého pH sa pohybuje okolo 7 vo veľkom rozsahu teplôt [16]. Niekoľko meraní sa vykonalo aj v alkalickom prostredí. Pri kyseline bromoctovej



Obr. 1. Časová závislosť logaritmu výšky vlny kyseliny bromoctovej pri hydrolyze v prostredí fosfátového pufru.

Počiatkové koncentrácie kyseliny bromoctovej:

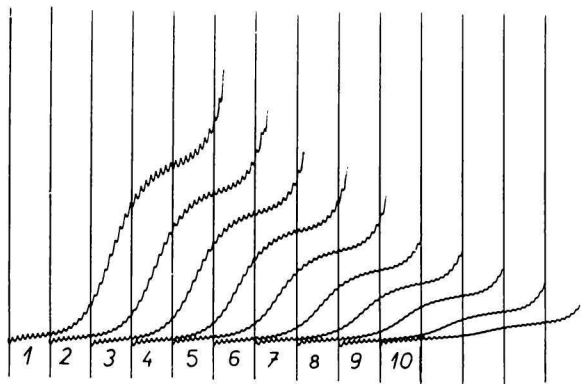
$\Delta$   $1 \cdot 10^{-4}$  M;  $\circ$   $5 \cdot 10^{-4}$  M;

$\bullet$   $1 \cdot 10^{-3}$  M;  $\oplus$   $5 \cdot 10^{-3}$  M.

Teplota 91 °C.

sa pre menšiu reaktivnosť použila teplota 90 °C, pri kyseline  $\alpha$ -brómpropiónovej 65 °C a niektoré merania sa urobili aj pri teplote 55, 60, 70 a 80 °C. Keďže koncentrácia pufru musela byť vždy najmenej v 50 násobnom nadbytku pri všetkých použitých koncentráciách halogénkyseliny, bolo nevyhnutné používať halogénkyseliny len o nízkych koncentráciách (okolo  $10^{-4}$  M). Pri takejto rádovej hodnote koncentrácie rýchlosť hydrolýzy skutočne vyhovuje kinetickej rovnici prvého poriadku a nezávisí od koncentrácie halogénkyseliny (obr. 1), čo dokazuje, že člen  $k_{AcX}[AcX^-]$  na pravej strane rovnice (1) v porovnaní s ostatnými členmi je zanedbateľne malý.

Ako sme v predchádzajúcom odseku uviedli, pri obidvoch kyselinách sa merania rýchlosti hydrolýzy vykonali v závislosti od koncentrácie pufru, od koncentrácie hydroxykyseliny a koncentrácie bromidového iónu. Reakcie sa sledovali polarografickým stanovením halogénkyselín. Keďže pri pH 7 študované kyseliny dávajú len veľmi nedokonale vyvinuté vlny, odoberané vzorky museli byť okyslené minerálnou kyselinou do kyslej reakcie a až potom sa získali dosť dobre vyvinuté difúzne vlny (obr. 2). Hodnota pH každého roztoku sa kontrolovala na začiatku i po skončení každého merania. Iónová sila roztoku sa pri všetkých meraniach udržiavala na hodnote  $\mu = 1$  pomocou chloristanu sodného.



Obr. 2. Časová závislosť výšky limitného prúdu kyseliny brómoctovej pri hydrolýze v prostredí fosfátového pufru.

Počiatočná koncentrácia kyseliny  $1 \cdot 10^{-4}$  M, koncentrácia pufru  $0,125$  M- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $0,125$  M- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , koncentrácia glykolátu sodného  $2 \cdot 10^{-3}$  M, iónová sila  $\mu = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ ), teplota 90 °C, od 0,24 V (SME), 200 mV/absc., citlivosť 1/2, kompenzácia 20.

1. po 0; 2. po 5; 3. po 15; 4. po 25; 5. po 40; 6. po 55; 7. po 70; 8. po 90; 9. po 120; 10. po 165 minútach.

