

С.Г. ЭНТЕЛИС
Р.П. ТИГЕР

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

количественный
учет
влияния среды

С. Г. ЭНТЕЛИС,
Р. П. ТИГЕР

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Количественный
учет
влияния среды



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1973

Энтелис С. Г., Тигер Р. П.

Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М., «Химия», 1973.

416 с.; 42 табл.; 95 рис.; список литературы 1084 ссылок.

В монографии обобщен большой фактический материал о влиянии среды на кинетику многочисленных реакций с участием нейтральных молекул, ионов и радикалов. Основное внимание уделено количественному учету и прогнозированию влияния среды на скорость реакций.

Рассмотрена применимость некоторых классических и современных теорий химической кинетики к описанию закономерностей жидкофазных процессов. Подробно обсуждены физические модели межмолекулярного взаимодействия, диффузия частиц в растворе, сольватация реагентов и переходного комплекса, роль структуры жидкости и другие вопросы.

Книга предназначена для научных сотрудников: физико-химиков и химиков-органиков, занимающихся исследованием реакций, протекающих в жидкой фазе. Студентам и аспирантам книга может служить дополнительным пособием при изучении курса химической кинетики.

Э $\frac{0254-022}{050(01)-73}$ 16-73

Редактор Г. И. Белан
Технический редактор В. М. Скитина
Художник Н. В. Носов
Корректор М. С. Хрипунова

Т-00324. Сдано в набор 1/XI 1972 г. Подп. в печать 10/I 1973 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 26. Уч.-изд. л. 26,86.
Тираж 4300 экз. Изд. № 151. Заказ № 351. Ц. 2 р. 85 к.

Издательство «Химия». 107076. Москва, Б-76, ул. Стромынка, 23, корп. 4.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
«Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Предисловие авторов	9
Введение	11

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО УЧЕТА ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Глава I. Роль диффузии и частоты столкновений в кинетике жидкофазных реакций	17
--	----

§ 1. Количественная оценка роли диффузии в кинетике химических реакций	19
Реакция между двумя частицами в отсутствие дальнедействующих сил	19
Реакция между двумя частицами при наличии дальнедействующих сил	22
§ 2. Структура жидкости	25
§ 3. Химическая реакция как превращение диффузионной пары реагирующих частиц	33
Равновесная концентрация диффузионных пар	35
Число соударений между частицами, входящими в диффузионную пару, и константа скорости реакции	38
Литература	41

Глава II. Взаимодействия между частицами в растворе	43
---	----

§ 1. Электростатические взаимодействия (общее рассмотрение)	45
§ 2. Парные электростатические взаимодействия	51
Взаимодействие двух ионов	51
Взаимодействие иона с диполем	52
Взаимодействие двух жестких диполей (ориентационное взаимодействие)	54
Взаимодействие иона и постоянного диполя с индуцированным диполем (индукционное взаимодействие)	57
§ 3. Электростатические взаимодействия частиц с растворителем	58
Свободная энергия иона в среде электролита	59
Развитие представлений о среде как диэлектрическом континууме	66
§ 4. Дисперсионные взаимодействия	68
Влияние растворителя на парные дисперсионные взаимодействия	69
Энергия дисперсионного взаимодействия растворенной частицы со средой	74

§ 5. Водородная связь	75
§ 6. Донорно-акцепторные комплексы в растворе	80
<i>Литература</i>	84
Глава III. Сольватация ионов и молекул в растворе	87
§ 1. Сольватация и гидратация ионов	88
Теплоты сольватации и гидратации солей	89
Теплоты сольватации и гидратации ионов	90
Числа сольватации и гидратации ионов	92
Строение гидратной оболочки и обмен ближайших к иону молекул воды	95
§ 2. Теоретические расчеты энергии сольватации ионов	99
Уравнение Борна	99
Диэлектрическая проницаемость среды вблизи иона	100
О радиусах ионов в растворе	103
Усовершенствование теории Борна	106
Комбинированные методы расчета	108
§ 3. Сольватация в неводных средах	116
Характерные особенности процесса диссоциации в неводных растворах	116
Рассмотрение процесса диссоциации и образования ионных пар с позиций электростатической теории	117
§ 4. Сольватация и координация с растворителем. Избирательная специфическая сольватация катиона и аниона	124
§ 5. Сольватация сложных органических ионов. Ионы карбоний	136
<i>Литература</i>	139
Глава IV. Теория переходного состояния в применении к жидкофазным реакциям	143
§ 1. Основные представления теории абсолютных скоростей реакций	143
§ 2. Вывод основного уравнения теории абсолютных скоростей реакций	145
§ 3. Поверхность свободной энергии химической реакции	148
§ 4. Применение уравнений теории переходного состояния к реакциям в жидкой фазе	151
§ 5. Сольватация активированного комплекса	154
Оценка термодинамических характеристик сольватации активированного комплекса по экспериментальным данным	155
Равновесная или неравновесная сольватация активированного комплекса?	159
Процесс активации в жидкой фазе и предварительная реорганизация сольватной оболочки	166
§ 6. Теория активированного комплекса и учет образования диффузионных пар	177
§ 7. Новые представления в теории химических реакций в полярных средах	182
<i>Литература</i>	191
Глава V. Количественный учет влияния среды на скорость жидкофазной реакции. Физические модели	194
§ 1. Простейшие электростатические модели реакции двух ионов	196

§ 2. Электростатические модели, учитывающие характер распределения зарядов в реагирующих частицах	206
Модель Кирквуда	206
Модель Лейдлера и Ландскронера	210
Модель и метод Хироми	212
§ 3. Применение электростатических представлений при рассмотрении кинетических и активационных параметров реакции	219
Расчеты энтропии и энергии активации	220
Электростатическая составляющая энергии активации	222
§ 4. Примеры использования электростатических моделей при изучении реакций разных типов	223
Реакция двух диполей	223
Реакция иона с диполем	228
Мономолекулярное превращение полярной молекулы	234
Реакция двух ионов	236
§ 5. Использование теории регулярных растворов при учете влияния среды на скорость взаимодействия неполярных реагентов	238
§ 6. Влияние давления на скорость реакций в жидкой фазе. Структурные и сольватационные эффекты	242
Литература	253

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Глава VI. Количественный учет влияния среды с помощью полуэмпирических корреляционных уравнений	255
§ 1. Уравнение Уинштейна — Грюнвальда	256
§ 2. Эмпирические меры полярности растворителя Z и E_T	261
§ 3. Другие корреляционные соотношения и параметры	264
Литература	282
Глава VII. Влияние растворителя на зависимость реакционной способности соединений от их строения	285
§ 1. Уравнение Гаммета. Принцип линейности свободных энергий	285
§ 2. Интерпретация σ -констант заместителей. Влияние растворителя	288
§ 3. Константа ρ как критерий механизма реакции	302
§ 4. Зависимость ρ от полярности среды и химической природы растворителя	308
Литература	315
Глава VIII. Гетеролитические реакции	317
§ 1. Сольволиз алкилгалогенидов	317
§ 2. Образование четвертичных аммониевых солей (реакция Меншуткина)	325
§ 3. Нуклеофильное замещение при карбонильном атоме углерода	332
Гидролиз и алкоголиз хлорангидридов карбоновых кислот	332
Ацилирование аминов	340
§ 4. Нуклеофильное присоединение (реакции изоцианатов со спиртами)	342
§ 5. Акты одноэлектронного переноса в механизме гетеролитических реакций	346
Литература	348

Глава IX. Гомолитические реакции	352
§ 1. Влияние полярности среды на скорость гомолитических реакций . . .	352
§ 2. Сольватация радикалов в жидкой фазе	357
§ 3. Роль комплексообразования реагентов с растворителем в кинетике радикальных реакций	364
<i>Литература</i>	373
Глава X. Реакции полимеризации и поликонденсации	375
§ 1. Радикальная полимеризация	376
§ 2. Ионная полимеризация	383
§ 3. Поликонденсация	394
<i>Литература</i>	398
Дополнительная литература за 1970—71 г.	400
Предметный указатель	412

ПРЕДИСЛОВИЕ

В жидкой фазе протекает большинство известных химических реакций. Изучение кинетики и механизма жидкофазных процессов одинаково важно для любой из областей химии — физической, неорганической, органической, биологической, а также для химической технологии.

Среди многочисленных задач, стоящих обычно перед исследователем кинетики жидкофазных реакций, важнейшей является задача количественного учета влияния среды на скорость и механизм процессов. От успешного ее решения в значительной мере зависит прогнозирование поведения процессов в различных растворителях, что имеет большое научное и практическое значение. Сложность решения проблемы заключается в том, что в настоящее время не существует единой и общепринятой теории жидкого состояния. До сих пор остаются недостаточно ясными такие вопросы, как передача энергии между молекулами в жидкости, природа взаимодействия между ними, причины изменения реакционной способности частиц в результате взаимодействия их с растворителем, роль структуры жидкости в кинетике процессов и ряд других.

Как это ни странно, но близкие по существу области науки — физико-химия жидкого состояния и химическая кинетика — развивались в течение многих лет параллельно и лишь в последнее время наметились тенденции к взаимному проникновению наиболее плодотворных идей. Естественно, что прежде чем будет создана единая теория жидкого состояния, которая сможет быть использована в химической кинетике, предстоит большая работа по систематизации и обобщению имеющихся в настоящее время результатов теоретических и экспериментальных исследований.

К сожалению, в немногочисленной монографической литературе по кинетике реакций в растворах (и в соответствующих главах книг по химической кинетике) со времени выхода классической монографии Мелвин-Хьюза (Кинетика реакций в растворах, Пер. с англ. М., ГОНТИ, 1938) стало традицией использовать по-прежнему без изменений те или иные положения, сформулированные на ранних этапах развития химической кинетики. Между тем давно известно, что большинство ставших ныне «классическими» объяснений закономерностей жидкофазной кинетики нуждается в изменении, уточнении или значительном пересмотре.

Предлагаемая читателю монография отличается от существующих публикаций по аналогичной тематике. Авторы впервые сделали попытку отойти от традиционного принципа подбора материала, критически пересмотрели многие старые теоретические работы и указали границы применимости ряда теорий. При этом они использовали многочисленные результаты теоретических и экспериментальных исследований, опубликованных в оригинальных статьях за последние годы.

В монографии изложены новые представления в области теории межмолекулярного взаимодействия и кинетики реакций в растворах, пока еще малоизвестные широкому кругу читателей. Обобщены практически все методы количественного учета влияния среды на скорость химической реакции, основанные на применении различных физических моделей, полуэмпирических корреляционных уравнений и параметров, характеризующих сольватирующую способность растворителя. Авторы критически рассмотрели проблемы, возникающие при использовании теории абсолютных скоростей реакций и теории столкновений к описанию кинетики реакций в жидкой фазе, и подробно проанализировали вопросы о временах жизни и скоростях сольватации активированного комплекса в сравнении со скоростями релаксационных процессов в жидкости. До настоящего времени эти вопросы практически не обсуждались в монографиях по химической кинетике.

Следует отметить, что авторы монографии не приводят, и это вполне объяснимо, единой теории жидкофазных химических реакций, но в книге собраны и критически рассмотрены многие современные данные и теории, освещающие отдельные аспекты кинетики реакций в растворах.

Актуальность тематики и широта охвата материала делают монографию важной и полезной для специалистов различного профиля.

АКАДЕМИК Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Монография знакомит читателя с современным состоянием проблемы количественного учета влияния среды на кинетику реакций в жидкой фазе. Специфика этой проблемы заставила авторов довольно подробно остановиться на вопросах структуры жидкости, природы и энергетики межмолекулярных взаимодействий, сольватации частиц в растворе и других. К сожалению, поведение частиц в растворе и большинство явлений жидкофазной кинетики нельзя еще в настоящее время описать с единых позиций. В связи с этим авторы сочли наиболее рациональным в ряде случаев привести несколько теорий или гипотез при обсуждении некоторых фактов и закономерностей, не считая себя в праве рекомендовать читателю одну какую-либо из них в качестве доминирующей. Тенденции развития теории и эксперимента, наметившиеся в области кинетики жидкофазных реакций и физической химии растворов, позволяют надеяться, что в ближайшие годы многие затронутые в монографии проблемы будут раскрыты и поняты более глубоко.

В настоящее время все еще единственной и достаточно подробно разработанной теорией для трактовки кинетических закономерностей химических процессов остается, несмотря на ее несовершенство, теория абсолютных скоростей реакций. Наглядность исходных положений и простота конечных формул дают возможность пользоваться теорией даже специально не подготовленному химику. Читатель увидит, что существует немало противоречий при трактовке конкретных закономерностей жидкофазной кинетики. В связи с этим требуется как совершенствование теоретических представлений и формул, так и постановка специальных экспериментов, которые позволят в конечном итоге понять и описать реальные зависимости констант скорости реакций от многообразных свойств среды.

Авторы отдают себе отчет в том, что в одной книге невозможно охватить ни весь фактический материал, ни все теоретические проблемы кинетики химических реакций в жидкой фазе.

В монографии не рассматриваются вопросы формальной кинетики. В ней также детально не обсуждаются механизмы и кинетические особенности многочисленных жидкофазных реакций. Конкретные реакции рассматриваются только для иллюстрации

применимости или неприменимости различных теоретических подходов к объяснению эффектов среды.

Авторы глубоко признательны д-ру физ.-мат. наук проф. Н. Д. Соколову за советы, замечания и помощь при работе над книгой, а также проф. Л. А. Блюменфельду, проф. Р. Р. Догонадзе, д-ру хим. наук Г. Е. Заикову, акад. В. Н. Кондратьеву, канд. хим. наук И. А. Коппелю, д-ру физ.-мат. наук В. И. Ошерову, проф. В. А. Пальму, проф. М. И. Темкину, проф. А. И. Шатенштейну, акад. Н. М. Эмануэлю, которые ознакомились с монографией или отдельными ее главами в рукописи и высказали свои замечания по существу рассматриваемых в книге вопросов, по содержанию и форме изложения материала.

Авторы посвящают эту книгу светлой памяти Ализы Тигер — жены одного из нас и нашего общего друга.

С. Г. ЭНТЕЛИС, Р. П. ТИГЕР

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния среды на кинетические характеристики является одним из основных инструментов исследования жидкофазных реакций. Варьирование свойств растворителей наряду с варьированием концентрации реагентов, температуры и, реже, гидростатического давления, действия света и электрического поля дает исследователю возможность получить информацию, на основе которой он должен сделать вывод о механизме химической реакции.

Под изучением механизма химической реакции обычно понимают установление химической природы и последовательности отдельных стадий с определением их констант скорости и равновесия (в случае сложных реакций); установление деталей элементарной стадии: взаимного расположения частиц в момент реакции, конфигурации зарядов и распределения их в переходном состоянии, распределения энергии между отдельными степенями свободы реагирующих частиц, выяснение структуры сольватной оболочки, ее энергетических и временных характеристик.

Жидкофазная реакция, как правило, представляет собой многостадийный процесс, включающий две — три (или более) простые стадии; по внешним проявлениям часто трудно с определенностью судить о сложности реакции. Такие традиционные признаки сложной реакции, как отклонение от первого или второго порядка и зависимость константы скорости, неизменной в ходе одного опыта, от начальной концентрации реагентов, могут быть следствием влияния исходных веществ или образующихся продуктов на свойства среды.

Только в наиболее простых случаях, например в кислотно-основных реакциях в водной среде, удастся по наблюдаемой константе скорости определить константу лимитирующей стадии. Так, при исследовании кислотно-каталитических процессов часто можно независимо определить константу равновесия протонизации реагента, входящую в качестве множителя (или более сложно) в наблюдаемую константу скорости. Кажущаяся простота реакции — недробный порядок, постоянство константы скорости в ходе опыта в небольшом интервале концентраций реагентов, не могут свидетельствовать о том, что мы имеем дело с элементарной реакцией.

Малые наблюдаемые энергии активации ($5 \div 8$ ккал/моль) при небольших предэкспоненциальных множителях ($10^2 \div 10^5$ л/моль сек) часто говорят о том, что наблюдаемая константа скорости является произведением константы равновесия быстрого образования промежуточного продукта и константы скорости последующей, более простой стадии.

Воздействие растворителя на кинетику сложного процесса в целом заключается, собственно говоря, во влиянии его на скорость элементарных реакций. Понятие об элементарной реакции в жидкой фазе лишено той определенности, которую оно имеет для газофазных реакций. Элементарная реакция как акт взаимодействия двух частиц в растворе не может происходить из-за присутствия большого числа молекул растворителя, принимающих непосредственное участие в реакции.

Замедление одних элементарных стадий и ускорение других под действием растворителя может привести к смене лимитирующей стадии и протеканию реакции по другому направлению с изменением порядка реакции и соотношения продуктов, т. е. к изменению механизма реакции. Однако чаще при варьировании растворителей в исследуемых условиях наблюдается лишь изменение скорости сложной реакции без изменения порядка реакции и состава продуктов. Это является следствием нескольких возможных ситуаций:

- а) лимитирующая стадия является единственной, подверженной влиянию среды;
- б) скорости других стадий тоже изменяются, но они много больше скорости лимитирующей стадии;
- в) лимитирующей стадии предшествует быстро устанавливаемое равновесие, и наблюдаемый эффект является отражением влияния среды на константу скорости реакции и на константу равновесия, входящих в выражение для эффективной константы скорости.

В первых двух ситуациях мы судим о влиянии растворителя на лимитирующую стадию. Чтобы получить аналогичную информацию в последнем случае, нужно провести независимые эксперименты по определению константы равновесия для отыскания истинной константы скорости элементарной стадии.

Вообще проблема нахождения констант элементарных стадий из суммы закономерностей для сложного процесса является основной при изучении жидкофазных реакций. Строго говоря, за исключением лишь отдельных случаев, исследователь никогда не может с достоверностью утверждать, что имеет дело с константой скорости элементарной реакции в жидкой фазе.

Поэтому особое значение для выяснения природы воздействия растворителя на химическую реакцию имеет исследование специально выбранных модельных реакций в условиях, по возможности

исключающих появление дополнительных процессов. К таким реакциям относятся, например, сольволиз алкилгалогенидов, реакции спинового обмена с участием стабильных свободных радикалов и комплексов металлов переменной валентности, некоторые реакции позитрония.

Перед исследователем кинетики химической реакции в жидкой фазе всегда возникает вопрос, как количественно учесть изменение состава и свойств растворителя; какое именно свойство растворителя использовать для корреляции со скоростью реакции; какие характеристики реагирующих частиц являются определяющими при рассмотрении влияния среды на их реакционную способность?

Взаимодействие растворителя с растворенными частицами принято называть сольватацией. Обычно различают внутреннюю, первичную сольватную оболочку, или сферу, и внешние оболочки. Внутренняя сфера имеет достаточно определенное координационное число (см. гл. I, § 2; гл. III, § 1), и ее можно рассматривать как квазикристаллическую структуру даже тогда, когда взаимодействия «частица — оболочка» обусловлены ван-дер-ваальсовыми силами. Особенно упорядочена структура внутренней сферы, если в центре ее находится ион металла переменной валентности, обладающий большим координационным числом. По мере упрочнения связей между частицей и молекулами растворителя координационное число во внутренней сфере уменьшается и, в пределе, при образовании между ними химической связи (образование комплекса «растворенная частица — молекула растворителя» состава 1:1) падает до единицы.

При относительно прочных комплексах «частица — растворитель» свойства комплекса так сильно отличаются от свойств реагента, что имеет смысл говорить о новой реакционной частице. Образование таких комплексов принято называть специфической сольватацией. Время жизни этих сольватных комплексов достаточно велико по сравнению со временем жизни обычных сольватных образований ($\tau \approx 10^{-9} \div 10^{-12}$ сек), и их стационарная концентрация может быть найдена по закону действия масс.

Среда, находящаяся вне внутренней сферы, может с удовлетворительным приближением рассматриваться как непрерывная изотропная среда (континуум), поляризующаяся под действием микросферы. Подобное взаимодействие со средой называют неспецифической сольватацией, или универсальным взаимодействием.

Энергия неспецифической сольватации является монотонной однозначной функцией некоторых параметров, присущих реагентам и растворителям любой химической природы. Изменение этих параметров при неспецифической сольватации не приводит к резкому качественному изменению вида функции и величины энергии, как это наблюдается при специфической сольватации. Типичным

примером неспецифической сольватации является чисто электростатическое взаимодействие реагентов со средой. При этом растворитель рассматривается как сплошная изотропная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ , а реагент характеризуется величиной и распределением зарядов в молекуле. Если в растворе доминирует дисперсионное взаимодействие растворителя с реагентами, поляризуемость которых изотропна, то также можно говорить о неспецифической сольватации.

Широко известно такое влияние растворителя на реагент, когда изменение химической природы или состава бинарного смешанного растворителя или температуры опыта приводит к резкому, порой скачкообразному изменению скорости реакции, а иногда и к изменению порядка реакции по реагентам. Часто эти изменения происходят при постоянстве параметров, характеризующих неспецифическую сольватацию. Подобные явления говорят о наличии в системе специфической сольватации.

По теории абсолютных скоростей реакций следует учитывать сольватацию исходных реагентов и переходного комплекса. Важным обстоятельством (см. гл. IV) является возможность неравновесной сольватации переходного комплекса, которую обычно не принимают во внимание при трактовке экспериментальных закономерностей, хотя последние могут зависеть от нее.

В последние годы (1964—1970) появились новые представления о протекании химических реакций в растворе, во многом отличающиеся от принятых в теории абсолютных скоростей (см. гл. IV, § 7). Согласно этим представлениям, кинетика химической реакции в полярной среде зависит главным образом от способности растворителя к поляризации под влиянием реагирующих и образующихся частиц. Роль среды в данном случае учитывается в явном виде в выражении для энергии реагирующей системы, движущейся вдоль координаты, характеризующей состояние растворителя. При этом считают, что движение реагирующей системы через энергетический барьер определяют только классические степени свободы, для которых $\Delta E_{\text{кл}} \ll kT^*$. Часто такими степенями свободы являются только степени свободы молекул растворителя. Изменение квантовых степеней свободы ($\Delta E_{\text{кв}} \gg kT$), которыми обладают практически все межатомные связи молекулы, при переходе реагирующей системы от исходной конфигурации к конечной, происходит скачком путем туннелирования под барьером.

В ряде случаев (см. гл. II—V) рассчитать энергию сольватации и произвести количественный учет влияния растворителя на скорость процесса удается на основе относительно простых физических моделей взаимодействия «растворитель — растворенное веще-

* ΔE — величина изменения энергии данной степени свободы частицы при переходе с одного энергетического уровня на другой.

ство». Однако часто в связи с наличием сильных специфических взаимодействий невозможен строгий учет всех факторов, изменяющих свободную энергию реагирующих частиц в растворе. Тогда весьма успешно удастся прогнозировать влияние растворителя на скорость реакции путем использования различных эмпирических или полуэмпирических параметров «полярности» и сольватирующей способности. Корреляционные уравнения, включающие эти параметры, обычно позволяют (см. гл. VI) оценить относительный вклад различных типов сольватации в общий эффект среды. Анализ литературы по реакциям различных типов (см. гл. VII—X) показывает, что в общем случае следует наряду с неспецифической сольватацией учитывать роль водородных связей, донорно-акцепторных и других комплексов с растворителем. В зависимости от конкретного механизма реакции и природы растворителя любой тип сольватации может оказаться доминирующим, определяя тем самым кинетику реакции в данной среде.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО УЧЕТА ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

РОЛЬ ДИФфуЗИИ И ЧАСТОТЫ СТОЛКНОВЕНИЙ В КИНЕТИКЕ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

При рассмотрении кинетики химических реакций в жидкой фазе в первую очередь возникают следующие вопросы: как влияет вязкость жидкости на скорость реакции и число соударений между реагирующими частицами и нужно ли учитывать диффузию молекул реагентов.

Необходимым условием начала химической реакции между частицами А и В является их сближение на некое критическое расстояние. Напомним, что, согласно теории соударений в газовой фазе, константа скорости бимолекулярной реакции (k_r) пропорциональна вероятности или числу соударений частиц А и В за одну секунду в единице объема:

$$k_r = P Z_T e^{-E/RT} \quad (I. 1)$$

где множитель P носит название стерического фактора; E — энергия активации.

Вероятность соударений, выраженная в $см^3/сек$, равна

$$Z_T = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (I. 2a)$$

выраженная в $л/(моль \cdot сек)$, равна

$$Z_T = \frac{N}{1000} \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (I. 2б)$$

где N — число Авогадро; r_A и r_B — эффективные радиусы частиц А и В, $см$;
 $m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ — приведенная масса сталкивающихся молекул, $г$; k — константа Больцмана.

Обычно частота соударений в газе для частиц средних размеров (2—3 А) равна $10^{-10} \div 10^{-11} см^3/сек$ или $10^{10} \div 10^{11} л/(моль \cdot сек)$; величина стерического фактора P равна 0,01—1, т. е. предэкспоненциальный множитель в уравнении (I.1) не превышает величину $10^{11} л/(моль \cdot сек)$. Продолжительность одного соударения в газовой фазе равна примерно $3 \cdot 10^{-13} сек$ [1], что вычислено из величины средней скорости движения молекул простого газа при обычных

температурах равной $\sim 3 \cdot 10^4$ см/сек и с учетом необходимости сближения молекул при соударении на расстояние $\sim 10^{-8}$ см.

При вычислении числа соударений между частицами в жидкой фазе, обладающей определенной вязкостью η , следует различать два типа соударений. Первый тип — «первые встречи», т. е. соударения частиц вследствие диффузии. В результате такой «встречи» образуется так называемая диффузионная пара — пара рядом расположенных частиц, окруженная молекулами растворителя, «клеткой». Число первых встреч Z_v уменьшается с ростом вязкости среды, $Z_v \sim 1/\eta$. Второй тип — соударения между частицами, входящими в состав диффузионной пары и колеблющимися с определенной частотой. Число таких столкновений в «клетке» $n_{кл}$ за время одной первой встречи нетрудно оценить, если воспользоваться уравнением Эйнштейна — Смолуховского:

$$\bar{x}^2 = 2 D \tau$$

где \bar{x} — среднее расстояние, на которое расходятся частицы с коэффициентом диффузии D за время τ .

Для незаряженной частицы в растворителе с низкой вязкостью, например $(C_2H_5)_2O$, в хлороформе при $15^\circ C$ [2], с $D = 2,07 \cdot 10^{-5}$ см²/сек время диффузии частицы на величину молекулярного диаметра, равного $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ см, будет следующее (в сек):

$$\tau \approx \frac{(3 \cdot 10^{-8})^2}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} \approx 2,3 \cdot 10^{-11}$$

Нет оснований считать, что время одного столкновения в жидкости будет существенно отличаться от ранее приведенной для газа величины $3 \cdot 10^{-13}$ сек, поэтому $n_{кл} \approx 10^2$.

Очевидно, что $n_{кл}$ будет расти с увеличением вязкости среды ($n_{кл} \sim \eta$), так как вязкость препятствует сепарации частиц пары. Полное число соударений Z в жидкости в единицу времени должно быть пропорционально произведению вероятностей

$$Z \sim Z_v \cdot n_{кл}$$

и, следовательно, не должно зависеть от вязкости среды.

Константа скорости бимолекулярной реакции в растворе не будет в общем случае пропорциональна полному числу соударений Z . Например, в тех случаях, когда скорость так велика, что реакция происходит при каждой встрече, константа не будет зависеть от $n_{кл}$. Кроме того, реакция может пройти при первых нескольких соударениях внутри клетки и остальные не будут иметь для нее значения. Тогда, видимо, скорость реакции будет уменьшаться с увеличением вязкости. Большинство реакций, однако, идет настолько медленно (энергии активации $10 \div 30$ ккал/моль), что вязкость начнет влиять на скорость реакции лишь при достижении почти стеклообразных состояний среды [3].

§ 1. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РОЛИ ДИФФУЗИИ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Роль диффузии особенно существенна в быстрых реакциях, когда нарушается равновесно-статистическое распределение одних реагирующих молекул в непосредственной близости от других. Для оценки роли диффузии в этом случае требуется специальное диффузионно-кинетическое рассмотрение [4].

Применение законов диффузии к решению задачи о встрече двух реагирующих частиц А и В во многом сходно с использованием этих законов при рассмотрении вопроса о коагуляции коллоидов [5]. Чтобы закон Фика можно было применить к описанию движения отдельных молекул в растворителе, должен быть поставлен ряд условий: растворитель рассматривается как непрерывная изотропная среда (континуум); частота диффузионных перемещений бесконечно велика; величина перемещений бесконечно мала; направления перемещений в пространстве беспорядочны. Все приведенные условия были критически рассмотрены в работах [6—8], и особенно подробно в работах [9], [10].

Реакция между двумя частицами в отсутствие дальнедействующих сил

Пусть в растворе имеются частицы А и В, способные реагировать между собой. Если бы реагент А взаимодействовал последовательно со многими молекулами В, то концентрация В в непосредственной близости от А стала бы ниже средней концентрации в растворе. Тогда должен возникать градиент концентрации, вызывающий диффузионный поток частиц В по направлению к А. Этот поток в стационарном состоянии равен скорости реакции А с В. Можно условно предположить в виде расчетной модели, что подобный концентрационный градиент имеет место и в случае реакции молекулы А с одной молекулой В.

Первый закон Фика, записанный в скалярной форме, для нашего случая имеет вид:

$$\Phi = SD_{AB} \left(\frac{db}{dr} \right)_r \quad (I. 3)$$

где $\Phi \equiv dn/d\tau$ — поток молекул В к n_A молекулам А, молекула/сек; S — эффективная поверхность (в $см^2$), через которую идет поток, равная сумме поверхностей сфер s , окружающих молекулы А: $S = ns$; $D_{AB} = D_A + D_B$ [11] — относительный коэффициент диффузии двух молекул, $см^2/сек$; $(db/dr)_r$ — градиент концентрации части В на границе сферы, молекула/см.

Уравнение первого закона Фика для потока частиц В к одной молекуле А в результате химической реакции будет записываться

$$\tilde{\Phi} = sD_{AB} \left(\frac{db}{dr} \right)_r \quad (I. 4)$$

где $\tilde{\Phi} = \Phi/n_A$ — удельный поток, сек^{-1} ; $s = S/n_A = \beta 4\pi r^2$, $\text{см}^2/\text{молекула}$; $\beta = 1/\text{молекула}^{-1}$ — коэффициент пропорциональности, необходимый для нормировки.

Если b_r — концентрация центров молекул В на расстоянии r от центра молекулы А, то, интегрируя уравнение (I.4), можно найти связь между b_r и b_∞ (средней концентрацией центров молекул В на бесконечном удалении от А):

$$b_r = b_\infty - \frac{\tilde{\Phi}}{4\pi r D_{AB} \beta} \quad (\text{I.5})$$

Обычное выражение для скоростей реакции $A + B \rightarrow \text{Продукты}$ [молекула/($\text{см}^3 \cdot \text{сек}$)] имеет вид

$$w = -\frac{db}{d\tau} = kab \quad (\text{I.6})$$

где k — «истинная» бимолекулярная константа скорости реакции пары А и В, $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{сек})$; a и b — «истинные» текущие концентрации соответствующих частиц в месте встречи, $\text{молекула}/\text{см}^3$.

При рассмотрении скорости реакции, отнесенной к одной молекуле А, удобнее, однако, пользоваться выражением для удельной скорости $w_{\text{уд}}$ (сек^{-1}):

$$w_{\text{уд}} = \frac{w}{a} = -\frac{db}{a d\tau} = kb \quad (\text{I.7})$$

Пусть $r = r_{AB}$ — расстояние между центрами А и В при встрече, а b_{AB} — концентрация частиц В, претерпевающих встречу. Тогда в условиях стационарности

$$w_{\text{уд}} = \tilde{\Phi} = kb_{AB} \quad (\text{I.8})$$

Комбинация уравнений (I.5) и (I.8) дает степень нарушения средней равновесно-статистической концентрации за счет реакции:

$$b_{AB} = \frac{b_\infty}{1 + \frac{k}{4\pi r_{AB} D_{AB} \beta}} \quad (\text{I.9})$$

Измеряя скорость реакции w и относя ее к средней концентрации b_∞ , можно вычислить наблюдаемую константу скорости $k_{\text{набл}}$ для системы в стационарном состоянии:

$$k_{\text{набл}} = \frac{w}{ab_\infty} = \frac{w_{\text{уд}}}{b_\infty} = \frac{\tilde{\Phi}}{b_\infty} \quad (\text{I.10})$$

С учетом уравнения (I.9) получим, что

$$k_{\text{набл}} = \frac{k}{1 + \frac{k}{4\pi r_{AB} D_{AB} \beta}} = \frac{4\pi r_{AB} D_{AB} \beta}{1 + \frac{4\pi r_{AB} D_{AB} \beta}{k}} \quad (\text{I.11})$$

Для реакции $A + A \rightarrow \text{Продукты}$ $1/2\tilde{\Phi} = k_{AA}$ и

$$k_{\text{набл}} = \frac{2\pi r_{AA} D_{AA} \beta}{1 + \frac{2\pi r_{AA} D_{AA} \beta}{k}} = \frac{4\pi r_{AA} D_{AB} \beta}{1 + \frac{4\pi r_{AA} D_{AB} \beta}{k}} \quad (\text{I. 12})$$

где $D_{AA} = 2D_A$ (D_A — коэффициент диффузии молекул A).

Выражение (I.11) показывает, насколько наблюдаемая константа скорости реакции второго порядка $k_{\text{набл}}$ близка к «истинной» константе k при равновесно-статистическом распределении реагентов. Эти константы примерно одинаковы, когда

$$k \ll 4\pi r_{AB} D_{AB} \beta \quad (\text{I. 13a})$$

[k здесь имеет размерность $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{сек})$]* или, как обычно пишут, опуская β , но сохраняя эту размерность:

$$k \ll 4\pi r_{AB} D_{AB} \quad (\text{I. 13b})$$

Для небольших молекул в распространенных органических растворителях ($r_{AB} \approx 10^{-8}$ см и $D_{AB} \approx 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{сек}$) при значениях $k \ll \ll 10^{-14}$ $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{сек})$ согласно критерию (I.13) наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}} \approx k$. При Z , равной 10^{11} л/моль·сек, если энергия активации не менее 6 ккал/моль ($e^{-6000/R \cdot 300} \approx 10^{-4}$), диффузией при обычных температурах можно пренебречь, т. е. $k_{\text{набл}}$ будет равно k . При больших молекулах, вязких растворителях и низких температурах требуются существенно меньшие скорости реакции для того, чтобы равновесно-статическое распределение реагентов было сохранено и $k_{\text{набл}}$ равнялось бы k .

При нарушении равновесно-статического распределения, когда процесс идет при каждой встрече, «насос» реакции «высасывает» все молекулы В из зоны, непосредственно примыкающей к А, так что $b_{AB} \approx 0$. Тогда из уравнений (I.5) и (I.10) следует, что

$$k_{\text{набл}} \approx 4\pi r_{AB} D_{AB} \quad (\text{I. 14})$$

Это означает [см. (I.11)], что

$$k \gg 4\pi r_{AB} D_{AB} \quad (\text{I. 15})$$

откуда также выводится формула (I.14).

Условие (I.15) означает, что наблюдается резкое нарушение равновесно-статического распределения молекул В в системе, т. е. реакция, как говорят, контролируется диффузией. Однако даже если реакция идет при каждой встрече, условие (I.15) строго не выполняется. Например, при рекомбинации атомов иода в четыреххлористом углероде константа, рассчитанная по теории

* Обычно в формулах (I.11) и (I.12) и неравенствах типа (I.13) произведение $4\pi D r$ используется без множителя β , однако всегда надо иметь в виду, что размерность такого произведения не $\text{см}^3/\text{сек}$, а $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{сек})$.

столкновений для газовой фазы, $k = 9,15 \cdot 10^{-11}$ см³/(молекула·сек). При $r_{AA} = 4,3 \cdot 10^{-8}$ см и $D_A = 6 \cdot 10^{-5}$ см²/сек ($1 + 4\pi r_{AA} D_A / k$) $\approx 1,35$). Тогда из уравнения (I. 12)

$$k_{\text{набл}} = \frac{4\pi r_{AA} D_A}{1,35}$$

Таким образом, эта $k_{\text{набл}}$ отличается от константы, вычисленной по формуле (I. 14), на 35%.

Несмотря на указанную неточность, уравнение (I. 14), полученное Смолуховским [5] и Дебаем [12], широко используется для приближенного расчета значений констант скорости быстрых реакций, идущих при первой встрече и лимитируемых диффузией ($k_{\text{набл}} = k_{\text{диф}} = Z_v$).

Для вычисления $k_{\text{диф}}$ выражение (I. 14) используется в нескольких видах [13]. Один из них [в л/(моль·сек)]

$$k_{\text{диф}} = Z_v = \frac{4\pi N (D_A + D_B) (r_A + r_B)}{1000} \quad (\text{I. 16})$$

Подставляя в формулу (I. 16) выражение для коэффициента диффузии из формулы Стокса — Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (\text{I. 17})$$

можно получить зависимость константы $k_{\text{диф}}$ от вязкости среды [л/(моль·сек)]:

$$k_{\text{диф}} = Z_v = \frac{2NkT}{300\eta} \cdot \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \quad (\text{I. 18a})$$

При $r_A = r_B$ выражение (I. 18) приобретает простой, часто используемый вид

$$k_{\text{диф}} = Z_v = \frac{8RT}{3000\eta} \quad (\text{I. 18б})$$

Например, для воды при $\eta = 8,94 \cdot 10^{-3}$ дин·сек/см², $R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/град и $T = 298$ °К. Значение Z_v , вычисленное по (I. 18б), равно $7,39 \cdot 10^9$ л/(моль·сек). В бензоле и хлороформе Z_v равно $0,95 \cdot 10^{10}$ и $1,05 \cdot 10^{10}$ л/(моль·сек) соответственно [13].

Реакция между двумя частицами при наличии дальнодействующих сил

Если в реакционной системе существенную роль играют дальнодействующие силы, закон Фика для диффузии частиц В к А принимает вид

$$\tilde{\Phi} = SD_{AB} \left[\frac{db}{dr} + \frac{b}{kT} \cdot \frac{dU}{dr} \right] \quad (\text{I. 19})$$

где U — потенциальная энергия частицы, являющаяся функцией координат частицы в растворе; остальные обозначения те же, что и в уравнении (I.3).

Можно показать, что

$$k_{\text{набл}} = \frac{k}{1 + \frac{k}{4\pi\tilde{r}_{\text{AB}}D_{\text{AB}}\beta}} = \frac{4\pi\tilde{r}_{\text{AB}}D_{\text{AB}}\beta}{1 + \frac{4\pi\tilde{r}_{\text{AB}}D_{\text{AB}}\beta}{k}} \quad (\text{I. 20})$$

где

$$\tilde{r}_{\text{AB}} = \frac{1}{\int_{r_{\text{AB}}}^{\infty} e^{U/kT} \cdot \frac{dr}{r^2}} \quad (\text{I. 21})$$

Уравнение (I. 20) было получено Дебаем [12] и Нойесом [9]. Оно применимо, например, к реакциям взаимодействия двух ионов, при котором появляются дальнедействующие кулоновские силы. При быстрых реакциях, когда частицы взаимодействуют при каждой встрече, константа скорости определяется диффузией ($k_{\text{набл}} = k_{\text{диф}} = Z_{\text{в}}$) и может быть рассчитана [в $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{сек})$] по уравнению (I. 22):

$$k_{\text{диф}} = 4\pi\tilde{r}_{\text{AB}}D_{\text{AB}} \quad (\text{I. 22})$$

Нетрудно показать, что при наличии кулоновских сил, когда (в эрг/молекула)

$$U = \frac{z_A z_B \cdot e^2}{\epsilon r_{\text{AB}}} \quad (\text{I. 23})$$

где z_A , z_B — заряды ионов А и В соответственно; e — заряд электрона, равный $4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ; ϵ — диэлектрическая проницаемость (принимается $d\epsilon/dT=0$).

$$\tilde{r}_{\text{AB}} = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon kT \left(e^{\frac{z_A z_B e^2}{\epsilon kT r_{\text{AB}}}} - 1 \right)} \quad (\text{I. 24})$$

Подставляя выражение для \tilde{r}_{AB} в уравнение (I. 22), получим [в $\text{см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{сек})$]

$$k_{\text{диф}} = \frac{4\pi z_A z_B e^2 D_{\text{AB}}}{\epsilon kT \left(e^{\frac{z_A z_B e^2}{\epsilon kT r_{\text{AB}}}} - 1 \right)} \quad (\text{I. 25})$$

или [в $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{сек})$]

$$k_{\text{диф}} = \frac{4\pi N Q D_{\text{AB}}}{\epsilon \left(e^{\frac{Q}{\epsilon r_{\text{AB}}}} - 1 \right) 1000} \quad (\text{I. 26})$$

где

$$Q = \frac{N z_A z_B e^2}{RT}$$

Если энергия электростатического взаимодействия по сравнению с тепловой мала, $(z_A z_B e^2 / \epsilon r_{AB}) \ll kT$, экспоненциальный член в знаменателе выражения (I.25) можно разложить в ряд, ограничившись первыми двумя членами. При этом выражение (I.25) превращается в (I.14) для реакции незаряженных частиц. Если взаимодействуют разнозаряженные ионы и кулоновская энергия больше тепловой:

$$z_A z_B e^2 / \epsilon r_{AB} < 0 \quad \text{и} \quad |z_A z_B e^2 / \epsilon r_{AB}| \gg kT$$

формула (I.25) приобретает вид $[см^3 / (\text{молекула} \cdot \text{сек})]$

$$k_{\text{диф}} = \frac{4\pi z_A z_B e^2 D_{AB}}{e kT} \quad (\text{I. 27})$$

или $[л / (\text{моль} \cdot \text{сек})]$

$$k_{\text{диф}} = \frac{4\pi N Q D_{AB}}{1000 e} \quad (\text{I. 28})$$

Выражая в (I.26) коэффициенты диффузии через коэффициенты вязкости по формуле (I.17) и полагая, что радиусы реагирующих ионов равны, получим $[л / (\text{моль} \cdot \text{сек})]$ уравнение Дебая [12]:

$$k_{\text{диф}} = \frac{8RT}{3000\eta} \cdot \frac{\delta}{e^\delta - 1} \quad (\text{I. 29})$$

где $\delta = Q/2\epsilon r$

Сопоставляя формулы (I.18б) и (I.29), получим отношение диффузионных констант скорости для реакций между заряженными и незаряженными частицами

$$\kappa = \frac{k_{\text{диф}} (\text{ионы})}{k_{\text{диф}} (\text{молекулы})} = \frac{\delta}{e^\delta - 1}$$

В табл. I.1 приведены отношения диффузионных констант в зависимости от заряда ионов и радиуса реагирующих частиц в воде.

Таблица I.1. Зависимость величины κ от произведения зарядов ионов $z_A z_B$ при разных расстояниях наибольшего сближения $d = 2r$ (Å) для воды при 25 °C [13]

$z_A z_B$	κ			
	$d=2,0$	$d=5,0$	$d=7,5$	$d=10,0$
+2	0,005	0,17	0,34	0,45
+1	0,1	0,45	0,60	0,69
-1	3,7	1,9	1,6	1,4
-2	7,1	3,0	2,2	1,9

Изложенный выше подход к рассмотрению химической реакции с позиций диффузии реагирующих частиц друг к другу в среде — континууме встречает ряд возражений, которые всегда надо иметь в виду.

1. Растворитель не является изотропной средой, в особенности вблизи реагирующих частиц, сильно с ним взаимодействующих, например ионов [14] (см. гл. III, § 2).

2. Величина диффузионных перемещений не бесконечно мала, а сравнима с размерами молекул. Однако имеются данные [15], что диффузионные перемещения могут быть относительно малы.

3. Частота диффузионных перемещений не бесконечно велика, так как непосредственно связана с реально существующими частотами колебаний в жидкостях. В обычных жидкостях эти частоты имеют порядок 10^{11} сек⁻¹, но могут достигать и 10^{13} сек⁻¹. Как показано в работе [16], для хорошего описания поведения системы законом Фика достаточно, чтобы частота перемещений превосходила в пять раз скорость любых других изменений в системе.

4. Направления диффузионных перемещений в пространстве не беспорядочны. Движение молекулы А оказывает влияние на относительное движение всех соседних молекул В. Это означает, что если положение А считается стационарным, направление движения молекул В в пространстве не может рассматриваться как независимое беспорядочное движение.

5. Общая средняя концентрация молекул В в растворе равна концентрации на бесконечном удалении от молекулы только при бесконечно малой концентрации последних, так как присутствие второй молекулы В существенно нарушает возможность приближения молекулы А. По данным работ [8] указанное нарушение не превышает 1%, что приемлемо, если молекулы А находятся друг от друга на расстоянии, равном $200 r_{\text{ЛВ}}$. Это условие выполняется при концентрациях А менее 10^{-5} моль/л. Если допустимо нарушение до 10%, предельной концентрацией становится концентрация 10^{-2} моль/л.

Для более правильного понимания кинетики жидкофазных процессов следует рассмотреть реальную молекулярную структуру жидкости.

§ 2. СТРУКТУРА ЖИДКОСТИ

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами, поэтому в их поведении проявляются черты обоих агрегатных состояний. Несмотря на то что в физике растворов давно уже при трактовке ряда свойств жидкостей используется представление об их структурных особенностях, в химической кинетике жидкофазных реакций используется, за редким исключением, представление о растворе как о бесструктурной анизотропной сплошной среде.

В настоящем параграфе мы очень кратко коснемся большой области современной физики и физической химии, изучающей природу жидкого состояния. Подробное изложение этого вопроса можно найти в монографиях [17—20] и сборнике [21].

Применение рентгенографических методов структурного анализа к исследованию жидкостей позволило обнаружить, что структура жидкости не является подобно газам совершенно беспорядочной. Еще в 1916 г. Дебай и Шеррер [16] на основе рентгеновского излучения бензола предположили наличие в жидкости подобия кристаллической структуры.

Дальнейшие рентгенографические исследования органических жидкостей привели к представлениям о наличии в относительном расположении частиц ближнего порядка, но отсутствии дальнего порядка, характерного для кристаллов. Стюарт [22] ввел понятие о «сиботактических» областях, содержащих лабильные микрокристаллические образования; в последних относительная ориентация частиц сохраняет достаточную правильность. Эти области не резко ограничены и непрерывно переходят одна в другую. Представления Стюарта сменились затем рассмотрением интегрального статистического распределения плотности частиц в жидкости. На основе рентгенографических данных для сравнительно простых жидкостей можно построить функцию распределения, характеризующую расположение в пространстве структурных единиц жидкости (атомов, молекул, групп).