### Metodika sledovania reakcií

Reakcie sa vykonali v 100 ml Erlenmeyerovej banke, uzavretej zabrušeným sífónovým uzáverom [12] so zábrusom NZ 14. Banka bola upevnená v kletke z nehrdzavejúceho materiálu a ponorená do Höpplerovho ultratermostatu. Obsahovala 80 ml skúmaného roztoku. Keďže skúmané halogénkyseliny mali počas hydrolýzy iba niekoľko desiatok minút, najprv sa vytemperoval základný elektrolyt na žiadanú teplotu a až do vytemperovaného základného roztoku sa napipetovalo malé potrebné množstvo stokrát koncentrovanejšieho roztoku halogénkyseliny a po zamiešaní sa odobrala prvá vzorka.

V časových intervaloch sa pomocou sífónového uzáveru odobralo 4–5 ml vzorky, reakcia sa ochladením na izbovú teplotu prakticky zabrzдила a vzorka sa polarografovala. Použil sa polarograf typu Heyrovského V 301/b a Kalouskova nádobka s oddelenou merkurosulfátovou elektródou. Rýchlostné konštanty sa sčasti vypočítali podľa rovnice

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{i_0}{i},$$

( $i_0$  je difúzny prúd na začiatku reakcie,  $i$  je difúzny prúd v čase  $t$ ) a prevažne sa vyhodnotili z grafu  $\log i - t$ . pH sa kontrolovalo sklenenou elektródou pomocou pH-metra Prezisionspotentiometer E 353 Metrohm.

### Chemikálie

*Kyselina brómovej* značky Sandoz, stupeň čistoty purum sa trikrát prekryštalizovala z chloridu uhličitého a vysušila sa v exsikatore nad parafínom. Čistota sa kontrolovala stanovením bodu topenia.

*Kyselina  $\alpha$ -brómpropiónová* značky Schuchardt sa dvakrát predestilovala za zníženého tlaku. Čistota sa kontrolovala stanovením obsahu brómu.

*Kyselina chloristá* (72 %) značky Xenon-Lodž mala stupeň čistoty p. a.

*Bromid sodný* NaBr · 2H<sub>2</sub>O p. a. značky Spolek pro chemickou a hutní výrobu. Chemikálie stupňa čistoty purrissimum sa prečistila niekoľkonásobným prekryštalizovaním.

*Prímárny fosforečnan sodný a sekundárny fosforečnan sodný* p. a. značky Lachema.

*Kyselina mliečna* značky Analar BDH sa čistila viacnásobným pretrepávaním asi 2 M roztoku s  $\gamma$ -uhlíkom, pripraveným žíhaním sacharózy (značky Lachema, L. S. S. T.) v platinovej miske.

*Kyselina glykolová*, kryštalická.

*Chloristan sodný* sa pripravil neutralizáciou kyseliny chloristej hydroxidom sodným p. a. značky Spolek pro chemickou a hutní výrobu, zbaveným uhličitanom odfiltrovaním z 50 % roztoku cez sklenú vatu.

### Výsledky

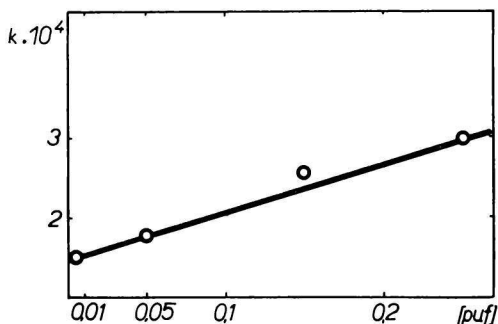
#### *Kyselina brómovej*

Vplyv fosfátového pufru na rýchlosť hydrolyzy sa skúmal meraním rýchlosti hydrolyzy pri konštantnej koncentrácii kyseliny brómovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M a pri konštantnej koncentrácii glykolátového aniónu (sodnej soli)  $2 \cdot 10^{-3}$  M. Koncentrácia fosfátového pufru (zloženého z ekvimolárnych množstiev primárneho a sekundárneho fosforečnanu sodného) sa menila v rozsahu  $5 \cdot 10^{-3}$  až  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M. Keďže fosforečnany sú prakticky úplne disociované, za koncentráciu aniónov pufru sa vzala koncentrácia zloženého pufru a rýchlostná konštanta sa naniesla v závislosti od koncentrácie pufru. Z tejto závislosti (obr. 3) na základe rovnice (5) vychádza hodnota  $k_{\text{puf}} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Katalytický vplyv glykolátového aniónu sa preskúmal meraním rýchlosti hydrolyzy pri konštantnej koncentrácii kyseliny brómovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M a pri konštantnej koncentrácii pufru  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M. Zo závislosti rýchlostnej konštanty hydrolyzy od koncentrácie glykolátového aniónu (obr. 4) sa na základe rovnice (7) získala hodnota  $k_{\text{Ac}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

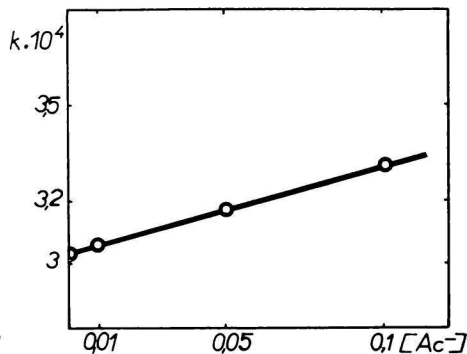
Pomocou hodnôt  $k_{\text{puf}}$  a  $k_{\text{Ac}}$  a úsekov na osiach poradnic (obr. 3 a 4) sa podľa rovníc (6) a (8) vypočítali zhodné hodnoty  $k_1 = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Závislosť rýchlosti hydrolýzy od koncentrácie bromidového iónu sa zistila meraním rýchlosti hydrolýzy pri konštantnej koncentrácii kyseliny brómoctovej  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a pri konštantnej koncentrácii pufru  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Glykolátový anión sa do reakčného prostredia



Obr. 3. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolýzy kyseliny brómoctovej od nadbytkovej koncentrácie pufru.

Konštantná koncentrácia kyseliny brómoctovej  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , konštantná koncentrácia glykolátu sodného  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , teplota  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Obr. 4. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolýzy kyseliny brómoctovej od nadbytkovej koncentrácie glykolátového aniónu.

Konštantná koncentrácia kyseliny brómoctovej  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , konštantná koncentrácia pufru  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , teplota  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

nepridával; glykolátový anión vznikajúci pri reakcii má nízku koncentráciu, a preto i člen  $k_{\text{Ac}}[\text{Ac}^-]$  v zátvorke na pravej strane rovnice (1) je oproti  $k_{\text{puf}}[\text{A}^-] + k_1$  zanedbateľne malý. Koncentrácia bromidového iónu sa menila v rozsahu  $0,1 - 0,995 \text{ M}$ . Hodnoty rýchlostných konštant hydrolýzy pri koncentráciách iónu  $\text{Br}^-$   $0,1$ ;  $0,3$ ;  $0,6$  a  $0,995 \text{ M}$  sú  $1,40 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,14 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,00 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,976 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Grafická závislosť je na obr. 5.

### Kyselina $\alpha$ -brómpropiónová

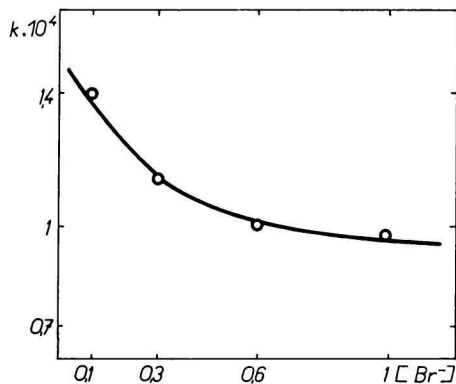
Vplyv fosfátového pufru sa prešetril meraním rýchlosti hydrolýzy pri konštantnej koncentrácii kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a pri konštantnej koncentrácii mliečnanového aniónu  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Koncentrácia fosfátového pufru sa menila v rozmedzí  $5 \cdot 10^{-3}$  až  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ . Katalytická rýchlostná konštantna pufru vyhodnotená zo závislosti rýchlostnej konštanty hydrolýzy od koncentrácie pufru (obr. 6) má hodnotu  $k_{\text{puf}} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Vplyv mliečnanového aniónu na rýchlosť hydrolýzy sa zisťoval pri konštantnej koncentrácii kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a pri koncentrácii pufru  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ . Zmeny rýchlostnej konštanty  $k_{\text{Ac}}$  v danej oblasti koncentrácií mliečnanového aniónu sú v medziach presnosti merania a závislosť nemá vyhovujúci lineárny tvar. Podľa obr. 7  $k_{\text{Ac}}$  je rádove  $10^{-5}$ .