Предположив у частиц жидкости шаровую симметрию, можно описать их упорядоченность функцией, вид которой должен зависеть от расстояния между частицами.

Если начало координат совместить с центром атома А (рис. I. 1), то вероятность $dP(r)$ нахождения второго атома в шаровом слое, ограниченном сферами r и $r + dr$, равна

$$dP(r) = W(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V} \quad (\text{I. 30})$$

где $W(r)$ — радиальная функция распределения или функция вероятности, определяющая характер расположения частиц по отношению к фиксированной; V — объем системы.

Функция $W(r)$ для разных агрегатных состояний различна [17]. Для газа, состоящего из несжимаемых шарообразных молекул радиуса ρ_A , функция $W(r) = 0$ при $r < 2\rho_A$. В отсутствие взаимодействия между молекулами, при малых плотностях и $r \geq 2\rho_A$ функция $W(r) = 1$, т. е. на расстоянии, большем $2\rho_A$, расположение частиц по отношению к А хаотическое, и нахождение их на любом расстоянии равновероятно (рис. I. 2а). Из рис. I. 2б видно, что функция распределения для жидкости испытывает несколько затухающих колебаний относительно $W(r) = 1$. Максимумы отвечают более вероятным межатомным расстояниям, минимумы — менее

вероятным. Вид функции распределения говорит о том, что каждая молекула жидкости окружена определенным числом ближайших соседей, однако тепловое движение приводит к нарушению порядка, возникающего при взаимодействии частиц между собой. На расстоянии нескольких молекулярных диаметров расположение молекул относительно A становится равновероятным, т. е. $W(r) \rightarrow 1$.

В отличие от газов и жидкостей, кристаллические твердые тела представляют собой упорядоченные системы. Идеальные кристаллы построены из полностью упорядоченных атомов или молекул, которые находятся на определенном расстоянии от центра. Радиальная функция $W(r)$ для кристаллов дискретна (рис. 1.2а).

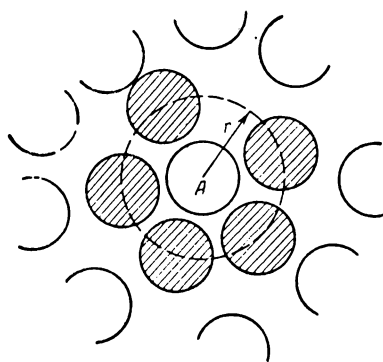


Рис. 1.1. Схема окружения молекулы A в жидкости.

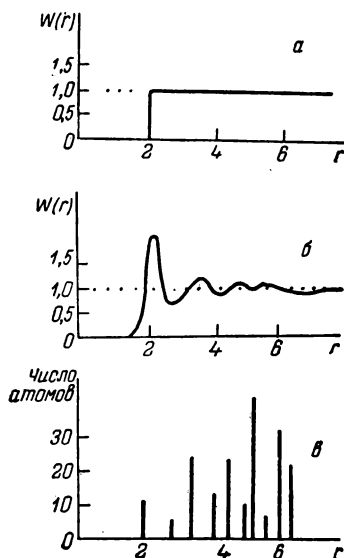


Рис. 1.2. Вид функции $W(r)$ для различных агрегатных состояний вещества [17]:

a — газ; b — жидкость; $в$ — твердое тело.

Вместо радиальной функции $W(r)$ для сжиженных газов или расплавов металлов часто пользуются функцией распределения атомной плотности $\rho(r)$ [23]. Обе функции связаны соотношением

$$\rho(r) = \frac{N}{V} W(r) \quad (1.31)$$

При беспорядочном расположении атомов $W(r) = 1$ и $\rho(r) = N/V = \rho_0$ (ρ_0 — средняя атомная плотность вещества).

Обнаруженный в жидкостях ближний порядок в значительной мере представляет собой плотностный эффект, связанный с определенной «твердостью» или непроницаемостью частиц. Если фиксировать положение одной частицы, то при достаточной средней плотности среды другие частицы будут располагаться послойно в

окрестности этой частицы. Статистическая обработка большого числа расстояний между твердыми шариками, замеренных после встряхивания шариков в плоском сосуде или после перемешивания их в трехмерном сосуде, приводит к радиальной функции распределения частиц (рис. 1.3). При сравнении рис. 1.3 с рис. 1.26 видно явное сходство функций распределения частиц.

Структуру жидкости можно представить как «размытую» за счет теплового движения молекул соответствующую кристаллическую решетку. Такая структурно-диффузионная модель жидкости,

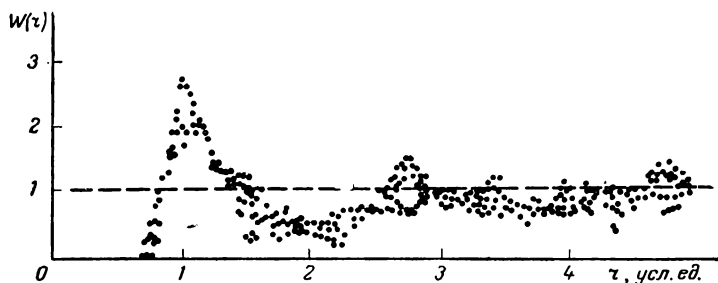


Рис. 1.3. Радиальная функция распределения частиц, полученная при моделировании свойств жидкости в опытах с жесткими шариками [19].

предложенная Принсом [24] и усовершенствованная другими авторами [18, 25, 26], дает наглядную картину формирования ее структуры. Пренебрежем трансляционным движением частиц жидкости и будем рассматривать только их нерегулярное колебательное движение.

Пусть центры колебаний размещены по узлам некоторой квазикристаллической решетки, которые случайным образом смещены друг относительно друга. Уширение пиков радиальной функции распределения частиц в жидкости происходит по двум причинам: колебания атомов около положения равновесия как в обычном кристалле и разброса самих центров колебаний. Так как разброс для каждой пары узлов предполагается независимым и случайным, при перемещении от некоторой выделенной частицы в любом направлении смещения узлов относительно этой частицы будут складываться по закону сложения независимых случайных величин, т. е. будут расти пропорционально квадратному корню из числа слагаемых. Таким образом, квазикристаллическость здесь оказывается только локальной (в макроскопическом масштабе длин) и не приводит к появлению дальнего порядка. Порядок будет отсутствовать на таком расстоянии от выделенной частицы, при котором средний разброс в положении центров колебаний превышает среднее расстояние между ближайшими частицами.

По структурно-диффузионной модели в результате «структурной диффузии» рассматриваемый нами некий k -тый пик функции распределения частиц в кристалле, характеризующийся координатой r_k , начинает «расплываться», превращаясь в соответствующий k -тый пик радиальной функции распределения жидкости. Причем принимается, что среднеквадратичная ширина пика функции распределения частиц в жидкости $\bar{\Delta}_k^2$ пропорциональна координате r_k соответствующего пика функции распределения частиц в кристалле:

$$\bar{\Delta}_k^2 = 6Dr_k \quad (I. 32)$$

По аналогии с уравнением диффузии коэффициент D в уравнении (I. 32) называется «коэффициентом структурной диффузии».

Сравнение экспериментальных функций распределения, полученных рентгенографически, с теоретическими, рассчитанными на основе подобранной модели решетки, особенно важно для изучения структуры жидкостей, состоящих из многоатомных молекул. Из этих жидкостей наиболее подробно изучена структура воды и водных растворов. В результате многочисленных исследований была подтверждена гипотеза о структуре воды, предложенная Берналом и Фаулером [27].

Эти авторы приняли эффективный радиус молекулы H_2O равным $1,4 \text{ \AA}$ и рассчитали кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в жидкой воде исходя из предположений о

плотнейшей упаковке молекул в воде, т. е. что она имеет структуру типа кварца. Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых привело к заключению о тетраэдрической структуре воды. Каждая молекула воды окружена по тетраэдру четырьмя ближайшими соседями, с которыми она образует водородные связи: с двумя за счет своих протонов, а с другими двумя за счет неподеленных пар $2s$ - и $2p$ -электронов атома кислорода.

На рис. I.4 первый максимум кривой распределения при $r_1 = 2,9 \text{ \AA}$ соответствует ближайшему расстоянию между соседними молекулами; площадь под ним равна ~ 4 . Вторым максимум при $r_2 = 4,5 \text{ \AA}$ отвечает расстоянию между следующими соседями — молекулами соседними, вдоль ребра тетраэдра. Интересно, что представление о воде как «плотнупакованной» жидкости встречает затруднения уже при объяснении наблюдаемой плотности.

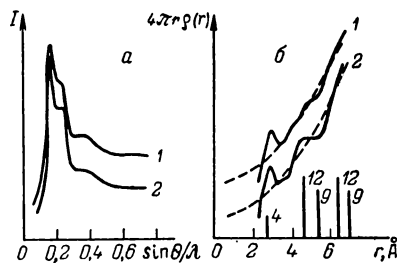


Рис. I.4. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (а) и функции атомного распределения (б) для воды при различных температурах [28]:

1 — 335°K ; 2 — 286°K .

Предположим, что вода имеет плотнейшую упаковку с координационным числом 12. Тогда при радиусе молекулы $r = 1,4 \text{ \AA}$ плотность (g/cm^3) была бы равна

$$d = \frac{M}{V} = \frac{M}{\frac{a^3}{4} N \cdot 10^{-24}} = \frac{18 \cdot 4}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-24}} = 1,89$$

где $a^3/4$ — объем, приходящийся на одну молекулу в кубической гранецентрированной ячейке, соответствующей плотнейшей упаковке ($a = 4r/\sqrt{2}$).

Для того чтобы плотность была равной $1,0 \text{ г/см}^3$, радиус должен быть равен $1,73 \text{ \AA}$, что неправдоподобно. Таким образом, структура воды существенно отличается от плотнейшей и является рыхлой, схожей со структурой льда. (При плавлении льда пустоты частично заполняются молекулами, так что при 298°K занято около половины пустот [29]. При заполнении их происходит увеличение координационного числа воды [30].)

При растворении в воде электролита его ионы в зависимости от своей природы более или менее искажают структуру воды. Степень искажения связана с размерами иона и характером взаимодействия его с водой. Например, в разбавленных растворах однозарядных ионов эти искажения невелики, но двухзарядные ионы даже при больших разбавлениях сильно искажают исходную структуру воды. Структура сольватных оболочек будет особо обсуждаться в главе III, однако в настоящем параграфе следует осветить вопрос о флуктуации координационных чисел жидкостей.

Знание радикальной функции распределения жидкостей позволяет вычислить, как меняются средние координационные числа \bar{n}_k жидкости в результате флуктуаций [19]. Определим средние координационные числа \bar{n}_1 и \bar{n}_2 после интегрирования выражения для числа частиц жидкости, соответствующих первым двум максимумам радиальной функции распределения:

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{V} \int_0^{r_{m_1}} 4\pi r^2 W(r) dr \quad \text{и} \quad \bar{n}_2 = \frac{1}{V} \int_0^{r_{m_2}} 4\pi r^2 W(r) dr \quad (I. 33)$$

где r_{m_1} и r_{m_2} — координаты первого и второго максимумов соответственно.

С помощью корреляционных функций Фишер и Прохоренко [31, 32] получили формулы для расчета флуктуаций $(\bar{n}_1)^2$ и $(\bar{n}_2)^2$ первого и второго координационных чисел; указанные формулы приведены в работах [17, 19, 31, 32]. Результаты расчета по ним показывают, что в первой координационной сфере жидкости координационные числа флуктуируют в интервале 25—30%, а во второй — в интервале 40—50%. Это означает, что координационные числа в жидкостях являются сугубо средними величинами и принципиально отличаются от координационных чисел в кристаллах.

При флуктуациях, равных 50% и более, координационным числам, начиная с \bar{n}_2 , трудно придать определенный смысл. Анализ уравнений для флуктуаций координационных чисел показывает, что эти флуктуации противоположны по знаку.

В плотноупакованных структурах, таких как жидкие металлы и инертные газы, более вероятны отклонения \bar{n}_1 в сторону уменьшения. Для жидкостей с ажурной структурой типа воды надо ожидать противоположного результата, что действительно подтверждается [33].

Данные о флуктуации координационных чисел имеют очень важное значение при трактовке термодинамического и кинетического поведения веществ в растворах. Рассматривая сольватную оболочку растворенного вещества, следует учитывать не столько средние координационные числа ближайших соседей, сколько функции распределения вероятностей координационных чисел $W(n)$. Как видно из рис. 1.5, кроме среднего координационного числа, значительной вероятностью обладают и другие значения n . Например, для воды наряду с большой вероятностью того, что n равна 4 и 5, необходимо учитывать также вероятность появления координационных чисел 3 и 6. Подобная картина наблюдается и для аргона. Конечно, чрезвычайный интерес представляют функции распределения координационных чисел в сольватных оболочках ионов или других растворенных частиц, однако имеющиеся в литературе данные по этому вопросу крайне ограничены.

Очень тесно к вопросам о структуре жидкости примыкает вопрос о перемещении частиц жидкости или частиц растворенных веществ в этой «структурированной» квазикристаллической среде. Согласно существующим представлениям, введенным Френкелем [18], тепловое движение частиц жидкости вдали от критической точки представляет собой нерегулярные колебания со средней частотой $1/\tau_0$ (τ_0 — период колебания частицы в клетке), близкой к частотам колебания атомов в кристаллических телах, и амплитудой, определяемой размерами «свободного объема» внутри полости, окруженной соседями. Поколебавшись около одного положения равновесия в течение некоторого времени, рассматриваемая частица может перескочить в новое положение равновесия, расположенное по соседству на расстоянии, примерно равном расстоянию между соседними атомами. Для того чтобы частица могла выйти из полости или клетки, преодолев сопротивление ближайших

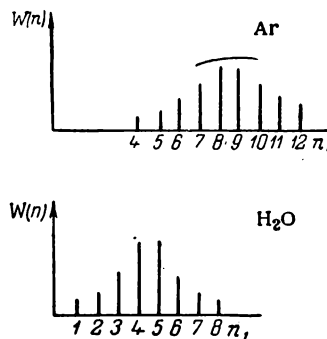


Рис. 1.5. Функции распределения координационных чисел для аргона и воды [17].

соседей, система (частица и ее соседи) должна иметь избыток свободной энергии — свободную энергию активации E .

Уравнение Френкеля, связывающее время «оседлой жизни», или время релаксации τ , с периодом колебаний τ_0 частицы в клетке и температурой, имеет вид

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (I. 34)$$

Временем релаксации определяется средняя скорость w перемещения частиц в жидкости:

$$w = \frac{r_{\text{ср}}}{\tau} = \frac{r_{\text{ср}}}{\tau_0} e^{-E/kT} \quad (I. 35)$$

где $r_{\text{ср}}$ — среднее межатомное расстояние в жидкости.

Коэффициент самодиффузии, характеризующий скорость взаимного перемешивания частиц в жидкости, равен

$$D = \frac{r_{\text{ср}}^2}{6\tau} = \frac{r_{\text{ср}}^2}{6\tau_0} e^{-E/kT} \quad (I. 36)$$

Откуда следует, что предельная скорость диффузии, достижимая в случае $E \rightarrow 0$ и $e^{-E/kT} \rightarrow 1$, при $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек и $r_{\text{ср}}^2 \approx 10^{-16}$ см² будет равна примерно 10^{-3} см²/сек. Фактически коэффициенты диффузии имеют значения $\sim 10^{-5}$ см²/сек, т. е. экспоненциальный множитель $e^{-E/kT} \approx 10^{-2}$ или $E \approx 4kT \approx 2,4 \div 10$ ккал/моль (при $300 \div 800^\circ\text{K}$).

Необходимо специально остановиться на том, что структура жидкости, которую надо принимать во внимание при рассмотрении процессов в растворах, зависит от скорости протекания этих процессов или от характеристического времени процесса t . Согласно формуле (I. 34), для жидкости существуют два характеристических времени: τ_0 — средний период колебаний частиц и τ — среднее время «оседлой жизни» частицы во временном положении равновесия. При достаточном отделении от критической точки, когда $\tau_0 \ll \tau$, следует различать три вида «структуры» жидкости [19]:

1) мгновенную структуру ближнего окружения некоторой частицы («своей» или «чужой»), существенную для быстрых процессов с характеристическим временем $t \ll \tau_0$;

2) среднюю структуру ближнего окружения некоторой частицы («своей» или «чужой»), существенную для процессов с характеристическим временем t , когда $\tau_0 \ll t \ll \tau$;

3) среднюю структуру ближнего окружения некоторой частицы («своей» или «чужой»), время жизни которой $t \gg \tau$, существенную для медленных или равновесных процессов.

Рассмотрим, согласно работе [19], характерные особенности каждого из вышеперечисленных видов упорядоченности, применимых, строго говоря, лишь к идеальным жидкостям, но которые,

несомненно, нужно учитывать и при рассмотрении физических и химических процессов в реальных растворах.

Первый вид. Высокий уровень флуктуаций координационных чисел, который для n_2 достигает 40—50%, а n_3 , n_4 и т. д. вовсе лишает определенности, свидетельствует об отсутствии упорядоченности кристаллического типа даже в малых областях. Повторяемость структуры в пределах нескольких элементарных ячеек молекулярных размеров отсутствует. Амплитуда нерегулярных тепловых колебаний частиц жидкости сравнима с межатомными расстояниями, поэтому мгновенное расположение частиц характеризуется высокой степенью неупорядоченности.

Второй вид. Частицы имеют некоторое среднее расположение. Если выделить в окрестности некоторой частицы небольшое число m ($m \approx 10 \div 20$) соседних частиц, то за время, большее τ_0 , но заметно меньшее τ/m , примерные центры колебаний этой группы частиц практически окажутся неподвижными. Вблизи температуры плавления такой средний порядок должен обладать высокой «квазикристалличностью» в малых объемах с некоторой анизотропией и повторяемостью структуры. Время жизни такой сравнительно упорядоченной структуры невелико — около τ/m . С течением времени структура непрерывно меняется.

Третий вид. «Квазикристалличность» структуры небольшой группы частиц совершенно утеряна и остается лишь радиальная плотностная ближняя упорядоченность. Именно эта упорядоченность регистрируется при рентгенографических исследованиях жидкости и описывается радиальными функциями распределения.

В ходе приведенных выше рассуждений всюду предполагалось, что $\tau_0 \ll \tau$. Для выполнения этого условия согласно уравнению (I.34) достаточно, чтобы $100 \geq e^{E/kT} > 10$ или, приближенно, $9T \geq E > 5T$ (в кал/моль). При изучении реакций в растворах температуры обычно не превышают $373 \div 400^\circ\text{K}$, т. е. $3600 \geq E > 2000$, что соответствует наблюдаемым значениям для воды и спиртов [18].

В области более высоких температур различия между τ_0 и τ и, тем более, между τ_0 и τ/m менее существенны. В таких условиях второй вид упорядоченности не имеет места. Для времен $t \gg \tau$ будут существовать лишь неупорядоченная мгновенная структура и радиальная ближняя упорядоченность.

§ 3. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ КАК ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ПАРЫ РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

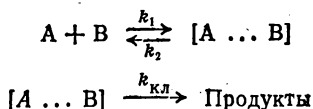
На основе изложенного в предыдущих параграфах материала можно достаточно хорошо описать поведение в растворе двух частиц А и В, способных к химической реакции друг с другом. Каждая из частиц скачками, следующими друг за другом

через время τ , беспорядочно перемещается в среде растворителя со скоростью $w = (r/\tau_0)e^{-E/kT}$, равной примерно $10^2 \div 10^4$ см/сек. В результате перемещений происходят случайные встречи частиц, которые можно рассматривать как результат взаимной диффузии с коэффициентом $D_{AB} = D_A + D_B$. Встреча означает попадание обеих частиц в одну структурную ячейку или клетку жидкости; образовавшаяся диффузионная пара окружена молекулами растворителя.

В клетке частицы испытывают колебания со средней частотой $1/\tau_0 \approx 10^{12} \div 10^{13}$ сек⁻¹, во время которых происходит их столкновение с молекулами растворителя и между собой. Время пребывания τ частиц в клетке равно примерно $10^{-8} \div 10^{-11}$ сек при значениях экспоненциального множителя $e^{E/kT} \approx 10^2 \div 10^4$. Если за время τ химическая реакция не успевает пройти, то частицы снова расходятся, перескакивая в другое структурное окружение. Таким образом, необходимым условием химической реакции в растворе является предварительное попадание в результате диффузии частиц А и В в одну структурную ячейку жидкости—некий «микро-реактор» молекулярных размеров, или клетку. В этом «микро-реакторе», размер которого примерно несколько Å, частицы диффузионной пары претерпевают в дальнейшем соударения и реагируют.

На необходимость учета при рассмотрении химической реакции концентрации таких предварительных диффузионных пар впервые указал Бьеррум [34]. Его «штосс-комплекс» АВ* (от слова «штосс» — удар) — физическое образование, основной характеристикой которого является расстояние r_{AB} . Скорость реакции пропорциональна стационарной концентрации комплексов АВ*. Христиансен [35] дал подробный вывод выражения для скорости реакции в растворе, рассматривая в качестве необходимой стадии равновесное образование диффузионного комплекса А—В при приближении В к А на расстояние r_{AB} . В последнее время эта точка зрения была на более высоком уровне рассмотрена Нортом [10], соображения которого будут изложены в настоящем параграфе.

Рассмотрим реакцию в жидкой фазе как двухстадийный процесс (первая стадия диффузионная, вторая химическая):



где k_1 и k_2 — диффузионные «константы скорости»; $k_{кл}$ — константа скорости химической реакции; $[A \dots B]$ — диффузионная пара частиц, попавшая в клетку.

В клетке проходит элементарная химическая бимолекулярная реакция между частицей А и частицей В с образованием промежуточного или конечного продукта реакции. Концентрации реагирую-

щих частиц обозначим через c_A и c_B , концентрацию диффузионных пар — c_{AB} . Через некоторое время после соприкосновения реагентов устанавливается полустационарное состояние:

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = 0 = k_1 c_A c_B - k_2 c_{AB} - k_{кл} c_{AB} \quad (I. 37)$$

откуда

$$c_{AB} = \frac{k_1 c_A c_B}{k_2 + k_{кл}} \quad (I. 38)$$

Скорость образования продуктов реакции равна

$$\frac{dc_{\text{прод}}}{dt} = k_{кл} c_{AB} = k_{\text{набл}} c_A c_B \quad (I. 39)$$

где наблюдаемая константа скорости

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_1 k_{кл}}{k_2 + k_{кл}} \quad (I. 40)$$

Если химическая реакция медленней, чем транспортные процессы, и $k_2 \gg k_{кл}$, то уравнение (I. 40) упрощается:

$$k_{\text{набл}} = K_{AB} k_{кл} \quad (I. 41)$$

где $K_{AB} = k_1/k_2$ — константа диффузионного равновесия, характеризующая стационарную концентрацию диффузионных пар в системе ($c_{AB} = K_{AB} c_A c_B$).

Константа равновесия K_{AB} зависит от числа встреч в растворе, а также от структуры и других свойств жидкости. Принципиальное отличие выражений (I. 40) и (I. 41) от (I. 36) состоит в том, что в наблюдаемую константу, даже если скорость реакции много меньше скорости диффузии, входит множитель, зависящий от диффузионных характеристик раствора.

При выводе выражений (I. 40) и (I. 41) предполагалось: концентрация реагентов в зоне реакции равна средней концентрации в растворе, что несправедливо только для очень быстрых реакций (см. § 2). Таким образом, рассмотренная схема предполагает, что бимолекулярная реакция может быть формально описана как результат «мономолекулярного» превращения диффузионной пары.

Равновесная концентрация диффузионных пар

В простейшем случае принимают, что молекулы реагентов и растворителя идентичны по размерам и силе межмолекулярных взаимодействий, т. е. раствор является идеальным; среда в целом рассматривается как континуум. Тогда при реакции А и В число диффузионных пар АВ, случайно образовавшихся в единице объема, равно произведению числа частиц А в единице объема и вероятности найти частицу В в зоне, непосредственно окружающей

частицу А (эта вероятность в нашей идеализированной системе не отличается от вероятности найти ее в любой части раствора), т. е.

$$c_{AB} = 4\pi\bar{r}_{AB}^2 \delta\bar{r} c_A c_B \quad (I. 42)$$

где \bar{r}_{AB} — среднее расстояние между центром молекулы А и центрами ближайших соседей В (см. рис. 1.1); $\delta\bar{r}$ — средняя толщина слоя ближайших соседей, которая в нашем случае близка к \bar{r}_{AB} .

Из уравнения (I. 42) следует, что константа равновесия

$$K_{AB} = 4\pi\bar{r}_{AB}^2 \delta\bar{r} \quad (I. 43)$$

а для реакции двух молекул А

$$K_{AA} = 2\pi\bar{r}_{AA}^2 \delta\bar{r} \quad (I. 44)$$

Если реагирующие молекулы по размеру меньше молекул растворителя и концентрация их мала, $\delta\bar{r}$ будет характеристикой растворителя. Для простоты можно положить, что и \bar{r}_{AB} определяется природой растворителя. При значениях $\bar{r}_{AB} \approx \delta\bar{r} \approx 5 \text{ \AA}$ константа $K_{AB} = 1,6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/\text{молекула} = 1 \text{ л/моль}$. Для небольших по размеру молекул в растворителе типа воды, где $\bar{r}_{AB} \approx \delta\bar{r} \approx 3 \text{ \AA}$, $K_{AB} \approx 0,4 \text{ л/моль}$. Таким образом, величина $k_{\text{набл}}$ в уравнении (I. 41) в указанных условиях будет близка к $k_{\text{кл}}$.

Концентрация диффузионных пар с учетом взаимодействия частиц в диффузионной паре может быть вычислена также для регулярных растворов, в которых константа равновесия определяется изменением потенциальной энергии при переходе контактов реагент — растворитель в контакты реагент — реагент и растворитель — растворитель. Ниже приведен вывод Норта [10] на основе теории регулярных растворов [36, 37].

Рассмотрим образование пары одинаковых частиц А:



где S — молекула растворителя.

Изменение энергии в этом процессе равно.

$$E_{AS} = U_{AS} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{SS}) \quad (I. 45)$$

где U_{AS} , U_{AA} и U_{SS} — потенциальные энергии соответствующих взаимодействий, зависящие от расстояния между частицами и от потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Тогда

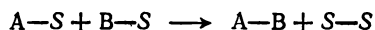
$$[A-A] = \frac{[A-S]^2}{4[S-S]} e^{2E_{AS}/kT} \quad (I. 46)$$

(обозначения в квадратных скобках — концентрации соответствующих образований). Для очень разбавленных растворов, заменяя

$[A-S]$ на $n[A]$ и $[S-S]$ на $n[S]/2$, где n — координационное число жидкости, получим:

$$K_{AA} = \frac{1}{2} \frac{n}{[S]} e^{\frac{2E_{AS}}{kT}} \quad (\text{I. 47})$$

Так же точно для образования пары частиц A и B



соответствующие изменения энергии будут равны:

$$\begin{aligned} E_{AS} &= U_{AS} - \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{SS}) \\ E_{BS} &= U_{BS} - \frac{1}{2} (U_{BB} + U_{SS}) \\ E_{AB} &= U_{AB} - \frac{1}{2} (U_{AA} + U_{BB}) \end{aligned} \quad (\text{I. 48})$$

Откуда

$$K_{AB} = \frac{n}{[S]} e^{\frac{2(E_{AS} + E_{BS} - E_{AB})}{kT}} \quad (\text{I. 49})$$

Если растворенные частицы R и молекулы растворителя S способны к сильному межмолекулярному взаимодействию (R и S , S и S , R и R) число диффузионных пар будет зависеть от энтропии конфигурации раствора в целом. Норт [10] рассмотрел равновесие между одиночными полностью сольватированными частицами реагента и их парами. В системе вследствие сильных взаимодействий могут образовываться ассоциаты с разной пространственной конфигурацией, содержащие различное число частиц R и молекул растворителя S . Предполагают, что находящиеся в единице объема N_R частиц реагента и N_S частиц растворителя взаимодействуют так, что образуют $N_{\text{пар}}$ пар, освобождая при этом не вошедшие в пары частицы R . Следует различать число пар частиц реагента $N_{\text{пар}}$ и число контактов реагент — реагент, N_{RR} . Например, три частицы реагента могут образовать равнобедренный треугольник с тремя контактами реагент — реагент, но в такой системе содержится лишь одна пара плюс единичная частица реагента, т. е. $N_{\text{пар}} \neq N_{RR}$.

При взаимодействии между собой ассоциатов, находящихся в виде простейших образований, имеется следующее соответствие между $N_{\text{пар}}$ и N_{RR} [10]:

изолированные пары	$N_{RR} = N_{\text{пар}}$
изолированные треугольники	$N_{RR} = 3N_{\text{пар}}$
изолированные квадраты	$N_{RR} = 2N_{\text{пар}}$
изолированные тетраэдры	$N_{RR} = 2N_{\text{пар}}$

изолированные октаэдры	$N_{RR} = 4N_{\text{пар}}$
изолированные кубы	$N_{RR} = 3N_{\text{пар}}$
бесконечная линия	$N_{RR} = 2N_{\text{пар}}$

В общем случае число пар в единице объема может быть рассчитано по формуле:

$$N_{\text{пар}} = \frac{N_R + N_S - \gamma(N_S - nN_R)}{2 + 2n\gamma} \quad (\text{I. 50})$$

где n — координационное число растворителя;

$$\gamma = \left(\frac{N_R + N_S}{n} \right)^{\frac{n+1}{2n}} e^{-\frac{n+1}{n} \cdot \frac{E_{RS}}{kT}} \quad (\text{I. 51})$$

Тогда скорость реакции, согласно уравнению (I. 39), будет равна

$$\frac{dc_{\text{прод}}}{dt} = k_{\text{кл}} N_{\text{пар}} = \frac{k_{\text{кл}} [N_R + N_S - (N_S - nN_R) \gamma]}{2(1 - n\gamma)} \quad (\text{I. 52})$$

При больших значениях E_{RS}/kT из выражения (I. 52) следует почти первый порядок относительно N_R . Это означает, что реакция протекает с участием полностью димеризованного исходного реагента.

Для неидеальных растворов стационарная концентрация диффузионных пар c_{AB} должна быть записана через термодинамические активности:

$$c_{AB} = K_{AB} c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \quad (\text{I. 53})$$

где f_A , f_B и f_{AB} — соответствующие коэффициенты активности.

Комбинируя уравнения (I. 39) и (I. 53), получим выражение для наблюдаемой константы скорости реакции:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{кл}} K_{AB} \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \quad (\text{I. 54})$$

Расчет коэффициентов активности и с их помощью констант скорости будет рассмотрен в главах IV и V.

Число соударений между частицами, входящими в диффузионную пару, и константа скорости реакции

Частицы реагентов, попав в клетку — «микрореактор» и образовав пару, претерпевают соударения. Эти соударения могут происходить в результате взаимного колебания частиц, рассматриваемого обычно как колебание одной частицы относительно ближайших соседей, среди которых будет одна или несколько частиц второго реагента. Обычно предполагают, что во время встречи мо-

лекулы ведут себя как гармонические осцилляторы. Оси, относительно которых происходят колебания, вращаются так, что молекула движется по сферическому объему. Частота ν таких колебаний, соответствующих периоду τ_0 , является функцией свойств жидкости. Из классической механики с учетом больцмановского распределения колебательной кинетической энергии гармонического осциллятора можно получить выражение для среднего периода колебаний [38]:

$$\left(\frac{\tau_0}{2}\right)_{\text{ср}} = \frac{a}{3} \left(\frac{\pi m}{kT}\right)^{1/2} \quad (\text{I. 55})$$

Откуда

$$\nu = \frac{3}{2a} \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \quad (\text{I. 56})$$

где a — средняя амплитуда колебаний; m — приведенная масса колеблющейся частицы.

Если величину a принять равной удвоенному линейному расширению квазирешетки жидкости при изменении температуры от абсолютного нуля до T , то пренебрегая колебаниями при абсолютном нуле, получим [10] выражение

$$a = 2\alpha T \quad (\text{I. 57})$$

где α — коэффициент линейного расширения жидкости.

Тогда из выражений (I. 56) и (I. 57)

$$\nu = \frac{3}{4\alpha} \left(\frac{k}{\pi m T}\right)^{1/2} \quad (\text{I. 58})$$

В литературе приведен ряд формул, которые могут быть использованы для вычисления частоты колебаний молекул жидкости [10, 39—41]. Они дают близкие по величине значения частоты гармонических колебаний частицы вблизи положения равновесия. Амплитуда колебаний должна быть такой, чтобы столкновение колеблющейся молекулы со «стенкой» клетки было упругим и очень «нежным», достаточным лишь для возникновения возвращающей гуконской силы. По всей видимости такие колебания с малой амплитудой a , удовлетворяющей условию гармоничности колебаний, не могут привести к соударениям, в результате которых будет происходить химическая реакция при встрече. Для того чтобы колебание привело к «чувствительному» столкновению, его амплитуда должна быть больше некой величины a' , чему соответствует колебательная энергия большая, чем E'_v (энергия на моль). Тогда средняя частота колебаний реагентов, приводящая к «активному» соударению, будет

$$\nu' = \nu e^{-E'_v/RT} \quad (\text{I. 59})$$

Можно предположить [40], что E'_v близка к значению энергии активации, требуемой для «выскакивания» частицы из клетки, окружающей молекулу, и практически равной френкелевской энергии E «разрыхления» клетки (см. § 2).

Учитывая, что любое направление колебания в пространстве x , y , z равновероятно и при каждом колебании с частотой ν происходит столкновение с двумя молекулами ближайшего окружения колеблющейся частицы, вероятность столкновения одной частицы с любым из соседей в секунду равна:

$$n'_{\text{кл}} = 6\nu' \quad (\text{I. 60})$$

а с определенным соседом

$$n_{\text{кл}} = \frac{6\nu'}{n} \quad (\text{I. 61})$$

где n — среднее координационное число квазирешетки в жидкости.

Используя приведенные выше уравнения, можно получить выражение для константы скорости реакции между частицами в клетке. Для реакции двух частиц А и В в разбавленном растворе, если частица В занимает одно место из n молекул, окружающих А

$$k_{\text{кл}} = n_{\text{кл}} e^{-E/RT} \quad (\text{I. 62})$$

При реакции частицы А с молекулой растворителя S, если концентрация А мала и частице достаточно столкнуться с любой молекулой из ближайшего окружения

$$k_{\text{кл}} = n'_{\text{кл}} e^{-E/RT} \quad (\text{I. 63})$$

В том случае, когда реакция идет в чистой жидкости между двумя молекулами растворителя, для того чтобы не учитывать одну молекулу дважды, надо n' поделить на два:

$$k_{\text{кл}} = \frac{1}{2} n'_{\text{кл}} e^{-E/RT} \quad (\text{I. 64})$$

Согласно уравнениям (I.59), (I.61) и (I.62), выражение для константы скорости бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow \text{Продукты}$ в клетке имеет вид:

$$k_{\text{кл}} = P \frac{6\nu}{n} e^{-\frac{E+E'_v}{RT}} \quad (\text{I. 65})$$

где P — стерический множитель.

Наблюдаемая константа скорости, согласно уравнению (I.41), равна:

$$k_{\text{набл}} = P \frac{6\nu}{n} K_{AB} e^{-\frac{E+E'_v}{RT}} \quad (\text{I. 66})$$

Если использовать для ν формулу (I.56), а для K_{AB} уравнение (I.43), предэкспоненциальный множитель $Z_{ж}$ в выражении для $k_{набл}$ примет вид:

$$Z_{ж} = P \frac{6}{n} \cdot \frac{3}{2a} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} 4\pi \bar{r}_{AB}^2 \delta \bar{r} \quad (I.67)$$

Полагая $n \approx 6$ и $\delta \bar{r} \approx \bar{r}_{AB}$, получим:

$$Z_{ж} = \frac{6\bar{r}_{AB}^2}{a} \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} \quad (I.68)$$

Фаулер и Слейтер [42], рассматривая иную модель (молекула А соударяется с молекулой В, находящейся в ближайшем окружении), получили для числа соударений следующую формулу:

$$Z_{ж} = 0,5 \frac{\sigma_{AB}^2}{r} \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} \quad (I.69)$$

где σ_{AB} — среднее расстояние между А и В.

Интересно сопоставить выражения (I.68) и (I.69) с выражением (I.2) для числа соударений в газе, которое удобней написать в виде:

$$Z_{г} \approx 2,8 r_{AB}^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

Предположив, что $\bar{r}_{AB} \approx \delta \bar{r} \approx a \approx \sigma_{AB} \approx r \approx r_{AB} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, трудно заметить, что вычисленные из уравнений (I.68) и (I.69) значения $Z_{ж}$ различаются не более, чем на порядок, и с точностью до коэффициента равна $Z_{г}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cottrell T. L., McCoubrey J. C., *Molecular Energy Transfer in Gases*, London, Butterworth, 1961, p. 3.
2. Johnson P. A., Babb A. L., *Chem. Rev.*, **56**, 429 (1956).
3. Leffler J. E., Grunwald E. *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, New York, Wiley, 1963, p. 60.
4. Christiansen J. A., *Z. phys. Chem.*, **113**, 35 (1924).
5. Smoluchowski M. V., *Z. phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).
6. Collins F. C., Kimball G. E., *J. Colloid Sci.*, **4**, 425 (1949).
7. Collins F. C., *J. Colloid Sci.*, **5**, 499 (1950).
8. Frisch H. L., Collins F. C., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1797 (1952).
9. Noyes R. M. In «Progress in Reaction Kinetics», v. 1, Oxford — London — New York — Paris, 1961, p. 129.
10. North A. M. *The collision theory of chemical reaction in liquids*. Methuen, London, Wiley, New York, 1964.
11. Chandrasekhar S., *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1 (1943).
12. Debye P., *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265 (1942).
13. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе, Пер. с англ., М., «Мир», 1966. См. с. 21.
14. Laidler K. J. *Canad. J. Chem.*, **37**, 138 (1959).
15. Noyes R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5486 (1956).

16. Debye P., Scherrer P., Phys. Z., 17, 217 (1916).
17. Крышевский А. Ф. Рентгенография жидкостей. Киев, Изд-во КГУ, 1966.
18. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1945.
19. Фишер И. З., Статистическая теория жидкостей, М., Физматгиз, 1961.
20. Гильшфельдер Д., Кортисс Н., Бард Р. Молекулярная теория жидкостей и газов, пер. с англ., М., Издательство, 1961.
21. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
22. Stewart W. G., Phys. Rev., 31, 174 (1929); 32, 153 (1929); 35, 726 (1930).
23. Zernike F., Prins I., Z. Phys., 41, 184 (1927).
24. Prins I., Petersen H., Physica, 3, 147 (1936).
25. Глауберман А. Е., ЖЭТФ, 22, 249 (1952).
26. Глауберман А. Е., Цветков В. П., ДАН СССР, 106, 623 (1956).
27. Бернал Д., Фаулер Р., УФН, 14, 586 (1934).
28. Morgan J., Warren B., J. Chem. Phys., 6, 666 (1938).
29. Danford M., Levy H., J. Am. Chem. Soc., 84, 3965 (1962).
30. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
31. Фишер И. З., Прохоренко В. К., ЖФХ, 31, 2145 (1957).
32. Прохоренко В. К., Фишер И. З., ЖФХ, 83, 1852 (1959).
33. Прохоренко В. К., Самойлов О. Я., Фишер И. З., ДАН СССР, 125, 396 (1959).
34. Bjerrum N., Z. phys. Chem., 108, 82 (1924); 118, 252 (1925).
35. Christiansen J. A., Z. phys. Chem., 113, 35 (1924).
36. Guggenheim E. A., Mixtures: The theory of equilibrium properties of some classes of mixtures, solutions and alloys, Pergamon Press Oxford, 1952.
37. Prigogine I., The molecular theory of solutions, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.
38. Bradley R. S., Trans. Faraday Soc., 33, 1185 (1937).
39. Andrade E. H., Proc. Phys. Soc., 52, 748 (1940).
40. Waring C. E., Becher P., J. Chem. Phys., 15, 1488 (1947).
41. Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves, Academic Press, New York, London, 1959.
42. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. А. Статистическая термодинамика. Пер. с англ., М., Издательство, 1949.

Частицы, находящиеся в растворе, взаимодействуют друг с другом и с растворителем. Характер этих взаимодействий, их энергия различны в зависимости от типа частиц и природы сил, действующих между ними. Природа межмолекулярных, ион-молекулярных, радикал-ионных сил очень сложна, детальное обсуждение ее не входит в нашу задачу. Остановимся только на основных наиболее хорошо изученных типах взаимодействия между частицами.

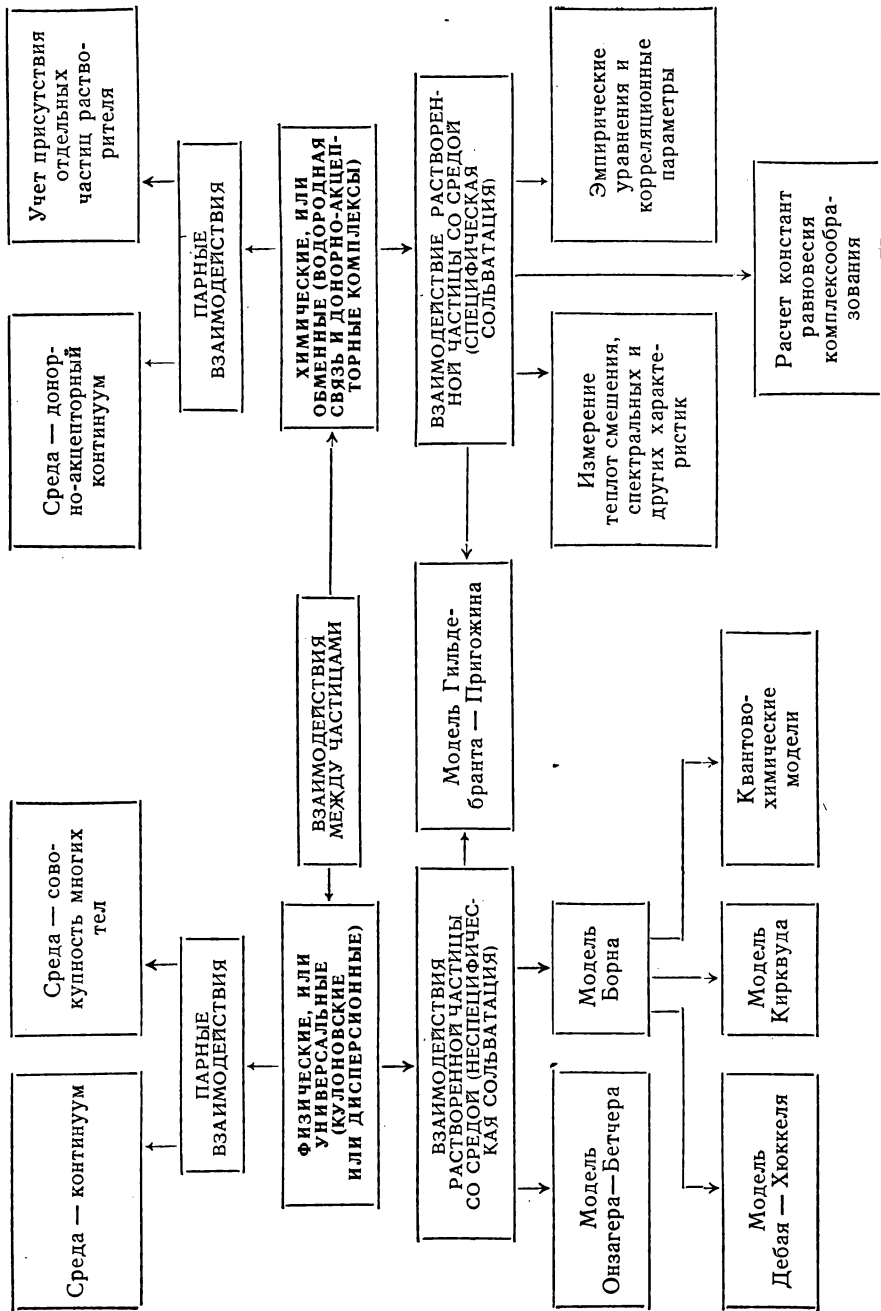
Все основные типы взаимодействий присущи и растворенным частицам, и молекулам растворителя. Однако из-за того, что растворитель всегда находится в избытке, приходится иметь дело с действием большого числа его молекул на одну или две растворенные реагирующие частицы. Такое действие имеет много особенностей, проявляющихся в тех или иных конкретных случаях. Для учета влияния растворителя на поведение частиц в растворе обычно используют два несколько отличающихся между собой подхода:

1) учет влияния среды на энергию парных взаимодействий между растворенными частицами;

2) расчет энергии и свободной энергии взаимодействия отдельной растворенной частицы со средой. Оба эти подхода известны уже давно. Типичными примерами их являются учет влияния величины диэлектрической проницаемости на электростатические взаимодействия двух частиц и расчет свободной энергии сольватации иона по Борну. При рассмотрении кинетики реакций в растворе первый подход обычно применяется тогда, когда пользуются представлениями теории соударений, второй — когда пользуются представлениями теории абсолютных скоростей реакций (см. гл. IV и V).

В основе современных представлений о взаимодействии растворенных частиц со средой лежат фундаментальные работы Борна [1], Дебая [2], Леннард-Джонса [3], Кеезома [4], Лондона [5, 6], Кирквуда [7] и Онзагера [8].

Ниже приведена схема, в которой сделана попытка систематизировать представления о взаимодействиях в растворе. Взаимодействия можно условно разделить по характеру действующих сил на физические и химические; в схеме указаны модели и методы количественной оценки энергетики этих взаимодействий.



В последнее время теория взаимодействий растворенных частиц с растворителем развивается в следующих направлениях:

1) усовершенствование классических представлений Борна — Онзагера — Кирквуда, в которых среда рассматривается как континуум, за счет учета микродиэлектрической проницаемости вблизи растворенной частицы [9—12] и уточнения природы и величины реактивного поля вокруг частицы [13];

2) развитие континуальной модели полярной жидкости, в которой учитывается зависимость поляризации от времени [14, 15];

3) проведение расчетов энергии взаимодействия растворенной частицы с каждой из молекул растворителя в первой сольватной оболочке [16—19];

4) расчет влияния молекул растворителя на энергию парных взаимодействий путем решения задачи взаимодействия многих тел с учетом детальной структуры раствора [20, 21].

Рассмотрение различных типов взаимодействий и описание указанных в схеме моделей раствора приведены в настоящей главе, а также в главах III—V.

§ 1. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ)

Молекулу или ион можно представить как совокупность точечных элементарных зарядов $e_1, e_2 \dots e_i$ в некоторой ограниченной области (рис. II.1). Тогда из самых общих физических представлений следует, что на достаточно больших расстояниях от этой группы зарядов потенциал создаваемого ими поля равен сумме потенциалов, величины которых по-разному зависят от расстояния. В частном случае, когда суммарный заряд $ze = \sum e_i = 0$ (z — количество элементарных зарядов, e — заряд электрона, равный $4,802 \cdot 10^{-10}$ ед. заряда СГСЭ) потенциал становится дипольным или мультипольным. Электростатические взаимодействия: ион — ион, ион — диполь и т. д., рассматриваемые при реакциях между частицами, являются различными частными случаями взаимодействия систем точечных зарядов, для которых единичный потенциал в вакууме на расстоянии r'_i равен

$$\psi_i = \frac{e_i}{r'_i} \quad (\text{II. 1})$$

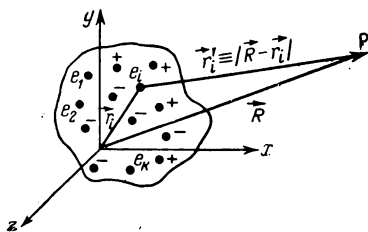


Рис. II.1. Схема для расчета потенциала в точке P, далеко отстоящей от совокупности точечных зарядов.

Эти вопросы подробно освещены в ряде статей и книг [22—26].

Введем систему координат с началом где-нибудь внутри группы зарядов *. Пусть радиус-векторы отдельных зарядов равны \vec{r}_i . Потенциал поля, создаваемого всеми зарядами в точке P с радиус-вектором \vec{R} , в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ равен (суммирование производится по всем зарядам):

$$\psi = \sum_i \frac{e_i}{\epsilon (\vec{R} - \vec{r}_i)} \quad (\text{II. 2})$$

где $|\vec{R} - \vec{r}_i| \equiv \vec{r}'_i$ — радиус-векторы от зарядов e_i к точке P.

Исследуем выражение при больших \vec{R} ($\vec{R} \gg \vec{r}_i$). Для этого разложим его в ряд по степеням \vec{r}_i/\vec{R} , воспользовавшись формулой (II. 3):

$$f(\vec{R} - \vec{r}) = f(\vec{R}) - \vec{r} \text{ grad } f(\vec{R}) \quad (\text{II. 3})$$

причем в члене с grad дифференцирование производится по координатам конца вектора \vec{R} . Для сферического поля, например

$$\text{grad } f(\vec{R}) = \frac{df(\vec{R})}{dR} \cdot \frac{\vec{R}}{R}$$

где \vec{R}/R — единичный вектор или орт вектора \vec{R} .

С точностью до членов первого порядка будем иметь:

$$\psi = \frac{\sum_i e_i}{\epsilon R} - \sum_i e_i \vec{r}_i \text{ grad } \frac{1}{\epsilon R} \quad (\text{II. 4})$$

Первый член в уравнении (II. 4) равен потенциалу, создаваемому точечным зарядом ze на расстоянии $r'_i \approx R$, равным сумме всех зарядов e_i :

$$\psi^{(0)} = \frac{ze}{\epsilon R} \quad (\text{II. 5})$$

Сумма

$$\vec{\mu} \equiv \sum_i e_i \vec{r}_i \quad (\text{II. 6})$$

носит название дипольного момента системы зарядов. Если сумма всех зарядов равна нулю, то дипольный момент не зависит от выбора начала координат. Обозначив через e_i^+ , \vec{r}_i^+ и e_i^- , \vec{r}_i^- положительные и отрицательные заряды системы и их радиус-

* Ниже следует изложение по книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Теоретическая физика», т. 4, ОГИЗ, 1948.

векторы, дипольный момент можно записать в виде:

$$\mu = \sum e_i^+ \vec{r}_i^+ - \sum e_i^- \vec{r}_i^- = \vec{R}^+ \sum e_i^+ - \vec{R}^- \sum e_i^- \quad (\text{II. 7})$$

где

$$\vec{R}^+ = \frac{\sum e_i^+ \vec{r}_i^+}{\sum e_i^+} \quad \vec{R}^- = \frac{\sum e_i^- \vec{r}_i^-}{\sum e_i^-}$$

радиус-векторы «центров» положительных и отрицательных зарядов.

при

$$\begin{aligned} \sum e_i^+ &= \sum e_i^- = e \\ \vec{\mu} &= e \vec{l} \end{aligned} \quad (\text{II. 8})$$

где $\vec{l} = \vec{R}^+ - \vec{R}^-$ — радиус-вектор, направленный от центра отрицательных к центру положительных зарядов.

Если полный заряд системы равен нулю, то потенциал ее поля на больших расстояниях, согласно уравнениям (II.4), (II.6) и (II.8)

$$\psi = -\vec{\mu} \text{ grad } \frac{1}{eR} = \vec{\mu} \frac{1}{eR^2} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \quad (\text{II. 9})$$

т. е. обратно пропорционален квадрату расстояния.

Напряженность поля в этом случае

$$F = -\text{grad } \frac{\vec{\mu} \vec{R}}{eR^3} = -\frac{1}{eR^3} \text{ grad } (\vec{\mu}, \vec{R}) - \frac{(\vec{\mu}, \vec{R})}{e} \text{ grad } \frac{1}{R^3} \quad (\text{II. 10a})$$

т. е. обратно пропорциональна кубу расстояния.

Уравнение (II. 10a) удобно представить в виде:

$$F = \frac{3 \left(\vec{\mu} \frac{\vec{R}}{R} \right) \cdot \frac{\vec{R}}{R} - \vec{\mu}}{eR^3} \quad (\text{II. 10б})$$

Поле диполя обладает аксиальной симметрией относительно направления $\vec{\mu}$. В плоскости вектора $\vec{\mu}$ тангенциальная и радиальная составляющие напряженности поля соответственно равны:

$$F_\theta = -\vec{\mu} \frac{\sin \theta}{eR^3} \quad F_R = \vec{\mu} \frac{2 \cos \theta}{eR^3} \quad (\text{II. 11a})$$

где θ — угол между направлениями радиус-векторов $\vec{\mu}$ и \vec{R} .

Абсолютная величина напряженности поля диполя

$$F = \sqrt{F_R^2 + F_\theta^2} = \frac{\vec{\mu}}{eR^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta} \quad (\text{II. 11б})$$

Потенциал системы зарядов, записанный в общем виде уравнением (II.2), может быть разложен на n членов по степеням $1/R$:

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots \psi^{(n)} \quad (\text{II. 12})$$

Член $\psi^{(n)}$ пропорционален $1/R^{(n+1)}$.

Мы видели, что первый член $\psi^{(0)}$ является суммой всех зарядов; второй, $\psi^{(1)}$, — дипольным потенциалом, т. е. определяется дипольным моментом системы. Третий член разложения

$$\psi^{(2)} = \frac{1}{2\epsilon} \sum e x_\alpha x_\beta \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{II. 13})$$

где суммирование производится по всем зарядам (индекс, указывающий номер заряда, опущен); x_α и x_β — компоненты вектора \vec{r} ; X_α и X_β — компоненты вектора \vec{R} .

называется квадрупольным потенциалом. Когда сумма зарядов и дипольный момент равны нулю, $\psi^{(2)}$ вносит наиболее существенный вклад в полный потенциал системы зарядов.

Если система зарядов симметрична относительно некой оси z , имеющей порядок выше первого, то при произвольном положении двух других осей в плоскости xy выражение для квадрупольного потенциала можно записать в виде

$$\psi^{(2)} = \frac{q}{4\epsilon R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II. 14})$$

где q — квадрупольный момент; θ — угол между R и осью z .

Переходя к вычислению энергии взаимодействия* двух частиц, каждая из которых представляет собой совокупность элементарных зарядов e_i , напомним, что электростатическая энергия такого заряда

$$E_i = e_i \psi(r_i) \quad (\text{II. 15})$$

где $\psi(r_i)$ — потенциал внешнего поля в точке с координатой r_i .

Полная электростатическая энергия системы зарядов

$$E = \sum_i E_i = \sum_i e_i \psi(r_i) \quad (\text{II. 16})$$

Если предположить, что внешнее поле мало меняется вдоль системы зарядов, то энергию E можно разложить в ряд по степеням r_i :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (\text{II. 17})$$

* Электростатическая энергия E взаимодействия совокупности частиц в среде, представляющей собой диэлектрик с проницаемостью ϵ , является по существу свободной энергией. В частном случае, когда ϵ не меняется с температурой, свободная и внутренняя электростатические энергии равны между собой. Вопрос о соотношении внутренней и свободной энергий электростатического поля подробно освещен в книгах Ландау и Лифшица [25] и Тамма [26].

Первый член разложения

$$E^{(0)} = \psi^{(0)} \sum_i e_i = \psi^{(0)} z e \quad (\text{II. 18})$$

где $\psi^{(0)}$ — значение потенциала в начале координат.

В этом приближении энергия системы такова, как если бы все заряды находились в одной точке.

Второй член разложения

$$E^{(1)} = \text{grad } \psi^{(0)} \sum_i e_i \vec{r}_i \quad (\text{II. 19})$$

Учитывая, что напряженность поля

$$F = -\text{grad } \psi \quad (\text{II. 20})$$

введем напряженность в начале координат F_0 и дипольный момент системы $\vec{\mu}$, согласно (II. 9). При этом уравнение (II. 19) примет вид:

$$E^{(1)} = -\vec{\mu} F_0 \quad (\text{II. 21})$$

В качестве примера рассмотрим две системы с $z_1 e = z_2 e = 0$ и дипольными моментами $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$, причем расстояние между системами велико по сравнению с их собственными размерами. Для нахождения потенциальной энергии их взаимодействия примем, что одна из систем находится в поле второй. Тогда

$$F_{12} = -\vec{\mu}_2 F_1 \quad (\text{II. 22})$$

Подставляя в (II. 22) выражение (II. 11a), находим:

$$E_{12} = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - 3 \left(\vec{\mu}_1 \frac{\vec{R}}{R} \right) \left(\vec{\mu}_2 \frac{\vec{R}}{R} \right)}{\epsilon R^3} = \frac{(\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2) R^2 - 3 (\vec{\mu}_1 R) (\vec{\mu}_2 R)}{\epsilon R^5} \quad (\text{II. 23})$$

где \vec{R} — вектор расстояния между двумя системами, а R — его длина.

Если у одной из систем суммарный заряд отличен от нуля, например $z_1 e \neq 0$, получаем аналогичным образом

$$E_{12} = z_1 e \frac{\vec{\mu}_2}{\epsilon R^2} \cdot \frac{\vec{R}}{R} \quad (\text{II. 24})$$

где \vec{R} — вектор, направленный от диполя к заряду.

Если две или более системы находятся на близком расстоянии, сравнимом с расстоянием между элементарными зарядами, выведенные выше формулы для потенциалов и энергий взаимодействия строго уже не применимы. В этом случае две сближившиеся системы следует считать за одну, и полную энергию такой сложной системы нужно считать результатом взаимодействия всех элементарных зарядов e_i и e_j без различия того, к какой из систем эти заряды принадлежали до сближения.

Электростатическая энергия взаимодействия пары точечных зарядов e_i и e_j , расстояние между которыми r_{ij} , равна по закону Кулона в среде с диэлектрической проницаемостью

$$E_{ij} = \frac{e_i e_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (\text{II. 25})$$

Полная электростатическая энергия E равна сумме энергий взаимодействия всевозможных пар зарядов:

$$E = \sum \frac{e_i e_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (\text{II. 26})$$

(суммирование производится по всем парам).

Энергия взаимодействия двух систем будет равна разности

$$E_{12} = E - (E_1^0 + E_2^0) \quad (\text{II. 27})$$

где

$$E_1^0 = \sum \frac{e_i e_j}{\epsilon r_{ij}} \quad \text{и} \quad E_2^0 = \sum \frac{e_i e_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (\text{II. 28})$$

(суммируются все пары системы 1 и системы 2 соответственно) при удалении систем на бесконечность друг от друга.

Однако в реальных молекулярных системах расчет энергии взаимодействия таким образом практически невозможен. Обычно в молекуле можно выделить почти обособленные области, несущие определенный заряд, причем эти области с достаточной степенью точности можно считать сферическими.

Из электростатики известно (см., например, [27]), что для полой проводящей сферы и проводящего шара и шара из диэлектрика при равномерном распределении заряда потенциал и напряженность поля вне фигуры на расстоянии $r > a$ (a — радиус фигуры) равны соответственно:

$$\psi_{\text{сф}} = \psi_{\text{шар}} = \frac{ze}{r}; \quad F_{\text{сф}} = F_{\text{шар}} = \frac{ze}{r^2} \quad (\text{II. 29})$$

и

$$\psi_{\text{диэл. шар}} = \frac{ze}{\epsilon' r}; \quad F_{\text{диэл. шар}} = \frac{ze}{\epsilon' r^2} \quad (\text{II. 30})$$

где ϵ' — диэлектрическая проницаемость шара из диэлектрика.

Из формул (II. 29) и (II. 30) следует, что для всех указанных случаев поле сферы или шара такое, как для точечного заряда той же величины, т. е. мы всегда можем представить достаточно обособленную заряженную сферическую область молекулы как точечный заряд той же величины.

Переходя к рассмотрению конкретных типов электростатического взаимодействия, следует охарактеризовать правомочность

электростатических расчетов, не учитывающих энергию отталкивания. Можно привести пример из Фейнмановских лекций [23], где дано сравнение рассчитанной и измеренной энергий ионной решетки NaCl. Экспериментальная энергия разделения NaCl на ионы равна $E_{\text{эксп}} = -183 \text{ ккал/моль}$. Рассчитанная энергия, полученная в результате учета электростатического взаимодействия всех положительных и отрицательных ионов кристаллической решетки, $E_{\text{расч}} = -1,747 \text{ } e^2/a$ (где $-e^2/a$ — энергия иона по отношению к ближайшему соседу, если между центрами ионов расстояние a ; числовой коэффициент — результат учета всех соседей). Так как $e^2/a = -5,12 \text{ эв/молекула}$, то $E_{\text{расч}} = -8,94 \text{ эв/молекула} = -203 \text{ ккал/моль}$.

Таким образом, рассчитанная энергия всего на 10% превышает экспериментальную. Это в большинстве случаев является вполне достаточной точностью. Расхождение между экспериментом и теорией можно отнести за счет неучитывания энергии отталкивания на близких расстояниях. Вклад этой энергии можно оценить, измеряя сжимаемость кристалла как целого. Было найдено, что энергия отталкивания составляет $\sim 0,106$ от электростатического притяжения. Если энергию отталкивания вычесть из чисто электростатической энергии, то получим, что $E'_{\text{расч}} = E_{\text{расч}} - 0,106 E_{\text{расч}} = -184 \text{ ккал/моль}$. Это значение хорошо совпадает с экспериментом.

Из приведенного примера следует, что желательно учитывать энергию отталкивания, однако это далеко не всегда возможно. Тем не менее, расчет чисто электростатической энергии в случае взаимодействия ионов дает удовлетворительные результаты.

§ 2. ПАРНЫЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Взаимодействие двух ионов

Полагая, что ионы в растворе представляют собой шарики, запишем выражение для энергии взаимодействия двух ионов с зарядами z_A и z_B в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ (эрг/молекула)

$$E = - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon R} \quad (\text{II. 31a})$$

где R — расстояние между центрами шариков, см; e — заряд электрона, равный $4,802 \cdot 10^{-10}$ ед. заряда СГСЭ.

Выражая z в единицах СГСЭ и R в Å, получим формулу для расчета энергии взаимодействия (ккал/моль):

$$E = - 332 \frac{z_A z_B}{\epsilon R} \quad (\text{II. 31б})$$

Взаимодействие иона с диполем

Дипольная молекула В в первом приближении может рассматриваться как жесткий стержень длиной l , на концах которого находятся противоположные по знаку и равные по величине точечные заряды. Дипольный момент такой молекулы по определению равен:

$$\mu_B = el$$

где $e = ze$ (e — заряд электрона).

Задача нахождения электростатической энергии постоянного диполя μ_B в поле, созданном ионом А с зарядом $e_A = z_A e$, сводится, согласно уравнениям (II.26) и (II.27), к нахождению и

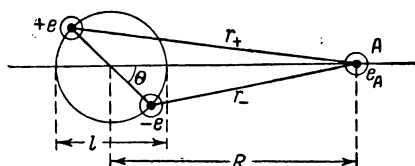


Рис. II.2. Схема взаимодействия иона с диполем.

последующему суммированию энергий взаимодействия между зарядом $z_A e$ и двумя полюсами диполя, имеющими заряды соответственно $+e$ и $-e$. При этом необходимо учитывать геометрию расположения иона по отношению к оси диполя.

Схема взаимодействия иона с диполем показана на рис. II.2.

Линия, соединяющая центр диполя с ионом А, расположена под углом θ к оси диполя. Суммарная энергия взаимодействия равна:

$$E = \frac{z_A e^2}{\epsilon r_+} - \frac{z_A e^2}{\epsilon r_-} \quad (\text{II.32})$$

Выразив расстояния r_+ и r_- через R , имеем

$$E = -\frac{z_A e^2}{\epsilon R} \left\{ \left[1 - \left(\frac{l}{R} \cos \theta - \frac{l^2}{4R^2} \right) \right]^{-1/2} - \left[1 + \left(\frac{l}{R} \cos \theta + \frac{l^2}{4R^2} \right) \right]^{-1/2} \right\} \quad (\text{II.33})$$

где R — расстояние между центрами диполя и иона.

Если полагать, что размер диполя l значительно меньше расстояния R между диполем и ионом, то разлагая полученное выражение в ряд по степеням l/R и пренебрегая членами высокого порядка, получаем:

$$E = -\frac{z_A e \mu_B \cos \theta}{\epsilon R^2} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{l^2}{R^2} \right) \quad (\text{II.34})$$

Если величина $l/R \ll 1$, то для энергии взаимодействия иона с диполем справедливо выражение

$$E = -\frac{z_A e \mu_B \cos \theta}{\epsilon R^2} \quad (\text{II.35})$$

которое наиболее часто используется. Нетрудно заметить, что уравнение (II.35) является просто иной записью уравнения (II.24), полученного для случая $R \gg l$.

Для оценочных расчетов электростатической энергии взаимодействия ионов с полярными растворителями можно полагать, что $\theta \approx 0$, т. е. диполь растворителя ориентируется вдоль линии сближения с ионом. При этом уравнение (II.35) упрощается:

$$E = -\frac{z_A e \mu_B}{\epsilon R^2} \quad (\text{II. 36})$$

На примере последнего простого, но часто встречающегося случая, сопоставим точную формулу для расчета энергии взаимодействия (II.33) с приближенной формулой (II.36).

Можно показать, что при расположении всех трех точечных зарядов на одной прямой ($\theta = 0$)

$$r_+ = R + \frac{l}{2}; \quad r_- = R - \frac{l}{2} \quad (\text{II. 37})$$

Тогда, согласно (II.32),

$$E = \frac{z_A e^2}{\epsilon \left(R + \frac{l}{2}\right)} - \frac{z_A e^2}{\epsilon \left(R - \frac{l}{2}\right)} = -z_A e^2 \frac{l}{\epsilon \left(R + \frac{l}{2}\right) \left(R - \frac{l}{2}\right)} = -z_A e^2 \frac{l}{\epsilon \left(R^2 - \frac{l^2}{4}\right)} \quad (\text{II. 38})$$

Вынося в знаменателе R^2 за скобку, получим:

$$E' = -\frac{z_A e \mu_B}{\epsilon R^2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{l}{2R}\right)^2} \quad (\text{II. 39})$$

Уравнение (II.39) является строгим уравнением для расчета энергии взаимодействия иона и диполя при любых R в отличие от уравнения (II.36), выведенного для $R \gg l$. Как видно из уравнения (II.39), при $R = l/2$ энергия $E' \rightarrow \infty$. Это соответствует физически невозможному случаю — положение иона А совпадает с одним из полюсов диполя.

Для сопоставления уравнений (II.39) и (II.36) поделим их друг на друга. Полученное выражение (II.40) является мерой отклонения приближенного уравнения (II.36) от действительной зависимости:

$$\delta_{\text{ион-диполь}} = \frac{E'}{E} = \frac{1}{1 + \left(\frac{l}{2R}\right)^2} \quad (\text{II. 40})$$

Ниже приведены значения δ для разных значений R/l :

R/l	1	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	8,0	10
$\delta_{\text{ион-диполь}}$	1,33	1,12	1,07	1,04	1,03	1,02	~ 1	~ 1	~ 1

Нетрудно заметить, что, начиная с расстояний между ионом и диполем, равных 1,5 и 2,0 длинам диполя, ошибка в расчете энергии взаимодействия по приближенной формуле составляет примерно 10%. При отдалении иона на 2,5 длины диполя уже можно считать, что формула (II.36) достаточно точна. Если же учесть, что такого рода расчеты абсолютных значений электростатической энергии вообще являются в достаточной мере приближенными, то ошибка в 10—12%, которая появляется при сближении на 1,5 длины диполя также может считаться приемлемой.

Дальнейшее сближение иона с диполем приводит к существенному росту энергии взаимодействия, например, при $R = 0,66l$ энергия более чем вдвое превышает рассчитанную по уравнению (II.36).

Если заряд иона выражать в единицах СГСЭ, расстояние ион — диполь в Å, дипольный момент в дебаях (1 дебай = $1 \cdot 10^{-18}$ ед. заряда СГСЭ·см)*, электростатическая энергия их взаимодействия (ккал/моль), согласно (II.36), равна

$$E = -69 \frac{z_A \mu_B}{\epsilon R^2} \quad (\text{II. 41})$$

Например, в обычном случае при $z_A = 1$; $\mu_B = 2D$; $R = 3 \text{ Å}$ и $\epsilon = 5$ энергия $E = -3,07 \text{ ккал/моль}$, что намного превышает энергию теплового движения: $RT \approx 0,6—0,8 \text{ ккал/моль}$ для реакций в растворах в этих условиях.

Взаимодействие двух жестких диполей (ориентационное взаимодействие)

Для того чтобы рассчитать энергию взаимодействия двух диполей А и В на любом расстоянии, следует так же, как в предыдущем случае, исходя из геометрии расположения А и В (рис. II.3), найти энергию электростатического взаимодействия обоих полюсов диполя А с обоими полюсами диполя В и суммировать результат:

$$E = \frac{e_A e_B}{\epsilon r_{13}} - \frac{e_A e_B}{\epsilon r_{14}} + \frac{e_A e_B}{\epsilon r_{23}} - \frac{e_A e_B}{\epsilon r_{24}} \quad (\text{II. 42})$$

где e_A и e_B — заряды полюсов диполей А и В соответственно; r с индексами — расстояния между соответствующими полюсами диполей, принятыми за точечные заряды (индексы 1 и 2 относятся к диполю А; 3 и 4 — к диполю В).

Точное выражение для E можно найти, например, в книге Мелвин-Хьюза [28].

* Следует помнить, что момент диполя с единичными зарядами, разделенными промежутком в 1 Å, $\mu = 4,8 \cdot 10^{-18}$ ед. заряда СГСЭ·см = 4,8 D.

Для простого наиболее часто встречающегося случая, когда оба диполя расположены на одной прямой, уравнение (II.42) имеет вид, сходный с уравнением (II.39):

$$E' = -\frac{2\mu_A\mu_B}{eR^3} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{l_1}{2R} + \frac{l_2}{2R}\right)^2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{l_1}{2R} - \frac{l_2}{2R}\right)^2} \quad (\text{II.43a})$$

Если $l_1 \approx l_2 \approx l$, то уравнение (II.43a) упрощается:

$$E' = -\frac{2\mu_A\mu_B}{eR^3} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{l}{R}\right)^2} \quad (\text{II.43б})$$

Полагая $R \gg l$, получим приближенную формулу взаимодействия двух точечных диполей

$$E = -\frac{2\mu_A\mu_B}{eR^3} \quad (\text{II.44})$$

Формула (II.44) является частным случаем уравнения (II.23). Последнее, записанное в скалярной форме, может быть получено также при рассмотрении системы из четырех точечных зарядов, когда $R \gg l$, оно будет [28] иметь вид (см. рис. II.3)

$$E = -\frac{\mu_A\mu_B}{eR^2} [2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \cos (\varphi_A - \varphi_B)] \quad (\text{II.45})$$

Для практических целей можно пользоваться приближенным методом расчета, предполагая, что взаимодействующие диполи расположены в одной плоскости [$\cos(\varphi_A - \varphi_B) = 1$] или даже на одной прямой ($\theta_A = \theta_B = 0$). В последнем случае уравнение (II.45) превращается в уравнение (II.44).

От взаимной ориентации диполей зависит сила притяжения или отталкивания. Если все взаимные ориентации диполей равновероятны, то энергия взаимодействия между ними будет равна нулю. Согласно статистике Больцмана, взаимная ориентация диполей будет тем больше, чем ниже температура. По Кеезому [4] статистическое усреднение всех положений диполей приводит к изменению уравнения (II.45) для расчета энергии диполь-дипольного взаимодействия:

$$\bar{E} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{R^6} \cdot \frac{1}{kT} \quad (\text{II.46})$$

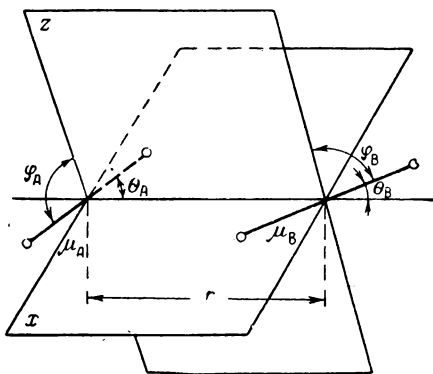


Рис. II.3. Схема взаимодействия двух диполей.

Уравнение (II.46) справедливо только, если $\mu_{\text{АВ}}/R^3 \ll kT$. Для низких температур или малых расстояний, когда $kT \leq \mu_{\text{АВ}}/R^3$, это уравнение использовать нельзя. Уравнение (II.44), в свою очередь, строго применимо при $\mu_{\text{АВ}}/R^3 > kT$. Если дипольный момент выражать в дебаях и R в Å, то формула для расчета энергии диполь-дипольного взаимодействия (ккал/моль) имеет, согласно (II.44), вид:

$$E = -28,8 \frac{\mu_{\text{АВ}}}{\epsilon R^3} \quad (\text{II. 47})$$

Например, при $\mu_{\text{А}} \approx \mu_{\text{В}} = 2D$, $R = 3 \text{ Å}$ и $\epsilon = 5$, энергия $E = -\frac{28,8 \cdot 4}{5 \cdot 27} \approx -0,85 \text{ ккал/моль}$, что сравнимо с $RT \approx 0,6 \div 0,8 \text{ ккал/моль}$ при обычных температурах опыта.

Вопрос о границах применимости простейшего уравнения (II.44) для расчета энергии диполь-дипольных взаимодействий на малых расстояниях с практической точки зрения очень важен.

Сопоставим опять уравнения (II.436) и (II.44). Деление их друг на друга дает параметр $\delta_{\text{дип-дип}}$

$$\delta_{\text{дип-дип}} \equiv \frac{E'}{E} = \frac{1}{1 - \left(\frac{l}{R}\right)^2} \quad (\text{II. 48})$$

значения которого приведены ниже:

R/l	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	8,0	10
$\delta_{\text{дип-дип}}$	3,3	1,79	1,33	1,19	1,12	1,07	1,04	1,02	1

Отсюда видно, что в отличие от ион-дипольного взаимодействия расчеты по приближенной формуле (II.44) дают удовлетворительную точность лишь начиная с $R/l \approx 3$ и более. Это означает снижение энергии взаимодействия и большее отклонение отношения $\mu_{\text{АВ}}/R^3$ и kT от единицы.

При обычных температурах для реакций в растворах $RT \approx \approx 0,6 \text{ ккал/моль}$. Пренебречь «усредняющим» действием теплового движения можно лишь тогда, когда энергия взаимодействия $-E \geq 5 \text{ ккал/моль}$. При обычно наблюдаемых значениях дипольных моментов ($\mu \approx 2D$) в органических малополярных средах с $\epsilon \approx 5$ такая энергия будет только при сближениях диполей на расстояние, меньшее или равное 2 Å , когда уже надо вводить поправку $\delta_{\text{дип-дип}}$. Для этих условий, согласно (II.436), $E = -28,8 \cdot 4 \cdot 1,33 / 5 \cdot 8 = -3,8 \text{ ккал/моль}$. Расчет по уравнению (II.44) дает ошибку более 30%.

Взаимодействие иона и постоянного диполя с индуцированным диполем (индукционное взаимодействие)

Если ион или постоянный диполь создают вокруг себя поле с напряженностью F , то (если поле не очень велико) в молекуле с поляризуемостью α возникает наведенный, индуцированный диполь:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha F = el \quad (\text{II. 49})$$

Напряженность поля (сила, действующая на единичный заряд) равна F , сила, действующая на заряд e , равна Fe . Работа, затрачиваемая на наведение дипольного момента, есть произведение силы на расстояние между зарядами:

$$E_1 = \int_0^l Fe \, dl = \int_0^l \frac{\mu_{\text{инд}}}{\alpha} e \, dl = \int_0^l \frac{e^2 l}{\alpha} \, dl = \frac{e^2}{\alpha} \int_0^l l \, dl = \frac{e^2 l^2}{2\alpha} = \frac{\mu_{\text{инд}}^2}{2\alpha} = \frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (\text{II. 50})$$

В этом выводе принимается, что заряд e не является функцией l .

Образующийся наведенный диполь в свою очередь взаимодействует с полем с энергией

$$E_2 = -F\mu_{\text{инд}} = -\alpha F^2$$

Следовательно, полная энергия

$$E = E_1 + E_2 = \frac{1}{2} \alpha F^2 - \alpha F^2 = -\frac{1}{2} \alpha F^2 \quad (\text{II. 51})$$

Конкретный вид формулы для энергии индукционного взаимодействия будет зависеть от того, что является источником поля F .

Если поле создано ионом А с зарядом $z_A e$ (e — заряд электрона), то напряженность этого поля в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ равна, как известно

$$F_A = \frac{z_A e}{\epsilon R^2} \quad (\text{II. 52})$$

Тогда, согласно (II. 51), энергия взаимодействия иона А с поляризуемой молекулой В

$$E_{AB} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_B (z_A e)^2}{\epsilon^2 R^4} \quad (\text{II. 53})$$

Если поле создано полярной молекулой А с дипольным моментом μ_A , то напряженность его в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , согласно (II. 11), равна:

$$F_A = \frac{\mu_A}{\epsilon R^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}$$

Как видно, сила поля, действующая при $\theta = 0$, вдвое больше силы поля при $\theta = \pi/2$. Представление о поле в целом можно получить, используя среднее значение $\cos^2 \theta$, равное $1/3$. Подставив в уравнение для напряженности поля $\cos^2 \theta = 1/3$, получим

$$\bar{F}_A = \frac{\mu_A}{\epsilon R^3} \sqrt{2} \quad (\text{II. 54})$$

Откуда по уравнению (II. 51) найдем энергию взаимодействия

$$\bar{E}_{A \rightarrow B} = -\alpha_B \frac{\mu_A^2}{\epsilon^2 R^6}$$

Таким же образом

$$\bar{E}_{B \rightarrow A} = -\alpha_A \frac{\mu_B^2}{\epsilon^2 R^6}$$

Энергия полного взаимодействия A и B

$$\bar{E}_{AB} = \bar{E}_{A \rightarrow B} + \bar{E}_{B \rightarrow A} = -\frac{1}{\epsilon^2 R^6} (\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2) \quad (\text{II. 55})$$

Если обе взаимодействующие молекулы одинаковы ($\mu_A = \mu_B = \mu$ и $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$), то

$$\bar{E} = -\frac{2\alpha\mu^2}{\epsilon^2 R^6} \quad (\text{II. 56})$$

Для вычисления энергии индукционного взаимодействия (ккал/моль) удобно пользоваться следующими формулами:

$$\text{ион — молекула } E_{AB} = -166 \frac{\alpha_B z_A^2}{\epsilon^2 R^4} \quad (\text{II. 53a})$$

где α выражено в единицах поляризуемости, т. е. $10^{-24} \text{ см}^3/\text{молекула}$; z — в ед. заряда СГСЭ; R в Å

$$\text{молекула — молекула } \bar{E}_{AB} = -14,4 \frac{(\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2)}{\epsilon^2 R^6} \quad (\text{II. 55a})$$

где, дополнительно к указанному выше, μ выражено в дебаях.

§ 3. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Из электростатики следует, что энергия тела, состоящего из совокупности точечных зарядов e_i , равна

$$E = \frac{1}{2} \sum_i e_i \psi_i \quad (\text{II. 57})$$

где ψ_i — потенциал поля, создаваемого всеми зарядами в точке нахождения e_i .

Если тело представляет собой заряженный шар, в котором заряды распределены равномерно по всему объему, потенциал в каждой точке будет равен потенциалу поля внутри шара

$$\psi_i = \psi = \frac{ze}{r} \quad (\text{II. 58})$$

где ze — полный заряд шара; r — радиус шара.

В среде, которая рассматривается как континуум с диэлектрической проницаемостью ϵ , энергия шара

$$E = \frac{1}{2} \frac{z^2 e^2}{\epsilon r} \quad (\text{II. 59})$$

Как уже отмечалось, электростатическая энергия тела, как и вообще энергия электрического поля, представляет собой не потенциальную, а свободную энергию [25, 26]. Впервые изменение парциальной свободной энергии иона с зарядом ze при переходе из вакуума ($\epsilon = 1$) в сплошную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ рассчитал Борн [1], предположив, что ионы можно рассматривать как жесткие шары радиуса r

$$\Delta \bar{G} = -\frac{z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (\text{II. 60})$$

Уравнение (II. 60) с некоторыми поправками до сих пор широко используется для оценки энергии электростатической сольватации ионов (см. гл. III, § 2).

Свободная энергия иона в среде электролита

Расчет парциальной свободной энергии или химического потенциала иона в растворе электролита особенно сложен. Сравнительно строгие расчеты могут быть проведены лишь для сильно разбавленных растворов. Ниже мы остановимся на вычислении свободной энергии ионов в растворе, которую обычно принято выражать через коэффициент термодинамической активности f .

Как известно, изменение химического потенциала растворенной частицы при переходе одного моля вещества из стандартного раствора в исследуемый, если концентрация остается той же

$$\Delta \bar{G} = \mu - \mu_{\text{ст}} = RT \ln f \quad (\text{II. 61})$$

т. е. коэффициент активности служит мерой свободной энергии частицы в растворе.

В основе теории Дебая — Хюккеля [29] лежит предположение о том, что вокруг любого иона в растворе существует сфера ионов

со статистическим распределением зарядов, называемая ионной атмосферой. Все ионы такого раствора, будучи окруженными ионной атмосферой, равноправны, причем каждый центральный ион входит в состав ионной атмосферы другого иона. По этой теории толщина ионной атмосферы

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{eT}{I} \cdot \frac{1000k}{8\pi e^2 N} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 62})$$

где $I = 1/2 \sum c_{\text{ион}} z_{\text{ион}}^2$ — ионная сила раствора ($c_{\text{ион}}$ — концентрация ионов, $z_{\text{ион}}$ — заряд иона); N — число Авогадро.

Для одно-одновалентного электролита, концентрация которого равна, по определению, ионной силе, после подстановки в (II. 62) числовых значений констант получается следующее выражение, связывающее толщину ионной атмосферы с концентрацией электролита:

$$\frac{1}{\kappa} = 1,4 \cdot 10^{-10} \left(\frac{eT}{c} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 63})$$

Расчет по (II. 63) показывает, что в воде при 25 °C при изменении концентрации одно-одновалентного электролита от 1 до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л толщина ионной атмосферы меняется от $2 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ см, т. е. при высокой концентрации вещества в растворе порядок величин $1/\kappa$ и радиуса центрального иона одинаков.

Таким образом, применение теории Дебая — Хюккеля ограничено разбавленными растворами, поскольку при высоких концентрациях электролита нарушается основное положение теории о существовании ионной атмосферы вокруг центрального иона.

Зная характер изменения ионной атмосферы с концентрацией, можно получить зависимость коэффициента активности ионов от концентрации, рассматривая работу заряджения частиц, равную

$$\mu_p - \mu_{ид} = RT \ln f = G_{эл} = \int_0^{\psi} N z_{\text{ион}} e d\psi \quad (\text{II. 64})$$

где μ_p и $\mu_{ид}$ — химические потенциалы реального и идеального растворов; $G_{эл}$ — работа заряджения частиц от нулевого до потенциала ψ^* .

Дебай показал, что

$$\ln f_{\text{ион}} = - \frac{z_{\text{ион}}^2 e^2}{2\epsilon kT} \kappa \quad (\text{II. 65})$$

т. е. коэффициент активности иона в данном растворителе при постоянной температуре является лишь функцией толщины ион-

* Согласно теории Дебая — Хюккеля потенциал иона в растворе складывается из двух $\psi = \psi' + \psi''$ (ψ' — потенциал, обусловленный зарядом иона, ψ'' — потенциал, обусловленный ионной атмосферой). Однако при выводе классического уравнения Дебая рассматривают только потенциал ψ'' , так как потенциал ψ' в одном и том же растворителе не изменяется с изменением концентрации.

ной атмосферы. Последняя же линейно связана, как показано выше, с концентрацией растворенного вещества (ионной силой раствора). Таким образом

$$\ln f_{\text{ион}} = - \frac{e^3 z_{\text{ион}}^2}{(\epsilon k T)^{3/2}} \left(\frac{\pi N}{1000} I \right)^{1/2} \quad (\text{II. 66})$$

При 25 °С в воде или любом растворителе, имеющем диэлектрическую проницаемость, равную $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$, и способном ионизовать растворенное в нем вещество на одновалентные ионы

$$\lg f_{\text{ион}} = -0,51 \sqrt{I} \quad (\text{II. 67})$$

Выражения (II. 66) и (II. 67) являются уравнениями первого приближения теории Дебая — Хюккеля, которое часто называется предельным законом Дебая — Хюккеля. Основное предположение в этом законе — размеры ионной атмосферы намного превышают радиус иона. Более общее выражение для коэффициента активности можно получить, если учесть, что в сравнительно концентрированных растворах размеры иона и ионной атмосферы сравнимы друг с другом. Оно имеет вид:

$$\ln f_{\text{ион}} = - \frac{z_{\text{ион}}^2 e^2}{2 \epsilon k T} \cdot \frac{\kappa}{1 - \alpha \kappa} \quad (\text{II. 68})$$

где α — средний ионный радиус с учетом толщины ионной атмосферы часто называется расстоянием максимального сближения ионов.

После преобразований уравнение (II. 68) принимает вид:

$$\lg f_{\text{ион}} = - \frac{A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (\text{II. 69})$$

где

$$A = 1,283 \cdot 10^6 \cdot z_{\text{ион}}^2 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B = \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N}{\epsilon k T \cdot 1000}}$$

Выражение (II. 69) носит название уравнения второго приближения теории Дебая — Хюккеля. При малых концентрациях $B a \sqrt{I} \ll 1$ и уравнение (II. 69) превращается в уравнение первого приближения теории: $\lg f_{\text{ион}} = -A \sqrt{I}$. Теоретически возможно, что при высоких концентрациях электролита величина $B a \sqrt{I}$ будет намного превышать 1 и тогда коэффициент активности не будет зависеть от ионной силы раствора.

Надо заметить, однако, что в основе теории Дебая — Хюккеля лежит ряд допущений, справедливость которых весьма

сомнительна. Одно из допущений, как уже указывалось, заключается в принятии представления о существовании ионной атмосферы вокруг центрального иона и отождествлении ионов с материальными точками. Второе допущение — наличие максвелл-больцмановского распределения заряженных частиц вокруг центрального иона, которое вряд ли реализуется. Именно на нем основан вывод уравнения для потенциала центрального иона, окруженного ионной атмосферой.

Как и в любой электростатической теории, в теории Дебая — Хюккеля взаимодействие между ионами считается чисто кулоновским. Однако по мере увеличения концентрации раствора расстояние между ионами уменьшается и наряду с электростатическими силами возникают также ван-дер-ваальсовы взаимодействия между соседними ионами, учет которых, вероятно, необходим.

Наконец, в этой теории предполагается — диэлектрическая проницаемость растворителя не изменяется в присутствии ионов в растворе*. Считается, что в любой среде происходит полная ионизация растворенного вещества и недиссоциированных молекул в растворе нет. Однако уменьшение диэлектрической проницаемости среды может уменьшить степень диссоциации, что в свою очередь должно привести к несовпадению рассчитанных и экспериментально измеренных коэффициентов активности. Последнее обстоятельство делает теорию Дебая — Хюккеля, особенно предельный закон, практически неприменимой к неводным растворам с низкими значениями ϵ [29].

Область применимости уравнений теории Дебая — Хюккеля была несколько расширена в результате дальнейшего ее развития, которое происходит вплоть до настоящего времени. Все предложенные новые уравнения содержат поправочные члены добавочно к основному члену уравнения Дебая. Так, попытка Хюккеля учесть изменение диэлектрической проницаемости с концентрацией раствора привела к полуэмпирическому уравнению:

$$\lg f_{\text{ион}} = - \frac{Az_{\text{ион}}^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + C I \quad (\text{II. 70})$$

где C — эмпирическая константа, при удачном подборе которой удастся расширить границы совпадения теоретически рассчитанных и экспериментально измеренных коэффициентов активности [30].

В литературе [31] приведено еще несколько уравнений, выведенных разными методами, но принципиально не отличающихся друг от друга. Для сравнения с уравнением (II. 69) для одно-одно-валентного электролита разложим все эти уравнения в ряд по

* Вопрос об изменении диэлектрической проницаемости вблизи иона подробно рассмотрен в гл. III, § 2.

степеням $c^{1/2}$, ограничиваясь тремя членами:

$$\lg f_{\text{ион}} = -Ac^{1/2} + ABac + AB^2a^2c^{3/2} \quad [29] \quad (\text{II. 71})$$

$$\lg f_{\text{ион}} = -Ac^{1/2} + (ABa + B_1a^3)c - ABa^2c^{3/2} \quad [32] \quad (\text{II. 72})$$

$$\lg f_{\text{ион}} = -Ac^{1/2} + \left(ABa + B_1a^3 - \frac{B_2}{a^3}\right)c - \left(AB^2a^2 + B_3 \lg a - \frac{B_4}{a^2} - B_5\right)c^{3/2} \quad [33, 34] \quad (\text{II. 73})$$

$$\lg f_{\text{ион}} = -Ac^{1/2} + (ABa + B_1a^3)c - \frac{1}{4}AB^2a^2c^{3/2} \quad [35] \quad (\text{II. 74})$$

$$\lg f_{\text{ион}} = -Ac^{1/2} + (ABa + B_1a^3)c - AB^2a^2c^{3/2} \quad [36, 37] \quad (\text{II. 75})$$

где A и B_i — числовые коэффициенты, зависящие от заряда ионов и диэлектрической проницаемости.

В такой записи легко увидеть, что уравнения (II. 71) — (II. 75) довольно близки. При небольших концентрациях основная поправка к предельному закону Дебая — Хюккеля ($\lg f_{\text{ион}} = -Ac^{1/2}$) учитывается линейным членом, который одинаков во всех уравнениях (II. 71—II. 75).

Расчет коэффициентов активности ионов на основе молекулярно-статистических теорий рассмотрен в работах [38—42]. В обзоре [38] обсуждены принципы учета короткодействующих сил при взаимодействии ионов.

Изложенные выше способы расчета коэффициентов активности основаны на предположении, что диэлектрическая проницаемость практически одинакова вблизи иона и в растворе, а также на том, что изменение коэффициентов активности ионов (при постоянной концентрации) при переходе от одного растворителя к другому вызвано лишь изменением ϵ . Между тем простое сопоставление зависимости коэффициентов активности ионов от ϵ в различных растворителях показывает, что химическая природа растворителя играет существенную роль в изменении свободной энергии ионов в растворе. Так, согласно уравнению (II. 68), между $\lg f_{\text{ион}}$ и $1/\epsilon$ должна существовать линейная зависимость, общая для растворителей различной природы. Однако на практике такая зависимость наблюдается крайне редко. Измаловым [43], например, было показано, что изменение коэффициента активности иона H^+ хлористого водорода с изменением диэлектрической проницаемости среды является более резким в системе вода — спирты по сравнению с системой вода — диоксан. Аналогичные результаты были получены Харнедом и Кальманом [30] при исследовании зависимости нормального электрохимического потенциала HCl от ϵ в различных растворителях и водно-органических смесях. Очень большие отклонения от линейности, наблюдаемые обычно на опыте, нельзя объяснить изменением эффективных радиусов ионов при переходе от воды к органическим растворителям, и

необходимо расширить наши представления о характере влияния растворителя на коэффициенты активности ионов.

Как уже указывалось, зависимости коэффициентов активности электролитов от их концентрации, выведенные на основе существующих теорий электролитов, согласуются с опытными данными лишь для разбавленных растворов. Только для некоторых электролитов, преимущественно одно-одновалентных, совпадение опытных и теоретических коэффициентов активности наблюдается до концентраций 0,1—0,5 моль/л [38]. Главной причиной несовпадения опытных и расчетных данных для сравнительно высоких концентраций является, по-видимому, то, что при расчете не учитывается межионное взаимодействие и роль сольватации ионов в растворе. До появления надежных данных об изменении диэлектрической проницаемости с изменением концентрации ионов в растворе невозможно было также точно рассчитать электростатический вклад в изменение коэффициентов активности.

В работе [44] развит новый подход к расчету коэффициентов активности ионов в растворах, основанный на одновременном учете электростатического взаимодействия ионов и их взаимодействия с растворителем, т. е. сольватации. Энергетические эффекты, вызываемые электростатическим взаимодействием ионов и их сольватацией, рассмотрены независимо друг от друга. Электростатическое взаимодействие ионов учитывают по уравнению второго приближения теории Дебая — Хюккеля; влияние сольватации учитывают с помощью электростатической теории сольватации Борна, которая удовлетворяет экспериментальным данным для бесконечно разбавленных растворов в различных растворителях, если в расчетах использовать рентгенографические гидратные радиусы ионов [45].