Aby bolo možné porovnať rýchlostné konštanty  $k_1$  a  $k_1''$  kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej s príslušnými hodnotami  $k_1$  a  $k_1''$  kyseliny brómoctovej, vykonali sa merania rýchlosti

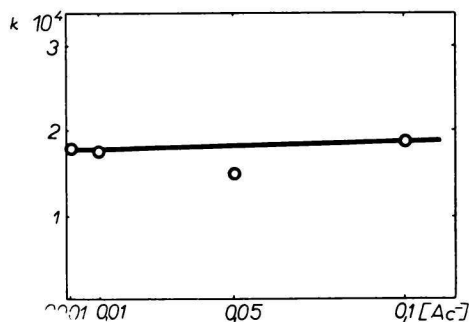


hydrolyzy v závislosti od teplôt\* 55, 60 a 70 °C v roztoku  $1 \cdot 10^{-4}$  M kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej v  $5 \cdot 10^{-3}$  molárnom fosfátovom pufrí. Do roztoku sa nepridávala kyselina



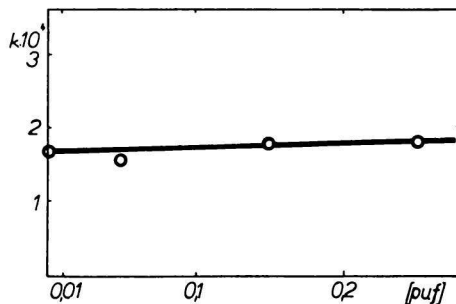
Obr. 5. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolyzy kyseliny brómovej od koncentrácie iónu Br<sup>-</sup>.

Konštantná koncentrácia kyseliny brómovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M, konštantná koncentrácia pufru  $5 \cdot 10^{-3}$  M, teplota 90 °C.



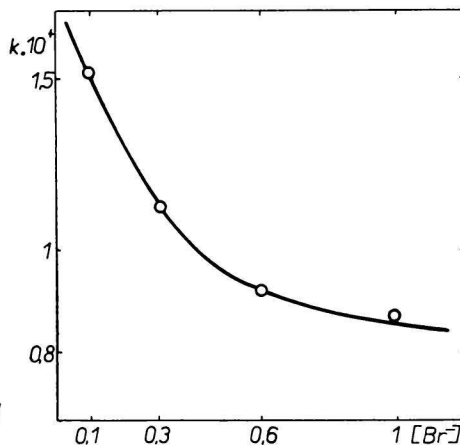
Obr. 7. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolyzy kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej od nadbytkovej koncentrácie mliečnanového aniónu.

Konštantná koncentrácia kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M, konštantná koncentrácia pufru  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M, teplota 90 °C.



Obr. 6. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolyzy kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej od nadbytkovej koncentrácie pufru.

Konštantná koncentrácia kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M, konštantná koncentrácia mliečnanu sodného  $2 \cdot 10^{-3}$  M, teplota 90 °C.



Obr. 8. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrolyzy kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej od koncentrácie iónu Br<sup>-</sup>.

Konštantná koncentrácia kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M, konštantná koncentrácia pufru  $5 \cdot 10^{-3}$  M, teplota 90 °C.