В системе, где наблюдаются указанные два типа взаимодействия

$$f_{\text{ион}} = f_{\text{эл}} f_{\text{сольв}} \quad (\text{II. 76})$$

Зависимость электростатического коэффициента активности $f_{\text{эл}}$ от концентрации можно найти по уравнению типа (II. 69), которое для любого электролита независимо от заряда можно переписать так:

$$-\lg f_{\text{эл}} = \frac{(Az_{\text{ион}}^2 I^{1/2})}{(1 + aBI^{1/2})} \quad (\text{II. 69a})$$

Строгое рассмотрение зависимости коэффициента активности от концентрации требует учета влияния природы и концентрации электролита на диэлектрическую проницаемость раствора. Если такой учет произвести, то параметры A и B станут функцией концентрации и природы растворенного вещества. Эти же соображения относятся и к расстоянию наибольшего сближения ионов a .

В настоящее время в связи с развитием волновой техники высокочастотных измерений (порядка $\sim 10^{10}$ гц) удалось измерить диэлектрические проницаемости водных растворов электролитов в области концентрации от 0 до 2 моль/л, а для растворов NaCl — до больших концентраций [46, 47]. Как видно из рис. II.4, с увеличением концентрации электролита происходит существенное уменьшение диэлектрической проницаемости воды.

Зависимость диэлектрической проницаемости H_2O от концентрации электролита в области $c < 2$ моль/л выражается соотношением

$$\epsilon' = \epsilon - 2\delta c$$

где ϵ' и ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора и воды соответственно; δ — параметр, зависящий от природы электролита и температуры.

Этот параметр может быть рассчитан с довольно высокой точностью; при 25 °C он равен для HCl, LiCl, NaCl и KCl соответственно 10, 7, 5,5 и 5,0.

Рассмотрим зависимость $f_{\text{сольв}}$ от величины энергии сольватации иона, которая в простейшем случае может быть рассчитана по теории Борна:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{сольв}}^{\circ} &= -\frac{Nz_{\text{ион}}^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \\ \mu_{\text{сольв}} &= -\frac{Nz_{\text{ион}}^2 e^2}{2r'} \left(1 - \frac{1}{\epsilon'}\right) \end{aligned} \quad (\text{II.77})$$

где r и r' — радиусы ионов в бесконечно разбавленном растворе и растворе конечной концентрации соответственно.

Из выражения (II.77) с учетом того, что $\Delta\mu_{\text{сольв}} = \mu_{\text{сольв}}^{\circ} - \mu_{\text{сольв}}$, получим:

$$\Delta\mu_{\text{сольв}} = RT \ln f_{\text{сольв}} = \frac{Nz_{\text{ион}}^2 e^2}{2} \left[\frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) - \frac{1}{r'} \left(1 - \frac{1}{\epsilon'}\right) \right] \quad (\text{II.78})$$

Если пренебречь зависимостью радиусов ионов от концентрации, т. е. допустить, что $r \approx r'$, то из (II.78) следует, что

$$\lg f_{\text{сольв}} = \frac{Nz_{\text{ион}}^2 e^2}{4,6RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon'} \right) \quad (\text{II.79})$$

Изменение коэффициента активности с изменением концентрации, обусловленное суммарными электростатическим и

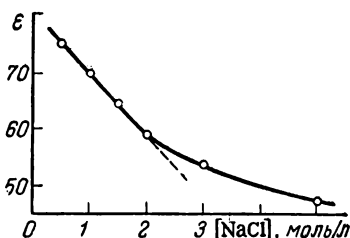


Рис. II.4. Изменение диэлектрической проницаемости H_2O с увеличением концентрации электролита NaCl [46].

сольватационным эффектами, может быть записано с учетом (II.76) и (II.79) следующим образом:

$$-\lg f_{\text{ион}} = -\lg f_{\text{эл}} f_{\text{сольв}} = \frac{Az_{\text{ион}}^2 I^{1/2}}{1 + aBI^{1/2}} - \frac{Nz_{\text{ион}}^2 e^2}{4,6RTr} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon'} \right) \quad (\text{II.80})$$

Правильность расчета по уравнению (II.80) была проверена [44] на большом экспериментальном материале по изменению коэффициентов активности различных электролитов в водных растворах в зависимости от концентрации. Было, в частности, показано, что уравнение (II.80) с учетом зависимости ϵ от концентрации соли в растворе удовлетворительно описывает экспериментальные данные, если в качестве параметра a использовать значения, близкие или равные межъядерным расстояниям в молекулах газообразных веществ.

Развитие представлений о среде как диэлектрическом континууме

Важнейшей особенностью современного подхода к описанию взаимодействия заряда (в составе растворенной частицы) со средой является учет динамического поведения частиц растворителя. Роль среды нельзя свести к среднестатистическому ослаблению поля, как это принимается в классических представлениях. Взаимодействие растворенной частицы со средой должно существенно зависеть от соответствия между динамическими характеристиками заряженных элементов в составе частиц растворенного вещества (например, электронов), с одной стороны, и растворителя — с другой.

Указанные представления систематически развиваются Леви-чем, Догондзе, Кузнецовым и соотр. и изложены в серии статей (см., например, [14, 15], а также в работе Овчинниковых [48]. Цель этих исследований — развитие теории, в которой все свойства полярной жидкости описываются комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\vec{k}, \omega)$, определяющей характер распространения в среде поляризационных волн с длиной λ и частотой ω . Зависимость ϵ от ω характеризует временные корреляции флуктуаций поляризации в жидкости, возникающих вследствие теплового движения. Зависимость ϵ от \vec{k} характеризует пространственные корреляции поляризации в жидкости. Последнее означает, что если

* В вакууме частота электромагнитной волны ω жестко связана с величиной волнового вектора \vec{k} и длиной волны известным соотношением $\lambda = 2\pi/\vec{k} = 2\pi c/\omega$ (c — скорость света): В растворе $\lambda = 2\pi v_{\text{ф}}/\omega$ ($v_{\text{ф}} = cn(\omega)$ — фазовая скорость волны, распространяющейся в заданном направлении; $n(\omega)$ — показатель преломления волны в среде [50]).

рассматривать одновременно две частицы, то в силу их взаимодействия при заданном положении первой частицы различные положения второй будут неравновероятными [49]. Присущие данной жидкости характерные частоты осцилляторов ω_i можно, как известно, определить по поглощению электромагнитных волн.

Для описания состояния среды в этой теории рассматриваются удельная поляризация $\vec{P}(\vec{r}, t)$ и производная поляризации по времени $\dot{\vec{P}}(\vec{r}, t)$, отражающая флуктуацию поляризации.

Жидкости, как известно, характеризуются тремя основными временами релаксации поляризации (см. гл. I и IV); временами деформации электронных оболочек $\tau_e \approx 10^{-15}$ сек, внутримолекулярных колебаний $\tau_i \approx 10^{-13}$ сек и ориентационных колебаний молекул среды $\tau_0 \approx 10^{-11}$ сек. Ориентационные колебания молекул среды — это или колебательно-вращательные движения диполей (либрационные колебания), или, при наличии ближнего порядка, колебания элементов структуры. Изменение двух последних видов поляризации со временем характеризуется целым набором частот. Поэтому удельную поляризацию удобно представить набором синусоидальных «поляризационных волн»:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{k}} \vec{P}_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II. 81})$$

где $\vec{P}_{\vec{k}}$ — нормальные координаты растворителя; волновой вектор \vec{k} определяет длину волны и направление соответствующей гармоника; v — объем среды ($v \rightarrow \infty$).

Взаимодействие зарядов растворенного вещества с полярным растворителем можно представить как обычное кулоновское взаимодействие.

Энергия взаимодействия реагентов со средой имеет вид:

$$V = - \int \vec{P}(\vec{r}) \cdot \vec{D}^0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 82})$$

где $\vec{D}^0 = \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega)$ — индукция поля растворенных частиц [$\epsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость, зависящая от набора частот растворителя, $\vec{E}(\omega)$ — напряженность поля].

С помощью квантовой механики можно учесть изменение энергии среды при введении в нее заряда [15] и получить выражение для так называемой энергии реорганизации среды $E_{\text{реорг}}$, т. е. энергии, необходимой для изменения исходной равновесной поляризации чистого растворителя до поляризации, соответствующей

состоянию, когда в среде находится заряд:

$$E_{\text{реорг}} = \frac{1}{8\pi} \sum_{\vec{k}} |D^0 - D|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int \frac{d\omega}{\omega} \frac{\epsilon'(\vec{k}, \omega)}{|\epsilon(\omega)|^2} \quad (\text{II. 83})$$

где D^0 и D — электростатические индукции в присутствии и отсутствие заряда соответственно; $\epsilon'(\vec{k}, \omega)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости.

Так как в настоящее время данных о зависимости ϵ жидкостей от волнового вектора \vec{k} нет, возникает ряд трудностей в использовании теории. В качестве первого приближения для расчетов $E_{\text{реорг}}$ можно пользоваться величиной $\epsilon(0, \omega)$, т. е. учитывать лишь частотную зависимость диэлектрической проницаемости. В этом случае уравнение (II. 83) упрощается и принимает вид:

$$E_{\text{реорг}} = \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{опт}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{8\pi} \int (D^0 - D)^2 dv \quad (\text{II. 84})$$

где $\epsilon_{\text{опт}}$ — оптическая диэлектрическая проницаемость; ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость при $\omega = 0$; dv — элемент объема.

Эти представления будут рассмотрены подробнее в гл. IV, § 7 при обсуждении теории кинетики реакций в полярных средах.

§ 4. ДИСПЕРСИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В растворах неполярных веществ основным взаимодействием является дисперсионное.

Лондон [5] формулирует происхождение дисперсионных сил следующим образом: «Хотя нет возможности описать механизм этих взаимодействий в привычных нам терминах классической механики, мы можем все-таки проиллюстрировать его на своего рода полуклассическом языке. Если сделать моментальную фотографию молекулы в любой момент времени, то мы обнаружим различное расположение ядер и электронов, создающих в целом дипольные моменты Эти очень быстро меняющиеся диполи . . . образуют электрическое поле и действуют на поляризацию другой молекулы, вызывая образование индуцированных диполей, которые находятся в фазе и взаимодействии с мгновенным диполем, их создавшим». Лондоном была предложена следующая формула для расчета энергии дисперсионного взаимодействия неполярных молекул:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C}{r^6}$$

$$C = -\frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{h\nu_A h\nu_B}{h\nu_A + h\nu_B} \quad (\text{II. 85})$$

где α_A и α_B — поляризуемости взаимодействующих частиц; h — постоянная Планка; ν_A и ν_B — характеристические частоты кривой дисперсии света для рассматриваемых частиц, связанные с коэффициентом преломления n в уравнении дисперсии света.

Значения $h\nu$ можно рассчитать для веществ, у которых известна зависимость показателя преломления от длины волны. Во многих случаях оказывается, что значения $h\nu$ приблизительно равны энергиям ионизации атомов. Поэтому, если отсутствуют данные о дисперсии, то для вычисления энергии дисперсионного взаимодействия можно воспользоваться уравнением (II.86):

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (\text{II. 86})$$

где I_A и I_B — ионизационные потенциалы взаимодействующих атомов или молекул.

Для двух одинаковых молекул энергия дисперсионного взаимодействия

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h\nu}{r^6} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6} \quad (\text{II. 87})$$

Формулы (II.86) и (II.87) строго применимы лишь при $r > 1,5R_0$ (R_0 — ван-дер-ваальсово расстояние между частицами).

Влияние растворителя на парные дисперсионные взаимодействия

Для строгого учета влияния растворителя на парные межмолекулярные взаимодействия необходимо решение задачи многих тел, т. е. расчета энергии взаимодействия n тел. Из таких расчетов следует [51—53], что в жидкости и разряженном газе

$$[E_{AB}(R_{AB})]_{\text{ж}} \neq [E_{AB}(R_{AB})]_{\text{газ}} \quad (\text{II. 88})$$

где E_{AB} — средняя энергия взаимодействия частиц A и B на расстоянии R_{AB} .

Влияние окружающей среды на дисперсионное взаимодействие двух частиц может быть учтено добавлением к выражению для парного взаимодействия члена, описывающего взаимодействие трех типов частиц A , B и молекул растворителя C .

Можно показать [21, 53], что при наличии дисперсионных сил между неполярными молекулами A , B и C , имеющими заполненные электронные оболочки, выражение для эффективной энергии взаимодействия A и B , зависящей от расстояния между ними R_{AB} и плотности растворителя $\rho_{\text{ж}}$, имеет вид*:

$$E_{\text{эфф AB}}(R_{AB}, \rho_{\text{ж}}) \approx E_{AB}(R_{AB}) + \frac{1}{n} \left(\sum_{C \neq A, B} E_{\text{дисп ABC}} \right)_{\langle \rangle_C} + \dots \quad (\text{II. 89})$$

* Символ $\langle \rangle_C$ означает статистическое усреднение по C .

где $n = 3$, или 2, или 1 в зависимости от того, являются ли А и В молекулами растворенного вещества или молекулами растворителя (например, если $A = B$ — молекулы растворителя, а С — растворенное вещество, $n = 2$).

Первый член уравнения (II.89) дает величину дисперсионного взаимодействия А и В в разреженном газе. Второй член учитывает влияние среды; он сложным образом зависит от взаимного расположения частиц, строения сольватной оболочки и функции распределения молекул растворителя. Для того чтобы сказанное не выглядело голословно, мы довольно подробно, хотя может быть и недостаточно строго, исследуем «структуру» второго члена:

$$\left\langle \sum_C E_{\text{дисп. ABC}} \right\rangle_C \equiv \frac{C_{AB}}{(R_{AB} - \bar{d}_{AB})^6} \Phi \quad (\text{II. 90})$$

где

$$C_{AB} = -\frac{3}{2} \left(\frac{\delta_A \delta_B}{\delta_A + \delta_B} \right) \alpha_A \alpha_B \quad (\text{II. 91})$$

— лондоновский множитель в выражении для дисперсионной энергии; δ — энергии возбуждения, пропорциональные I :

$$\delta = (1,3 \div 1,4) I \quad (\text{II. 92})$$

\bar{d}_{AB} — средний диаметр взаимодействия

$$\bar{d}_{AB} \approx \frac{\bar{d}_A + \bar{d}_B}{2} \quad (\text{II. 93})$$

\bar{d}_A и \bar{d}_B — средние диаметры взаимодействующих частиц. Параметр Φ тоже является сложной величиной:

$$\Phi \equiv \Delta' D_{\text{ж}} \cdot L_{AB} \quad (\text{II. 94})$$

где Δ' характеризует среднюю энергию возбуждения

$$\Delta' = \frac{\delta_C (\delta_A + \delta_B + \delta_C)}{(\delta_A + \delta_C) (\delta_B + \delta_C)} \approx \frac{3}{4} \quad (\text{II. 95})$$

Множитель $D_{\text{ж}}$ определяется показателем преломления жидкости (растворителя) n :

$$D_{\text{ж}} = \frac{\alpha_C}{R_C^3} \approx \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (\text{II. 96})$$

где α_C — поляризуемость молекул С; R_C — радиус сферы, содержащей в среднем одну молекулу растворителя

$$R_C = \left(\frac{3}{4\pi\rho_{\text{ж}}} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 97})$$

Зависимость трехчастичного потенциала от структуры раствора и размеров частиц «заключена» в безразмерном множителе

$$L_{AB} = \left\langle \sum_C \frac{(R_{AB} - \bar{d}_{AB})^3 R_C^3 (1 + 3\bar{\theta})}{(R_{AC} - \bar{d}_{AC})^3 (R_{BC} - \bar{d}_{BC})^3} \right\rangle_C \quad (\text{II } 98)$$

где

$$\bar{\theta} \equiv \cos \bar{\theta}_A \cos \bar{\theta}_B \cos \bar{\theta}_C \quad (\text{II } 99)$$

Для общего случая параметр

$$L_{AB} = \frac{3}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{(R - \bar{d}_{AB})^3}{R} P(R, s, r) \frac{(1 + 3\bar{\theta}) sr ds dr}{(s - \bar{d}_{AB})^3 (r - \bar{d}_{AB})^3} \quad (\text{II } 100)$$

где $P(R, s, r)$ — несимметричная функция распределения (см. гл. 1, § 2), дающая плотность вероятности найти некую молекулу растворителя в точке r_k при фиксированных положениях двух других молекул в точках r_i и r_j .

Буквами R , s и r обозначены координаты взаимодействующих тел в двухцентровой системе координат (рис. II.5), т. е. $R_{AB} \equiv R$, $R_{AC} \equiv s$ и $R_{BC} \equiv r$. Точка C расположена «в жидкости». Радиальная функция распределения $W(s)$, характеризующая взаиморасположение сольватных слоев вдоль координаты s , имеет вид, подобный изображенному на рис. 1.26. Для учета взаимного расположения взаимодействующих частиц должна быть рассмотрена картина последовательной трансформации сольватных оболочек по мере сближения A и B . Не вдаваясь в детали расчета, приведем лишь (рис. II.6) модельные структуры (начиная от структуры a — начала проникновения оболочки одной частицы в оболочку второй, до структуры d — образования контактной пары A — B с выталкиванием частиц сольватной оболочки), каждой из которых соответствует значение L_{AB} .

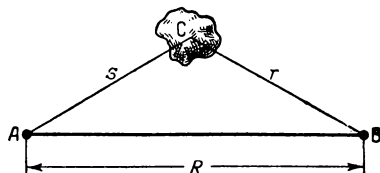


Рис. II.5. Двухцентровая система координат.

В результате можно получить выражение для эффективной энергии парных дисперсионных взаимодействий в жидкости:

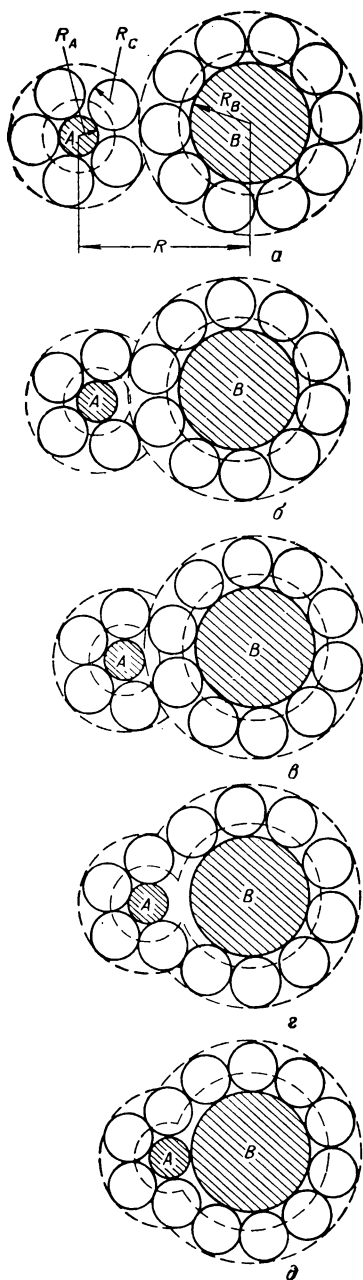
$$E_{\text{эфф } AB} = -\frac{3}{2} \Delta \frac{\alpha_A \alpha_B}{R_{AB}^6} (\alpha_C^\omega K) \quad (\text{II } 101)$$

где

$$\Delta \equiv \Delta' \frac{\delta_A \delta_B}{\delta_A + \delta_B} \quad (\text{II } 102)$$

и

$$\alpha_C^\omega = \frac{\alpha_C \rho_{\text{ж}} N}{M_C} \quad (\text{II } 103)$$



— поляризуемость растворителя, отнесенная к единице объема; N — число Авогадро; M_C — молекулярный вес растворителя; K — безразмерная константа, зависящая от геометрического расположения частиц и равная 9,4.

При очень малых R_{AB} константа K может флуктуировать вследствие флуктуации координационного числа сольватных оболочек (см. гл. I, § 2). Таким образом, эффективная дисперсионная энергия взаимодействия между A и B в жидкости равна:

$$E_{\text{эфф AB}} \approx - \frac{C'_{\text{дисп}}}{R_{AB}^6} \quad (\text{II. 85a})$$

где

$$C'_{\text{дисп}} = C_{\text{дисп}} (1 - \alpha_C^0 K') \quad (\text{II. 104})$$

$$K' = K\Delta' = K \frac{\delta_C (\delta_A + \delta_B + \delta_C)}{(\delta_A + \delta_B) (\delta_B + \delta_C)} \approx 7,1 \quad (\text{II. 105})$$

Выражение (II. 85a) имеет тот же вид, что и формула Лондона, однако коэффициент C' , описывающий взаимодействие A и B в среде, обычно на $5 \div 40\%$ (в зависимости от растворителя) меньше коэффициента Лондона C для молекул в газовой фазе.

Ослабление взаимодействий в среде жидкого He составляет $\sim 2\%$, в жидком азоте $\sim 15\%$, в среде жидкого CH_4 $\sim 27\%$ и в CCl_4 — $\sim 40\%$.

Эффективный потенциал дисперсионного парного взаимодействия с учетом сил отталкивания можно записать в виде

$$E_{\text{эфф AB}}(R_{AB}) = \frac{Q}{R_{AB}^{12}} - \frac{C''}{R_{AB}^6} \quad (\text{II. 106})$$

Рис. II. 6. Трансформация сольватных оболочек при взаимодействии двух частиц.

где Q — константа для отталкивания, та же, что в разреженном газе;

$$C''_{\text{дисп}} = C_{\text{дисп}} (1 - \alpha_C^\infty K'') \quad (\text{II. 104a})$$

Однако, чтобы трижды не учитывать энергию трехчастичных взаимодействий $E_{\text{дисп АВС}}$ [см. ур. (II. 89)], примем:

$$K'' = \frac{K'}{3} \quad (\text{II. 107})$$

На рис. II.7 в качестве примера представлены потенциальные кривые для взаимодействия двух молекул CCl_4 в газе и жидком бензоле, рассчитанные в работе [21] по следующему уравнению:

$$\frac{E_{\text{эфф АВ}} \left(R, \frac{R_A}{R_C} \cdot \frac{R_B}{R_C} \cdot \rho_{\text{ж}} \right)}{C_{\text{АВ}}} = \left[\frac{a_{\text{АВ}}^6}{\bar{r}_{\text{АВ}}^{12}} - \frac{1}{\bar{r}_{\text{АВ}}^6} \left(1 - \frac{1}{n} \Delta' D_{\text{ж}} L_{\text{АВ}} \right) \right] \quad (\text{II. 108})$$

или

$$E_{\text{эфф АВ}} = E_{\text{газ АВ}}(R) B_{\text{АВС}} \quad (\text{II. 109})$$

$$B_{\text{АВС}} = 1 - \frac{1}{n} \frac{\Delta' D_{\text{ж}} L_{\text{АВ}}}{1 - \left(\frac{a_{\text{АВ}}}{R - \bar{d}_{\text{АВ}}} \right)^6} \quad (\text{II. 110})$$

где $a_{\text{АВ}}$ — расстояние максимального сближения А и В; $\bar{r}_{\text{АВ}}$ — кратчайшее расстояние между сложными молекулами А и В при фиксированных ориентациях, если расстояние между их центрами равно R ;

$$\bar{r}_{\text{АВ}} = R_{\text{АВ}} - \frac{\bar{d}_{\text{А}}}{2} f_{\text{А}}(\theta_{\text{А}}, \dots) - \frac{\bar{d}_{\text{В}}}{2} f_{\text{В}}(\theta_{\text{В}}, \dots) \quad (\text{II. 111})$$

где $f_{\text{А}}$ и $f_{\text{В}}$ — функции, зависящие от взаиморасположения А и В.

Как видно из рис. II.7, уменьшение энергии при взаимодействии двух молекул CCl_4 в бензоле по сравнению с взаимодействием их в газовой фазе составляет $\sim 12\%$. При расчете использовались следующие значения параметров: $I_{\text{CCl}_4} = 11,46 \text{ эв}$; $I_{\text{C}_6\text{H}_6} = 9,25 \text{ эв}$; $\alpha_{\text{CCl}_4} = 10,49 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6} = 10,39 \text{ \AA}^3$; $\bar{d}_{\text{CCl}_4} = 2,370 \text{ \AA}$; $\bar{d}_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,103 \text{ \AA}$; $D_{\text{C}_6\text{H}_6} = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) = 0,2923$; $\rho_{\text{жC}_6\text{H}_6} = 0,871 \text{ г/см}^3$.

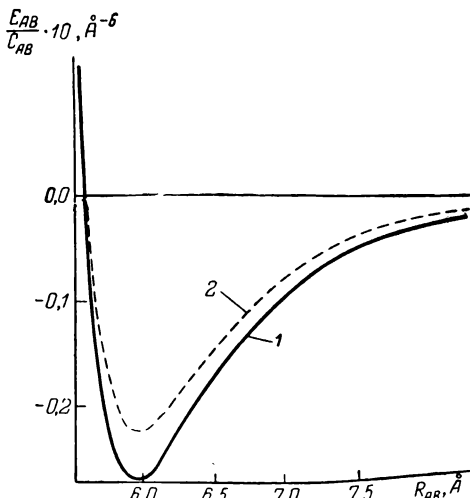


Рис. II.7. Энергия взаимодействия двух молекул CCl_4 в газовой фазе (1) и жидком бензоле (2) [21].

В работе [21] приведены максимальные значения параметра Φ , рассчитанные для ряда растворителей по формуле

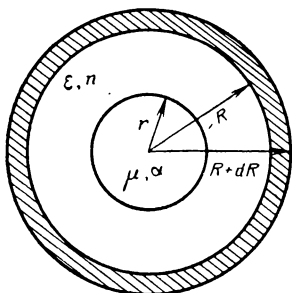
$$\Phi_{\text{макс}} = \Delta' D_{\text{ж}} L_{\text{макс АВ}} = \frac{3}{4} D_{\text{ж}} \cdot 2 = \frac{3}{2} D_{\text{ж}}$$

Из уравнений (II.108) и (II.110) видно, что, чем больше $\Phi_{\text{макс}}$, тем меньше энергия парных взаимодействий. Значения $\Phi_{\text{макс}}$ для некоторых растворителей приведены ниже.

Растворитель	CH ₄	C ₆ H ₆	CS ₂	n-C ₆ H ₁₄	цикло-C ₆ H ₁₄	CCl ₄
$\Phi_{\text{макс}}$	0,27	0,44	0,53	0,35	0,38	0,41
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	0,1824	0,2923	0,3545	0,2341	0,2555	0,2727

Энергия дисперсионного взаимодействия растворенной частицы со средой

Для того чтобы найти энергию взаимодействия растворенной молекулы с растворителем, воспользуемся расчетом Бахшиева с сотр. [54]. Пусть в соответствии с моделью Онзагера [8, 55] молекула, обладающая поляризуемостью χ , находится в центре сферы радиуса r . Найдем энергию взаимодействия рассматриваемой молекулы с молекулами растворителя, входящими в состав шарового слоя объема $dv = 4\pi R^2 dR$ (рис. II.8)



$$dE_{\text{дисп}} = \left(-\frac{3}{2} \alpha \alpha_s \frac{I \cdot I_s}{I + I_s} \frac{dv}{R^6} \right) = \left(-\frac{3}{2} \frac{I \cdot I_s}{I + I_s} \alpha \frac{\alpha_s}{r_s^3} \right) \frac{3 dR}{R^4} \quad (\text{II. 112})$$

Рис. II.8. Схема к выводу уравнения для энергии дисперсионного взаимодействия молекулы со средой.

где α и α_s — поляризуемости растворенного вещества и растворителя; I и I_s — соответствующие потенциалы ионизации; $v = 4/3\pi r_s^3$ — объем молекулы растворителя.

Проинтегрировав уравнение (II.112), получим выражения для полной энергии дисперсионного взаимодействия растворенной молекулы с растворителем:

$$E_{\text{дисп}} = \int dE_{\text{дисп}} = -6\pi \alpha \alpha_s \frac{I \cdot I_s}{I + I_s} \cdot \frac{1}{v} \int_r^\infty \frac{dR}{R^4} = -\frac{3}{2} \frac{I \cdot I_s}{I + I_s} \cdot \frac{\alpha}{r^3} \cdot \frac{\alpha_s}{r_s^3} \quad (\text{II. 113})$$

где r_s — ван-дер-ваальсов радиус молекулы растворителя; r — онзагеровский радиус растворенной молекулы, близкий к ван-дер-ваальсову радиусу.

Часто принимают [56, 57], что

$$\frac{\alpha_s}{r_s^3} \approx \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \quad (\text{II. 114})$$

где n_s — показатель преломления жидкости.

Комбинируя уравнение (II. 113) и (II. 114), получим:

$$E_{\text{дисп}} = - \frac{3}{2} \frac{I \cdot I_s}{I + I_s} \cdot \frac{\alpha}{r^3} \cdot \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \quad (\text{II. 115})$$

Важным отличием формулы (II. 115) от формулы (II. 86) является зависимость энергии от куба радиуса растворенной молекулы. С помощью формулы (II. 115) можно определить энергию сольватации растворенной частицы за счет дисперсионных сил, которая должна быть пропорциональна фактору $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ растворителя.

Рассмотрим для примера энергию взаимодействия СО с водой в качестве растворителя. Для этого случая $I_{\text{СО}} = 14,3$ эв [6]; $\alpha_{\text{СО}} = 1,99 \cdot 10^{-24}$ см³ [6]; $r_{\text{СО}} \approx 1,88$ Å [58]; $I_{\text{Н}_2\text{О}} = 18$ эв [6]; $n_{\text{Н}_2\text{О}}^{20} = 1,33$. Тогда $E_{\text{дисп}} \approx 0,7$ эв/молекул = 16 ккал/моль.

Расчеты по формуле (II. 115) носят ориентировочный характер, но значения $E_{\text{дисп}}$ вполне приемлемы. Следует отметить, что эта формула не достаточно строга: в тех случаях, когда энергия дисперсионного взаимодействия частицы со средой в различных направлениях неодинакова (имеется анизотропия поляризуемости сложных молекул) интегрирование в уравнении (II. 113), строго говоря, производить нельзя; уравнение (II. 114) тоже является приближенным.

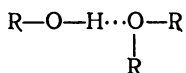
§ 5. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Хорошо известна способность соединений, содержащих атом водорода, ковалентно связанный с одним из электроотрицательных атомов молекулы, образовывать межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи. Причем, энергия взаимодействия некоторых полярных молекул с образованием водородных связей больше кулоновской или дисперсионной энергий. Она сильно зависит от природы и строения партнеров и, как правило, составляет $3 \div 8$ ккал/моль, хотя иногда достигает 15—16 ккал/моль. Число химических соединений, способных к ассоциации за счет образования межмолекулярной водородной связи, весьма велико. Образование водородной связи существенно влияет на физико-химические свойства и поведение молекул в растворе.

Как уже отмечалось, образование водородной связи между растворенным веществом и растворителем следует относить к специфической сольватации. Если кулоновские или дисперсионные силы действуют между молекулами любого химического строения, образование водородной связи возможно лишь между молекулами с электроотрицательными атомами (А и В). Одна из молекул содержит связь А—Н, а другая электронодонорный атом (или несколько атомов).

Водородные связи А—Н...В образуются в основном тогда, когда А и В являются атомами О, N, F, реже S, Cl. При образовании внутримолекулярной водородной связи В может быть в некоторых случаях бромом и иодом. Установлено, связь С—Н также может участвовать в образовании водородного мостика, однако она должна быть сильно поляризована, например из-за наличия при атоме углерода сильной электроотрицательной группы, как, допустим, в хлороформе или цианистом водороде.

В результате образования комплекса с водородной связью происходит уменьшение расстояния между атомами А и В по сравнению с этими расстояниями, рассчитанными из соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Так, например, расстояние между двумя кислородными атомами в комплексах типа



составляет в зависимости от строения соединений $2,5 \div 2,8 \text{ \AA}$. Если принять, что длина О—Н-связи в спирте равна $\sim 1 \text{ \AA}$, то с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и кислорода, равных соответственно $\sim 1,2 \text{ \AA}$ и $\sim 1,4 \text{ \AA}$, получается, что расстояние О...О в комплексе должно быть $\sim 3,6 \text{ \AA}$. Это обстоятельство, а также то, что при образовании водородной связи происходит поляризация ОН-связи и ее удлинение (иногда на 15—20%), приводит к существенному изменению реакционной способности гидроксилсодержащего соединения. Изменение реакционной способности сольватированных водородной связью соединений связано также с перераспределением электронной плотности на атомах кислорода и водорода.

Согласно современным представлениям [59, 60], образование водородной связи А—Н...В происходит в результате электростатического притяжения диполей и остаточных зарядов взаимодействующих групп, донорно-акцепторного взаимодействия между А—Н и В и отталкивания между этими частицами.

Энергия водородной связи приближенно может быть рассчитана методами квантовой механики при анализе волновой функции системы сближенных атомов, составленной в виде линейной комбинации волновых функций изолированных атомов [61—65].

Выражение для энергии водородной связи между молекулами AH и B , расположенных на достаточно большом расстоянии (рис. II.9), имеет вид:

$$E(r, R_{XB}) = E_1(r, R_{XB}) + E_2(R_{XB})\beta(r) - E_3(R_{XB}) \quad (\text{II.116})$$

где E_1 — энергия электростатического взаимодействия между $A-X$ и B , которая складывается из энергий кулоновского взаимодействия катиона X^+ с атомом B (E'_1) и взаимодействия между атомами X и B (E''_1), причем $E_1 = E'_1(1-\beta) + E''_1\beta$; β — доля электронного облака связи $A-X$, приходящаяся на атом X в комплексе $A-X \cdots B$; E_2 — энергия отталкивания атомов X и B , которое возникло бы, если бы связь между X и B была гомеополярна ($\beta = 1$); E_3 — энергия донорно-акцепторного взаимодействия $X \cdots B$.

Величина E_3 в общем зависит от β ; она обращается в нуль, когда химическая связь между X и B образована ($\beta = 1$), и становится максимальной при $\beta = 0$.

Если $\beta < 1$, то отталкивание между X и B будет меньше, чем в ковалентной связи $A-H$, и возникнет притяжение между $A-X$ и B , являющееся результатом донорно-акцепторного взаимодействия за счет пары электронов атома B .

Количественный расчет энергии водородной связи по

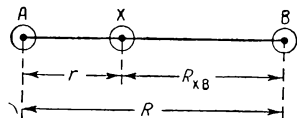


Рис. II.9. Расположение атомов в простейшем комплексе с водородной связью.

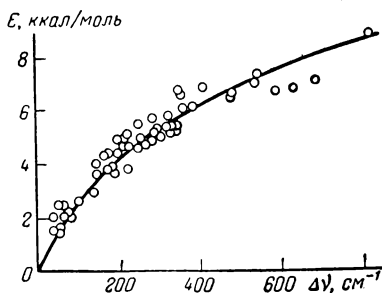


Рис. II.10. Зависимость между энергией водородной связи и величиной частоты валентных колебаний OH -связи в ИК-спектре.

уравнению (II.116) не является точным, хотя он лучше согласуется с опытными данными, чем расчет на основе чисто электростатической модели, впервые осуществленный Берналом и Фаулером [66] и в дальнейшем модифицированный рядом исследователей [67].

Энергия водородной связи, а также физико-химические свойства раствора после ее образования (степень ассоциации веществ, константы комплексообразования димерных и n -мерных ассоциатов и др.) могут быть найдены путем исследования ИК-, УФ-, ЯМР-спектров соединений, способных к образованию водородной связи, а также путем измерения теплот растворения, диэлектрической проницаемости в бинарных системах и другими методами.

Экспериментально установлено и подтверждено расчетами, что смещение полосы поглощения связи $A-X$ в ИК-спектре в

присутствии электронодонорных соединений может служить мерой прочности водородной связи. На рис. II.10 представлена зависимость между смещением полосы поглощения связи О—Н под влиянием различных электронодонорных соединений и прочностью образующейся водородной связи. Возможность оценки прочности водородной связи между растворенным веществом и растворителем по ИК-спектрам представляет несомненный интерес при исследовании кинетики реакций в растворах, так как позволяет предсказывать изменение реакционной способности соединений при замене одного растворителя другим.

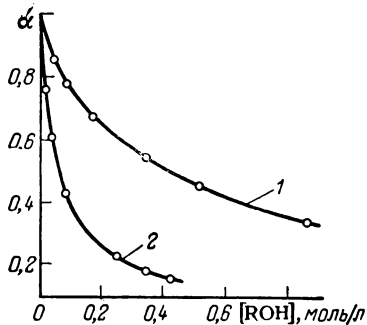


Рис. II.11. Зависимость доли мономерных молекул этилового спирта α от его концентрации в растворах бензола (1) и циклогексана (2) при 22 °C [72].

Если вещество, способное к образованию водородных связей, растворено в инертном растворителе, то при достаточно низких концентрациях в растворе устанавливается равновесие между мономерами и ассоциированными частицами (димерами, тримерами, n -мерами). Это равновесие можно изучать спектроскопически, измеряя интенсивности полос поглощения, которые линейно связаны с концентрациями соответствующих форм. При известной общей концентрации растворенного вещества можно, измеряя интенсивность полосы мономера, определить константу равновесия и степень ассоциации, а, изучая зависимость константы равновесия от температуры, можно рассчитать теплоту комплексообразования, т. е. энергию водородной связи.

Связь между концентрацией вещества, мольной долей автоассоциатов различного типа и константой ассоциации $K_{\text{асс}}$ в предположении о независимости $K_{\text{асс}}$ от степени ассоциации рассмотрена подробно в ряде работ [60, 68, 69] *.

Степень ассоциации и прочность связи в ассоциате меняются в зависимости от природы растворителя. Даже в растворителях, не содержащих электронодонорных атомов и, следовательно, не способных к образованию водородных связей, происходит существенное изменение соотношения между концентрацией мономерных и ассоциированных молекул (рис. II.11) [72]. Энергия водородной связи также изменяется. Так, при переходе от CCl_4 к бен-

* Предположение о независимости $K_{\text{асс}}$ от степени ассоциации, вообще говоря, не является справедливым для всех без исключения систем с водородной связью. Имеются многочисленные примеры, свидетельствующие о необходимости более строгого рассмотрения межмолекулярной ассоциации [60, 70, 71], на которых мы не будем останавливаться.

золу прочность водородной связи в метиловом спирте уменьшается от 4,7 до 3,7 ккал/моль [69, 71]. В растворителях, обладающих существенной основностью, энергия водородной связи растворитель—спирт больше; в таких системах молекулы спирта находятся практически полностью в виде ассоциатов с растворителем.

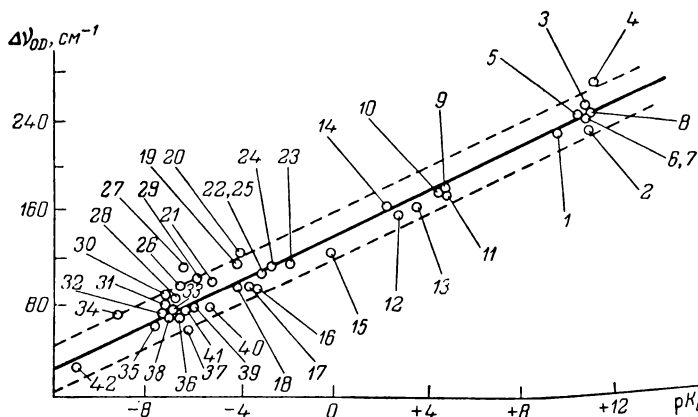


Рис. II. 12. Связь между $\Delta\nu_{OD}$ дейтерометанола в различных средах с pK_a (пунктирной линией отмечен «коридор» в ± 2 единицы pK_a):

1 — бензиламин; 2 — *n*-бутиламин; 3 — *n*-пропиламин; 4 — диэтиламин; 5 — изобутиламин; 6 — *n*-амиламин; 7 — изоамиламин; 8 — циклогексиламин; 9 — анилин; 10 — *o*-толуидин; 11 — *m*-толуидин; 12 — *o*-хлоранилин; 13 — *m*-хлоранилин; 14 — метиловый эфир антралиновой кислоты; 15 — *N*, *N*-диметилацетамид; 16 — метил-*n*-бутиловый эфир; 17 — диэтиловый эфир; 18 — этил-*n*-бутиловый эфир; 19 — ди-*n*-пропиловый эфир; 20 — диизопропиловый эфир; 21 — ди-*n*-бутиловый эфир; 22 — диметиловый эфир этиленгликоля; 23 — тетрагидрофуран; 24 — тетрагидропиран; 25 — диоксан; 26 — циклогексанон; 27 — циклогептанон; 28 — *m*-метилбензальдегид; 29 — циклооктанон; 30 — циклопентанон; 31 — ацетон; 32 — метилэтилкетон; 33 — метил-*трет*-бутилкетон; 34 — циклобутанон; 35 — метилбензоат; 36 — анизол; 37 — фенол; 38 — бензальдегид; 39 — ацетофенон; 40 — *p*-метилацетофенон; 41 — *n*-бутирофенон; 42 — нитробензол.

Способность того или иного растворителя к образованию водородной связи с растворенным веществом обычно оценивают по изменению положения полосы поглощения гидроксильной группы в ИК-спектре, хотя существует целый ряд других методов (УФ-, ЯМР-спектроскопия, теплоты растворения), использование которых в последние годы широко распространилось.

Количественные исследования зависимости между смещением полос поглощения гидроксилсодержащих соединений и электронодонорными свойствами среды были начаты в классических работах Горди и Стэнфорда [73, 74]. Этими авторами найдены, в частности, линейные корреляции между логарифмом констант основности разных растворителей (как правило, аминами и эфирами различного строения) и относительным смещением полосы OD

в спектре дейтерированного метанола и окиси дейтерия. В дальнейшем появился ряд работ (например, [75—81]), в которых продолжались исследования корреляций между способностью к комплексообразованию за счет водородных связей и основностью среды. Арнетт [79], в частности, систематизировал большой материал по связи между pK_a различных оснований (кетоны, сложные и простые эфиры, амиды кислот, амины) со смещением полосы OD-группы в дейтерометаноле под влиянием этих оснований ($\Delta\nu_{OD} = \nu_s - \nu_{CD}$). Приведенная на рис. II.12 корреляционная зависимость охватывает свыше 40 разнообразных соединений, причем крайние члены ряда отличаются друг от друга по константам основности на 22 порядка! Следует отметить, что значительные успехи в понимании природы водородной связи и ее влияния на состояние и свойства растворенных частиц достигнуты также в результате исследований теплот растворения гидроксилсодержащих соединений в различных средах [82—84].

При изучении химических реакций в растворах, в которых реагирующие частицы и растворитель могут образовывать между собой водородные связи, выяснено, что иногда наблюдается существенное изменение кинетики процесса [85—87]. Для строгого учета влияния среды на скорость реакции следует в каждом конкретном случае прибегать к разнообразным методам расчета или измерения концентраций свободной и ассоциированной форм реагента, реакционной способность которых может оказаться различной. Вопрос о водородной связи будет еще рассмотрен в различных аспектах при обсуждении проблемы сольватации молекул и ионов в растворе (см. гл. III) и методов количественного учета влияния среды на кинетику реакций (см. гл. VI—VII).

§ 6. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В РАСТВОРЕ

Донорно-акцепторные комплексы не менее распространены, чем комплексы с водородной связью. Такие комплексы образуются за счет частичного переноса одного или пары электронов от донора к акцептору. Они обычно мало устойчивы и выделить их из раствора не представляется возможным. Равновесие комплексообразования бывает сдвинуто в ту или иную сторону в зависимости от природы и концентрации исходных реагентов, образующих между собой комплекс. Скорости комплексообразования значительно превышают скорости обычных жидкофазных реакций и их измерение возможно лишь при использовании современных релаксационных или струевых методов исследования [88].

В соответствии с принятой в настоящее время терминологией [89] вещества — доноры электронов, разделяются на π -доноры и

n-доноры. К первой группе относятся олефины, ацетиленовые углеводороды и ароматические соединения. Они образуют комплексы с акцепторами за счет своих π -электронов. *n*-Донорами являются органические вещества, содержащие в своем составе атомы O, N, S и др., т. е. соединения, имеющие неподеленные пары электронов, локализованные на атомных орбиталях. Гидроксилсодержащие соединения можно отнести к *n*-донорам лишь тогда, когда при взаимодействии с ними образование связи или комплекса осуществляется в результате участия неподеленной пары электронов кислородного атома гидроксильной группы.

Наибольшей акцепторной способностью обладают галогениды металлов, например AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 и др., что обусловлено наличием вакантных орбиталей на атомах металлов. Хорошо известна способность этих соединений к комплексообразованию с *n*-донорами. Органические растворители, содержащие протондонорные группы, также обладают акцепторной способностью. В качестве акцепторов могут выступать и π -кислоты — соединения (например, тетрацианэтилен), содержащие вблизи двойной связи электроотрицательные группы. Ароматические соединения с электроотрицательными заместителями в кольце также являются акцепторами электронов и относятся к типу π -кислот. Общеизвестна акцепторная способность таких соединений, как ангидриды и галоидангидриды кислот, и неорганических соединений — галогенов и солей металлов.

Общепринятое описание природы связи между двумя компонентами комплекса донорно-акцепторного типа дано Малликоном [90—92]. Теория Малликена описывает энергию основного состояния донорно-акцепторных молекулярных комплексов, исходя из предположения о наличии резонанса между несвязанным состоянием и состоянием, когда компоненты связаны семиполярной связью, образующейся при переносе электрона от Д к А ($\text{D}^+ \text{—} \text{A}^-$). Волновая функция основного состояния системы

$$\Psi_N = a\Psi_0(\text{D} : \text{A}) + b\Psi_1(\text{D}^+ - \text{A}^-) \quad (\text{II.117})$$

будет зависеть от относительных значений коэффициентов a и b . Если $a^2 \gg b^2$, молекулярный комплекс является слабым донорно-акцепторным образованием, основной вклад в которое вносит структура «без связи». Такие комплексы наиболее распространены. При их образовании донором или акцептором может быть растворитель, образующий с растворенным веществом соединения определенного стехиометрического состава. Если $a^2 \ll b^2$, то происходит переход электронов от донора к акцептору. В этом случае получаются довольно прочные комплексы, получившие название комплексов с переносом заряда (КПЗ). Образование КПЗ регистрируется электронными спектрами поглощения комплекса.

Возбужденное состояние, возникающее при освещении УФ-светом или видимым светом, описывается другой волновой функцией:

$$\Psi_E = a \cdot \Psi_1(D^+, A^-) - b \cdot \Psi_0(D : A) \quad (\text{II. 118})$$

Образование КПЗ приводит к стабилизации донорно-акцепторного молекулярного соединения. Естественно, чем выше потенциал ионизации донора, тем бóльшая доля комплексов существует в виде КПЗ, однако, как недавно установлено [93, 94], линейная связь между потенциалом ионизации и константой равновесия наблюдается не всегда.