\* Všetky predchádzajúce merania pre kyselinu  $\alpha$ -brómpropiónovú, pri ktorých sa neuvádza teplota, vykonali sa pri 65 °C.

mliečna. (Katalytická rýchlostná konštanta mliečnanového aniónu je malá, a preto člen  $k_1, [\text{Ac}^-]$  v rovnici (4) je zanedbateľne malý oproti  $k'_{\text{pur}} + k_1$ ; keďže sme použili aj pufer o nízkej koncentrácii, člen  $k'_{\text{pur}}$ , ako vidieť na obr. 6, je takisto zanedbateľne malý oproti  $k_1$ . Preto nameraná rýchlostná konštanta hydrolyzy reprezentuje rýchlostnú konstantu  $k_1$ .) Hodnoty rýchlostných konštánt hydrolyzy pri teplotách 55, 60, 65 a 70 °C sú 4,46  $\cdot 10^{-4}$ ; 10,3  $\cdot 10^{-4}$ ; 16,8  $\cdot 10^{-4}$  a 30,5  $\cdot 10^{-4}$  s $^{-1}$ . Zo závislosti  $\log k_1 - 1/T$  sa vypočítali tieto hodnoty: aktivačná energia  $E = 28,14$  kcal mol $^{-1}$ , aktivačná entropia  $\Delta S^\ddagger = 29,40$  J deg $^{-1}$  mol $^{-1}$ , frekvenčný faktor  $A = 2,371 \cdot 10^{13}$  s $^{-1}$ . Extrapoláciou závislosti  $\log k_1 - 1/T$  sa pre 90 °C získala hodnota  $k_1 = 30,2 \cdot 10^{-4}$  s $^{-1}$ .

Závislosť rýchlosti hydrolyzy od koncentrácie iónu  $\text{Br}^-$  sa zistila meraním rýchlosti hydrolyzy pri konštantnej koncentrácii kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej 1  $\cdot 10^{-4}$  M a pri konštantnej koncentrácii pufru 5  $\cdot 10^{-3}$  M bez pridania mliečnanového aniónu. Koncentrácia bromidového iónu sa menila v rozmedzí 0,1–0,995 M. Hodnoty rýchlostných konštánt hydrolyzy pri rozličných hodnotách koncentrácie iónu  $\text{Br}^-$  sú v tab. 1, grafická závislosť je na obr. 8. Rýchlosti hydrolyzy v závislosti od koncentrácie bromidového iónu sa merali takisto pri teplotách 70, 75 a 80 °C. Prehľad nameraných hodnôt rýchlostných konštánt hydrolyzy pri rozličných teplotách je v tab. 1. Extrapoláciou závislosti  $k - 1/[\text{Br}^-]$  sa získali hodnoty konštanty  $k'_1 + k''_1 + k'_{\text{pur}}$  pri všetkých teplotách.

Tabuľka 1

Prehľad rýchlostných konštánt hydrolyzy kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej v závislosti od koncentrácie iónu  $\text{Br}^-$  a od teploty. Konštantná koncentrácia kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej 1  $\cdot 10^{-4}$  M, konštantná koncentrácia pufru 5  $\cdot 10^{-3}$  M

Teplota °C	$k \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$			
	Koncentrácia iónu $\text{Br}^-$ v mol/l			
	0,1	0,3	0,6	0,995
65	1,52	1,13	0,88	0,80
70	3,11	2,58	2,32	1,65
75	5,20	4,42	3,70	2,91
80	11,2	9,44	7,77	6,41

Použili sme pufer o nízkej koncentrácii, preto hodnota  $k'_{\text{pur}}$  je zanedbateľne malá oproti  $k'_1 + k''_1$  a získané hodnoty reprezentujú rýchlostnú konstantu  $k'_1 + k''_1$ . Extrapoláciou závislosti  $\log(k'_1 + k''_1) - 1/T$  sa pre 90 °C získala hodnota  $k'_1 + k''_1 = 19,0 \cdot 10^{-4}$  s $^{-1}$ . Preto  $k''_1 = k_1 - (k'_1 + k''_1) = 11,2 \cdot 10^{-4}$  s $^{-1}$ .

Urobili sme aj sériu meraní v alkalickom prostredí, a to z dvoch dôvodov:

1. V alkalickom prostredí možno použiť halogénkyseliny o vyššej koncentrácii a tým zvýšiť príspevok bimekulovej vzájomnej reakcie aniónov halogénkyseliny k celkovej rýchlosti hydrolyzy.

2. Porovnaním rýchlostných konštánt z alkalického a neutrálneho prostredia možno usúdiť na vzťah mechanizmu hydrolyzy v neutrálnom prostredí ku známemu mechanizmu [13] v alkalickom prostredí. Keďže kyselina brómoctová reaguje [13] v alkalickom prostredí prevažne podľa mechanizmu  $\text{S}_{\text{N}}2$  a teda reakcia s hydroxylovými iónmi v nadbytku týchto iónov môže natolko zatieniť ostatné reakcie, ktoré nás práve zaujímajú, že sa

ich príspevok k hydrolyze stane zanedbateľne malým, použila sa pri meraniach v alkalickom prostredí len kyselina  $\alpha$ -brómpropiónová, ktorá reaguje [13] prevažne podľa mechanizmu  $S_N1$ .

V roztoku 1 M-NaOH sa hydrolyzovala kyselina  $\alpha$ -brómpropiónová pri koncentráciách  $5 \cdot 10^{-4}$  M a  $5 \cdot 10^{-2}$  M pri teplote 65 °C. Získali sa rýchlostné konštanty  $7,47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $8,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , teda pri 100 násobnom zvýšení koncentrácie halogénkyseliny sa rýchlosť reakcie zvýšila menej než o 10 %, čo nepresahuje medze presnosti merania. Pri konštantnej koncentrácii kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M sa vykonali dve merania v roztokoch 0,1 a 0,01 M-NaOH pri teplote 70 °C. Získané rýchlostné konštanty majú hodnoty  $4,37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $3,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Pri koncentrácii kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej  $1 \cdot 10^{-4}$  M v roztoku 0,1 M-NaOH sa zmerala rýchlosť hydrolyzy pri teplotách 60, 65, 70 a 75 °C. (Keďže sa použila halogénkyselina o nízkej koncentrácii, príspevok hydrolyzy katalyzovanej aniónmi halogénkyseliny a hydroxykyseliny je zanedbateľne malý; uplatňuje sa len bimolekulová reakcia aniónu halogénkyseliny s vodou, reakcia podľa  $S_N1$  a čiastočne bimolekulová reakcia s iónmi  $\text{OH}^-$ .) Získali sa tieto hodnoty rýchlostnej konštanty hydrolyzy:  $1,20 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,53 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,37 \cdot 10^{-4}$  a  $8,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Zo závislosti  $\log k - 1/T$  sa zistili hodnoty: aktivačná energia  $E = 29,51 \text{ kcal/mol}$ , aktivačná entropia  $\Delta S^\ddagger = 48,428 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , frekvenčný faktor  $A = 2,188 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Extrapoláciou závislosti  $\log k - 1/T$  pri 90 °C sa získala rýchlostná konštantá hydrolyzy  $k = 50,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

## Diskusia

Merania rýchlosti hydrolyzy v neutrálnom prostredí, dokonca aj v alkalickom prostredí pri relatívne vysokej koncentrácii halogénkyselín ukázali, že katalytický účinok aniónu halogénkyseliny na hydrolyzu je malý. Podľa Brønstedtovej rovnice [14] má byť menší než účinok aniónov príslušných hydroxykyselín, pretože bazicita aniónu halogénkyseliny je menšia. Preto podľa rovnice (1) rýchlosť hydrolyzy musí vyhovovať kinetickej rovnici prvého poriadku, čo je skutočne splnené.

Katalytický vplyv aniónov pufru a aniónov uvažovaných hydroxykyselín je takisto malý. Ako vidieť na obr. 3, 4, 6 a 7, zreteľne sa uplatňuje až pri vyšších koncentráciách týchto aniónov. Napríklad pri kyseline brómovej pri koncentrácii pufru  $5 \cdot 10^{-3}$  M nameraná rýchlostná konštantá má hodnotu  $1,63 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , pri  $5 \cdot 10^{-2}$  M má hodnotu  $1,86 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , čo je len o málo viac než 10 %; pri koncentrácii pufru  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M hodnota rýchlostnej konštanty je  $3,03 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , čo je takmer o 50 % väčšia hodnota. V prípade kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej sa rozdiel rýchlostnej konštanty v uvedenom rozsahu koncentrácií pufru iba málo prejavil. Rozdiel medzi rýchlostnými konštantami hydrolyzy pri koncentrácii pufru  $5 \cdot 10^{-3}$  M a  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M je necelých 10 % ( $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $1,80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Katalytická rýchlostná konštantá reakcie aniónov pufru s aniónmi halogénkyseliny je v prípade kyseliny brómovej mnohonásobne väčšia než pri kyseline  $\alpha$ -brómpropiónovej ( $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