Процессы комплексообразования при количественном рассмотрении влияния растворителя на кинетику жидкофазных реакций будут интересовать нас в двух случаях:

1) если донорно-акцепторные комплексы образуются между молекулами растворителя и реагента, и это отражается на реакционной способности реагента;

2) если образование комплекса происходит между двумя реагирующими частицами, что является промежуточной стадией сложной реакции, и необходимо при этом знать, как влияет среда на константу равновесия комплексообразования.

Прежде всего следует однозначно установить наличие комплексообразования, а затем измерить соответствующую константу равновесия образования комплекса реагент — растворитель. Потенциал ионизации растворителей, способных выступать в качестве доноров при образовании КПЗ, лежит обычно в пределах 7—12 эв. Если в растворе находится достаточно сильный акцептор, КПЗ может образоваться практически с любым растворителем. Между частотой максимума поглощения полосы переноса заряда (ν^*) и потенциалом ионизации растворителя (I_s) имеет место следующая зависимость:

$$h\nu^* = I_s + C + \frac{2\beta^2}{I_s - C} \quad (\text{II. 119})$$

где h — постоянная Планка, C и β — константы, зависящие от типа акцептора.

Уравнение (II.119) представляет собой уравнение параболы. Оно удовлетворительно описывает многие экспериментальные данные, причем правая ветвь параболы может быть аппроксимирована прямой линией, что не противоречит экспериментальным данным [94].

В настоящее время уже имеются определенные успехи в теоретическом описании энергетики молекулярных комплексов в растворе. Комплексообразование с ароматическими растворителями доступно теоретическому описанию по методу молекулярных орбиталей [95—97]. Энергия перехода электрона с орбитали i донора на

орбиталь j акцептора равна разности соответствующих энергий акцептора и донора:

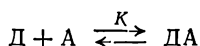
$$E_{\pi} = E_{jA} - E_{jD} \quad (\text{II. 120})$$

Для ароматических растворителей, выступающих в качестве доноров

$$E_{\pi} = E_{jA} - \alpha - x_i \beta \quad (\text{II. 121})$$

где α — кулоновский интеграл для атома углерода; β — резонансный интеграл C—C-связи; x_i — коэффициент, характеризующий энергию наивысшей заполненной орбитали донора, рассчитываемый в теории МО.

Константа равновесия образования комплекса между растворителем и реагентом легко измеряется экспериментально. Наиболее удобен спектрофотометрический метод исследования комплексообразования в избытке одного из реагентов, чаще всего растворителя, в инертной среде. Выражение, связывающее концентрацию комплекса, измеренную по соответствующей полосе поглощения, с концентрацией реагентов, образующих комплекс по реакции



легко получить. Например, когда $c_D \gg c_A$

$$\frac{(c_A)_i l}{\kappa_{DA} c_{DA} l} = \frac{1}{\kappa_{DA}} + \frac{1}{\kappa_{DA} K} \cdot \frac{1}{(c_D)_i} \quad (\text{II. 122})$$

где $\kappa_{DA} c_{DA} l = D$ — экспериментально наблюдаемая оптическая плотность раствора при длине волны поглощения комплекса; l — толщина слоя, см; κ_A , κ_D и κ_{DA} — коэффициенты поглощения соответствующих частиц, л/(моль·см).

Константу равновесия находят по графику зависимости $(c_A)_i l / D - 1 / (c_D)_i$.

При рассмотрении реакций с образованием КПЗ в качестве промежуточных продуктов следует иметь в виду возможность влияния среды на константу равновесия комплексообразования. При относительно слабых донорах и акцепторах влияние растворителя оказывается не столь существенным [93], однако даже в этом случае вследствие некоторой десольватации донора и акцептора при образовании комплекса ДА должно проявляться изменение константы равновесия при переходе от инертных к сильно сольватирующим растворителям. Ожидать в таких случаях ощутимого влияния диэлектрической проницаемости среды на K не следует. В табл. II.1 приведены данные о влиянии среды на константы комплексообразования некоторых соединений, имеющих неполярную природу.

Если образующийся в растворе комплекс имеет ионный характер, то наблюдается очень сильное влияние растворителя на положение полосы переноса заряда и константу равновесия. Отметим,

Таблица II. 1. Константы комплексообразования N,N-диметиланилина с тринитробензолом (I) [98] и тетрахлорфталевой кислоты с гексаметилбензолом (II) [99] в зависимости от растворителя

Растворитель	K, л/моль		Растворитель	K, л/моль	
	I	II		I	II
n-Гексан	8,2	34	Хлороформ	1,3	—
Циклогексан	9,5	—	Диоксан	0,15	—
n-Гептан	8,2	—	Дибутиловый эфир	—	13
Четыреххлористый углерод	3,4	14	Фторбензол	—	2,4

что способность КПЗ и других комплексов, характеризующихся существенным разделением зарядов, чутко реагировать на изменение полярности и сольватирующей способности среды, используется для создания различных эмпирических шкал «полярности» и «ионизирующей способности» растворителей, которые будут подробно рассмотрены нами в главе VI.

ЛИТЕРАТУРА

1. Born M., Z. Phys., 1, 45 (1920).
2. Debye P., Phys. Z., 21, 178 (1920).
3. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc., A106, 463 (1924).
4. Keesom W., Phys. Z., 22, 129 (1921).
5. London F., Z. phys. Chem., B11, 222 (1930).
6. London F., Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).
7. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
8. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
9. Laidler K. J., Can. J. Chem., 37, 138 (1959).
10. Laidler K. J., Pegis C., Proc. Roy. Soc., A241, 80 (1957).
11. Laidler K. J., Muirhead-gould J. S., Trans. Faraday Soc., 63, 953 (1967).
12. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., 60, 572 (1954).
13. Липтэй В., в сб. «Современная квантовая химия». Т. 2. М., «Мир», 1968. См. с. 179.
14. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки. Электрохимия 1967. Изд-во ВИНТИ, 1959.
15. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Левич В. Г., ДАН СССР, 188, 383 (1969).
16. Бернал Д., Фаулер Р., УФН, 14, 586 (1934).
17. Buckingham A. D., Disc. Faraday Soc., 24, 151 (1957).
18. Muirhead-gould J. S., Laidler K. J., Trans. Faraday Soc., 63, 944 (1967).
19. Мищенко К. П., Сухотин А. М., ЖФХ 27, 26 (1953).
20. Синаноглу О., в сб. «Современная квантовая химия». Т. 2. М., «Мир», 1968. См. с. 230.
21. Sinanoglu O. Intermolecular forces in liquids, CTS — TC — 67—1. Center for theoretical studies University of Miami. USA, Febr., 1967 (Специальный отчет).
22. Margenau H., Rev. Mod. Phys., 11, 1 (1939).

23. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндос М. В сб. «Фейнмановские лекции по физике». Т. 5. Пер. с англ., М., «Мир», 1966.
24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М., «Наука», 1967.
25. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
26. Тамм И. Е. Основы теории электричества. М., Гостехтеориздат, 1954, См. с. 146.
27. Венштейн Е. Г. Сборник задач по электродинамике. М., «Высшая школа», 1966.
28. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, Т. 2. Пер. с англ., М., Издательский центр, 1962, См. с. 275.
29. Debye P., Hückel U., Phys. Z., 4, 185 (1923).
30. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966.
31. Кесслер Ю. М., Фадеева Л. Е., Электрохимия, 2, 413 (1966).
32. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ., М., Издательский центр, 1952.
33. Mayer J. E., J. Chem. Phys., 18, 1426 (1950).
34. Naga E., J. Phys. Soc. Japan, 8, 714 (1953).
35. Левич В. Г., Кирьянов В. А., ЖФХ, 36, 1646 (1962).
36. Мартынов Г. А., Электрохимия, 1, 332 (1965).
37. Мартынов Г. А., Электрохимия, 1, 557 (1965).
38. Фалькенгаген Г., Кельбг Г. В сб. «Новые проблемы современной электрохимии». Пер. с англ. М., Издательский центр, 1962. См. с. II.
39. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1964.
40. Глауберман А. Е. В сб. «Термодинамика и строение растворов». Изд-во АН СССР, 1959, См. с. 5.
41. Микулин Г. И., в сб. «Вопросы физической химии растворов электролитов». М., «Химия», 1968, См. с. 5, 44.
42. Outhwaite C. W., J. Chem. Phys., 50, 2277 (1969).
43. Измайлов Н. А., ЖФХ, 23, 647 (1949).
44. Хомутов Н. Е., ЖФХ, 41, 2258 (1967).
45. Хомутов Н. Е., ЖФХ, 39, 634 (1965).
46. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. Chem. Phys., 16, 1 (1948).
47. Ritson D. M., Hasted J. B., J. Chem. Phys., 16, 11 (1948).
48. Овчинников А. А., Овчинникова М. Я., ЖЭТФ, 56, 1279 (1969).
49. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964. См. с. 425.
50. Силин В. П., Рухадзе А. А. Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред. М., Госатомиздат, 1961. См. с. 40.
51. McLachlan A. D., Disc. Faraday Soc., 40, 239 (1965).
52. Kestner N. P., Sinanoglu O., Disc. Faraday Soc., 40, 266 (1965).
53. Coulson C. A., Disc. Faraday Soc., 40, 285 (1965).
54. Бахшиев Н. Г., Гирин О. П., Питерская И. В., Опт. и спектр., 24, 901 (1968).
55. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Пер. с англ., Издательский центр, 1960, См. с. 42, 53.
56. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М., Изд-во АН СССР, 1955.
57. Böttcher Ch., Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952.
58. Справочник химика, Т. 1. М., Госхимиздат, 1962.
59. Пиментел Д. К., Мак-Клеллан О. Л. Водородная связь. Пер. с англ., М., «Мир», 1964.
60. Соколов Н. Д. в кн. «Водородная связь». М., «Наука», 1964. См. с. 7.
61. Burnell L., Coulson C., Trans. Faraday Soc., 53, 403 (1957).
62. Соколов Н. Д., ДАН СССР, 58, 611 (1947).
63. Coulson C., Danielson U., Arkiv Fysik, 8, 245 (1954).

64. Tsubomura T., Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 445 (1954).
65. Соколов Н. Д., УФН, **57**, 205 (1955).
66. Бернал Д., Фаулер Р., УФН, **14**, 586 (1934).
67. Coulson C. in «Hydrogen Bonding» (Symposium on Hydrogen Bonding). London — New York, 1959, p. 339.
68. Mescke R., Z. phys. Chem., **B46**, 229 (1940).
69. Mescke R., Z. Elektrochem., **52**, 269 (1948).
70. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ., «Наука» Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск, 1966.
71. Hoffer E., Z. phys. Chem., **B53**, 179 (1943).
72. Hudson R. F., Stelzer J., Trans. Faraday Soc., **54**, 213 (1958).
73. Gordy W., Stanford S., J. Chem. Phys., **8**, 170 (1940).
74. Gordy W., Stanford S., J. Chem. Phys., **9**, 204 (1941).
75. Bellamy L. J., Eglinton G., Morgan J. F., J. Chem. Soc., **1961**, 4762.
76. Gordon J. E., J. Org. Chem., **26**, 238 (1961).
77. West R., Whatley L. S., Lake K. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 76 (1961).
78. Strohmeier W., Echte A., Z. Elektrochem., **61**, 549 (1957).
79. Арнетт Э. М. в кн. «Современные проблемы физической органической химии». М., «Мир», 1967. См. с. 195.
80. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 767 (1968).
81. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 773 (1968).
82. Tamres H., Searles S., Leighly E., Mahrman D., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3983 (1954).
83. Murakami S., Fujishiro R., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1784 (1967).
84. Murakami T., Murakami S., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 35 (1969).
85. Кнорре Д. Г., Эмануэль Н. М., Усп. хим., **24**, 275 (1955).
86. Parker A. J. in «Advances in Physical Organic Chemistry», v. 5. Academic Press, London — New York, 1967, p. 173.
87. Чубар Б., Усп. Хим., **7**, 1227 (1965).
88. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. Пер. с англ., М., «Мир», 1966.
89. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. Пер. с англ., М., «Мир», 1967.
90. Mulliken R. S., J. Phys. Chem., **56**, 801 (1952).
91. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950).
92. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
93. Косовер Э., в кн. «Новые проблемы физической органической химии», Пер. с англ., М., «Мир», 1969. См. с. 36.
94. Hastings S. H., Franklin J. U., Schiller J. C., Matsen F. A. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2900 (1953).
95. Dewar M. J. S., Lepley A. R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4560 (1961).
96. Dewar M. J. S., Rogers H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 395 (1962).
97. Lepley A. R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3577 (1962).
98. Foster R., Hammick D. L., J. Chem. Soc., **1954**, 2685.
99. Czekała J., Meyer K. O., Z. phys. Chem., **27**, 185 (1961).

Современное состояние теории растворов таково, что мы не можем, за исключением очень редких случаев, твердо установить а priori, какие конкретно силы обуславливают сольватацию того или иного вещества в жидкой фазе. Принятое разделение сольватационных эффектов на эффекты «специфической» и «неспецифической» сольватации не вскрывает существа вопроса, а лишь подчеркивает и без того известную истину — растворенная частица может подвергаться как химическому, так и физическому воздействию среды. На первый взгляд кажется, что если специфическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем отсутствует, то можно ограничиться рассмотрением влияния среды на заряд или дипольный момент частицы, используя существующие модели электростатической сольватации. Но, во-первых, число систем, для которых можно пренебречь специфическими эффектами, ограничено; во-вторых, расчет (даже лишь дальнедействующих сил) по электростатическим моделям очень сложен и, как мы покажем ниже, может быть осуществлен только для самых простых систем.

Казалось бы существует более простой способ (естественно, только на первый взгляд) рассматривать любую сольватацию как чисто химическое взаимодействие растворенной частицы со средой, т. е. как процесс комплексообразования между растворенным веществом и растворителем. Такой подход в принципе позволяет (см. гл. VI) на основе экспериментальных данных о константах комплексообразования, например, данного вещества с различными растворителями, однотипно взаимодействующими с ним, построить количественную шкалу сольватирующей способности. Однако в ряду систем, сильно отличающихся друг от друга, это практически неосуществимо.

К описанию специфической сольватации можно также применить современную теорию кристаллического поля, метод валентных связей или молекулярных орбиталей, как неоднократно делалось. Однако несовершенство этих методов пока еще несомненно большее, чем несовершенство расчетов, выполняемых на основе классических физических моделей.

В настоящее время весьма успешно развиваются полуэмпирические расчеты на основе приближенных теорий сольватации,

наиболее плодотворными из которых являются различные варианты электростатической теории ионной сольватации. Пока все расчеты и теоретические модели реально можно применить лишь к бесконечно разбавленным водным растворам, но имеются несомненные тенденции к распространению этих теорий на неводные системы.

Рассмотрим кратко современное состояние проблемы сольватации ионов и нейтральных молекул, останавливаясь в основном на теоретических работах, результаты которых будем сопоставлять с экспериментальными данными. Термодинамике сольватации и гидратации частиц в растворе посвящено очень много экспериментальных и теоретических работ, частично обобщенных в ряде обзорных статей и монографий [1—6]. В настоящей главе мы не будем исчерпывающе излагать весь этот материал, но приведем некоторые данные, не вошедшие в обзорные работы. Основное внимание мы будем обращать на те аспекты проблемы сольватации молекул и ионов в растворе, которые определяют поведение растворенных веществ как реакционноспособных частиц и представляют интерес для количественного учета влияния среды на кинетику реакций в жидкой фазе.

§ 1. СОЛЬВАТАЦИЯ И ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ

Наиболее подробно изучена термодинамика водных растворов электролитов. О неводных системах известно значительно меньше. Это обстоятельство обусловлено историческими причинами, в частности преимущественным развитием в свое время неорганической химии, а отнюдь не связано с тем, что вода как среда является более простой, чем, скажем, любой органический растворитель. В феноменологическом подходе к явлениям сольватации и гидратации не должно быть принципиальной разницы. Если в термодинамику сольватации основной вклад вносит нехимическая составляющая, то будет наблюдаться лишь количественное различие между закономерностями гидратации и сольватации растворенных частиц.

Если рассмотренное вещество — сильный комплексообразователь, в результате сольватации может произойти существенная перестройка внешних электронных оболочек его атомов и ионов, часто приводящая к образованию сольватных донорно-акцепторных комплексов. Методы ЯМР-, ЭПР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа с очевидностью доказывают, что в этих случаях сольватные комплексы имеют чисто химическую природу, обладают конечными размерами и определенным стехиометрическим составом в зависимости от природы растворителя. Сольватация с частичным или полным переносом заряда от растворенного вещества к растворителю, или наоборот, — чрезвычайно распространенное явление.

Часто на основании лишь экспериментальных данных о различных проявлениях сольватации ионов нельзя однозначно определить тип сольватации и рассчитать энергетику образования сольватных комплексов. В этих случаях существенную информацию можно получить из сравнения теоретических термодинамических расчетов на основе той или иной физико-химической модели с экспериментальными данными по теплотам растворения. Современное состояние теории ионной сольватации и гидратации во многих случаях позволяет сделать вполне корректные выводы о природе явления и произвести количественную оценку вкладов различных эффектов в общий эффект среды.

Теплоты сольватации и гидратации солей

С формальной точки зрения, независимо от природы сил, обуславливающих процесс сольватации кристаллического вещества, диссоциирующего на ионы в растворе, теплота растворения его должна являться алгебраической суммой энергии кристаллической решетки и теплоты, выделяющейся в результате сольватации катионов и анионов в растворе:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{сольв}}^{\pm} \quad (\text{III. 1})$$

где ΔH_0 — теплота растворения при бесконечном разбавлении; $\Delta H_{\text{реш}}$ — энергия решетки, представляющая собой изменение энтальпии при удалении ионов в кристалле друг от друга на бесконечное расстояние; $\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm}$ — суммарная теплота сольватации положительных ($\Delta H_{\text{сольв}}^{+}$) и отрицательных ($\Delta H_{\text{сольв}}^{-}$) ионов:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm} = \Delta H_{\text{сольв}}^{+} + \Delta H_{\text{сольв}}^{-} \quad (\text{III. 2})$$

В соответствии с физическим смыслом величин $\Delta H_{\text{реш}} > 0$, а $\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm} < 0$. В зависимости от вклада этих составляющих в теплоту растворения значения ΔH_0 очень различны и для большинства электролитов в воде лежат в диапазоне от -40 до $+15$ ккал/моль.

Теплоты растворения веществ легко измеряются калориметрически, причем точность современных калориметров позволяет фиксировать весьма малые тепловые эффекты (чувствительность некоторых калориметров составляет 10^{-6}°C [7]). Величины $\Delta H_{\text{реш}}$ обычно рассчитываются по классическим термодинамическим циклам или с помощью полуэмпирических уравнений [8—10].

Ниже в качестве примера приведены значения теплот гидратации галогенидов щелочных металлов при бесконечном разбавлении [2]:

Анион	F	Cl	Br	I
$-\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm}$, ккал/моль				
для катиона Li	245,9	211,3	202,5	192,4
Na	217,6	184,2	177,6	167,0
K	198,8	165,2	157,7	148,8
Rb	190,7	158,9	151,0	142,7

Из этих данных видно — теплота сольватации уменьшается с увеличением радиусов катиона и аниона. Такая зависимость выполняется, как правило, в ряду однотипных солей, имеющих одинаковые заряды катионов и анионов. С увеличением валентности одного из анионов теплота гидратации соли существенно изменяется: $\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm}(\text{LiCl}) = -211$ ккал/моль; $\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm}(\text{AlCl}_3)$ составляет уже около -1400 ккал/моль. Нетрудно заметить, что разности теплот гидратации у пары солей, имеющих общий катион (анион), и пары солей с теми же анионами (катионами), но с другим катионом (анионом) одинаковы. Принцип постоянства этих разностей фактически означает: индивидуальные теплоты гидратации являются аддитивными величинами. Кроме того, на основании анализа многочисленных литературных данных выясняется, что значения разностей $\Delta H_{\text{K}_1\text{A}_1}^{\pm} - \Delta H_{\text{K}_1\text{A}_2}^{\pm}$ и $\Delta H_{\text{K}_2\text{A}_1}^{\pm} - \Delta H_{\text{K}_2\text{A}_2}^{\pm}$ можно усреднить и получить с хорошей точностью характерные значения разностей теплот сольватации солей, имеющих общий анион или катион. Расчеты доказывают [5]: разности практически не зависят от выбранного катиона или аниона, но также, что очень существенно, не изменяются при переходе от воды к органическим растворителям.

Теплоты сольватации и гидратации ионов (методы разделения теплот сольватации солей на ионные составляющие)

Одной из проблем термодинамики растворов электролитов является проблема разделения теплот сольватации солей на ионные составляющие. Величины энергии сольватации ионов особенно важно знать для уяснения роли сольватации в химических реакциях этих ионов. В настоящее время только начинают проводиться работы по прямому экспериментальному определению теплот сольватации индивидуальных ионов; теоретические расчеты (см. гл. III, § 2) еще очень неточны. Вместе с тем практическая необходимость в оценке энергии сольватации отдельных ионов уже давно заставила прибегнуть к условным методам разделения теплот сольватации электролитов на ионные составляющие и к некоторым полуэмпирическим соотношениям, широкое распространение которых заставляет нас несколько подробнее на них остановиться.

Методологически такой подход к определению теплот сольватации отдельных ионов сводится к принятию любого правдоподобного, пусть даже формального, допущения о количественном соотношении между теплотами сольватации любой пары катион—анион. В частности, достаточно сделать любое допущение о величине теплоты сольватации какого-либо индивидуального иона, чтобы сразу можно было путем расчета получить шкалу относительных величин ионных $\Delta H_{\text{сольв}}$. Несмотря на то что такая шкала будет сугубо формальной, она может помочь по крайней мере качественно проследить за изменением теплот сольватации различных ионов. Например, если принять, что теплота сольватации протона в воде равна нулю (это безусловно не соответствует экспериментальным данным), то такое предположение будет означать, что теплоты сольватации анионов равны теплотам сольватации кислот, а теплоты сольватации катионов — разнице в теплотах сольватации соли и кислоты, имеющих общий анион. Именно такой метод был использован для построения одной из эмпирических шкал теплот гидратации, приведенной в работе [11].

Метод определения теплот гидратации ионов из $\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm}$, предложенный Берналом и Фаулером [12], основан на предположении, что гидратация ионов (по крайней мере, ионов небольшого размера) обусловлена в основном электростатическими силами и, следовательно, в соответствии с теорией Борна (см. гл. III, § 2) обратно пропорциональна ионному радиусу. Тогда теплоты гидратации ионов соли, у которой катион и анион одинаковы по размеру (например, KF: $r_K \approx r_F = 1,33 \text{ \AA}$), должны быть равны половине $\Delta H_{\text{сольв}}^{\pm}$. Бернал и Фаулер, используя известную в то время теплоту гидратации KF, равную — 191 ккал/моль, нашли значения $\Delta H_{\text{сольв}, K}$ и $\Delta H_{\text{сольв}, F}$. Но авторы дополнительно предположили, учитывая различную пространственную ориентацию воды вокруг ионов, обусловленную неодинаковым расположением диполя молекулы воды у катиона и аниона, что теплота гидратации аниона на 2% выше теплоты сольватации катиона.

Разница в теплотах сольватации катиона и аниона, возникающая вследствие неодинакового расположения диполя воды, по мнению Ланге и Мищенко [13], компенсируется использованием такой пары ионов, у которой радиус катиона больше радиуса аниона на 0,5 Å. Этому условию удовлетворяет соль CsI ($r_{Cs} = 1,65 \text{ \AA}$; $r_I = 2,20 \text{ \AA}$). Таким образом, индивидуальные теплоты гидратации ионов Cs и I равны половине теплоты гидратации соли.

В изложенных выше методах определения $\Delta H_{\text{сольв}}$ авторы используют значения кристаллических радиусов ионов, не принимая во внимание то обстоятельство, что в результате перевода электролита из кристаллического состояния в раствор размеры его ионов меняются. Исходя из различных теоретических или чаще всего

эмпирических соображений, неоднократно предлагалось рассматривать радиусы индивидуальных ионов в растворе с учетом самых разнообразных поправок к их кристаллохимическим радиусам. Можно указать на различные работы [14—18], в которых предлагалось прибавлять к кристаллическим радиусам катионов в растворе величину 0,85 Å, а к радиусам анионов — 0,1 Å [14] или соответственно 2 Å и 1 Å [15], и т. д. Капустинский [18], в частности, показал, что, если сделать предположение об одинаковых суммах радиусов катиона и аниона в кристаллической решетке и растворе и принять значение межионного расстояния для иодистого цезия, равное 3,85 Å, можно получить для водных растворов $r_{Cs} \approx r_I \approx 1,93$ Å. Эта величина на 0,28 Å отличается от кристаллических радиусов цезия и иода, что является косвенным подтверждением корректности метода разделения теплот сольватации по цезий-иодной шкале — наиболее распространенного в настоящее время приема разделения теплот гидратации солей на ионные составляющие.

Латимер [14] предложил другой весьма интересный способ разделения теплот сольватации веществ на ионные составляющие. В основе метода, с одной стороны, лежит идея о том, что энергия сольватации не зависит от знака заряда, с другой стороны, идея о преимущественной гидратации катиона из-за нелинейного строения молекулы воды. Сочетание обоих предположений достигается применением уравнения Борна для описания зависимости теплоты сольватации от радиуса иона, значение которого принимается отличным от кристаллического на величину Δr , равную 0,1 Å для анионов и 0,85 Å для катионов. Естественно, значения Δr являются чисто эмпирическими, хотя нетрудно себе представить, исходя из физической картины гидратации, что радиус гидратированного катиона будет превышать радиус гидратированного аниона. Ориентация молекул воды вокруг аниона происходит так: ближе к аниону располагаются водородные атомы. Следовательно, эффективный радиус аниона увеличивается незначительно. Вокруг положительных ионов молекулы воды ориентируются противоположным образом, и эффективный радиус катиона может оказаться больше, чем аниона с таким же кристаллическим радиусом.

Числа сольватации и гидратации ионов

Между ионом, находящимся в окружении ближайших к нему молекул растворителя, и остальной массой растворителя имеется вполне реальная граница. Это обстоятельство в какой-то мере стихийно использовалось авторами рассмотренных выше методов количественного разделения теплот сольватации веществ на ионные составляющие с предположением о несоответствии реальных радиусов ионов в растворе их радиусам в кристалле. Принято

считать, что вокруг иона расположены две сольватные оболочки — первичная и вторичная [19]. В первичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости от иона и совершающие движение в растворе вместе с ним. Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называется координационным числом сольватации данного иона. Значение его зависит от природы иона и растворителя и может быть либо измерено экспериментально, либо оценено при расчете с использованием различных теоретических моделей.

Под термином «вторичная сольватация» обычно понимают процесс сольватации молекулами растворителя, которые не входят в первичную сольватную оболочку, но не могут не влиять на протекающие в растворе процессы, так как электростатическим или иным путем взаимодействуют с первично сольватированным ионом. Наиболее точные данные о координационных числах сольватации ионов получены для водных растворов.

Экспериментальные методы определения координационных чисел сольватации обычно основаны на измерении сжимаемости жидкостей, чисел переноса, диэлектрических свойств, плотности, э. д. с. и т. д. В последнее время широкое распространение получили методы рентгеноструктурного анализа [20] и ЯМР [21]. Конуэй и Бокрис [2] провели сравнение различных методов определения чисел сольватации. Они отметили, в частности, что методы, основанные на измерении подвижностей ионов, сжимаемости и плотности, содержат допущение относительно влияния эффекта электрострикции (сжатие растворителя вблизи иона в результате действия поля иона) на свойства растворителя вблизи иона. Метод, основанный на измерении диэлектрических свойств, базируется на сложной теории, и в нем необходимо экстраполировать значения диэлектрических проницаемостей на широком интервале частот без учета зависимости ϵ от частоты. В большинстве методов приходится проводить разделение общего числа гидратации электролита на ионные составляющие, причем выбор принципа разделения произволен. Методы, основанные на исследовании криоскопических свойств, давления пара, высаливания, диффузии дают сильно завышенные результаты вследствие влияния вторичной сольватации. Воспроизводимость большинства методов, однако, вполне удовлетворительная.

Развиваются также различные методы теоретических расчетов координационных чисел сольватации. Как правило, в основе таких расчетов лежат электростатические или квантово-химические модели.

Электростатические расчеты чисел сольватации, получившие распространение после появления классической работы Бернала и Фаулера [12], основаны на теории, согласно которой потенциальная энергия молекулы воды, находящейся вблизи иона,

определяется из энергий ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий. Если для данной системы энергия ион-дипольного взаимодействия больше энергии диполь-дипольного, молекула растворителя считается прочно связанной с ионом. Выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды, находящимися вблизи иона, и молекулами воды в массе раствора содержит величину, представляющую собой координационное число иона по отношению к воде. Кривая потенциальной энергии координации молекул воды, окружающих ион, проходит через максимум при определенном значении n , характерном для каждого иона. Например, в ряду ионов щелочных металлов теоретически рассчитанное $n = 3 \div 6$; для двухвалентных ионов $n = 6 \div 8$.

Одной из проблем при электростатическом расчете чисел гидратации является выбор модели диэлектрика. В частности, необходимо сделать разумные предположения о величине диэлектрической проницаемости внутри гидратной оболочки. Приближение, которое использовалось Берналом и Фаулером, заключалось в следующем: значение ϵ вблизи иона равно 1.

Если первичная сольватная оболочка образуется за счет специфической сольватации, вопрос о числе молекул растворителя, непосредственно окружающих ион, становится более определенным. Поскольку в этом случае образование первичного сольватного комплекса осуществляется вследствие слабых донорно-акцепторных связей, число молекул растворителя, способных выступать в качестве лигандов по отношению к данному иону, определяется типом гибридизации молекулярных орбиталей последнего. Например, для ионов Li^+ и Na^+ , имеющих соответственно $2s$, $2p$ и $3s$, $3p$ вакантные орбитали (sp^3 -гибридизация), число гидратации равно четырем, а для ионов K^+ и Rb^+ , имеющих соответственно $4s$, $3d$ и $5s$, $4d$ вакантные орбитали (sd^5 -гибридизация), — шести [22].

Сопоставление данных о числах гидратации ионов, измеренных различными экспериментальными методами [2] и рассчитанных по различным физическим моделям, показывает, что в водных растворах структура первичной сольватной оболочки, вероятно, близка к тетраэдрической или октаэдрической.

Если принять, что сольватация ионов в растворе специфическая, можно понять наблюдаемую иногда [5, 23] независимость $\Delta H_{\text{сольв}}$ ионов от макросвойств среды в растворителях, содержащих атомы кислорода (вода, спирты, эфиры, карбоновые кислоты) или атомы азота (амиды, аммиак). Действительно, независимо от величин диэлектрических проницаемостей и дипольных моментов этих растворителей (что в первую очередь должно сказаться на $\Delta H_{\text{сольв}}$, если процесс сольватации имеет чисто электростатическую природу) образование сольватного комплекса растворителя с ионами происходит за счет электронов кислорода или азота, т. е. теплота образования сольватного комплекса в такой системе обусловлена

только способностью растворителя быть донором, а иона — акцептором электронов. На проблеме сольватации ионов в неводных средах мы ниже остановимся несколько подробнее. Здесь же отметим лишь, что энергия вторичной сольватации безусловно должна существенно зависеть от μ или ϵ среды, поскольку, если представления о сольватации данного вещества как комплексообразовании действительно справедливы, невозможно себе представить протекание таких взаимодействий между ионом и молекулами растворителя, находящимися на большом расстоянии от иона (вторая сольватная оболочка).

В подтверждение представления о сольватации как о комплексообразовании иона с растворителем, приведем данные Измайлова [23] о свободных энергиях сольватации $-\Delta G_{\text{сольв}}$ некоторых ионов в различных растворителях, донорная способность которых является, по-видимому, близкой, а ϵ различна:

Ион	H^+	Li^+	K^+	Cl^-
$-\Delta G_{\text{сольв}}, \text{ ккал/г-ион}$				
H_2O	256,4	117,0	77,0	74,5
CH_3OH	252,2	115,0	77,0	73,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	251,6	113,0	72,5	70,5
NH_3	278,0	121,2	77,0	68,0

Как мы увидим ниже при обсуждении вопроса о диэлектрической проницаемости вблизи иона, данные Измайлова можно трактовать с позиций электростатики, считая, что во всех рассмотренных растворителях независимо от их эффективной диэлектрической проницаемости значения ϵ вблизи иона примерно одинаковы. Реально же, вероятно, наблюдается комбинация явлений неспецифической и специфической сольватаций.

Строение гидратной оболочки и обмен ближайших к иону молекул воды

Вопрос о строении сольватной оболочки вокруг иона нельзя рассматривать в отрыве от современных представлений о структуре жидкостей. Хотя эти представления часто несовершенны, они все же позволяют в некоторых случаях объяснить ряд закономерностей, наблюдающихся при сольватации ионов.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при наличии ионов в растворе происходит изменение координационного числа жидкости, т. е. изменение среднего числа атомов, находящихся от выбранного атома на расстоянии, не превышающем радиуса первой координационной сферы. Аналогичное явление имеет место при плавлении твердых тел (см. гл. I, § 2). Так, на уменьшение числа атомов в сфере ближней координации, происходящего, например, при плавлении металлов, убедительно указывает ряд рентгеноструктурных работ [24]. Это явление обычно

объясняется возникновением в процессе плавления большого числа локальных разряжений — «трещин» или «дырок». Оценка величины таких локальных разряжений, проведенная в предположении, что они имеют форму куба, показала: линейные размеры этих разряжений ($d = \sqrt[3]{V}$, где V — объем) для расплавленных Li, Na и K, например, составляют 1,1; 1,4 и 1,3А соответственно [4]. Изменение координационного числа атомов при плавлении твердых тел связано с характером теплового движения атомов жидкости. Оно, как показано Френкелем [25], сводится к колебанию атомов вблизи некоторых временных положений равновесия и скачкообразному перемещению их из одного положения в другое (см. гл. I, § 2).

Представления о тепловом движении частиц в жидкости были удачно применены Самойловым [4] для интерпретации закономерностей изменения различных свойств воды с изменением температуры в предположении о том, что в жидкой воде сохраняется свойственная льду ажурная структура. Такая структура образуется за счет короткодействующих сил, в частности за счет водородных связей, и характеризуется ближней упорядоченностью. По данным о спектрах комбинационного рассеяния воды и данных о самодиффузии в воде можно оценить среднее время τ , в течение которого молекулы воды колеблются около одного положения равновесия, прежде чем перейти в новое [26]. При этом в выражение для τ следует ввести коэффициент $1/2$, учитывающий то обстоятельство, что за время одного колебания молекула дважды подходит к потенциальному барьеру [27].

Вследствие колебаний молекул воды около временного положения равновесия в спектре комбинационного рассеяния появляется полоса при 150 см^{-1} , которая при замораживании раствора смещается к 210 см^{-1} и является характеристической частотой колебаний каркаса структуры льда [4]. Период колебаний молекулы воды около положения равновесия равен:

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} \quad (III.3)$$

Так как $\omega_0 = c\nu$ (c — скорость света; ν — частота, равная 150 см^{-1}), $\omega_0 = 4,5 \cdot 10^{12}\text{ сек}^{-1}$ и $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}\text{ сек}$. Полагая [см. уравнение (1.34)], что $E \approx 4,6\text{ ккал/моль}$, получаем $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}\text{ сек}$, т. е. молекула воды совершает около одного положения равновесия примерно 1000 колебаний, а затем перемещается в новое. Перестройка структуры воды по другим данным, полученным Франком [28], протекает за время $10^{-10} \div 10^{-11}\text{ сек}$.

В связи с рассмотрением вопроса о структуре первичной сольватной оболочки и причинах ее возникновения следует обратиться к теории гидратации ионов Самойлова [4], в основе которой лежит идея о влиянии ионов на трансляционное движение ближайших

к ним молекул воды. Если молекулы воды в превичной гидратной оболочке прочно связаны с ионом, происходит ослабление трансляционного движения находящихся в непосредственной близости от иона молекул воды. Увеличение частоты обмена приводит к ослаблению гидратации иона.

Пусть молекула воды в воде находится в положении равновесия в течение времени τ , а энергия, необходимая для перехода ее в новое положение равновесия, составляет E . Если рядом с молекулой воды окажется ион, то время пребывания молекулы воды в положении равновесия ($\tau_{\text{ион}}$) уже не будет равно τ , так как изменится величина потенциального барьера для обмена ближайших молекул воды. Для того чтобы выйти из ближайшего окружения иона, этим молекулам потребуется энергия $E_{\text{ион}}$

$$E_{\text{ион}} = E + \Delta E_{\text{ион}} \quad (\text{III. 4})$$

Величина $\tau_{\text{ион}}/\tau$ и $\Delta E_{\text{ион}}$, таким образом, являются характеристиками раствора, показывающими, насколько прочно сольватирован ион. Приближенно они связаны соотношением

$$\frac{\tau_{\text{ион}}}{\tau} \approx e^{\Delta E_{\text{ион}}/RT} \quad (\text{III. 5})$$

которое основано на допущении, что частота колебаний молекулы воды не зависит от того, колеблется ли молекула около ближайшего к иону положения равновесия или около положения равновесия, удаленного от иона. Это допущение равносильно тому, что в следующих уравнениях

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (\text{III. 6})$$

$$\tau_{\text{ион}} = \tau_0' e^{(E + \Delta E_{\text{ион}})/RT} \quad (\text{III. 7})$$

предэкспоненциальные множители τ_0 и τ_0' близки между собой.

При рассмотрении вопроса о частотах трансляционных колебаний молекул воды в присутствии ионов и о связи этих частот с величинами $\Delta E_{\text{ион}}$ оказалось [29], что на практике могут иметь место два случая:

$$1) \Delta E_{\text{ион}} > 0, \tau_{\text{ион}}/\tau > 1 \quad (\text{Mg}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+)$$

$$2) \Delta E_{\text{ион}} < 0, \tau_{\text{ион}}/\tau < 1 \quad (\text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Cl}^-)$$

В первом случае обмен ближайших к ионам молекул воды происходит реже, чем обмен между молекулами воды в растворе. Поэтому можно говорить о некотором эффективном связывании ионами ближайших молекул воды. Во втором случае ближайшие к ионам молекулы воды обмениваются чаще, чем молекулы воды в растворе. Эти явления получили названия соответственно — положительная и отрицательная гидратация, по знаку $\Delta E_{\text{ион}}$.

Граница между положительной и отрицательной гидратацией соответствует такому случаю, когда $\Delta E_{\text{ион}} = 0$ и $\tau_{\text{ион}}/\tau = 1$.

Величина $\Delta E_{\text{ион}}$ зависит от радиуса иона и строения его электронной оболочки. На рис. III.1 приведена зависимость $\Delta E_{\text{ион}}$, рассчитанной по коэффициентам подвижности ионов в предположении, что энергия активации самодиффузии E составляет 4,28 ккал/моль [30], от кристаллического радиуса ионов щелочных металлов. Четко видна граница положительной и отрицательной гидратацией, которая соответствует $r \approx 1,1 \text{ \AA}$.

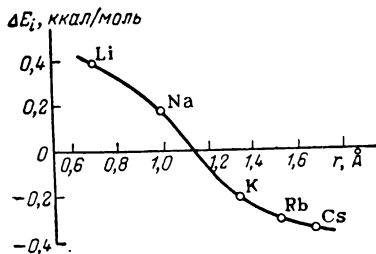


Рис. III.1. Зависимость ΔE_i от радиуса иона [31].

С теорией ближней гидратации ионов, основанной на представлениях об изменении ионами трансляционного движения молекул воды в растворе, согласуются данные о температурной зависимости координационных чисел гидратации. Среднее число постоянно сменяющихся молекул воды вблизи ионов равно

4 ± 1 . Эта величина примерно соответствует координационному числу воды при обычных температурах. Авторами работы [32] при изучении температурной зависимости координационных чисел гидратации было установлено, что в тех случаях, для которых $\Delta E_{\text{ион}} > 0$, величина $d(n_{\text{ион}}/n)/dT < 0$, и, наоборот, если $\Delta E_{\text{ион}} < 0$, то $d(n_{\text{ион}}/n)/dT > 0$ ($n_{\text{ион}}$ — координационное число иона в растворе; n — координационное число молекулы воды, его можно найти из рентгенографических данных при различных температурах). При измерении температурных зависимостей $n_{\text{ион}}$ некоторых катионов и анионов [33] оказалось, например, что для Li^+ $d(n_{\text{ион}}/n)/dT < 0$, а для K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , I^- $d(n_{\text{ион}}/n)/dT > 0$. В случае ионов Cl^- и Na^+ $n_{\text{ион}}$ изменяются с изменением температуры так же, как и n , т. е. $d(n_{\text{ион}}/n)/dT \approx 0$.

В ряде последних работ было подтверждено существование положительной и отрицательной гидратации ионов. Так, при расчетах изменения энтропии воды, вызванного гидратацией ионов, оказалось, что энтропия воды в ближайшем окружении большинства ионов ниже, чем энтропия чистой воды [34]. Однако энтропия молекул воды, окружающих некоторые однозарядные ионы, выше, чем в воде, т. е. наблюдается эффект отрицательной гидратации.

Граница между положительной и отрицательной гидратацией ионов щелочных металлов и галоген-анионов расположена от центра иона на расстоянии, равном соответственно 1 Å и 1,8 Å [34]. Аналогичные данные получены недавно [35] при изучении гидратации ионов магнетохимическим методом. Величина $\Delta\chi_{\text{H}_2\text{O}}$, представляющая собой изменение поляризационного парамагнетизма

молекул воды в ближайшем окружении иона по сравнению с поляризационным парамагнетизмом чистой воды, изменяется в ряду ионов щелочных металлов таким образом, что при $r \approx 1,1 \text{ \AA}$ она меняет знак. При этом значении r происходит переход от положительной гидратации к отрицательной.

Важные данные, подтверждающие изложенные здесь представления, получены также при помощи современных радиоспектроскопических методов исследования. Так, например, установлено, что ионы Br^- и I^- гидратируются отрицательно [36]. При изучении температурной зависимости времен ядерной магнитной релаксации протонов и дейтронов установлено наличие быстрого обмена ближайших к иону Mn^{2+} молекул воды [37]. При изучении ЯМР-релаксации дейтронов в водных растворах диамагнитных солей оказалось [38], что вращательное движение молекул воды, находящихся вблизи катионов Li^+ , Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , замедляется, а молекул, находящихся вблизи ионов K^+ и Cs^+ , ускоряется. Можно указать также на исследования водных растворов методами ИК-спектроскопии [39] и диэлектрических потерь [40]. В обеих работах было подтверждено наличие положительной и отрицательной гидратации ионов.

§ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

Уравнение Борна

Попытка теоретического расчета энергетики ионной сольватации была впервые предпринята Борном [41].

Классическое выражение Борна для изменения свободной энергии переноса иона из вакуума в раствор (в расчете на z -ион) имеет вид:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = -N \left(\frac{z^2 e^2}{2r} - \frac{z^2 e^2}{2\epsilon r} \right) = -\frac{N z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{III. 8})$$

Выражение для теплоты сольватации иона с учетом зависимости диэлектрической проницаемости от температуры имеет вид:

$$\Delta H_{\text{сольв}} = -N \frac{z^2 e^2}{2r} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \right] \quad (\text{III. 9})$$

Расчет свободных энергий и теплот ионной сольватации в соответствии с теорией Борна является очень приближенным. Уравнения (III. 8) и (III. 9), требующие линейной зависимости между $\Delta G_{\text{сольв}}$ ($\Delta H_{\text{сольв}}$) и $1/r$, как правило, не выполняются. То же относится и к зависимости $\Delta G_{\text{сольв}}$ от $1/\epsilon$.

Причиной несправедливости уравнения Борна является упрощенность заложенных в теорию предпосылок. Прежде всего, в

этой теории не учитывается уменьшение диэлектрической проницаемости раствора до $\epsilon_{\text{пред}}$ вблизи иона (явление диэлектрического насыщения). Кроме того, ион рассматривается как изолированная частица, радиус которой в растворе тот же, что и в газовой фазе.

Уравнение Борна, выведенное и примененное вначале к расчетам энергетики процессов растворения электролитов в воде, пытались также использовать для неводных растворов, однако в этом случае наблюдались еще большие расхождения теории с экспериментом.

Несмотря на то что представления о природе сольватации со времени создания электростатической теории Борна значительно углубились и расширились, до сих пор делаются небезуспешные попытки рассмотрения явлений сольватации в рамках классической борновской модели с учетом разного рода поправок. Так, в работах [42—44] делается попытка вычисления «исправленных» радиусов ионов в растворах из экспериментальных теплот сольватации с последующей подстановкой этих радиусов в уравнение Борна. Уэбб [45] через несколько лет после появления теории Борна попытался учесть изменение диэлектрической проницаемости вблизи иона по сравнению с диэлектрической проницаемостью раствора.

Последнее направление, вероятно, следует считать особенно перспективным, и не только потому, что оно позволяет строго обосновать электростатическую модель сольватации ионов. Применимость электростатических представлений к объяснению поведения ионов и молекул в растворе, в частности к расчетам зависимости их реакционной способности от свойств растворителя, зависит от того, удастся ли правильно учитывать изменение диэлектрической проницаемости вблизи иона или диполя. Прежде чем продолжить обсуждение теоретических расчетов энергетики сольватации, целесообразно рассмотреть некоторые данные о значениях $\epsilon_{\text{пред}}$ вблизи иона.

Диэлектрическая проницаемость среды вблизи иона

Эффект диэлектрического насыщения в мощном электрическом поле, которое существует в непосредственной близости от иона, безусловно должен иметь место, причем его величина должна уменьшаться с увеличением расстояния от иона. Изменение диэлектрической проницаемости растворов под влиянием внешнего поля было впервые отмечено Малчем [46] вслед за появлением теории диэлектрической поляризации Дебая. Было показано: диэлектрические проницаемости различных жидкостей в полях напряженностью до $2,5 \cdot 10^5$ в/см уменьшаются примерно пропорционально квадрату напряженности поля, что подтверждало

предложенную в то время автором теорию. В дальнейшем теория диэлектрического насыщения в сильных электрических полях получила свое развитие в работах Кирквуда [47], Бута [48, 49] и Грэхема [50, 51].

Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости воды от напряженности внешнего электрического поля (в в/см) может быть представлена кривой, изображенной на рис. III.2: Большая часть кривой относится к экспериментально недостижимым значениям напряженности внешнего поля, но вполне реальным значениям в непосредственной близости от иона ($\sim 10^9 \text{ в/см}$) [52].

По теории диэлектрического насыщения [45—51] связь диэлектрической проницаемости с напряженностью поля вокруг иона F можно выразить следующим образом:

$$\epsilon_d = \frac{dW}{dF} = \frac{\epsilon - n^2}{1 + bF^2} + n^2 \quad (\text{III. 10})$$

где W — работа по перемещению заряда (работа заряджения иона); ϵ_d — дифференциальная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ — диэлектрическая проницаемость при нулевой напряженности поля (т. е. чистого растворителя); n — показатель преломления растворителя; b — параметр, равный $1,08 \cdot 10^{-8} \text{ эл.-ст. ед.}^{-2}$ [48, 49].

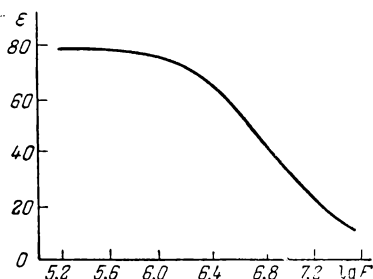


Рис. III.2. Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости воды от напряженности поля F [48].

На рис. 3 представлена зависимость логарифма напряженности поля (в дин) от расстояния до центра иона. Из уравнения (III. 10) на основании зависимости F от r можно рассчитать значения ϵ_d на различных расстояниях от центра иона. Результаты такого расчета, выполненного Лейдлером [53], приведены на рис. III.4. Эти данные наглядно свидетельствуют о том, сколь существенно необходимость учета явлений диэлектрического насыщения вблизи иона. Так, даже на расстоянии 10 \AA от центра трехвалентного иона, т. е. на расстоянии, значительно большем радиуса первой координационной сферы, диэлектрическая проницаемость среды не равна своему значению в чистой воде.

Зависимость диэлектрической проницаемости среды от расстояния до центра иона теоретически подтверждена в ряде работ последних лет [54—58]. Во всех случаях расчет приводит к s -образной зависимости диэлектрической проницаемости от расстояния. Строгое количественное совпадение расчетов зависимости ϵ от r наблюдается в работах Лейдлера [53], Грэхема [50] и Бута [48]. В отечественной литературе имеется статья Михайлова и Дракина [55], данные которой качественно подтверждают теорию Бута и Грэхема, однако характер зависимости ϵ_d от r более резкий, и,

например, для одновалентных ионов в воде значение ϵ_d равно ϵ_{H_2O} уже на расстоянии 3 Å от центра иона. Теоретические кривые диэлектрического насыщения вблизи иона получены также Хастедом [59] на основе теории диэлектрической поляризации Дебая.

Один из выводов, которые следуют из краткого рассмотрения теории диэлектрического насыщения вблизи иона, — вывод о предельной величине диэлектрической проницаемости воды, которую

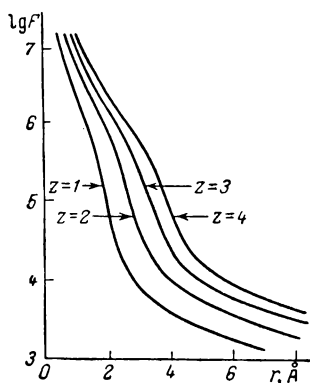


Рис. III.3. Зависимость напряженности поля от расстояния до центров ионов разного заряда [48].

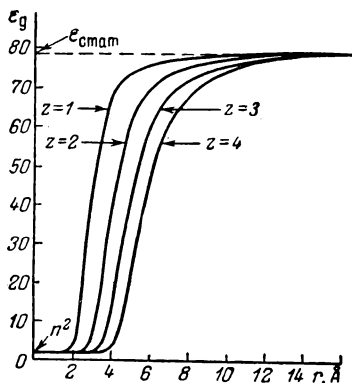


Рис. III.4. Зависимость дифференциальной диэлектрической проницаемости воды от расстояния до центра иона [53].

в принципе можно принимать для расчета ионной сольватации по Борну. Как следует из уравнения (III.10), при очень больших напряженностях поля первый член в правой части становится значительно меньше второго и $\epsilon_d \approx n^2$, т. е. минимальное значение $\epsilon = \epsilon_{\text{пред}}$ в воде вблизи иона равно 1,78*. Такое значение диэлектрической проницаемости принято в работах Лейдлера [43, 53] и Глюкауфа [51] для расчета свободной энергии гидратации ионов в воде на основе электростатической модели сольватации. В работе [59] оно равно 4 и 5,7, в работе [55] — 2,89, в работе [60] — 5.

По данным Нойеса [61], который провел тщательное сопоставление свободных энергий гидратации инертных газов и ионов некоторых металлов, имеющих электронную структуру инертного газа, эффективная диэлектрическая проницаемость воды в присутствии ионов не является функцией их заряда, а меняется лишь в зависимости от радиуса иона. Значения диэлектрической проницаемости воды, при которых уравнение Борна соблюдается без каких-либо

* Диэлектрическую проницаемость $\epsilon \approx n^2 \approx \epsilon_{\text{пред}}$ иногда называют оптической диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{опт}}$ в отличие от $\epsilon_{\text{стат}}$ — статистической диэлектрической проницаемости, измеряемой на обычных частотах $10^2 - 10^3$ гц.

дополнительных допущений относительно радиусов ионов, линейно связаны с величинами кристаллических радиусов ионов. Прямая описывается уравнением $\epsilon_{эфф} = 1 + 1,378 (r - 0,054)$, в соответствии с которым $\epsilon_{эфф} = 78,5$ при $r = 56 \text{ \AA}$.

Данные Нойеса вполне согласуются с результатами чисто теоретических оценок диэлектрической проницаемости воды вблизи иона.

Кроме проблемы нахождения $\epsilon_{пред}$ необходимо иметь в виду, что, как показано измерениями диэлектрических свойств растворов электролитов при сверхвысоких частотах, даже небольшая концентрация соли в растворе довольно сильно влияет на величину диэлектрической проницаемости среды [62, 63]. К сожалению, в большинстве работ значения ϵ в растворе принимаются равными величине ϵ чистого растворителя, что заведомо неверно.

Ввиду необходимости даже в простых электростатических оценках энергетики сольватации учитывать, что диэлектрическая проницаемость вблизи иона существенно отличается от таковой в массе раствора, следует вернуться к приведенному нами на стр. 95 экспериментальным данным о теплотах сольватации ионов в воде и неводных растворителях. Практическое равенство значений $\Delta G_{сольв}$ ионов в различных растворителях в общем можно объяснить, не прибегая к представлениям о донорно-акцепторной природе сольватации. Достаточно предположить примерное равенство значений $\epsilon_{пред}$ вблизи иона в воде, спиртах и аммиаке.

Отсутствие в большинстве случаев количественных данных о $\epsilon_{пред}$, а также данных об истинных радиусах ионов в растворе очень осложняет, а часто делает вообще невозможным строгий электростатический расчет энергетики сольватации. Вместе с тем в последние годы, благодаря нескольким наиболее скрупулезным расчетам Лейдлера и Глюкауфа, выполненным с учетом изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от расстояния до иона, сделан очень важный шаг в области развития и усовершенствования электростатического подхода к описанию явлений сольватации. Результаты этих работ, а также работы Стокса [60] (будут рассмотрены ниже) показывают, что электростатическая теория ионной сольватации может успешно конкурировать с более общими теориями, обсуждение которых здесь также будет проведено. Однако вначале следует остановиться на вопросе о радиусах сольватированных ионов.

О радиусах ионов в растворе

При рассмотрении методов разделения теплот сольватации на ионные составляющие (см. гл. III, § 1) отмечалось, что радиусы сольватированных ионов отличаются от кристаллических радиусов ионов на некоторую величину Δr . Знак и значение

Δr оказываются различными в зависимости от принятого способа определения теплот сольватации, т. е. величина радиуса иона в растворе * в значительной мере оказывается произвольной. При расчетах электростатической энергии сольватации по уравнению Борна также приходится пользоваться эмпирически подобранными радиусами ионов. Как уже указывалось, причиной изменения радиуса иона в растворе является взаимодействие со средой, приводящее к некоторому перераспределению электронной плотности вблизи растворенной частицы. Согласно теории Мищенко [65, 66], необходимость введения поправки Δr к радиусу иона в водном растворе связана с нелинейностью диполя молекулы воды. Тем самым предполагается, что эта поправка не зависит от координационного числа иона. Она составляет, по оценке Мищенко, как отмечалось выше, $\sim \pm 0,25 \text{ \AA}$. Это значение примерно совпадает со значениями $0,22 \text{ \AA}$, полученным Берналом и Фаулером [12], и $0,28 \text{ \AA}$, полученным Капустинским [67]. Все значения находятся в удовлетворительном соответствии с данными квантово-механического расчета сольватных комплексов ионов [68].

В предположении ковалентной природы первичного сольватного комплекса [22, 23, 69] Кругляк [70] в 1967 г. показал, что поправка Δr для ионов Li^+ и Na^+ в воде составляет $0,2 \text{ \AA}$, для ионов K^+ и Rb^+ — $0,3 \text{ \AA}$, для иона Cs^+ — $0,4 \text{ \AA}$.

Имеется несколько работ по экспериментальному определению мольных объемов электролитов в воде и расчету на этой основе парциальных мольных объемов сольватированных ионов **. Во всех случаях показано, что значения парциальных мольных объемов катионов и анионов (V_0) больше $4/3 \pi r^3$, т. е. $4,19 r^3$ (r — кристаллический радиус иона). Так, по данным Геплера [72], V_0 катионов составляет $5,3 r^3$, анионов $4,6 r^3$, что вполне согласуется с результатами Стокса и Робинсона [73], Мукерея [74] и Ковтура и Лейдлера [71], получивших значения V_0 , равные $4,35 r^3$, $4,46 r^3$ и $4,9 r^3$.

Значения коэффициентов перед r^3 получены по наклону линейных зависимостей экспериментальных значений парциальных объемов ионов от r^3 . Если вычесть из мольного объема иона в растворе мольный объем растворителя вокруг иона, который меняется в зависимости от заряда иона (вследствие электрострикции), то

* Отметим, что речь идет не о радиусах первично сольватированных ионов, которые значительно больше, поскольку включают в себя толщину сольватного слоя вокруг иона. Последние иногда называются стоксовыми радиусами, так как их рассчитывают по уравнению Стокса (в А) [64]:

$$R = \frac{0,8194 |z|}{\lambda_0 \eta}$$

где λ_0 — эквивалентная электропроводность иона; η — вязкость растворителя.

** Мольный объем электролита в воде является суммой парциальных мольных объемов составляющих его ионов [71].

оказывается, что коэффициенты перед r^3 не зависят от заряда. Изменение объема в результате электрострикции пропорционально, как показано Бенсоном [75], z^2/r .

Из приведенных данных вытекает, что объем ионов в растворе, определенный из экспериментальных данных, всегда больше, чем следует ожидать из расчетов на основании кристаллических радиусов ионов. В среднем радиусы ионов в воде примерно в 1,2 раза больше их кристаллических радиусов, причем эта поправка практически не зависит от заряда иона. Для расчетов энергии ионной сольватации наиболее приемлемыми значениями радиусов ионов оказываются значения, увеличенные по сравнению с кристаллическими в $1,2 \div 1,5$ раза. Для таких расчетов нет смысла стараться установить более точное значение ионных радиусов, хотя сейчас делаются попытки не просто точно рассчитать радиусы и объемы ионов в воде, но даже находить их зависимость от температуры [76].

В заключение следует отметить, что в тех случаях, когда молекулы растворителя прочно связываются с ионом за счет специфических донорно-акцепторных взаимодействий, величина радиуса образующейся частицы больше радиуса иона в среднем примерно на величину диаметра молекулы растворителя. В каждом конкретном случае необходимо специальное определение размеров таких первичных сольватных комплексов. Некоторое представление о размерах таких комплексов можно получить из данных о стоковых радиусах частиц, определяемых экспериментально. Из данных, приведенных в табл. III.1, видно, что радиус сольватированной частицы существенно зависит от природы растворителя и иона (их размеров, заряда иона)

Таблица III.1. Кристаллические r и стоковые R радиусы (в Å) ионов в различных растворителях при 25 °C [77]

Ион	r	R				
		Диметил- сульфоксид	Диметил- формамид	Диметил- ацетамид	Метанол	Ацетон [78]
Li ⁺	0,60	—	4,1	—	3,8	3,7
Na ⁺	0,95	3,2	3,4	3,5	3,3	3,4
K ⁺	1,33	3,0	3,3	3,5	2,9	3,3
NH ₄ ⁺	1,48	—	2,7	—	—	2,8
Cl ⁻	1,81	—	1,9	—	2,9	2,6
Br ⁻	1,95	1,70	1,9	2,1	2,7	2,3
I ⁻	2,16	1,70	2,0	2,1	2,4	2,4
NO ₃ ⁻	1,78	—	1,8	—	—	2,2
ClO ₄ ⁻	2,00	1,70	2,0	2,1	2,1	2,3

Усовершенствование теории Борна

В результате существенного расширения представлений о природе и характере зависимости диэлектрической проницаемости среды вблизи иона от напряженности поля и о размерах радиусов сольватированных ионов появилась возможность максимально строгой проверки чисто электростатической теории сольватации. Оказалось, что даже простая борновская модель сольватации, усовершенствованная в свете новейших достижений теории и эксперимента, может вполне удовлетворительно описать наблюдаемые закономерности. Не вдаваясь в детали выводов и расчетов, рассмотрим кратко результаты некоторых работ, в которых учтены эффекты диэлектрического насыщения при расчетах энергетики сольватации ионов.

Пусть в какой-то момент процесса заряжения иона в растворе ион имеет заряд λe (λ — параметр, изменяющийся от 0 до z). Электрическое смещение (напряженность поля) на расстоянии r от центра иона равно $\lambda e/r^2$. Лейдлер и Педжис [43] показали, что с учетом диэлектрического насыщения вблизи иона (уравнение III.10) можно получить

$$\frac{b^{1/2}e\lambda}{r^2} = n^2 U + (\varepsilon - n^2) \operatorname{ctg} U \quad (\text{III. 11})$$

где $U = b^{1/2}F$.

Работу заряжения иона в растворе

$$W = \int_0^z \psi d(\lambda e) = e \int_0^z \psi d\lambda \quad (\text{III. 12})$$

с учетом зависимости потенциала иона ψ и электрического смещения $\lambda e/r^2$ от диэлектрической проницаемости, являющейся функцией напряженности поля F вблизи иона, можно представить следующим образом:

$$W = \frac{r^3}{2b} L(c) \quad (\text{III. 13})$$

где $L(c)$ — рассчитываемый с помощью ЭВМ двойной интеграл, включающий в себя сложную комбинацию функций и параметров, отражающих связь ε и $\lambda e/r^2$ [см. уравнения (III.10) и (III.11)] с напряженностью поля F , меняющейся в зависимости от расстояния до центра иона.

Свободная энергия сольватации иона (на z -ион) равна разности работ заряжения иона в растворе и вакууме:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{Nr^3}{2b} L(c) - \frac{Nz^2e^2}{2r} \quad (\text{III. 14})$$

В работе [43] приведены расчеты интеграла $L(c)$ и найденные по уравнению (III.14) значения свободных энергий гидратации

ионов с $z = 1, 2, 3$. Результаты сопоставлены с расчетными по уравнению Борна и экспериментальными значениями, и выяснено, что уравнение (III.14) лучше описывает зависимость свободной энергии сольватации от заряда и радиуса иона, чем уравнение Борна, требующее общей линейной зависимости $\Delta G_{\text{сольв}}$ от z^2/r независимо от заряда иона.

Учет изменения ϵ вблизи иона в расчетах зависимости энтропии сольватации ионов от их зарядов и радиусов также приводит к лучшим результатам, чем расчет по уравнению Борна путем простого дифференцирования свободной энергии по температуре:

$$\Delta S_{\text{сольв}} = \frac{\Delta G_{\text{сольв}}}{dT} = - \frac{z^2 e^2}{2r\epsilon} \cdot \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}$$

Основной трудностью при расчете $\Delta S_{\text{сольв}}$ является учет зависимости $\epsilon_{\text{пред}}$ от температуры. Лейдлер и Педжис [43] показали, что если такой учет сделать, то экспериментальные данные будут описываться уравнением, связывающим $\Delta S_{\text{сольв}}$ с зарядом и радиусом ионов в растворе. Значения последних во всех расчетах принимались равными $1,25 r$ [71].

Позднее Лейдлер [79] вновь провел расчет свободной энергии сольватации на основе модели непрерывной среды с учетом изменения ϵ вблизи иона, предполагая, что диэлектрическое насыщение не зависит от заряда иона. Расчет свободной энергии гидратации значительно упрощается, если рассматривать ион как заряженную сферу, имеющую ту же самую диэлектрическую проницаемость, что и вода вблизи иона, т. е. 1,78. Приведенные автором расчетные значения $\Delta G_{\text{сольв}}$ для ионов разных зарядов хорошо совпадают с экспериментальными.

Хорошее соответствие теории с экспериментом наблюдается у Глюкауфа [51], также рассмотревшего связь между свободной энергией гидратации ионов и их зарядом и радиусом с учетом эффекта диэлектрического насыщения. Выражение для свободной энергии сольватации иона по работе [51] имеет вид

$$\Delta G_{\text{сольв}} = N \int_{F=0}^{ze} \int_{r=\infty}^r - \frac{F}{\epsilon r^2} dr dF - \frac{z^2 e^2}{2r} \quad (\text{III. 15})$$

где r — кристаллический радиус иона.

Учитывая зависимость ϵ от напряженности поля F и интегрируя выражение (III.15), Глюкауф получил следующее конечное выражение для свободной энергии сольватации иона:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = - N z^2 e^2 \left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 r'} + \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{4}{3\bar{r}} - \frac{r'}{\bar{r}^2} + \frac{(r')^3}{6\bar{r}^4} \right) \right] \quad (\text{III. 16})$$

где $r' = r + \Delta r$; $\bar{r} = (be/3\epsilon)^{1/2}$; $\Delta r = 0,55 \text{ \AA}$; b — параметр теории диэлектрического насыщения [см. уравнение (III. 10)].

Следует отметить, что при подробном рассмотрении результатов теоретических работ, в которых наиболее последовательно развиваются чисто электростатические предположения, не складывается впечатления, что успешное описание сольватации по выведенным уравнениям является результатом спекулятивных рассуждений и удачной комбинации используемых параметров. Не вызывает сомнения необходимость учета двух главных факторов: изменения радиуса иона в растворе и диэлектрической проницаемости вблизи иона. Из-за отсутствия достоверных количественных данных об этом приходится иногда прибегать при расчете энергетики сольватации к более сложным комбинированным моделям.

Комбинированные методы расчета

Электростатическая модель сольватации совершенно не учитывает ни структуры взаимодействующих частиц, ни наличия в системе иных, кроме кулоновских, типов взаимодействия ион—растворитель. В идеальном же варианте теоретического расчета свободной энергии сольватации иона в растворе должны быть представлены все индивидуальные составляющие этой величины. Развитие теории сольватации ионов происходило параллельно с развитием теории жидкого состояния и, естественно, через те же этапы: представление о среде как континууме, попытки учета влияния структуры жидкости, рассмотрение процессов растворения квантово-химическими и статистическими методами и т. д.

Первая попытка расчета теплоты гидратации с учетом некоторых индивидуальных составляющих этой величины была предпринята Берналом и Фаулером [12]. Предложенное ими уравнение для расчета теплоты гидратации индивидуальных ионов включает ряд членов, главными из которых являются: член, отражающий взаимодействие между ионом и диполем воды в первичной гидратной оболочке; борновский член, описывающий взаимодействие первично сольватированного иона с окружающей средой; член, учитывающий взаимное отталкивание молекул в гидратной оболочке. Расчет Бернала и Фаулера очень приближенный, содержит многочисленные допущения и сейчас представляет в основном исторический интерес, поскольку является первым комбинированным методом расчета энергии сольватации ионов. Одними из применяемых в настоящее время комбинированных методов являются расчет теплоты гидратации ионов, выполненный Эли и Эвансом [80], основанный на аналогичной модели сольватации, и метод Фервея [81], в котором детально учтена (насколько это было возможно в сороковых годах) ориентация молекул воды в первой гидратной оболочке.

Сравнительная оценка ранних теоретических расчетов теплот гидратации содержится в обзоре [2]. Остановимся на некоторых

более поздних теориях сольватации ионов, появившихся, в общем, в результате усовершенствования и расширения структурной теории сольватации Бернала и Фаулера.

Так, Бакингом [82] провёл расчет теплоты сольватации ионов, предполагая, что общая теплота сольватации иона складывается из электростатического взаимодействия первично сольватированного иона с растворителем (по Борну) и суммы нескольких членов, учитывающих энергию взаимодействия иона с ближайшими молекулами воды в первичной гидратной оболочке. Общая энергия взаимодействия $E_{\text{сум}}$ между ионом и растворителем записывается в виде суммы:

$$E_{\text{сум}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + \Delta H'_{\text{сольв}} \quad (\text{III. 17})$$

где $E_1 = -\frac{ze\mu}{r^2} + \frac{ze(\theta_a - \theta_b)}{2r^3}$ — суммарная энергия ион-дипольного и ион-квадрупольного взаимодействий иона с молекулами воды (θ_a и θ_b — квадрупольные моменты растворителя относительно различных осей координат: $\theta_a = \theta_{zz} - \theta_{xx}$, $\theta_b = \theta_{zz} - \theta_{yy}$); $E_2 = -\frac{z^2 e^2 \alpha}{2r^4}$ — энергия индукционного взаимодействия иона с индуцированным диполем молекулы растворителя; E_3 — энергия дисперсионного взаимодействия; E_4 — энергия отталкивания, принятая близкой к нулю на расстояниях, приблизительно равных ионному радиусу; E_5 — энергия взаимодействия между молекулами воды в гидратном комплексе, основной вклад в которую вносят взаимодействия типа диполь — диполь и диполь — индуцированный диполь; $H'_{\text{сольв}}$ — теплота сольватации окруженного первой сольватной оболочкой иона, найденная по уравнению Борна.

Таким образом, $E_{\text{сум}}$ характеризует энергию образования первично сольватированного иона. Если учесть диэлектрическое насыщение, записывая выражение для ϵ в виде ряда по степеням F [83]

$$\epsilon' = \epsilon + bF^2 + cF^4 + \dots \quad (\text{III. 18})$$

то конечное выражение для свободной энергии сольватации будет иметь вид:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{z^2 e^2}{2R} - \frac{z^4 e^4 b}{20\epsilon^4 R^5} - \dots \quad (\text{III. 19})$$

где R — радиус первично сольватированного иона, равный сумме кристаллического радиуса иона и диаметра молекулы растворителя ($R = r + 2r_s$); b — параметр из теории диэлектрического насыщения (если F выразить в электростатических единицах, то $b = 3 \cdot 10^{-7}$).

Дифференцируя $\Delta G_{\text{сольв}}$ по температуре, Бакингом рассчитал $\Delta S_{\text{сольв}}$ и затем $\Delta H_{\text{сольв}}$:

$$\Delta H_{\text{сольв}} = -\frac{z^2 e^2}{2R} \left\{ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} + \frac{T}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P \right\} - \frac{z^4 e^4 b}{20\epsilon^4 R^5} - \dots \quad (\text{III. 20})$$

Разница между значениями $\Delta G_{\text{сольв}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}$ составляет лишь 1,7%, т. е. одного порядка с ошибками, которые вносятся в результате используемых приближений при выводе формул (III.19) и (III.20). Отсюда вытекает одно из наиболее существенных приближений теории, заключающееся в отождествлении энергии и теплоты сольватации ионов, что позволяет провести сопоставление рассчитанной суммарной величины $E_{\text{сум}}$ с экспериментальной теплотой сольватации иона.

В табл. III.2 приведены значения всех составляющих общей энергии сольватации для некоторых одновалентных ионов. Энергия E_1 разбита на энергии ион-дипольного $E_{1, \text{дип}}$ и ион-квадрольного $E_{1, \text{квадр}}$ взаимодействий для сравнения относительного вклада отдельных составляющих. В соответствии с предположением о тетраэдрической структуре первичного сольватного комплекса члены $E_{1, \text{дип}}$, $E_{1, \text{квадр}}$, E_2 и E_3 взяты с коэффициентом 4. Расчетные значения сопоставлены с E' — суммой экспериментально определенной теплоты сольватации и энергии образования пустот в жидкости, равной $0,7 \cdot 10^{-12}$ эрг/ион.

Таблица III. 2. Энергии гидратации ($E \cdot 10^{12}$, эрг/ион) одновалентных ионов [82]

Ион	$r, \text{\AA}$	$-4E_{1, \text{дип}}$	$-4E_{1, \text{квадр}}$	$-4E_3$	$-4E_2$	$-E_5$	$-\Delta H'_{\text{сольв}}$	$-E_{\text{сум}}$	E'
Li^+	0,78	7,44	—3,64	0,04	3,06	+0,03	3,13	10,06	9,03
Na^+	0,98	6,24	—2,80	0,14	2,16	—0,06	2,98	10,64	7,36
K^+	1,33	4,74	—1,85	0,26	1,25	—0,10	2,71	8,01	5,91
Rb^+	1,49	4,23	—1,56	0,30	0,99	—0,10	2,61	6,47	5,49
Cs^+	1,65	3,80	—1,33	0,37	0,80	—0,10	2,52	5,09	4,93
F^-	1,33	4,74	1,85	0,11	1,25	—0,55	2,75	10,11	9,17
Cl^-	1,81	3,43	1,14	0,14	0,65	—0,33	2,43	7,46	6,91
Br^-	1,96	3,13	0,99	0,13	0,54	—0,29	2,35	6,56	6,46
I^-	2,20	2,73	0,81	0,12	0,41	—0,23	2,24	6,08	5,80

Нетрудно заметить, что расчетные данные, по крайней мере для большинства ионов, удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Вместе с тем, не следует забывать, что в расчете Бакин-гема имеется целый ряд серьезных допущений, на некоторые из них мы указывали выше*. Кроме того, то обстоятельство, что рассчитанные автором значения энергии сольватации совпадают с экспериментальными теплотами, не является в данном случае доказательством правильности исходных предположений и расчетов, так

* Существенным приближением следует считать использование формул электростатики для расчетов E_1 , E_2 и E_3 при малых расстояниях между частицами, о чем подробно говорилось в § 1 главы II.

как значения $\Delta H_{\text{сольв}}$, используемые в работе, в значительной мере ориентировочные*.

В литературе описаны еще две попытки провести полный расчет энергетики сольватации ионов. Один из расчетов был выполнен в 1953 г. Мищенко и Сухотиным [84], другой в 1967 г. Мархид-Голдом и Лейдлером [85]. Кратко коснемся тех исходных предпосылок, которые лежат в основе расчета Мищенко и Сухотина.

Общая теплота сольватации в рассматриваемой модели складывается из нескольких эндо- и экзотермических эффектов [84], сопровождающих процесс взаимодействия иона с растворителем. При этом предполагают, что при сольватации реализуется следующий термодинамический цикл.

Молекулы воды, число которых равно координационному числу данного иона n , испаряются из растворителя, на что затрачивается теплота испарения $E_{\text{исп}}$. Затем происходит сольватация находящегося в газовой фазе иона, вследствие чего вокруг иона образуется первичная гидратная оболочка. В целом процесс сольватации является экзотермическим, но складывается из пяти экзо- и эндотермических эффектов:

$E_{\text{кул}}$ — экзотермический эффект, возникающий при кулоновском взаимодействии постоянных диполей воды с ионом;

$E_{\text{пол}}$ — экзотермический эффект, обусловленный ориентацией и деформацией диполей воды вблизи иона в результате их поляризации в поле иона;

$E_{\text{дисп}}$ — экзотермический эффект, возникающий в результате дисперсионных взаимодействий между ионом и молекулами растворителя;

$E_{\text{отт}}$ — эндотермический эффект, вызванный силами отталкивания между диполями воды в гидратной оболочке;

$E'_{\text{отт}}$ — эндотермический эффект, возникающий при взаимном отталкивании иона и диполя на небольших расстояниях друг от друга в первично сольватированном комплексе.

После того как произошла первичная сольватация в газовой фазе, образующийся сольватный комплекс переходит в растворитель, в результате чего происходит поляризация среды вокруг комплекса под действием поля. Этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом $E'_{\text{пол}}$, усиливающимся в результате обмена ($E_{\text{обм}}$) между молекулами воды, находящимися в первичной гидратной сфере иона и молекулами остального раствора.

Сольватированный ион десольватируется и переходит в газовую фазу. При этом происходит поглощение тепла $\Delta H_{\text{десольв}} = -\Delta H_{\text{сольв}}$.

В соответствии с такой моделью

$$-\Delta H_{\text{сольв}} = E_{\text{исп}} + E_{\text{кул}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{отт}} + E'_{\text{отт}} + E'_{\text{пол}} + E_{\text{обм}} \quad (\text{III. 21})$$

* В работе [82] использованы значения $\Delta H_{\text{сольв}}$, приведенные в 1942 г. Ферреем [81] и полученные в результате разделения экспериментальных теплот сольватации солей на ионные составляющие в предположении, что $\Delta H_{\text{сольв}}(\text{Li}) \approx \Delta H_{\text{сольв}}(\text{K})$.

Отличительной чертой этого расчета является учет дисперсионных взаимодействий*, осуществленный впервые, и более скрупулезный расчет электростатических эффектов с учетом ориентации взаимодействующих частиц. В частности, для расчета $E_{\text{кул}}$ была использована не обычно применяемая формула для ион-дипольного взаимодействия, выведенная в предположении, что оси всех диполей воды в сольватной оболочке направлены строго по линии, соединяющей центры диполя и иона (статическая модель), а формула, учитывающая отклонения от такой ориентации, возникающие в результате теплового движения молекул в растворе. Такая $E_{\text{кул}}$ на 4—7% меньше вычисленной по статической модели. При расчете эндотермического эффекта $E_{\text{отт}}$ учтено геометрическое расположение молекул вокруг иона. При этом была использована известная формула электростатического взаимодействия двух диполей, расположенных под различными углами к линии соединяющей их центры [формула (II.45)], причем значения углов и расстояний между диполями были рассчитаны из геометрических построений.

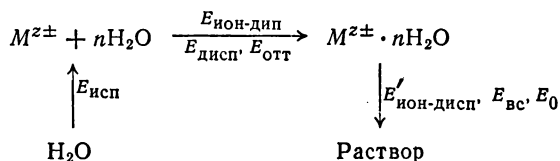
Суммарная теплота сольватации, рассчитанная по (III.21) (подробнее с расчетом можно познакомиться в работе [5]), вполне удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными. Однако при обсуждении этого метода расчета следует остановиться на двух моментах. На первый из них обращают внимание и авторы. Дело в том, что приемлемые значения электростатических членов в уравнении (III.21) получаются лишь в том случае, когда в качестве радиуса молекулы воды принимают значение 1,93 Å (получено в предположении о молекуле воды как о шаре, плотность которого равна плотности воды при 25°C [86]), а не общепринятое значение $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,38 \text{ Å}$. При использовании значения 1,38 Å получаются абсурдные значения энергий сольватации [84, 86]. В рамках предлагаемой модели сольватации этот факт не находит объяснения.

Вторым моментом является отождествление свободной энергии и теплоты сольватации, которое вносит определенную произвольность в расчет. Действительно, электростатическая работа заряжения сферической частицы представляет собой свободную энергию. Электростатические слагаемые в уравнении (III.21), характеризующие взаимодействие между ионом и диполем, по смыслу также означают свободные энергии соответствующих процессов (см. гл. II, § 1). Между тем, такой член, как теплота испарения, является энтальпийным, а не энергетическим. То же самое относится к теплоте образования водородной связи при переходе пер-

* Расчет этот является, однако, недостаточно строгим, так как использована формула Лондона, которая в расчетах энергии между частицами на близких расстояниях может привести к ошибке в 2—3 раза (см. гл. II, § 4).

вично сольватированного иона из газовой фазы в растворитель. Таким образом, экспериментальные значения энергии сольватации, представляющие собой теплоты сольватации, сопоставляются с суммарной теоретически рассчитанной величиной, основной вклад в которую вносят члены, отражающие изменения свободных энергий соответствующих процессов. Удовлетворительное совпадение теории с экспериментом может объясняться либо случайностью, либо примерным равенством ΔG и ΔH электростатических эффектов. Более вероятным является, очевидно, второе объяснение. Это подтверждается тем, что разные варианты комбинированного расчета [82, 84, 85] приводят к почти одинаковому соответствию с экспериментом.

Остановимся еще на одном варианте расчета энергии сольватации [85], в основу которого положен следующий термодинамический цикл, в значительной степени аналогичный циклу, рассмотренному выше [84]:



где $E_{\text{исп}}$ — теплота испарения n молекул воды ($n = 4$ или 6); $E_{\text{ион-дип}}$, $E_{\text{дисп}}$ и $E_{\text{отт}}$ — соответственно энергии электростатического (кулоновского), дисперсионного взаимодействия и энергия отталкивания между ионом и молекулами воды при образовании гидратного комплекса; $E'_{\text{ион-дисп}}$ — энергия взаимодействия иона с диполями воды, расположенными вне первичного сольватного комплекса; $E_{\text{вс}}$ — теплота образования водородной связи между молекулами воды, окружающими ион, и молекулами воды, находящимися в растворе, когда комплекс $M^{z\pm} \cdot nH_2O$ из газовой фазы переходит в раствор; E_0 — величина, характеризующая неэлектростатический вклад в общую энергию сольватации.

Таким образом, свободная энергия гидратации является суммой указанных выше слагаемых:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = E_{\text{исп}} + E_{\text{ион-дип}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{отт}} + E'_{\text{ион-дисп}} + E_{\text{вс}} + E_0 \quad (\text{III. 22})$$

Каждый член уравнения (III. 22) рассчитывается отдельно.

1. $E_{\text{исп}}$ — энергия, принятая равной теплоте испарения одной молекулы воды; она равна $10,5 \text{ ккал/моль}$ и вносит в общий эффект при тетраэдрической структуре первичного сольватного комплекса $42,0 \text{ ккал/моль}$, а при октаэдрической структуре $63,0 \text{ ккал/моль}$.

2. $E_{\text{ион-дип}}$ — является суммой электростатических энергий взаимодействия между ионом и постоянным диполем воды, ионом и

индуцированным диполем. Суммарная энергия взаимодействия при расчете минимизирована по величинам углов поворота молекул воды вокруг соответствующих осей симметрии.

3. $E_{\text{дисп}}$ — рассчитывается по формуле Лондона, причем учитываются только взаимодействия между ионом и молекулами воды, непосредственно окружающими ион.

4. $E_{\text{отт}}$ рассчитывается по формуле $E_{\text{отт}} = A/r^{12}$ (A — эмпирическая константа).

5. $E_{\text{ион-дип}}$ — рассчитывается в предположении, что энергия перехода первично сольватированного иона в раствор является электростатической, причем радиус сольватированного иона является суммой кристаллохимического радиуса и диаметра молекулы воды (2,76 Å). Расчет проводится с учетом изменения диэлектрической проницаемости среды в поле иона по методу, разработанному авторами для чисто электростатической модели сольватации [79].

6. $E_{\text{вс}}$ — энергия водородной связи, рассчитывается следующим образом. Предполагается, что молекулы воды первичного гидратного слоя катиона способны образовать по две водородные связи, так как они расположены атомами кислорода внутрь. Молекулы же воды, окружающие анион, образуют по одной Н-связи. Принимая значение энергии водородной связи в воде равным 3,57 ккал/моль [87], авторы считают, что в расчете следует учитывать лишь 45% от общей энергии связи (1,6 ккал/моль). В соответствии с этим для катионов $E_{\text{вс}} = -2n \cdot 1,60$, а для анионов $E_{\text{вс}} = -n \cdot 1,60$ ккал/моль (n — число гидратации).

7. E_0 принимается равной теплотам гидратации инертных газов, имеющих близкие с ионами размеры и строение электронных оболочек. $\Delta H_{\text{сольв}}$ в ряду: Ne, Ne, Ar, Kr, Xe меняются от 4,7 до 3,2 ккал/моль. Эти значения и были использованы при оценке значений E_0 для различных ионов. Этот метод ранее применялся Нойесом [88].

Рассчитанные по уравнению (III.22) значения $\Delta G_{\text{сольв}}$ удовлетворительно соответствуют экспериментальным. В качестве экспериментальных использованы значения свободных энергий гидратации ионов, полученные в результате разделения суммарных теплот гидратации солей на ионные составляющие с использованием значения теплоты гидратации протона, равной -261 ккал/моль [61]*.

Ниже приведены рассчитанные значения $\Delta G_{\text{сольв}}$ для различных ионов, экспериментальные значения $\Delta G_{\text{сольв}}$ и значения всех составляющих общей энергии сольватации для некоторых ионов [85]:

* Это значение теплоты гидратации протона, вероятно, наиболее близко к действительному [42, 89].

Ион	Li ⁺	Rb ⁺	Rb ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Al ³⁺
Модель сольватного комплекса *	T	T	O	O	T	T
Энергия, ккал/моль						
$E_{\text{исп}}$	42,1	42,1	63,1	42,1	42,1	42,1
$E_{\text{ион-дип}}$	-127,4	-68,6	-91,2	-90,6	-272,6	-923,1
$E_{\text{дисп}}$	-2,1	-5,8	-9,6	-3,2	-5,8	-5,5
$E_{\text{отт}}$	9,1	7,6	8,8	11,2	42,9	65,2
$E'_{\text{ион-дип}}$	-46,3	-38,5	-38,5	-35,8	-165,9	-438,2
$E_{\text{вс}}$	-12,8	-12,8	-19,2	-9,6	-12,8	-12,8
E_0	4,7	3,6	3,6	3,9	3,9	4,3
$E_{\text{станд}}^{**}$	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
$\Delta G_{\text{сольв}}$ (расч) . . .	-130,9	-70,8	-81,1	-59,1	-366,3	-1266,1
$\Delta G_{\text{сольв}}$ (эксп) . . .	-122,6	-75,7	-75,7	-73,3	-381,2	-1103,7

* Т и О — тетраэдрическая и октаэдрическая модели первичного сольватного комплекса соответственно.

** Поправка $E_{\text{станд}}$ учитывает изменение стандартного состояния при расчете по сравнению с экспериментом. В первом случае рассматривается переход изолированного иона, во втором — переход 1 моль ионов из вакуума в раствор. При 25 °C поправка составляет 1,89 ккал/моль.

Мы уже отмечали, что модель гидратации, принятая в работе [85], очень похожа на модель Мищенко и Сухотина. И хотя одни авторы сопоставляют расчетные величины $\Delta G_{\text{сольв}}$ со значениями экспериментальных теплот, а другие — со свободными энергиями сольватации, рассчитанными исходя из разных методов разложения суммарных теплот сольватации солей на ионные составляющие, их результаты согласуются между собой. Согласование результатов особенно хорошо видно при сопоставлении данных этих авторов по индивидуальным вкладам различных взаимодействий в общую энергию сольватации. К сожалению, такое сопоставление можно провести лишь для ограниченного числа ионов, так как в работе [85] не приведены результаты расчетов индивидуальных эффектов для всех рассмотренных авторами ионов. Так, для иона лития значение $E_{\text{кул}} + E_{\text{пол}}$ составляет -128 ккал/моль [84]; значение $E_{\text{ион-дип}}$ для этого иона равно 127,4 ккал/моль [85]. Значения $E_{\text{отт}}$, $E_{\text{дисп}}$, $E_{\text{исп}}$ и $E'_{\text{пол}}$ равны 8; -0,5; 40; -30 ккал/моль; им соответствуют значения $E_{\text{отт}}$, $E_{\text{дисп}}$, $E_{\text{исп}}$ и $E'_{\text{ион-дип}}$ равные 9,1; -2,1; 42,1; -46,3 ккал/моль. Несколько большие расхождения наблюдаются для ионов Cl⁻. Отметим, что расхождения в основном происходят из-за принятия различной структуры (координационного числа сольватации) первичного сольватного комплекса.

Итак, эти две модели сольватации являются наиболее всеобъемлющими. Между тем, как видно из данных обеих работ, экспериментальные значения $\Delta G_{\text{сольв}}$ в пределах точности соответствуют величинам $E_{\text{ион-дип}}$ (расчет Лейдлера) или $(E_{\text{кул}} + E_{\text{пол}})$ (расчет Мищенко и Сухотина). Единственный вывод, который на основании этого следует сделать — остальные члены, являясь разными по знаку, компенсируют друг друга. Близость величин $\Delta G_{\text{сольв}}$ и $E_{\text{эл}}$

(или суммы $E_{\text{кул}} + E_{\text{пол}}$) ни в коем случае не означает, что сольватация ионов в растворе обусловлена только электростатическими силами. Между тем оценочные расчеты энергии сольватации проводить с учетом взаимодействия ионов с диполями растворителя в первичной сольватной оболочке можно. Так, значения теплот сольватации, рассчитанные по простейшей формуле для энергии электростатического взаимодействия иона с диполем [64], удовлетворительно согласуются с результатами комбинированного расчета. Единственным требованием при этом является разумное предположение относительно радиусов ионов в растворе и правильный выбор числа сольватации данного иона.

§ 3. СОЛЬВАТАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Характерные особенности процесса диссоциации в неводных растворах

Рассмотрение процесса диссоциации электролита в средах с достаточно низкой по сравнению с водой диэлектрической проницаемостью с электростатических позиций наводит на мысль о возможности неполной диссоциации растворенного вещества и существовании ионных агрегатов, в которых противоположно заряженные частицы находятся на довольно близких расстояниях друг от друга. Специфические взаимодействия между растворителем и растворенным веществом могут привести к тому, что процесс диссоциации вообще перестанет подчиняться электростатическим законам, а роль диэлектрической проницаемости среды будет сведена к минимуму.

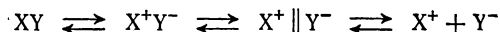
В настоящее время имеется достаточно много доказательств того, что даже в водных растворах заметная доля ионов находится в виде ионных пар и более сложных агрегатов, в которых ионы связаны между собой электростатическими силами. В неводных же растворах, ϵ которых обычно существенно ниже $\epsilon_{\text{н.о.}}$, ассоциацию ионов можно считать доминирующей. Данные об электропроводности, температурах замерзания, спектрах ЯМР растворов электролитов в органических растворителях показывают, что процессами диссоциации вещества и ассоциации ионов управляют весьма сложные законы.

Известно, что ассоциация ионов изменяет их реакционную способность в жидкой фазе. Взаимодействия между ионами в средах с низкой ϵ очень сильны, вследствие чего концентрация свободных ионов может оказаться чрезвычайно малой. Если именно они являются реакционными частицами, ассоциация ионов может привести к практически полному ингибированию реакции.

В общем случае образование ионов при растворении вещества в растворителе может происходить в результате простой электро-

литической диссоциации под влиянием диэлектрической проницаемости среды и в результате специфических химических взаимодействий с растворителем. В настоящее время вещества, способные к ионизации в растворе, принято разделять на ионофоры и ионогены [90]. Ионофоры в твердом состоянии представляют собой ионные кристаллы и при введении в раствор диссоциируют, причем основную, если не единственную, роль в процессе их диссоциации играет диэлектрическая проницаемость среды. Ионогены являются молекулярными соединениями и образуют ионы в растворе в результате специфической сольватации катиона или аниона молекулами растворителя. Диэлектрическая проницаемость среды в процессе диссоциации ионогенов имеет несущественное значение, основную роль играет химическая природа растворителя.

Независимо от природы сил, вызывающих диссоциацию, между недиссоциированным электролитом и свободными ионами в растворе существует равновесие, включающее в общем случае стадию образования ионной пары из двух противоположно заряженных ионов:



Ионная пара X^+Y^- называется контактной ионной парой, в отличие от сольватно разделенной ионной пары $X^+ \parallel Y^-$, которая образуется на следующей стадии диссоциации и непосредственно предшествует образованию свободных ионов. В органических растворителях время жизни ионных пар достаточно велико, так что они успевают проявить себя как кинетически независимые частицы.

Прочность ионной пары характеризуется константой диссоциации ее на свободные ионы K_d . Она зависит от природы электролита, диэлектрической проницаемости среды, донорно-акцепторных свойств и температуры. Естественно, что ионофоры в растворителях с высокой ϵ существуют в растворе в основном в виде свободных ионов. При переходе к менее полярным растворителям равновесие диссоциации смещается влево. Появление ионных пар в растворе характеризуется существенным снижением его электропроводности [91].

Рассмотрение процесса диссоциации и образования ионных пар с позиций электростатической теории

Одной из фундаментальных проблем теории неводных растворов является установление количественной связи между константой диссоциации ионных пар или обратной ей константой ассоциации свободных ионов и свойствами среды. Первое, что надо определить при такой постановке задачи, с какого момента система двух взаимодействующих между собой разноименных ионов

представляет собой ионную пару. Иначе говоря, каково расстояние между ионами в ионной паре? Для того чтобы ответить на этот вопрос, следует обратиться к концепции ионных пар Бьеррума [92], выдвинутой в двадцатых годах и лежащей в основе современных представлений об ионной ассоциации.

Рассматривая систему, состоящую из сферических ионов с радиусом $a/2$, помещенных в бесструктурную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , Бьеррум показал, что вероятность $P(r)$ нахождения противоположно заряженного иона в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от центрального иона выражается следующим уравнением:

$$P(r) dr = \frac{4\pi r^2 dr}{V} e^{-E/kT} \quad (\text{III. 23})$$

В этом выражении предэкспоненциальный множитель характеризует долю среднего объема иона V , которую составляет сфера радиуса r и толщины dr . Экспоненциальный больцмановский член характеризует электростатическое взаимодействие ионов, энергия которого $E = -e^2/r\epsilon$. Результирующая функция распределения $P(r)$ (рис. III. 5) имеет минимум при $r = r_{\text{крит}} = e^2/2\epsilon kT$. Отсюда вытекает, что ион, находящийся на расстояниях $r < r_{\text{крит}}$, пребывает в непосредственном контакте с противоположно заряженным ионом, а ион, расположенный вне сферы $r = r_{\text{крит}}$, является свободным.

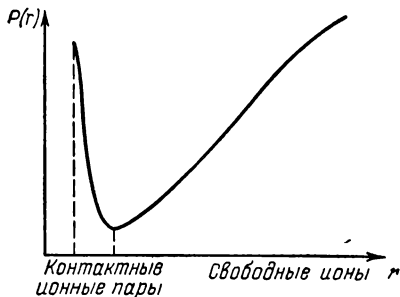


Рис. III. 5. Функция распределения ионов в зависимости от расстояния между ними (r) при образовании ионной пары.