a  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Katalytický účinok aniónov hydroxykyseliny je pri kyseline brómovej i kyseline  $\alpha$ -brómpropiónovej oveľa menší než vplyv aniónov pufru, avšak porovnanie účinku aniónov hydroxykyseliny pri obidvoch halogénkyselinách ukazuje podobný rozdiel ako pri účinku aniónov pufru. Zatiaľ čo v prípade kyseliny brómovej sa rýchlostná konštanta hydrolýzy v rozsahu koncentrácií glykolátového aniónu  $2 \cdot 10^{-3}$  až  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  mení od  $3,03 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  do  $3,31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , t. j. približne o 10 %, v prípade kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej sa rýchlostná konštanta mení od  $1,80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  do  $1,89 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , teda relatívne ešte menej. Pri kyseline brómovej je  $k_{Ac} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , pri kyseline  $\alpha$ -brómpropiónovej  $k_{Ac}$  je rádovo  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Je zrejmé, že tieto konštanty s ohľadom na relatívne malú zmenu reakčnej rýchlosti v danom rozsahu koncentrácií aniónov sú málo presné. Menší katalytický účinok pufru a aniónu hydroxykyseliny pri kyseline  $\alpha$ -brómpropiónovej je pravdepodobne podmienený stérickým efektom. Centrum reakcie je v prípade kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej navyše tienené metylovou skupinou, zatiaľ čo v prípade kyseliny brómovej len karboxylovou skupinou. Zo získaných rýchlostných konštánt, ako aj z grafov je zrejmé, že pri nízkych koncentráciách aniónov halogénkyselín je vplyv katalytických bimolekulových reakcií veľmi malý (pohybuje sa len v medziach presnosti merania) a môže sa zanedbať.

Merania v prostredí bromidového iónu ukazujú, že bromidový ión ovplyvňuje hydrolýzu obidvoch kyselín tak, že ju spomaľuje. Retardácia reakčnej rýchlosti je značná pri obidvoch kyselinách a približne rovnako sa prejavuje. Rýchlostná konštanta  $k_1$ , zmenšená o rýchlostnú konštantu intramolekulového vytlačania bromidového iónu  $k_1''$ , je v prípade kyseliny brómovej i kyseliny  $\alpha$ -brómpropiónovej asi o 35 % menšia. V tejto práci pozorované brzdenie reakčnej rýchlosti hydrolýzy v prostredí bromidového iónu je v súlade s dosiaľ pozorovaným vplyvom bromidového iónu na reakciu  $\alpha$ -brómpropiónanového iónu s metoxidovým iónom [15].

Merania v prostredí alkalickeho hydroxidu pri kyseline  $\alpha$ -brómpropiónovej sa vykonali s halogénkyselinou o nízkej koncentrácii, preto nameraná konštanta pri určitej teplote by mala byť totožná s konštantou  $k_1$  z neutrálneho prostredia. V skutočnosti to tak nie je; napríklad pri  $65^\circ \text{C}$  v neutrálnom prostredí  $k_1 = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a v alkalickej prostredí  $k = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , čo je približne o 40 % viac. Tento rozdiel je pravdepodobne spôsobený čiastočnou účasťou mechanizmu  $S_N2$  a teda musí tu byť príspevok bimolekulovej reakcie s iónmi  $\text{OH}^-$ . To potvrdzuje aj zvýšenie rýchlostnej konštanty asi o 20 %, ak sa koncentrácia hydroxidu zvýši 10 násobne. Je tiež pravdepodobné, že odlišné zloženie roztoku a najmä pH má vplyv na distribúciu jednoduchých mechanizmov v zloženom mechanizme, t. j. podiel, ktorým sa na reakcii aniónu halogénkyseliny s vodou zúčastňuje bimolekulový mechanizmus  $S_N2$ , monomolekulový mechanizmus  $S_N1$  a intramolekulové vytlačanie iónu  $\text{Br}^-$ .