Таким образом, ионы ассоциированы в ионные пары, когда расстояние между ними меньше или по крайней мере равно некой критической величине $r_{\text{крит}}$. Сам Бьеррум, отмечая условность выбранной модели, обращает внимание на то, что «граница между свободными и ассоциированными ионами является весьма произвольной» [92]. Следует отметить, что попытки более строго подойти к выводу функции распределения не привели к кардинальному изменению теории ионной ассоциации Бьеррума. В 1934 г. Фуоссом [93], а позднее Рейсом [94] и Пойерером и Де Лапом [95] было показано, что уравнение (III. 23) не является точным лишь при больших значениях r . Рассчитанные этими авторами функции распределения $P(r)$ в области критических значений $r_{\text{крит}}$ практически полностью совпадают с функцией распределения Бьеррума; отклонения наблюдаются только при $r \approx 50 \div 100 \text{ \AA}$.

Поскольку по теории Бьеррума все ионы, разделенные расстоянием, меньшим $r_{\text{крит}}$, связаны в ионные пары, доля ассоциированных ионов δ представляет собой интеграл $P(r)dr$, нижний предел которого является расстоянием a максимально возможного сближения ионов в ионной паре

$$\delta = \int_a^{r_{\text{крит}}} \frac{4\pi r^2}{V} \cdot e^{-e^2/ekT} dr \quad (\text{III. 24})$$

Решением интеграла (III. 24) будет выражение:

$$\delta = \frac{4\pi\beta^3}{V} Q(\gamma) \quad (\text{III. 25})$$

где $\beta = e^2/ekT$; $Q(\gamma)$ — сложная интегральная функция от γ ($\gamma = e^2/akT$).

Числовые значения $Q(\gamma)$ для ионов разных зарядов приведены в работе [96]. Выражение для константы диссоциации K_d (в *моль/л*) или константы ассоциации K_a (в *л/моль*) в бесконечно разбавленных растворах в соответствии с теорией Бьеррума имеет вид:

$$K_d = \frac{1}{K_a} = \frac{4\pi\beta^3 N}{1000} Q(\gamma) \quad (\text{III. 26})$$

где N — число Авогадро.

Уравнение (III.26) позволяет, зная экспериментальное значение K_d в растворителях с различными значениями ϵ , определить расстояние максимального сближения ионов в ионной паре.

Серьезное экспериментальное подтверждение справедливости уравнения (III.26) получено [96] на основании данных о константах диссоциации нитрата тетраизоамиламмония в водно-диоксано-вых растворах. Было показано, что при переходе от почти сухого диоксана к диоксану, содержащему 53% воды, константа диссоциации изменяется на 15 порядков, причем значения a , рассчитанные с использованием экспериментальных констант K_d по уравнению (III.26), практически одинаковы и равны 6,4 Å. Такое расстояние между ионами в ионной паре вполне правдоподобно, а факт совпадения значений a в средах с различными диэлектрическими проницаемостями с очевидностью доказывает справедливость теории*.

Естественно, что встречаются случаи, когда специфическая сольватация одного или обоих ионов, или ионной пары накладывает отпечаток на процесс диссоциации. Даже в таких близких по

* Результаты расчетов по теории Бьеррума расстояний сближения ионов в ионных парах хорошо согласуются с данными теории Сухотина [97], применившего метод активированного комплекса [98] к расчету скоростей образования и диссоциации ионных пар. Сопоставление результатов обеих теорий содержится в работе [91].

химической природе растворителей, как этиленхлорид и этилендихлорид, имеющих практически равные ϵ (10,2 и 10,0 при 25 °C), константы диссоциации замещенных перхлоратов фенилтриметил-аммония отличаются примерно на порядок [99, 100]. Примером специфического влияния растворителя на константы диссоциации ионных пар могут служить данные по диссоциации аммонийпикратов в нитробензоле и пиридине. Так, при 25 °C константы диссоциации аммоний- и тетраметиламмонийпикратов в нитробензоле ($\epsilon = 34,5$) равны соответственно $1,46 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ [101, 102], а в пиридине ($\epsilon = 12,0$) $2,8 \cdot 10^{-4}$ и $6,7 \cdot 10^{-4}$ [103]. Изменение соотношений констант диссоциации этих соединений при замене нитробензола пиридином обусловлено специфическим взаимодействием иона аммония с молекулами более основного растворителя. Вероятно, в пиридине ион аммония достаточно прочно связывается с растворителем за счет водородных связей, чего не происходит в растворе нитробензола. Таким образом, диссоциация ионной пары является результатом кулоновских и химических взаимодействий [104].

Роль специфической сольватации в данном случае особенно хорошо иллюстрируется результатами одной из работ Крауса [101], в которой приведены данные об изменении констант диссоциации ряда аммонийпикратов при переходе от чистого нитробензола к нитробензолу, содержащему малые добавки пиридина. Эти данные приведены в табл. III.3. Видно, что с уменьшением в катионе числа подвижных атомов водорода, способных к образованию водородной связи с пиридином, влияние последнего на константу диссоциации уменьшается.

Таблица III.3. Влияние добавок пиридина на константы диссоциации (в моль/л) аммонийпикратов в нитробензоле при 25 °C

Соль	$K_d^* \cdot 10^4$	$K_d^{**} \cdot 10^4$	K_d^{**}/K_d^*
$NH_4C_6H_2(NO_2)_3O$	1,46	2,35	1,61
$(C_6H_{10})NH_3C_6H_2(NO_2)_3O$	1,53	2,12	1,39
$(C_4H_9)_2NH_2C_6H_2(NO_2)_3O$	1,56	1,99	1,28
$(C_4H_9)_3NHC_6H_2(NO_2)_3O$	1,90	2,32	1,22

* В чистом нитробензоле.

** В нитробензоле с добавкой 0,036 моль/л пиридина.

Имеется множество примеров того, что ионные пары типа $R_3NH^+X^-$ (в отличие от $R_4N^+X^-$) слабо диссоциируют в таких растворителях, как ацетон [104], нитробензол [101, 102], нитрометан [105], ацетонитрил, диметилформамид [106]. Диссоциация же в гидроксилсодержащих средах, например, в воде, метаноле и этаноле, протекает очень легко. Отметим, что диэлектрические проницаемости обеих групп растворителей сравнимы друг с другом. Прак-

тика показывает, что учет влияния среды — континуума на константу диссоциации несомненно является полезным и дает существенную информацию о механизме явления. Именно на электростатических представлениях теория ионной ассоциации основывалась с самого начала; в литературе до сих пор очень часто встречаются успешные корреляции констант ассоциации ионов с эффективной диэлектрической проницаемостью среды. В отсутствие специфических эффектов между логарифмом константы диссоциации ионных пар (ассоциации ионов) и обратной величиной диэлектрической проницаемости среды наблюдается линейная зависимость [100, 107]:

$$\begin{aligned} -\ln K_d &= -\ln K'_d + \frac{e^2}{ae\epsilon kT} \\ \ln K_a &= \ln K'_a + \frac{e^2}{ae\epsilon kT} \end{aligned} \quad (\text{III. 27})$$

где K'_d — константа диссоциации гипотетической ионной пары, состоящей из двух незаряженных сферических частиц; K_a — константа ассоциации ионов.

Теоретическое обоснование линейной связи между $\ln K$ и $1/\epsilon$ имеется в работах Гилкерсона [108] и Фуосса [109].

Уравнение (III.27) представляет возможность по экспериментальным данным о константах диссоциации электролитов в различных растворителях определить расстояние максимального сближения ионов в ионной паре. Одним из фактов, свидетельствующих о справедливости уравнения (III.27), исключая факт линейной зависимости $\ln K$ от $1/\epsilon$, является совпадение между значением a , рассчитанным из наклона прямой, и расстоянием между противоположно заряженными ионами в кристаллической решетке исследуемого электролита, измеренным физическим методом. Основная цель такого сопоставления сводится к тому, чтобы выяснить, не являются ли абсурдными по величине значения a , находимые из экспериментальных данных о константах ассоциации ионов в различных растворителях. Такого сопоставления до недавнего времени в литературе приведено не было, что объясняется специфичностью используемых для измерения констант диссоциации электролитов (плохая растворимость этих электролитов в малополярных средах и, следовательно, низкая электропроводность очень сужают возможности выбора объектов исследования). Как уже отмечалось, большинство электрохимических измерений констант диссоциации проводили для четвертичных аммониевых солей, данные о кристаллохимической структуре которых крайне приближены, а в большинстве случаев вообще отсутствуют. Наиболее подробная проверка уравнения (III.27) была предпринята в 1965 г. Боденсехом и Рамсеем [110] с использованием собственных и многочисленных литературных данных о константах диссоциации бромида тетра-*n*-пропиламмония в различных растворителях (спирты,

кетоны, алкилгалогениды, галоидангидриды, амиды), диэлектрическая проницаемость которых изменяется в диапазоне 10—40. Зависимость константы ассоциации $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBg}$ от диэлектрической проницаемости среды при 25 °С представлена на рис. III.6. Видно, что в изученном диапазоне ϵ константа ассоциации меняется на 5 порядков; при этом наблюдается вполне надежная линейная корреляция между $\lg K_a$ и $1/\epsilon^*$.

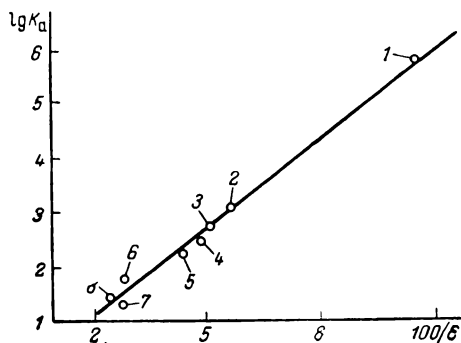


Рис. III. 6. Зависимость логарифма константы ассоциации $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{Bg}^-$ от $1/\epsilon$ при 25 °С в различных растворителях [110]:

1 — CH_3CN ; 2 — $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$; 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 — CH_3COCH_3 ; 5 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBrg}$; 6 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$; 7 — $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; 8 — $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$.

N^+ вдоль координат x , y и z равны $\Delta x = a/2 = 4,12 \text{ \AA}$, $\Delta y = 0$ и $\Delta z = c/4 = 2,73 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что расстояние N—Bg в кристалле равно $l = \sqrt{(4,12)^2 + (2,73)^2} = 4,94 \text{ \AA}$.

Сопоставление расстояния наибольшего сближения ионов, a , рассчитанного из данных о константах равновесия, с расстоянием N—Bg в кристаллической решетке показывает, что первое на 17% меньше. Такая разница, вероятно, вполне возможна. Она, в частности, согласуется с данными исследования микроволновых спектров поглощения галогенидов щелочных металлов в газовой фазе [112] и с данными о дифракции электронов [113], согласно которым межатомные расстояния в молекулах этих соединений в газовой фазе на 10—17% меньше соответствующих значений в кристалле. Данные микроволновых спектров газообразных галогенидов галлия, индия, таллия свидетельствуют, что эта разница достигает иногда 20—25% [114]. Если полагать, что в газовой фазе и в рас-

решения между $\lg K_a$ и $1/\epsilon^*$. Наклон прямой равен 0,592, откуда получено значение $a = 4,11 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают [111], что структура кристалла $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBg}$ принадлежит к тетрагональной сингонии, в элементарной кристаллической ячейке содержится две молекулы соли; параметры решетки $a = 8,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 10,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Ионы в кристаллической решетке расположены таким образом, что каждый ион Bg^- окружен четырьмя ионами $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ и каждый ион $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ четырьмя ионами Bg^- . Расстояния между Bg^- и

* Аналогичная линейная зависимость между $\lg K$ и $1/\epsilon$ получена в более ранней работе Рамсея [100] на основании данных Фуосса [96] о константах диссоциации тетраизоалкиламмонийнитрата в водно-диоксановых растворах. Согласно этим данным, линейная зависимость соблюдается при изменении константы диссоциации в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-16} моль/л .

творе ионы ассоциированы лишь с одним противоионом и только за счет однотипных взаимодействий (в частности, кулоновских), в отличие от положения иона в кристалле, где он окружен несколькими соседями, то такая разница между a и расстоянием между центрами ионов в кристалле кажется вполне вероятной.

Можно привести множество примеров хорошей корреляции констант ассоциации ионов с $1/\epsilon$ [115—119], и во всех случаях авторам не приходилось прибегать к учету $\epsilon_{\text{пред}}$ вблизи иона. Некоторые отклонения от линейной зависимости можно не принимать во внимание, так как попытки скоррелировать эти данные, выпадающие из линейной зависимости, не привели к существенному изменению представлений о влиянии диэлектрических свойств среды на процесс диссоциации ионных пар.

В качестве еще одного доказательства правомочности использования уравнения (III.27) для расчетов размеров ионной пары в растворе следует привести данные работы [118] по исследованию электропроводности и констант диссоциации $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BPh}_4^-$ в смесях $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ с CCl_4 . В работе установлено, что значение a по данным об изменении константы ассоциации с полярностью среды равно 7,0 Å. Кроме того, принимая, что эквивалентная электропроводность λ_0^+ иона $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ равна λ_0^- иона BPh_4^- , на основании данных об изменении электропроводности системы при различных концентрациях соли авторы рассчитали по закону Стокса радиусы обоих ионов, которые в сумме составили 7,1 Å. Такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным подтверждением электростатической концепции образования ионных пар.

В рамках этих же самых представлений о роли среды в процессе ионной ассоциации обычно обсуждаются данные об ассоциации ионов, структура которых асимметрична, т. е. их нельзя рассматривать как сферические частицы. Асимметричность может быть вызвана, например, тем, что ион имеет довольно большой размер, а заряд локализован в одной точке. В этом случае ион обладает дипольным моментом μ . Примером такого иона является анион пикриновой кислоты, который в сочетании с различными алкиламмониевыми катионами очень часто используется как объект изучения констант ассоциации ионов в ионные пары. Для случая образования ионной пары из сложного аниона и простого точечного катиона в уравнение, связывающее константу диссоциации с диэлектрической проницаемостью, следует включить [107, 116] член, учитывающий ион-дипольные взаимодействия:

$$\ln K_a = \ln K'_a + \frac{e^2}{a\epsilon kT} + \frac{\mu e^2}{d^2 \epsilon kT} \quad (\text{III. 28})$$

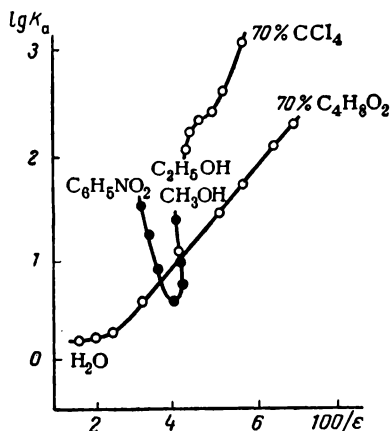
где d — расстояние от центра катиона до центра диполя аниона.

Уравнение (III.28) также требует соблюдения линейной зависимости между $\ln K_a$ и $1/\epsilon$.

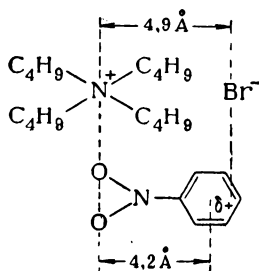
Расчет расстояния между ионами в ионной паре в принципе можно осуществить, используя данные по дипольным моментам ионных пар. Однако расчет расстояния между центрами ионов по выражению $a = \mu/e$ [120, 121] приводит к явно заниженным результатам ($a = 1,5 \div 2$ Å). При учете взаимной поляризации ионов [122, 123] расчет дает, как показал Сухотин [91], значения $a = 4 \div 6$ Å, т. е. вполне разумные значения расстояний между частицами в ионных парах обычных солей.

§ 4. СОЛЬВАТАЦИЯ И КООРДИНАЦИЯ С РАСТВОРИТЕЛЕМ. ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ КАТИОНА И АНИОНА

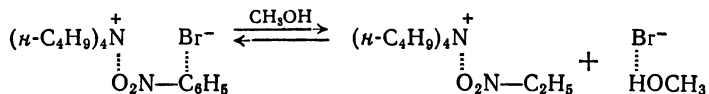
Как было показано в предыдущем параграфе, линейная зависимость между $\lg K_a$ и $1/\epsilon$ свидетельствует о возможности подхода к процессу ионной ассоциации с электростатических позиций. Однако не следует забывать о существовании целого ряда



Обычно ясно лишь то, что в системе имеет место комплексообразование между растворенным веществом (ионной парой или ионом) и растворителем. Такое комплексообразование возможно либо за счет водородных связей, либо за счет образования комплексов с частичным переносом заряда от иона на молекулу растворителя. Образованию комплексов часто способствует наличие «геометрического» соответствия между ионной парой и молекулой растворителя. Так, аномальный характер зависимости константы диссоциации $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ от ϵ в смеси метанола с нитробензолом (см. рис. III.7) объясняется [124] специфической сольватацией ионной пары молекулой нитробензола. Методом ЯМР показано, что добавление $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ в 10%-ный раствор нитробензола в CCl_4 приводит к химическому сдвигу протонов в ядре нитробензола, находящихся в *мета*- и *пара*-положениях. Следовательно, происходит образование комплекса Br^- -иона ионной пары с ароматическим кольцом растворителя:



В присутствии метанола возможна диссоциация этого комплекса в результате образования комплекса за счет водородной связи:



Специфическая сольватация анионов за счет образования водородной связи подробно изучена в работе Буфалини и Стерна [125] при исследовании ИК-спектров ряда спиртов и амидов в присутствии некоторых электролитов в растворе бензола. Показано, в частности, что способность изученных электролитов к комплексообразованию со спиртами за счет водородной связи между анионом и атомом водорода гидроксильной группы меняется в ряду: $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Cl}^- > (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^- > (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{NO}_3^- \approx \text{AgClO}_4 > \text{PhN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} > (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{COOH}^- \gg (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$.

Способность анионов к образованию водородной связи со спиртом изменяется симбатно с его радиусом, т. е. с плотностью заряда на анионе. Это хорошо видно из данных о смещении полосы

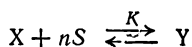
поглощения ОН-группы метанола в присутствии различных электролитов, приведенных в табл. III.4.

Таблица III.4. Частота полосы поглощения ОН-группы метанола, ассоциированного с анионами различных солей, в ИК-спектрах CH_3OH в бензоле [125] в зависимости от радиуса аниона

Соль	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$r, \text{\AA}$	Соль	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$r, \text{\AA}$
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$	3290	1,81	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$	3420	2,25
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	3365	1,95	$\text{PhN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$	3420	—
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCOOH}$	3370	—	AgClO_4	3450	3,0

Существенную роль в способности аниона к сольватации играет также его пространственное строение. Пикрат-ион, в частности, практически не сольватируется спиртом [125]. Причиной этого кроме большого размера иона следует считать, вероятно, наличие стерических препятствий к сольватации.

Константу равновесия комплексообразования ионных пар с растворителем можно определить экспериментально, если известна концентрация сольватированных или свободных ионных пар в системе. Пусть X означает свободную ионную пару, Y — ионную пару, находящуюся в комплексе с n молекулами растворителя; S — растворитель. Из условия равновесия между свободными и ассоциированными ионными парами



можно записать, что

$$K = \frac{[Y]}{([X_0] - [Y])[S]^n} \quad (\text{III. 29})$$

где $[X_0]$ — исходная концентрация соли в растворе.

Уравнение (III.29) можно переписать иначе:

$$\frac{[X_0][S]^n}{[Y]} - \frac{1}{K} = [S]^n \quad (\text{III. 30})$$

Исходя из предположений о структуре образующегося комплекса можно ожидать определенное значение n (1, 2, 3 и т. д.) и графически в координатах $[S]^n - [X_0]$ получить значение K . Для рассмотренного выше случая комплексообразования с метанолом линейная зависимость между $[S]^n$ и $[X_0]$ наблюдается только при $n = 1$. Это означает, что анион ионной пары образует с метанолом одну водородную связь. Константа ассоциации $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBr}$ с CH_3OH при 25°C равна $65,2 \text{ л/моль}$, теплота комплексообразования составляет $-6,65 \text{ ккал/моль}$, энтропия равна $-14,0 \text{ кал/(град} \cdot \text{моль)}$. Значе-

ние теплоты комплексообразования вполне соответствует величине энергии водородной связи.

Исследованию избирательной сольватации катионов и анионов в различных средах посвящено достаточно много работ. В настоящее время можно наметить основные тенденции во влиянии природы растворителя на закономерности сольватации этих частиц в жидкой фазе. Качественные, а иногда даже количественные выводы [126, 127] о преимущественной сольватации катиона или аниона в том или ином растворителе можно сделать уже при рассмотрении данных по растворимости веществ ионного типа в различных средах. Обычно соль растворяется в растворителе, если энергия сольватации катиона, аниона или ионной пары превышает энергию кристаллической решетки или «ионизирующая сила» растворителя достаточно высока. Соединения ионного типа часто диссоциируют и растворяются в полярных апротонных растворителях, таких как диметилформамид, диметилсульфоксид, нитробензол, ацетонитрил, но обычно в меньшей степени, чем в спирте, водно-спиртовых или водно-диоксановых смесях, имеющих близкие к апротонным растворителям ϵ . Растворимость большинства ионных соединений больше всего в воде. Вследствие образования водородной связи, способствующей сольватации анионов, энергия сольватации анионов в воде обычно выше, чем катионов сравнимого размера. Но в полярных апротонных растворителях анионы, наоборот, слабее сольватированы, чем катионы [128].

Разная степень сольватации аниона в различных растворителях существенно влияет на растворимость в них многих натриевых и калиевых солей [129]. Например, хлористый калий значительно хуже растворим в диметилформамиде, чем в метаноле, диэлектрические проницаемости которых близки. Это можно понять, только предположим, что I^- -ион в полярном апротонном растворителе лучше сольватируется, чем Cl^- -ион. Такой вывод находится в соответствии с рассмотренными выше данными о сольватации аммониевых солей в метаноле.

Проблема сольватации анионов в полярных апротонных и гидроксилсодержащих растворителях весьма подробно обсуждается Паркером в обзорных работах [126, 129, 130]. На основании данных о растворимости различных солей автор показал, что степень сольватации аниона гидроксилсодержащими растворителями сильно изменяется в следующем ряду анионов: OH^- , $F^- \gg Cl^- > Br^- > N_3^- > I^- > SCN^- > C_6H_5(NO_2)_3O^-$. В полярных апротонных растворителях, по мнению Паркера, наряду с ион-дипольными взаимодействиями, ответственными за сольватацию анионов, имеют место взаимодействия между анионом и растворителем, обусловленные взаимной поляризацией аниона и молекул растворителя, наиболее сильной при больших размерах анионов. Взаимная поляризация

аниона и молекул растворителя проявляется, естественно, не только в полярных апротонных растворителях. Однако более вероятно, что в данном случае она будет вносить в энергию взаимодействия больший вклад, чем в случае протонных растворителей, например спиртов. Это происходит вследствие того, что дипольные моменты протонных растворителей ($\mu = 1,5\text{--}2D$) существенно меньше дипольных моментов таких растворителей, как, например, диметилформамид ($\mu = 3,82D$), диметилацетамид ($\mu = 3,74D$), диметилсульфоксид ($\mu = 4,3D$), двуокись тетрагидротиофена (сульфолан, $\mu = 4,69D$), ацетонитрил ($\mu = 3,37D$) и нитробензол ($\mu = 3,99D$). Таким образом, оказывается, что в полярных апротонных растворителях может происходить инверсия указанного выше ряда анионов по способности их к специфической сольватации.

Доказательства существования специфически сольватированных за счет водородной связи анионов можно получить не только из данных о растворимости солей в апротонных и гидроксилсодержащих растворителях. Существенную информацию дают и исследования УФ-, ИК- и ЯМР-спектров анионов.

Кроме того, подтверждение сольватации анионов можно в некоторых случаях получить при исследовании спектров анионов в бинарных смешанных растворителях. При изменении состава растворителя (полярный апротонный — протонный) часто происходит довольно сильное смещение максимума полосы поглощения аниона в УФ-спектре [131]. Характерным примером может служить спектр *n*-нитрофенолят-иона в системе диметилацетамид-метанол. Существенное изменение положения максимума УФ-полосы этого аниона происходит также по мере разбавления диметилацетамида водой.

В отличие от анионов катионы обычно более сольватированы в электронодонорных растворителях, обладающих сравнительно высокой основностью (в простых и сложных эфирах, циклических эфирах, кетонах, амидах, сульфоксидах). В ряде случаев удалось доказать существование комплексов между катионами и молекулами растворителя, имеющих тот или иной стехиометрический состав в зависимости от химической природы лиганда (растворителя).

Оригинальный метод оценки относительной сольватирующей способности эфиров по отношению к катионам описан в серии работ Шатенштейна с сотр. [132—134]. Было найдено, что скорость реакций изотопного обмена водорода между 9-дейтерофлуореном и инденом, *n*-метоксиацетофеноном и другими соединениями, катализируемых алкоголями щелочных металлов, существенно зависит от химического строения и свойств растворителя. Показано, в частности, что изученные реакции особенно хорошо протекают в эфирах, способных сольватировать катион катализатора за счет своей относительно высокой основности, обусловленной наличием

неподеленной пары электронов у кислородного атома. В качестве меры сольватирующей способности эфиров принято отношение константы скорости обмена водорода в данном эфире к константе скорости реакции в тетрагидрофуране (ТГФ) — растворителе, принятом за стандартный ($K_{\text{отн}} = k_s/k_{\text{ТГФ}}$). Естественно, что в зависимости от химической природы реагентов происходит изменение величины $k_{\text{отн}}$, однако последовательность расположения эфиров в ряду обычно сохраняется неизменной.

В табл. III.5 приведены данные об относительной сольватирующей способности ряда эфиров, полученные при использовании кинетических данных для некоторых модельных реакций дейтерообмена, катализируемых трет-бутиллитием.

Таблица III.5. Сольватирующая способность эфиров по отношению к катионам в реакциях обмена между 9-дейтерофлуореном (I) и *n*-метоксиацетофеноном (II), бутиловым спиртом (III), инденом (IV) [134]

Эфир	$k_{\text{отн}}$ в реакциях		
	I + II	I + III	I + IV
Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	10	5,9	—
1,2-Диметоксиэтан	8	2,6	2,4
1,2-Метоксиэтоксиэтан	1,6	1,2	0,4
Тетрагидрофуран	1,0	1,0	1,0
1,2-Диэтоксиэтан	0,5	0,8	0,07
1,4-Диоксан	0,04	0,25	0,02

Приведенный ряд относительной сольватирующей способности согласуется с результатами исследования скоростей и равновесий целого ряда процессов, протекающих в эфирах. В одной из работ Шатенштейна с сотр. [134] приведены литературные данные примерно о двух десятках протекающих в эфирах реакций с участием катионов. В большинстве случаев влияние растворителя в этих процессах соответствует ряду сольватирующей способности эфиров, полученному по данным исследования дейтерообмена.

Сольватация, осуществляемая за счет координации с растворителем, оказывает существенное влияние на процесс диссоциации контактных ионных пар на свободные ионы. Этот процесс, как уже отмечалось выше, включает стадию образования сольватно-разделенной ионной пары, реакционная способность которой в общем случае отлична от реакционной способности контактной ионной пары и свободных ионов. Например, в реакции анионной полимеризации стирола в тетрагидрофуране, содержащем добавки диэтилового эфира тетраэтиленгликоля, являющегося сильным сольватирующим агентом, константа скорости роста цепи на контактной ионной паре полистирилнатрия ... — $\text{CH(R)}-\text{CH}_2^-\text{Na}^+$ равна при

25 °С 10 л/(моль·сек), на свободных ионах ...—CH(R)—CH₂⁻ 6·10⁴ л/(моль·сек), а на сольватно-разделенной ионной паре ...—CH(R)—CH₂⁻ || Na⁺ 6·10³ л/(моль·сек) [135].

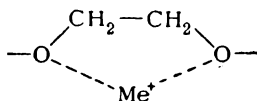
В какой мере природа растворителя может влиять на соотношение между концентрациями различных форм ионных пар видно, например, из данных о диссоциации флуорениллития (RLi) в различных средах (табл. III.6). Отношение [R⁻][Li⁺]/[R⁻, Li⁺] характеризует, по-существу, относительную сольватирующую силу растворителей по отношению к катиону.

Таблица III.6. Влияние растворителей на соотношение концентраций сольватно-разделенной и контактной ионных пар флуорениллития при 25 °С [136]

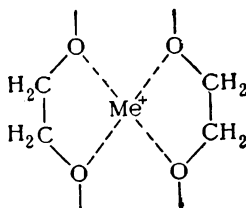
Растворитель	$\frac{[R^-][Li^+]}{[R^-, Li^+]}$	Растворитель	$\frac{[R^-][Li^+]}{[R^-, Li^+]}$
Оксакиклобутан	> 50	Тетрагидропиран	0,45
2-Метоксиметилтетрагидрофуран	> 50	2-Метилтетрагидрофуран	0,33
о-Диметоксibenзол	> 50	Диоксолан	0,08
Тетрагидрофуран	4,6	2,5-Диметокситетрагидрофуран	0,04
3,3-Диметилоксакиклобутан	1,2	2,5-Диметилтетрагидрофуран	0,02
2,5-Дигидрофуран	1,1	3,4-Дигидропиран	0,01
3-Метилтетрагидрофуран	0,85		

Обычно состав комплекса катион (ионная пара) — растворитель зависит от типа растворителя и концентрации комплекса в растворе. Наличие двух и более видов сольватных комплексов часто легко заметить при изучении температурных зависимостей констант ассоциации или диссоциации в средах, способных к координационной сольватации. Если наблюдается образование нескольких комплексов, то на кривой зависимости $\lg K$ от $1/T$ будут изломы [137].

В последние годы широкое распространение в качестве растворителей, способных к специфической сольватации катионов за счет координации, получили метиловые и этиловые эфиры гликолей (глимы). Эфиры этиленгликоля содержат два атома кислорода, способных к образованию донорно-акцепторного комплекса с катионом:



Если катион имеет координационное число 4, то возможно образование комплекса, содержащего две молекулы растворителя:



В зависимости от содержания глима в инертной или менее сольватирующей, чем глим, среде в разных количествах будут образовываться комплексы 1:1, или 1:2, или оба комплекса одновременно. Образование различных комплексов наблюдается и при координационной сольватации катионов тетрагидрофураном [138]; в реакции диссоциации 1,1-дифенил-*n*-гексиллития получают в зависимости от содержания тетрагидрофурана комплексы $\text{RLi} \cdot 2\text{TГФ}$ и $\text{RLi} \cdot 4\text{TГФ}$. Образование более сольватированных частиц сопровождается увеличением теплоты и уменьшением энтропии комплексобразования.

Весьма интересные и полные данные содержатся в работе [137], посвященной исследованию теплот образования комплексов с переносом заряда между нафталином, дифенилом и натрием в различных растворителях, способных к специфической нуклеофильной сольватации. Например, образование сольватно-разделенной ионной пары дифенилнатрия в системе гептан — диглим (отношение 1,4:1) протекает с $\Delta H = -31 \text{ ккал/моль}$, а в системе гептан — тетрагидрофуран (отношение 1:4,3) — с $\Delta H = -5,5 \text{ ккал/моль}$. Соответствующие значения энтропии комплексобразования составляют -100 и -21 э. е.^* . Столь большие изменения ΔH свидетельствуют о существенной специфической координационной сольватации иона Na^+ растворителем. Абсолютные значения ΔH изменяются в следующем ряде растворителей: диглим > диметоксиэтан > диэтоксиэтан > 1,2-диметоксипропан > тетрагидрофуран > диэтоксиэтан > 1,3-диметоксипропан > тетрагидропирин [137]. В такой же последовательности происходит и увеличение энтропии, что следовало ожидать, так как с увеличением степени сольватации происходит упорядочение молекул растворителя вблизи катиона.

* Значения ΔH и ΔS для системы гептан — диглим рассчитаны по данным для температур 298—318 °К, а для системы гептан — тетрагидрофуран по данным для 283—303 °К. Так как в зависимости от температуры значения K_a могут изменяться в связи с изменением состава сольватного комплекса, расчетные значения ΔH и ΔS следует рассматривать как ориентировочные.

Диметилловые эфиры гликолей действительно очень активны к координации. В ряде случаев образование сольватных комплексов легко установить спектрально по появлению полос поглощения сольватно-разделенных ионных пар (или сольватированных свободных ионов) или по уменьшению интенсивности полосы поглощения контактной ионной пары. На рис. III.8 приведен электронный спектр флуорениллития в диоксане и показано его изменение вследствие образования в присутствии триглима сольватно-разделенной ионной пары в соответствии с уравнением

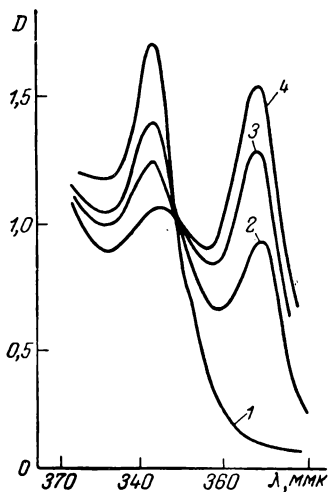
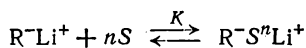


Рис. III.8. Спектр флуорениллития в смеси диоксана с триглимом $[R^-Li^+] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л [136];

1 — в диоксане; 2, 3, 4 — в присутствии триглима с концентрацией $6,5 \cdot 10^{-3}$; $1,1 \cdot 10^{-2}$; $2,4 \cdot 10^{-2}$, соответственно.



В зависимости от длины цепи диметилловых эфиров гликолей их сольватирующая способность по отношению к катионам существенно изменяется. Как показано ниже, значения констант равновесия образования сольватно-разделенных ионных пар, $K = [R^- \parallel Me^+]/[R-Me^+][S]^n$ (Me — металл), при диссоциации флуоренилнатрия (ФН) и флуорениллития (ФЛ) в тетрагидрофуране [136] и диоксане [139] при 25°C в присутствии глимов

$CH_3O(CH_2CH_2O)_xCH_3$ увеличиваются с увеличением числа x :

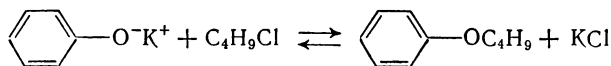
x	1	2	3	4	5	6
K						
для ФН . . .	—	2,4/1,3*	8,1/6,8	170/125	450	890
для ФЛ . . .	—/0,05	3,1/3,1	130/130	240/185	—	—

* Первая цифра — данные работы [136], вторая — [139].

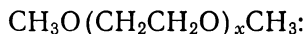
Во всех случаях за исключением $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$, координационное число сольватации n равно $0,80 \div 1,04$ [139], т. е. в сольватации катиона принимает участие не более одной молекулы глима. Для $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ $n = 2,4$. Заметим, что изменение энтропии образования ионной пары $R-Na^+$ в присутствии тетраглима составляет -12 э. е., а в чистом тетрагидрофуране -40 э. е. [139].

Прямым следствием координационной нуклеофильной сольватации ионов, как уже отмечалось, является изменение скоростей

реакций, протекающих с участием катионов или анионов. Кроме реакций полимеризации, о которых уже говорилось, имеются многочисленные примеры, свидетельствующие о сильном изменении реакционной способности ионных пар, сольватированных глимами. Ниже приведены данные по относительным скоростям реакции нуклеофильного замещения (I)



и реакции изомеризации 3-бутенилбензола в 1-бутенилбензол, катализируемой *трет*-C₄H₉O⁻K⁺ (II) в различных глимах

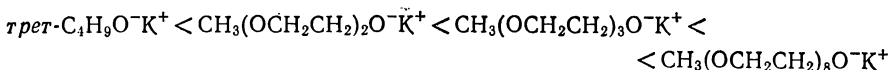


x	1	2	3	4	6
Относительная реакционная способность аниона					
в реакции (I) [140]	1	8	51	72	~200
в реакции (II) [141] *	1	11	33	65	135

* В 1,4-диоксane относительная реакционная способность аниона равна 0,06.

Нетрудно заметить, что существенное возрастание скоростей реакций наблюдается с увеличением сольватирующей способности растворителя. Возрастание скорости происходит в результате образования свободных анионов, которые в реакции (I) являются более активными нуклеофильными реагентами, а в реакции (II) — более активной формы катализатора.

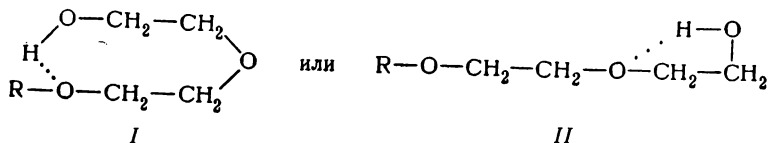
Другим интересным примером влияния сольватации на реакционную способность являются данные об автосольватации катиона полиэфирной цепью в реакциях с участием гликолей металлов. Так, при изучении изомеризации метилового эфира линоленовой кислоты в диэтиловом эфире в присутствии алкоголятов калия было установлено, что каталитическая активность алкоголятов меняется в ряду



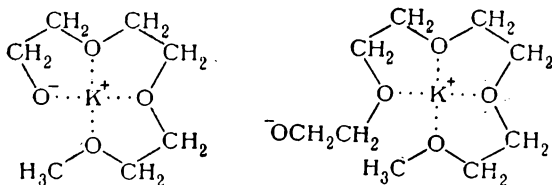
причем отношение каталитических активностей алкоголятов равно 1 : 20 : 70 : 600 [142]. Наблюдаемые закономерности можно объяснить образованием автоассоциатов, аналогичных внутримолекулярным ассоциатам, образующимся за счет водородных связей в монометиловых и моноэтиловых эфирах гликолей. Образование автоассоциатов приводит к сольватации катиона, что в свою очередь увеличивает реакционную способность аниона как катализатора изомеризации [142].

Возможность образования автоассоциатов молекулами моноэтиловых эфиров гликолей доказана в работе [143]. В частности,

установлено, что наряду с межмолекулярной водородной связью между двумя молекулами моноэтиловых эфиров гликолей возникают также циклические ассоциаты. Значения ΔH и ΔS при образовании межмолекулярной водородной связи в случае моноэтилового эфира этиленгликоля составляют $-1,95$ ккал/моль и $-11,6$ ккал/(град·моль) соответственно. Для этого гликоля не обнаружено внутримолекулярной водородной связи. Однако уже у моноэтилового эфира диэтиленгликоля происходит образование внутримолекулярной водородной связи; значение ΔH при этом равно $-4,1$ ккал/моль, а $\Delta S = -16,6$ ккал/(град·моль). Строение автоассоциата можно представить следующим образом:



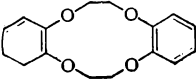
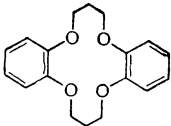
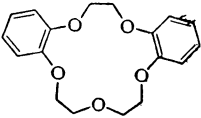
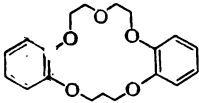
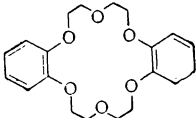
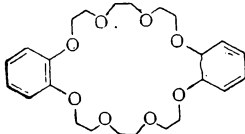
причем, предпочтение следует отдать первой структуре, так как она менее напряженная. Против структуры II свидетельствуют ИК-спектры моноэфира этиленгликоля, в которых отсутствуют характеристические полосы, обусловленные внутримолекулярной водородной связью [143]. Автосольватация катиона в случае гликолей может осуществляться аналогичным образом, причем уже моноэфир триэтиленгликоля, вероятно, более сильно сольватирует катион, вследствие возможности координации катиона более чем с двумя кислородными атомами:



При сольватации катиона монометилowym эфиром тетраэтиленгликоля мы сталкиваемся с образованием своеобразной сольватно-разделенной ионной пары, катион которой расположен в «полости», образованной электронодонорным «хвостом» аниона. В связи с этим интересно указать на возможность использования в качестве нуклеофильных сольватирующих агентов циклических полиэфиров, имеющих различные размеры кольца и разную электронодонорную способность в зависимости от строения. Описано [144] около 50 циклических эфиров, представляющих большой интерес в качестве своеобразных сольватирующих агентов. Некоторые из таких эфиров приведены в табл. III. 7, где даны примерные раз-

меры «полости», образующейся в результате циклизации, и наиболее распространенные катионы, помещающиеся в «полости» полиэфира.

Таблица III.7. Размер «полости» в циклических эфирах, сольватирующих катион, и диаметр этих катионов [144]

Формула	Название	Диаметр полости, Å	Диаметр катиона, Å (указан в скобках)
	Дибензо-12-краун-4 *	$\leq 1,8$	Li ⁺ (1,20) Be ⁺ (0,62)
	Дибензо-14-краун-4	1,8	Mg ²⁺ (1,30) Zn ²⁺ (1,48)
	Дибензо-15-краун-5	2,7	Ca ²⁺ (1,98) Sr ²⁺ (2,26) Pb ²⁺ (2,40)
	Дибензо-16-краун-5	3,3	Ba ²⁺ (2,70) K ⁺ (2,66) Ag ⁺ (2,52)
	Дибензо-18-краун-6	4,0	Cs ⁺ (3,34)
	Дибензо-24-краун-8	>4,4	Cs ⁺ (3,34)

* Структура всех приведенных здесь полиэфиров, кроме этого, является плоской.

На рис. III.9 представлен разрез модели одного из наиболее универсальных среди описанных полиэфиров — дибензо-18-краун-6. Отчетливо видна свободная «полость», в которой

осуществляется координационная сольватация катиона. Многие из циклических полиэфиров, содержащие в кольце от 5 до 10 атомов кислорода, образуют устойчивые комплексы с такими катионами, как Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , RNH_3^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и др. Спектрофотометрически легко установить и сам факт координационной сольватации, и состав образующегося комплекса.

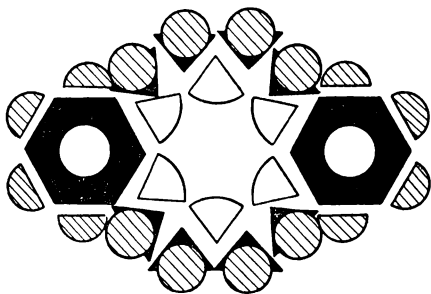


Рис. III.9. Разрез модели дибензо-18-крауна-6 [144].

Использование циклических полиэфиров в качестве сольватирующих добавок в настоящее время еще не получило достаточного распространения, поэтому нельзя привести убедительные примеры изменения реакционной способности ионных пар в присутствии рассмотренных выше полиэфиров. Однако даже весьма ограниченные данные, имеющиеся в работе [136], в которой изу-

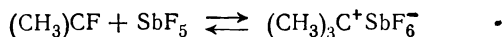
чалась реакция обмена между флуоренилнатрием и 9-метилфлуореном в тетрагидрофуране показывают, что, если добавление такого сильного сольватирующего агента, как пентаглим, по-существу не влияет на скорость реакции, то введение в систему полициклического эфира дибензо-18-крауна-6 приводит к более чем двадцатикратному ускорению реакции.

§ 5. СОЛЬВАТАЦИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ. ИОНЫ КАРБОНИЯ

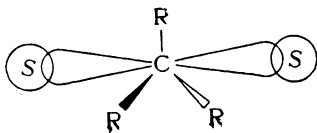
Несмотря на важность и широкое распространение процессов с участием сложных органических ионов, строгих методов количественной оценки энергетики сольватации этих частиц в жидкой фазе не существует. Даже в том случае, когда искусственно или в результате определенных предпосылок пренебрегают неэлектростатическими эффектами, применение теории Борна наталкивается на целый ряд практически непреодолимых в настоящее время трудностей [145, 146]. Можно, например, указать на проблему определения радиусов сложных ионов, места расположения заряда, а также на сложность учета диэлектрического насыщения вблизи иона, размер заместителей у которого достаточно велик. Отсутствие в большинстве случаев ответов на эти три вопроса делают весьма проблематичным применение теории Борна, а тем более ее усовершенствованных вариантов, к расчету теплот сольватации сложных органических ионов.

Некоторые, хотя и незначительные успехи в этом направлении имеются в области исследования поведения ионов карбония в рас-

творе. В известной мере это связано с тем, что реакции с участием ионов карбония чрезвычайно распространены в органической химии. Карбониевые ионы являются не только промежуточными частицами в различных реакциях, как ранее предполагалось, но и могут существовать достаточно долгое время как самостоятельные стабильные частицы. Одной из причин, а в некоторых случаях и единственной причиной устойчивости ионов карбония в жидкой фазе является их сольватация. Ионы карбония образуются, например, из олефинов, галоидных алкилов или спиртов в результате ионизации последних под действием растворителя. Благодаря стабилизирующей способности растворителя, которая в данном случае непосредственно связана с его ионизирующей способностью, ионы карбония существуют достаточно долго. Однако, если в сильноокислых и высокополярных средах образование ионов карбония несомнений не вызывает, то уже в растворах льюисовских кислот это следует специально доказывать. Так, Ола с сотр. [147] в 1963 г. впервые показал, что при растворении *трет*-бутилгалогенидов в избытке пятифтористой сурьмы образуются устойчивые сольватные комплексы алкилкарбониевых ионов состава 1 : 1



Пятифтористая сурьма, которая одновременно выступает в роли растворителя, стабилизирующего ион карбония, обладает очень высокой кислотностью и сильно ассоциирована за счет образования мостиковых связей. Сопряженная кислота HSbF_6 при концентрации 3 моль/л в HF имеет функцию кислотности гаммета $H_0 = -15,2$, т. е. является очень сильной кислотой. Стабилизация иона карбония происходит из-за сольватации за счет взаимодействия неподеленной пары электронов атома фтора с вакантной *p*-орбиталью sp^3 -гибридизованного центрального атома углерода иона карбония. В результате такой специфической сольватации, несмотря на низкую ϵ системы, происходит образование ионов. Существенную роль в стабилизации иона карбония играет слабая нуклеофильность противоиона SbF_6^- . В растворах $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ и $\text{HF}-\text{SbF}_5$ в настоящее время получены стабильные ионы карбония из спиртов, олефинов и других соединений [148]. Схематически сольватацию иона карбония за счет взаимодействия растворителя *S* с вакантной *p*-орбиталью атома углерода можно представить следующим образом:



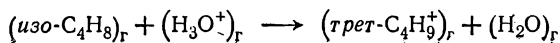
Расчет теплоты сольватации ионов карбония в жидкой фазе принадлежит Эвансу [149] и Франклину [150]. Проведенные в работах этих авторов расчеты относятся к алкилкарбониевым ионам C_1-C_4 и выполнены в предположении о чисто электростатической природе сольватации. Оба автора принимали, что ионы карбония являются плоскими и положительный заряд расположен в центре плоскости. Оценку размеров иона карбония проводили с помощью молекулярных моделей. Полученные значения $\Delta H_{\text{сольв}}$ и $\Delta S_{\text{сольв}}$ некоторых алкилкарбониевых ионов приведены в табл. III. 8. Видно, что с увеличением размера иона происходит существенное снижение теплоты сольватации.