Na skutočnosť, že sa v obidvoch prostrediach prevažne uplatňujú rovnaké mechanizmy, nasvedčujú aj takmer rovnaké hodnoty aktivačných energií. V pufrovanom prostredí  $E = 28,14$  kcal/mol, v alkalickom prostredí  $E = 29,51$  kcal/mol. Rozdiel hodnôt je pravdepodobne spôsobený účasťou bimolekulovej reakcie s iónmi  $\text{OH}^-$  na mechanizme hydrolyzy.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ БРОМУКСУСНОЙ  
И  $\alpha$ -БРОМПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ С НЕКОТОРЫМИ ОСНОВНЫМИ  
РЕАКТИВАМИ

Я. Лешка, М. Чапла

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

В работе изучается участие анионов фосфатного буферного раствора, анионов гликолевой и молочной кислот на реакции гидролиза анионов бромуксусной и  $\alpha$ -бромпропионовой кислот а также тормозящее действие бромидных ионов на скорость гидролиза в буферной среде при  $pH$  около 7. В качестве аналитического метода, для наблюдения за реакциями, был применен полярографический метод. Определенные константы показывают, что каталитическое действие анионов незначительное и в значительной мере проявляется только при высших концентрациях анионов. Тормозящее действие бромидных ионов на гидролиз в значительной степени проявляется только при их высших концентрациях.

*Preložil M. Fedoroňko*

KINETISCHES STUDIUM DES MECHANISMUS VON REAKTIONEN  
DER BROMESSIGSÄURE UND DER  $\alpha$ -BROMPROPIONSÄURE  
MIT EINIGEN BASISCHEN REAKTANTEN

J. Leška, M. Čapla

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Teilnahme der Reaktionen der Anionen, des Phosphatpuffers, der Anionen der Glykol- und Milchsäure, mit den Anionen der Bromessigsäure und der  $\alpha$ -Brompropionsäure an dem Mechanismus der Hydrolyse dieser Säuren, und der hemmende Einfluß des Bromidions auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse in einem gepufferten Medium mit einem  $pH$  um 7 einem Studium unterworfen. Für die Verfolgung der Reaktionen wurde die polarographische Methode herangezogen. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß die katalytischen Einflüsse der Anionen klein sind und erst bei höheren Anionenkonzentrationen merklich zum Ausdruck gelangen. Der hemmende Einfluß des Bromidions auf die Hydrolyse äußert sich merklich bei höheren Konzentrationen dieses Ions.

*Preložil K. Ullrich*

## LITERATÚRA

1. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*, 290. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
2. Cowdrey W. A., Hughes E. D., Ingold C. K., Mastermann S., Scott A. D., *J. Chem. Soc.* **1937**, 1254.
3. Senter G., Bulle F., *J. Chem. Soc.* **1912**, 2523.
4. Senter G., Ward T. J., *J. Chem. Soc.* **1912**, 2534.
5. Dawson H. M., Dyson N. B., *J. Chem. Soc.* **1933**, 49.
6. Brooke H., Dawson H. M., *J. Chem. Soc.* **1936**, 497.
7. Drushel W. A., Simpson G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 2453 (1917).
8. Simpson G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 674 (1918).
9. Winstein S., Grunwald E., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 833 (1948).
10. Johansson H., *Ber.* **48**, 1262 (1915).
11. Caldin E. F., Wolfenden J. H., *J. Chem. Soc.* **1936**, 1239.
12. Leška J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
13. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*, 302. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
14. Jungers I. C. (red.), *Chemická kinetika*, 436. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
15. Grunwald E., Winstein S., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 841 (1948).
16. Schwabe K., *Fortschritte der pH-Messtechnik*, 253. VEB Verlag Technik, Berlin 1958.

Do redakcie došlo 22. 10. 1964

*Adresa autorov:*

*Doc. Jaroslav Leška, CSc., Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.*

*Prom. chemik Milan Čapla, Laboratórium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*