Таблица III.8. Расчетные значения $\Delta H_{\text{сольв}}$ (в ккал/моль), $\Delta S_{\text{сольв}}$ [в кал/(град·моль)] некоторых алкилкарбониевых ионов в воде и метаноле [150] *

Ион	Ионный радиус, Å	H ₂ O		20% H ₂ O—80% CH ₃ OH		CH ₃ OH	
		$-\Delta H_{\text{сольв}}$	$-\Delta S_{\text{сольв}}$	$-\Delta H_{\text{сольв}}$	$-\Delta S_{\text{сольв}}$	$-\Delta H_{\text{сольв}}$	$-\Delta S_{\text{сольв}}$
CH ₃ ⁺	1,75	61	2	64	16,3	66,4	23,6
C ₂ H ₅ ⁺	2,05	54	0	57	14,4	59,0	21,7
n-C ₃ H ₇ ⁺	2,18	50	0	54	13,5	56,0	20,9
изо-C ₃ H ₇ ⁺	2,38	46	0	51	12,7	52,5	19,9
трет-C ₄ H ₉ ⁺	2,80	40	0	45	11,1	46,0	18,2

* В расчетах принята поправка к радиусу иона, равная 0,85 Å в воде [14] и 0,64 Å в метаноле.

После появления этих работ новых попыток прямого теоретического расчета теплот сольватации ионов карбония не предпринималось. Следует отметить возможность косвенной оценки теплот сольватации ионов карбония из данных о теплотах протонизации соответствующих нейтральных частиц и данных о теплотах их растворения в кислотах, в которых протонизация протекает. Такой расчет проделан в работе [151] по термодинамике протонизации изобутилена в серной кислоте. Авторы нашли, что теплота протонизации изобутилена ΔH в серной кислоте равна 4,3 ккал/моль. Можно оценить значение ΔH в газовой фазе, предполагая, что, как и в растворе, передача протона к основанию происходит при отрыве его от иона H₃O⁺:



Теплота реакции передачи протона в газовой фазе равна разности $P(\text{изо-С}_4\text{Н}_8) - P(\text{H}_2\text{O})$ (P — сродство к протону соответствующей молекулы). Если $P(\text{изо-С}_4\text{Н}_8) = 198 \text{ ккал/моль}$ [150], а $P(\text{H}_2\text{O}) = 169 \text{ ккал/моль}$ [152], то реакция протонизации изобутилена является экзотермической реакцией с теплотой $\Delta H = -29 \text{ ккал/моль}$.

Для того чтобы в жидкой фазе теплота этой реакции стала равной $4,3 \text{ ккал/моль}$, как наблюдается экспериментально, теплоты сольватации реагентов и продуктов реакции должны отличаться примерно на $+33 \text{ ккал/моль}$:

$$\Delta H_{\text{сольв}}(\text{трет-С}_4\text{Н}_9^+) + \Delta H_{\text{сольв}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{сольв}}(\text{изо-С}_4\text{Н}_8) - \\ - \Delta H_{\text{сольв}}(\text{H}_3\text{O}^+) = 33 \text{ ккал/моль}$$

Принимая, что $\Delta H_{\text{сольв}}(\text{H}_2\text{O}) = -10,3 \text{ ккал/моль}$ [153], $\Delta H_{\text{сольв}}(\text{изо-С}_4\text{Н}_8) = -4,6 \text{ ккал/моль}$ [154] и $\Delta H_{\text{сольв}}(\text{H}_3\text{O}^+) = -102 \text{ ккал/моль}$ (рассчитано по данным работ [150] и [152]), можно найти $\Delta H_{\text{сольв}}(\text{трет-С}_4\text{Н}_9^+)$, она равна -64 ккал/моль . Несмотря на довольно большую погрешность (точность в определении $\Delta H_{\text{сольв}}$ равна $\pm 4 \text{ ккал}$), полученная величина теплоты сольватации вполне правдоподобна. От рассчитанной Франклином величины она отличается на 20 ккал/моль . Но, как мы уже отмечали, в расчете Франклина не учитывался вклад неэлектростатических взаимодействий. Это обстоятельство может привести к определенному различию в значениях $\Delta H_{\text{сольв}}$, рассчитанных на основании чисто электростатической теории и на основании данных по термодинамике протонизации. В последнем случае $\Delta H_{\text{сольв}}$ является величиной, содержащей теплоту всех видов сольватации иона растворителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., Издательство, 1952.
2. Конуэй В. Е., Бокрис Дж. в кн. «Некоторые проблемы современной электрохимии». Пер. с англ., М., Издательство, 1958. См. с. 63.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ., М., Издательство, 1963.
4. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
5. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. М., «Химия», 1968.
6. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966.
7. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., Издательство, 1963.
8. Капустинский А. Ф., Яцимирский К. Б., ЖОХ, **26**, 941 (1956).
9. Яцимирский К. Б., ЖОХ, **26**, 2376 (1956).
10. Капустинский А. Ф., ЖОХ, **13**, 497 (1943).
11. Крестов Г. А., Радиохимия, **5**, 258 (1963).
12. Бернал Д., Фаулер Р., УФН, **14**, 586 (1934).
13. Lange E., Miscenko K. R., Z. phys. Chem., **A-149**, 1 (1930).
14. Latimer W., Pitzer K., Slansky C., J. Chem. Phys., **7**, 108 (1939).
15. Powell R., Latimer W., J. Chem. Phys., **19**, 1139 (1951).

16. Voet A., Trans. Faraday Soc., **32**, 1301 (1936).
17. Яцимирский К. Б., ЖОХ, **17**, 169 (1947).
18. Капустинский А. Ф., ЖФХ, **27**, 433 (1953).
19. Voskris J., Quart. Revs. Chem. Soc., **3**, 173 (1949).
20. Радченко И. В., Рысс А. И., Ж. структ. хим., **6**, 179, 449, 507, 771 (1965).
21. Hindman J. C., J. Chem. Phys., **36**, 1000 (1962).
22. Измайлов Н. А., Кругляк Ю. А., ДАН СССР, **134**, 1390 (1960).
23. Измайлов Н. А., ДАН СССР, **149**, 884 (1963).
24. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Изд-во АН УССР, 1956.
25. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1945.
26. Самойлов О. Я., ДАН СССР, **95**, 587 (1954).
27. Wirtz K., Z. Naturforsch., **3a**, 672 (1948).
28. Frank H. S., Proc. Roy. Soc., **A247**, 481 (1958).
29. Самойлов О. Я., Ж. структ. хим., **1**, 36 (1960).
30. Андреев Г. А., ЖФХ, **37**, 361 (1963).
31. Самойлов О. Я. в кн. «Состояние и роль воды в биологических объектах». М., «Наука», 1967. См. с. 31.
32. Самойлов О. Я., ДАН СССР, **126**, 330 (1959).
33. Буслаева М. Н., Самойлов О. Я., Ж. структ. хим., **2**, 551 (1961).
34. Крестов Г. А., Ж. структ. хим., **3**, 137 (1962).
35. Ергин Ю. В., Кострова Л. И., Ж. структ. хим., **10**, 971 (1969).
36. Валиев К. А., Ж. структ. хим., **5**, 517 (1964).
37. Мазитов Р. К., ДАН СССР, **152**, 375 (1963).
38. Ионов В. И., Мазитов Р. К., Ж. структ. хим., **7**, 184 (1966).
39. Карякин А. В., Петров А. В., Герлит Ю. Б., Зубрилова М. Е., Теор. и эксперим. химия, **2**, 494 (1966).
40. Ястремский П. С., Ж. структ. хим., **3**, 279 (1962).
41. Born M., Z. Phys., **1**, 45 (1920).
42. Rosseinsky D. R., Chem. Revs., **65**, 467 (1965).
43. Laidler K. J., Pegis C., Proc. Roy. Soc., **A241**, 80 (1957).
44. Хомутов Н. Е., ЖФХ, **39**, 634 (1965).
45. Webb J., J. Am. Chem. Soc., **48**, 2589 (1926).
46. Malsh J., Phys. Z., **29**, 770 (1928); **30**, 837 (1929).
47. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939).
48. Booth F., J. Chem. Phys., **19**, 391 (1951).
49. Booth F., J. Chem. Phys., **19**, 1327, 1615 (1951).
50. Grahame D. C., J. Chem. Phys., **18**, 903 (1950).
51. Grahame D. C., J. Chem. Phys., **21**, 1054 (1953).
52. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **60**, 572 (1964).
53. Laidler K. J., Can. J. Chem., **37**, 138 (1959).
54. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **60**, 1637 (1964).
55. Михайлов В. А., Дракин С. И., ЖФХ, **39**, 2133 (1955).
56. Buckingham A. D., J. Chem. Phys., **25**, 428 (1956).
57. Padova J., J. Chem. Phys., **39**, 1552 (1963).
58. Schellmann J. A., J. Chem. Phys., **26**, 1225 (1957).
59. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. Chem. Phys., **16**, 1 (1948).
60. Stokes R. H., J. Am. Chem. Soc., **86**, 979 (1964).
61. Noyes R. M., J. Am. Chem. Soc., **84**, 513 (1962).
62. Ritson D. M., Hasted J. B., J. Chem. Phys., **16**, 11 (1948).
63. Hasted J. B., Ritson D. M., J. Chem. Phys., **29**, 17 (1958).
64. Coetzee J. F., Cunningham G. P., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2529 (1965).
65. Мищенко К. Н., ЖФХ, **26**, 1736 (1952).
66. Мищенко К. П., Сухотин А. М., ЖФХ, **27**, 26 (1953).
67. Капустинский А. Ф., ЖФХ, **32**, 1646 (1958).

68. Кругляк Ю. А., Уитмэн Д. Р., Ж. структ. хим., **4**, 91 (1963).
69. Кругляк Ю. А., Труды хим. фак. ХГУ, **19**, 172, 179 (1963).
70. Кругляк Ю. А., ЖФХ, **41**, 867 (1967).
71. Couture A. M., Laidler K. J., Can. J. Chém., **34**, 1209 (1956).
72. Hepler L. G., J. Phys. Chem., **61**, 1426 (1957).
73. Stokes R. H., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **53**, 301 (1957).
74. Mukerjee P., J. Phys. Chem., **65**, 740, 744 (1961).
75. Benson S. W., Copeland C. S., J. Phys. Chem., **67**, 1194 (1962).
76. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **64**, 2423 (1968).
77. Prue J. E., Sheerrington P. J., Trans. Faraday Soc., **57**, 1806 (1961).
78. Reynolds M. B., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1709 (1948).
79. Laidler K. J., Muirhead-Gould J. S., Trans. Faraday Soc., **63**, 953 (1967).
80. Eley D. D., Evans M. G., Trans. Faraday Soc., **34**, 1093 (1938).
81. Vervey E. J. W., Rec. trav. chim., **61**, 127 (1942).
82. Buckingham A. D., Disc. Faraday Soc., **24**, 151 (1957).
83. Buckingham A. D., J. Chem. Phys., **25**, 428 (1956).
84. Мищенко К. П., Сухотин А. М., ЖФХ, **27**, 26 (1953).
85. Muirhead-Gould J. S., Laidler K. J., Trans. Faraday Soc., **63**, 944 (1967).
86. Мищенко К. П., ЖФХ, **26**, 1736 (1952).
87. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., **36**, 3382 (1962).
88. Noyes R. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 971 (1964).
89. Конуэй Б. Е. в кн. «Современные аспекты электрохимии». Пер. с англ. М., «Мир», 1967. См. с. 55.
90. Fuoss R. M., J. Chem. Educ., **32**, 527 (1955).
91. Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. М., Госхимиздат, 1959.
92. Bjerrum N., Kgtl. Danske Videnskab. Selskab., **7**, 1 (1926).
93. Fuoss R. M., Trans. Faraday Soc., **30**, 967 (1934).
94. Reiss H., J. Chem. Phys., **25**, 400, 408 (1956).
95. Poirier J. C., Delap J. H., J. Chem. Phys., **35**, 213 (1961).
96. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **55**, 21 (1933).
97. Сухотин А. М., ЖФХ, **31**, 792 (1957).
98. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ., М., Издательский центр, 1948.
99. Ramsey J. B., Colichman F. L., J. Am. Chem. Soc., **69**, 3041 (1947).
100. Denison J. T., Ramsey J. B., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2615 (1955).
101. Witschonke C. R., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2476 (1947).
102. Taylor E. G., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1733 (1947).
103. Burgess D. S., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **70**, 706 (1948).
104. McDowell M. J., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3293 (1951).
105. Van Looy H., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3872 (1959).
106. Sears P. G., Wolford R. K., Dawson L. R., J. Electrochem. Soc., **103**, 633 (1956).
107. Inami Y. H., Bodenseh H. K., Ramsey J. B., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4745 (1961).
108. Gilkerson W. R., J. Chem. Phys., **25**, 1199 (1956).
109. Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5059 (1958).
110. Bodenseh H. K., Ramsey J. B., J. Phys. Chem., **69**, 543 (1965).
111. Zalkin A., Acta cryst., **10**, 557 (1957).
112. Honig A., Mandel M., Stretch M. L., Townes C. H., Phys. Revs., **96**, 629 (1954).
113. Maxwell L. R., Hendricks S. B., Mosley V. M., Phys. Revs., **52**, 968 (1937).
114. Barrett A. H., Mandel M., Phys. Revs., **109**, 1572 (1958).
115. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3304 (1957).

116. Accascina F., D'Aprano A., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1058 (1959).
117. Accascina F., Petrucci S., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1301 (1959).
118. Fuoss R. M., Hirsch E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1013 (1960).
119. Hirsch E., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1018 (1960).
120. Geddes J. A., Kraus C. A., Trans. Faraday Soc., **32**, 585 (1936).
121. Kraus C. A., J. Phys. Chem., **60**, 129 (1956).
122. Rittner E. S., J. Chem. Phys., **19**, 1052 (1951).
123. Tessman J., Kahn A., Shockley W., Phys. Revs., **92**, 890 (1953).
124. Hynes J. B., J. Am. Chem. Soc., **85**, 304 (1963).
125. Butalini J., Stern K. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4362 (1961).
126. Parker A. J. in «Advances in Physical Organic Chemistry». V. 5. Academic Press, London — New York, 1967, p. 173.
127. Parker A. J., Quart. Revs. Chem. Soc., **16**, 163 (1962).
128. Prue J. E., Sherrington P. J., Trans. Faraday Soc., **57**, 1795 (1961).
129. Miller J., Parker A. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
130. Паркер А. в сб. «Успехи органической химии», т. 5, Пер. с англ., М., «Мир», 1968. См. с. 5.
131. Parker A. J., Brody D., J. Chem. Soc., **1963**, 4061.
132. Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А., ДАН СССР, **146**, 1109 (1962).
133. Шатенштейн А. И., Бессонов В. А., Яковлева Е. А., ЖОХ, **36**, 1362 (1966).
134. Шатенштейн А. И., Бессонов В. А., Яковлева Е. А., ЖОХ, **36**, 2040 (1966).
135. Shinohara M., Smid J., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., **90**, 2175 (1968).
136. Chan L. L., Wong K. H., Hogen Esch. T. E., Smid J. in «Symposium on Kinetics and Mechanism of Polyreaction Preprints», v. 2. Budapest, 1969, p. 35.
137. Shatenshtein A. I., Petrov E. S., Yakovleva E. A. in «Symposium on Macromolecular Chemistry Preprint». Praha, 1965, p. 163.
138. Waack R., Doran M. A., Stevenson P. E., J. Am. Chem. Soc., **88**, 2109 (1966).
139. Chan L. L., Smid J., J. Am. Chem. Soc., **89**, 4547 (1967).
140. Ugelstad J., Berge A., Listou H., Acta chem. scand., **19**, 208 (1965).
141. Ugelstad J., Rokstad O. A., Acta chem. scand., **18**, 474 (1964).
142. Ugelstad J., Mørk P. C., Jenssen B., Acta chem. scand., **17**, 1455 (1963).
143. Лодыгина В. П., Иванов А. И., Батурин С. М., Энтелис С. Г., ЖФХ, **44**, 1887 (1970).
144. Pedersen C. J., J. Am. Chem. Soc., **89**, 7017 (1967).
145. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. Пер. с англ., М., «Мир», 1970.
146. Franklin J. L. in «Carbonium Ions». v. 1. Interscience publ., New York — London — Sydney, 1968, p. 77.
147. Olah G. A., Tolglesi W. S., Kuhn S. J., Moffatt M. E., Bastien I. J., Baker E. B., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1328 (1963).
148. Ола Г. А., Питтман Ч. в кн. «Новые проблемы физической органической химии». М., «Мир», 1969. См. с. 338.
149. Evans A. G., Trans. Faraday Soc., **42**, 719 (1946).
150. Franklin J. L., Trans. Faraday Soc., **48**, 443 (1952).
151. Энтелис С. Г., Казанский К. С., Чирков Н. М., ДАН СССР, **132**, 1152 (1960).
152. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л., ДАН СССР, **111**, 376 (1956).
153. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
154. Казанский К. С., Энтелис С. Г., Чирков Н. М., ЖФХ, **33**, 1409 (1959).

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ЖИДКОФАЗНЫМ РЕАКЦИЯМ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕОРИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Представление о том, что при переходе от исходных реагентов к конечным продуктам образуется некий промежуточный комплекс, давно существует в химии. Наиболее четко оно впервые было сформулировано Бьеррумом [1] и Бренстедом [2]. Но использование лишь одной характеристики такого комплекса — расстояния между центрами реагирующих частиц, принимаемых за жесткие сферы, не позволяет описать все многообразие кинетических особенностей реакций между сложными молекулами.

При реакции многоатомных молекул происходит изменение межатомных расстояний, углов между связями, электронной плотности и т. д., т. е. энергия реагирующей системы — функция многих переменных — многомерная поверхность в фазовом пространстве. Выражение для энергии реагирующей системы в конденсированной фазе еще более сложно. Рассматривать химическую реакцию как движение системы по поверхности потенциальной энергии впервые предложил в 1915 г. Марселен [3]. Похожие идеи развивались Родебушем [4], Райсом и Гершиновичем [5], которые предполагали, что для того, чтобы прошла реакция, система должна достичь «некоторой области фазового пространства». Эта область соответствует активированному состоянию.

Пельцер и Вигнер [6] сформулировали свойства поверхности потенциальной энергии в области активированного состояния и рассчитали скорость реакций $H + N_2$. Появилось ныне широко распространенное представление о химическом процессе как о плавном изменении конфигурации системы от исходного состояния к конечному* [7]. Причем при переходе от исходного состояния к конечному имеется промежуточная конфигурация, являющаяся критической — достигнув ее, система далее может свободно перейти в конечное состояние.

Состояние системы, в котором она имеет критическую конфигурацию, называется активированным комплексом, или переходным состоянием. Химическую реакцию принято изображать движением конфигурационной точки по потенциальной поверхности таким

* Имеется в виду адиабатический в квантовохимическом смысле процесс.

путем, чтобы энергетический барьер между начальным и конечным состоянием был минимальным. Переходное состояние соответствует высшей точке этого пути. Поверхность потенциальной энергии большинства реакций является трехмерной и представляет собой две «долины», переходящие друг в друга через седловину — «перевал» на энергетическом барьере (рис. IV.1). Переходное состояние расположено на седловине. Правильнее рассматривать переходное состояние находящимся на седловине поверхности свободной энергии, на этом мы специально остановимся ниже.

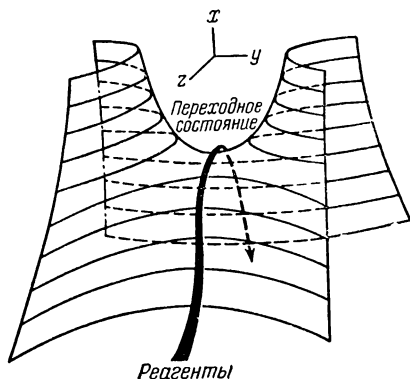


Рис. IV.1. Схема пути реакции через энергетический барьер.

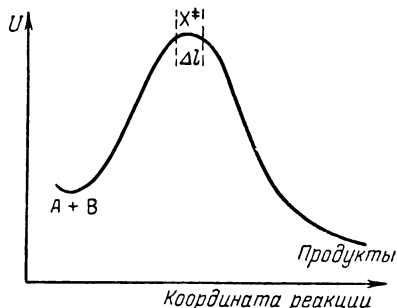


Рис. IV.2. Зависимость потенциальной энергии от координаты реакции.

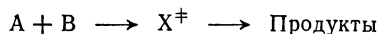
Главной особенностью трактовки протекания химических реакций, называемой «теорией абсолютных скоростей реакций» или «теорией активированного комплекса (переходного состояния)», сформулированной в 1935 г. Эйрингом [8] и независимо Эвансом и Поляни [9], является то, что в ней обращают особое внимание на местоположение переходного состояния на потенциальной поверхности и рассматривают активированный комплекс в состоянии статистического равновесия с реагентами. Такой подход привел к существенному упрощению уравнения для скорости реакции и к целому ряду плодотворных представлений, на основании которых стало возможно рассмотрение влияния структуры реагентов и природы растворителя на скорость реакции. К настоящему времени опубликовано много книг и обзоров, содержащих выводы главного уравнения теории [7, 10—13]; мы остановимся на этом очень кратко.

В основе теории абсолютных скоростей реакций лежат два основных принципа:

1) между частицами в переходном состоянии и частицами в исходном состоянии существует статистическое максвелл-большмановское распределение;

2) скорость химической реакции пропорциональна концентрации частиц, находящихся в переходном высокоэнергетическом состоянии.

Кривая на рис. IV.2 представляет собой сечение поверхности потенциальной энергии U для реакции



вдоль координаты реакции через седловину, которая соответствует активированному состоянию. Отрезок кривой на вершине кривой с произвольно выбранной длиной Δl соответствует активированному комплексу.

§ 2. ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ

Для того чтобы между исходными частицами A и B произошла химическая реакция, должен быть соблюден ряд условий: частицы должны сблизиться на расстояние молекулярных размеров, расположиться друг относительно друга наиболее выгодным образом и иметь суммарную энергию, превышающую критическое значение. Конфигурация образующегося при этом активированного комплекса меняется в направлении от исходного состояния к конечному и является промежуточной между конфигурациями реагентов A , B и продуктов реакции. При наличии статистического равновесия в реагирующей системе число активированных комплексов в единице объема $[X^\ddagger]$ будет равно:

$$[X^\ddagger] = [A][B] \frac{Q_X}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (\text{IV. 1})$$

где Q — статистические суммы [14], отнесенные к единице объема и имеющие размерность см^{-3} , или л^{-1} ; в квадратных скобках концентрации реагентов; E_0 — разность энергий нулевых уровней активированного комплекса и исходных реагентов A и B ($E_0 = E_{0X^\ddagger} - E_{0A, B}$).

Комбинация статистических сумм, умноженная на $e^{-E_0/kT}$, в уравнении (IV. 1) численно равна константе химического равновесия между исходными реагентами и активированным комплексом. Только в этом смысле следует говорить о наличии равновесия между реагентами и активированным комплексом; такое очень удобное представление широко используется при трактовке особенностей химических реакций [12].

Для того чтобы связать изменение конфигурации активированного комплекса при его превращении из исходного состояния в конечное с движением изображающей его точки по кривой потенциальной энергии рассматривается следующая модель. Одна из вибрационных частот ν активированного комплекса принимается

за частоту колебаний его вдоль координаты реакции на отрезке Δl [10]. Если частота такого колебания мала и $h\nu \ll kT$, то соответствующая статистическая сумма для одной колебательной степени свободы станет равной $h\nu/kT$:

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \xrightarrow{\lim_{\frac{h\nu}{kT} \ll 1}} \frac{h\nu}{kT} \quad (\text{IV. 2})$$

Результат (IV.2) при обычных температурах равносильен тому, что одна колебательная степень свободы активированного комплекса трансформировалась в поступательную вдоль координаты реакции. У активированного комплекса есть важное отличие от обычной стабильной молекулы и даже от промежуточного комплекса. Энергия обычной молекулы при заданных равновесных координатах минимальна и изменение любого параметра (длины связи или угла) на малую величину ведет к повышению энергии. У активированного комплекса есть одна степень свободы вдоль координаты реакции, изменение которой на малую величину ведет к уменьшению энергии системы*.

Исключим из статистической суммы Q_X множитель для одной колебательной степени свободы. Тогда уравнение (IV.1) запишется так

$$[X^\ddagger] = [A][B] \frac{kT}{h\nu} \frac{Q_{X^\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/kT} \quad (\text{IV. 3})$$

где

$$Q_{X^\ddagger} = \frac{Q_X h\nu}{kT}$$

Или, что то же:

$$[X^\ddagger] = [A][B] \frac{kT}{h\nu} K_{X^\ddagger} \quad (\text{IV. 4})$$

где константа равновесия [14] (в л/моль)

$$K_{X^\ddagger} = \frac{Q_{X^\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/kT} \quad (\text{IV. 5})$$

Как правило, активированный комплекс характеризуют статсуммой Q_{X^\ddagger} , отличающейся от обычных тем, что при наличии в нелинейном комплексе n атомов она отвечает лишь $3n - 7$ колебательным степеням свободы вместо $3n - 6$.

Суть дальнейшего вывода заключается в следующем: место расположения активированного комплекса на потенциальной поверх-

* Формально, указанное обстоятельство дает основание говорить о том, что частота вдоль координаты реакции является мнимой величиной [15], однако отсутствие этого параметра в конечном выражении (IV.8) делает ненужными дальнейшие уточнения.

ности выбирается в качестве своего рода наблюдательного пункта для определения скорости реакции w [12]. Чтобы установить число элементарных актов реакции в единицу времени, достаточно подсчитать число систем, проходящих в единицу времени через конфигурацию активированного комплекса [10]:

$$w = \nu [X^\ddagger] \quad (\text{IV. 6})$$

Из уравнений (IV. 6) и (IV. 4) следует, что w [в моль/(л·сек)] равно:

$$w = [A] [B] \frac{kT}{h} K_{X^\ddagger} \quad (\text{IV. 7})$$

В более общем виде

$$w = \kappa [A] [B] \frac{kT}{h} K_{X^\ddagger} \quad (\text{IV. 8})$$

где κ — трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность превращения каждого активированного комплекса в продукт реакции.

Для большинства реакций $\kappa \approx 1$, однако существуют отдельные типы реакций, имеющие $\kappa < 1$.

Со всеми сделанными выше оговорками константа K_{X^\ddagger} может рассматриваться как обычная константа равновесия, выраженная через концентрации:

$$K_{X^\ddagger} = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{IV. 9})$$

где ΔG^\ddagger носит название свободной энергии активации и представляет собой разность между парциальной стандартной свободной энергией активированного комплекса (при учете отсутствия одной колебательной степени свободы) и суммой парциальных стандартных свободных энергий исходных реагентов при стандартной концентрации 1 моль/л:

$$\Delta G^\ddagger = \bar{G}_{X^\ddagger}^\circ - [\bar{G}_A^\circ + \bar{G}_B^\circ] \quad (\text{IV. 10})$$

Можно записать, что

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (\text{IV. 11})$$

где ΔH^\ddagger — энтальпия активации в кал/моль; ΔS^\ddagger — энтропия активации в кал/(град·моль).

Из уравнения (IV. 8) следует, что константа скорости реакции равна

$$k = \kappa \frac{kT}{h} K_{X^\ddagger} \quad (\text{IV. 12})$$

или

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (\text{IV. 13})$$

Из сопоставления уравнения (IV.13) с уравнением Аррениуса $k = A \cdot e^{-E/RT}$ видно, что энтальпия активации и наблюдаемая энергия активации E связаны выражением

$$E = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{IV. 14})$$

В свою очередь предэкспоненциальный множитель $A = PZ$ связан с энтропией активации следующим образом:

$$A = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (\text{IV. 15})$$

или

$$\Delta S^\ddagger = 4,58 \lg A - 46,2 - 4,58 \lg T \quad (\text{IV. 16})$$

§ 3. ПОВЕРХНОСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Из уравнений (IV.10) — (IV.13) видно, что характеристикой, наиболее полно определяющей химическую реакцию, является свободная энергия активации, а не потенциальная энергия. Следует напомнить, что о термодинамической функции ΔG можно говорить только при установлении в системе статистического равновесия. Этому условию отвечают строго исходное и конечное состояния реагирующей системы, а также переходное состояние с учетом ранее сделанных допущений (см. гл. IV, §§ 1 и 2). Теоретический анализ применимости понятий «свободная энергия» и «энтропия» ко всем конфигурациям, которым отвечают точки поверхности потенциальной энергии, сейчас отсутствует. Тем не менее в настоящее время находит распространение такой способ описания химической реакции, когда состояние реагирующей системы передается движением точки не по потенциальной поверхности, а по поверхности свободной энергии [10, 16, 17]. Традиционное рассмотрение химических реакций удобно при изучении поведения единичной пары реагирующих частиц A и B и обычно применяется при описании газофазных реакций. Свободная энергия и энтропия в отличие от потенциальной энергии характеризуют лишь статистические ансамбли частиц. С помощью этих функций можно более полно описать поведение реагирующих частиц в растворе, когда каждая из частиц связана с большим числом молекул растворителя.

Для того чтобы наглядно представить себе энтропию активации, нужно на поверхности потенциальной энергии нанести множество путей, пересекающих активационный барьер примерно при одной и той же энергии, как это сделано на рис. IV.3, заимствованном из книги Лефлера и Грюнвальда [18].

На рис. IV.3,а изображен профиль энергетического барьера со сравнительно широким проходом с пологими скатами. Такому

переходному состоянию соответствует положительная энтропия и большая статистическая сумма. Энтропия активации изображаемой реакцией будет положительна или близка к нулю.

На рис. IV.3, б представлен другой случай, когда, проходя через энергетический барьер, представляет собой узкое «ущелье» с крутыми стенками. Энтропия такого переходного состояния менее положительна, а соответствующая статистическая сумма мала. В подобном переходном состоянии, расположенном в узком «ущелье», какие-либо виды движений, кроме движения вдоль координаты



Рис. IV.3. Профиль энергетического барьера для реакций с относительно положительной энтропией активации (а) и с относительно отрицательной энтропией активации, вызванной необычными затруднениями в переходном состоянии (б) [15].

реакции, делаются практически невозможными без резкого повышения энергии. Энтропия активации изображенной реакции отрицательна.

Можно представить себе зависимую от температуры «энтропийную поверхность», каждая точка которой будет мерой относительной вероятности данной конфигурации при выбранной температуре [10]. Если огромное множество систем $A + B$ пересекут такую поверхность, то относительная вероятность каждой конфигурации может быть получена из плотности этого множества в данной точке.

Комбинация энтропийной поверхности с поверхностью потенциальной энергии даст поверхность свободной энергии реагирующей системы. Наиболее низко расположенный путь через поверхность свободной энергии будет координатой реакции, представляющей собой наиболее вероятный маршрут через пространство конфигураций* для рассматриваемой реакции при взятой температуре.

* В отличие от фазового пространства, где состояние системы является функцией импульсов p_i и координат l_i , точка в пространстве конфигураций определяется значениями энергии E_i и координат l_i .

Координата реакции и наивысшая точка профиля поверхности свободной энергии могут не совпадать с координатой реакции и высшей точкой профиля поверхности потенциальной энергии (рис. IV.4). Истинным переходным состоянием на рис. IV.4 является состояние Y, так как именно понижение свободной энергии определяет спонтанное движение множества систем $A + B \rightarrow C$

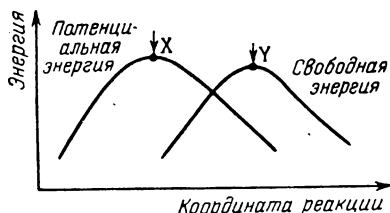


Рис. IV.4. Зависимость потенциальной и свободной энергии от координаты реакции.

от точки Y (не от X!) к продуктам реакции. В литературе описан ряд процессов, которые можно объяснять несовпадением профилей свободной и потенциальной энергии [10]. Например, процесс инактивации трипсина эндотермичен ($\Delta H = 67,7$ ккал/моль), а энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = 40$ ккал/моль, т. е. против обыкновения меньше ΔH реакции. Это показывает, что пере-

ходное состояние не соответствует состоянию с максимальной потенциальной энергией (рис. IV.5). Денатурация белков, например, часто сопровождается значительным повышением энтропии, и росту кривой потенциальной энергии (движение справа налево на

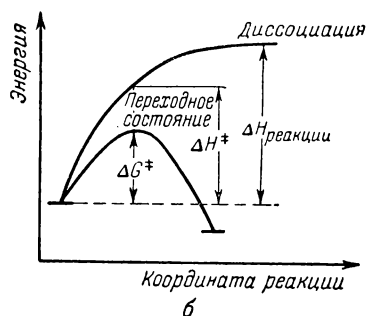
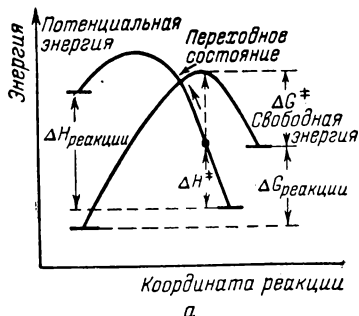


Рис. IV.5. Кривые потенциальной и свободной энергий [10] для реакции инактивации трипсина и пепсина (а) и для диссоциации сложной молекулы на радикалы (б).

графике рис. IV, 5, а) может соответствовать нисходящий участок кривой свободной энергии $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ (стрелки на кривых рис. IV, а). При инактивации пепсина $\Delta H = 85$ ккал/моль, $\Delta H^\ddagger = 56$ ккал/моль, т. е., по-видимому, наблюдается то же явление.

Еще одним примером несовпадения профилей свободной и потенциальной энергий является, по-видимому, мономолекулярная диссоциация сложной молекулы на радикалы с обратной их рекомбинацией [19]. В ходе реакции потенциальная энергия растет

до предельной величины ΔH реакции, при которой происходит диссоциация (рис. IV. 5, б). В то же время происходит рост энтропии, связанный с заменой колебательных степеней свободы на внутреннее вращение, при этом свободная энергия проходит через максимум. Потенциальная энергия, соответствующая максимуму свободной энергии, $\Delta H^\ddagger < \Delta H$ реакций. Четких экспериментальных доказательств описанной картины пока еще нет.

В большинстве известных случаев, однако, нет оснований считать, что максимумы профилей потенциальной и свободной энергий расположены не при одном и том же значении координаты реакции.

§ 4. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ К РЕАКЦИЯМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Будем рассматривать химическую реакцию как движение по поверхности свободной энергии вдоль координаты реакции. Этому условному движению точки в конфигурационном пространстве «свободная энергия — координата реакции» соответствует реальное изменение длины связей, углов, электронных плотностей и других структурных параметров реагирующих молекул. При описании реакции в жидкой фазе нужно также учитывать многочисленные параметры, характеризующие среду.

Полный теоретический расчет статистических сумм таких систем в настоящее время невозможен, поэтому для учета вклада среды в величину скорости жидкофазной реакции следует пользоваться упрощающими моделями и полуэмпирическими приближениями. При рассмотрении реакции в жидкой фазе естественно считать, что интенсивный обмен энергией между реагирующими частицами и растворителем гарантирует установление статистического равновесия в системе. Это означает: через короткое время после начала реакции для любой конфигурации реагирующих молекул, в том числе и для активированного комплекса, может быть, в принципе, найдена стандартная свободная энергия. Для активированного комплекса предполагается, что все молекулярные характеристики (длина связей, углы и т. д.), за исключением координаты реакции, соответствуют минимуму свободной энергии. Здесь следует заметить, что только в простейших случаях (поворотная изомерия, межмолекулярный распад двухатомной молекулы, реакция типа $A + BC \rightarrow AB + C$) координату реакции можно отождествить с изменением какого-либо одного физического или структурного параметра (длины связи, угла поворота) в реагирующей системе.

Как правило, движение вдоль координаты реакции сопровождается существенной перестройкой всей молекулы (или молекул) с изменением расположения зарядов и природы связей. Обычно принимается, что минимуму свободной энергии реагентов и

переходного состояния соответствует и минимум свободной энергии растворителя в сольватных оболочках. Этот вопрос требует специального рассмотрения, к нему мы вернемся позже.

Влияние растворителя и структуры реагентов на скорость реакции проявляется через влияние на свободную энергию исходных реагентов и активированного комплекса. Для учета этого влияния необходимо знать в деталях структуру активированного комплекса и природу взаимодействия реагирующих частиц с растворителем, который, строго говоря, входит в структуру активированного комплекса. Однако, за редким исключением, эта информация у исследователя отсутствует.

В основе существующего метода учета влияния растворителя на константу скорости элементарной реакции лежит расчет изменения свободной энергии активации реакции, идущей в газовой фазе или в стандартном идеальном растворителе, при переходе реакции в реальный растворитель. Подразумевается, что при замене реакционной среды никаких качественных изменений в механизме реакционного акта не происходит; механизм лимитирующей стадии остается тем же. Иными словами, не происходит существенных изменений вида поверхности свободной энергии. Последнее далеко не всегда является правильным.

Константа скорости реакции в исследуемой жидкой среде $k_{\text{ж}}$ определяется, согласно уравнению (IV.13), величиной свободной энергии активации $\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger}$:

$$-RT \ln k_{\text{ж}} = -RT \ln q + \Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger} \quad (\text{IV. 17})$$

где $q = \kappa kT/h$.

$$\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger} = \bar{G}_{\text{X}^{\ddagger}\text{ж}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{Аж}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{Вж}}^{\circ} \quad (\text{IV. 18})$$

где $\bar{G}_{\text{ж}}^{\circ}$ — стандартные парциальные свободные энергии активированного комплекса и исходных реагентов в исследуемой жидкой среде при стандартной концентрации 1 моль/л.

В свою очередь:

$$\bar{G}_{\text{X}^{\ddagger}\text{ж}}^{\circ} = \bar{G}_{\text{0X}^{\ddagger}}^{\circ} + \Delta G_{\text{сольв X}^{\ddagger}} \quad \bar{G}_{\text{ж}}^{\circ} = \bar{G}_{\text{0A, B}}^{\circ} + \Delta G_{\text{сольв A, B}} \quad (\text{IV. 19})$$

где $\bar{G}_{\text{0}}^{\circ}$ — стандартные парциальные свободные энергии в стандартном растворителе или газовой фазе; $\Delta G_{\text{сольв}}$ — соответствующие свободные энергии сольватации.

Комбинируя уравнения (IV.17), (IV.18), (IV.19) и группируя однородные члены, получим:

$$-RT \ln k_{\text{ж}} = -RT \ln q + \Delta G_{\text{0}}^{\ddagger} + \Delta G_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 20})$$

где

$$\Delta G_{\text{0}}^{\ddagger} = \bar{G}_{\text{0X}^{\ddagger}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{0A}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{0B}}^{\circ} \quad (\text{IV. 21})$$

-- свободная энергия активации в стандартном растворителе, а

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_{\text{сольв X}^{\ddagger}} - \Delta G_{\text{сольв A}} - \Delta G_{\text{сольв B}} \quad (\text{IV. 22})$$

— разность свободных энергий сольватации активированного комплекса и исходных реагентов.

Уравнение (IV. 20) удобно представить в виде:

$$-RT \ln k_{\text{ж}} = -RT \ln k_0 + \Delta G_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 23})$$

где

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \quad (\text{IV. 24})$$

— константа скорости реакции в стандартном растворителе или газовой фазе.

Уравнение (IV. 23) иногда представляют в виде

$$-RT \ln \frac{k_{\text{ж}}}{k_0} = \Delta G_{\text{сольв } X^\ddagger} - \sum \Delta G_{\text{сольв } A, B} \quad (\text{IV. 23a})$$

Из термодинамики растворов следует*, что при переносе одного моля вещества из идеального раствора в реальный изменение стандартного химического потенциала или стандартной парциальной свободной энергии при стандартной концентрации вещества 1 моль/л равно:

$$\bar{G}_{\text{ж}}^\circ - \bar{G}_0^\circ = RT \ln f \quad (\text{IV. 25})$$

где f — коэффициент активности вещества.

Отсюда, учтя уравнение (IV. 19), будем иметь

$$\Delta G_{\text{сольв}} = RT \ln f \quad (\text{IV. 26})$$

и, согласно (IV. 22), получим следующее выражение:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = RT \ln \frac{f_{X^\ddagger}}{f_A f_B} \quad (\text{IV. 27})$$

Подставив значение $\Delta G_{\text{сольв}}$ из уравнения (IV. 27) в уравнение (IV. 23) и переименовав знак, получим другую традиционную запись выражения для константы скорости реакции в растворе:

$$RT \ln k_{\text{ж}} = RT \ln k_0 + RT \ln \frac{f_A f_B}{f_{X^\ddagger}} \quad (\text{IV. 28})$$

* Пусть химические потенциалы растворенного вещества в идеальном и реальном растворах соответственно равны $\mu_{\text{ид}} = \mu_a^\circ + RT \ln f_{\text{ид}} c_{\text{ид}}$ и $\mu_{\text{р}} = \mu_a^\circ + RT \ln f_{\text{р}} c_{\text{р}}$ (μ_a° — стандартный химический потенциал при активности $a = f c = 1$, постоянный в любом растворе). Запишем эти уравнения в виде $\mu_{\text{ид}} = \mu_{\text{ид}}^\circ + RT \ln c_{\text{ид}}$ и $\mu_{\text{р}} = \mu_{\text{р}}^\circ + RT \ln c_{\text{р}}$, где $\mu_{\text{ид}}^\circ = \mu_a^\circ + RT \ln f_{\text{ид}}$ и $\mu_{\text{р}}^\circ = \mu_a^\circ + RT \ln f$ — стандартные химические потенциалы при $c = 1$. Тогда изменение химического потенциала при переносе моля растворенного вещества из идеального раствора в реальный при $c_{\text{р}} = c_{\text{ид}}$ равно $\mu_{\text{р}} - \mu_{\text{ид}} = \mu_{\text{р}}^\circ - \mu_{\text{ид}}^\circ = \mu_a^\circ + RT \ln f - \mu_a^\circ - RT \ln f_{\text{ид}}$; так как $f_{\text{ид}} = 1$, $\mu_{\text{р}}^\circ - \mu_{\text{ид}}^\circ = \bar{G}_{\text{ж}}^\circ - \bar{G}_0^\circ = RT \ln f$.

Комбинация коэффициентов активности во втором члене этого уравнения носит название кинетического фактора активности Бренстеда.

Каждый из параметров активации удобно представить в виде двух членов, один из которых связан с изменением свободной энергии реагирующей системы при переходе от исходного к активированному комплексу в отсутствие влияния растворителя, а другой характеризует сольватацию исходных реагентов и активированного комплекса:

$$\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} + \Delta G_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 29})$$

$$\Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} + \Delta H_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 30})$$

$$\Delta S_{\text{ж}}^{\ddagger} = \Delta S_0^{\ddagger} + \Delta S_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 31})$$

$$E = E_0 + \Delta H_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 32})$$

Строго говоря, надо иметь в виду, что среда может возмущать колебательную и электронную системы растворенных частиц, «смешивая» уровни и приводя к появлению у реагирующих частиц новых основных и возбужденных состояний [20]. В результате этого изменится вид потенциальной поверхности и характер координаты реакции, что может изменить величину ΔH_0^{\ddagger} или ΔS_0^{\ddagger} и, соответственно, уравнение (IV. 28).

§ 5. СОЛЬВАТАЦИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Влияние растворителя на скорость реакции — в основном следствие различной степени сольватации исходных реагентов и активированного комплекса. Если при переходе от менее сольватирующего растворителя *I* к более сольвализирующему растворителю *II* преимущественно сольватируется активированный комплекс (рис. IV.6, *a*), то реакция ускоряется. При большей сольватации исходных реагентов (рис. IV.6, *б*) происходит замедление процесса.

Таким образом, проблема количественного учета влияния растворителя на константу скорости реакции сводится в рамках теории активированного комплекса к определению (расчетному или экспериментальному) теплот, энтропий и свободных энергий сольватации или коэффициентов активности исходных реагентов и активированного комплекса. Наиболее сложна, конечно, задача определения характеристик активированного комплекса.

Существуют два основных направления исследований: традиционный метод теоретического расчета свободной энергии или коэффициента активности активированного комплекса на основе принятой физической модели (см. гл. V) и более новый — проведение в одинаковых условиях экспериментального изучения термодина-

мики сольватации исходных реагентов ($\Delta G_{\text{сольв}}$, $\Delta H_{\text{сольв}}$, $\Delta S_{\text{сольв}}$) и определения параметров реакции в растворителе ($\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\text{ж}}^{\ddagger}$) с последующим расчетом $\Delta G_{\text{сольв X}^{\ddagger}}$, $\Delta H_{\text{сольв X}^{\ddagger}}$, $\Delta S_{\text{сольв X}^{\ddagger}}$.

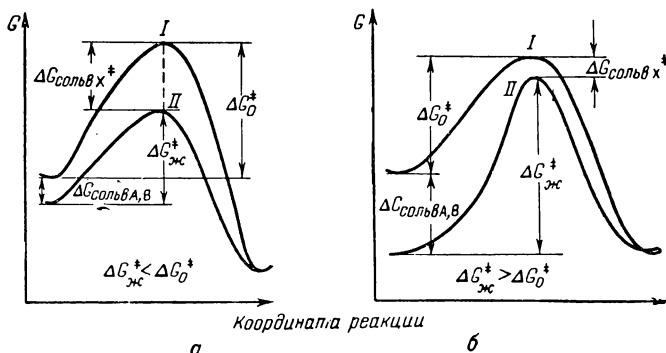


Рис. IV. 6. Изменение профиля поверхности свободной энергии в результате сольватации:

а — преимущественная сольватация активированного комплекса; *б* — преимущественная сольватация исходных реагентов А и В.

Сопоставляя изменение термодинамических характеристик сольватации исходного и переходного состояний в ряду растворителей можно сделать более обоснованный, чем при применении других методов, вывод о природе активированного комплекса.

Оценка термодинамических характеристик сольватации активированного комплекса по экспериментальным данным

Существующие сейчас экспериментальные методы калориметрического измерения теплот растворения позволяют находить парциальные молярные теплоты сольватации исходных реагентов $\Delta H_{\text{сольв A, B}}$. Зная $\Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger}$ для данной реакции в ряду растворителей, можно найти величину $\Delta H'_{\text{сольв X}^{\ddagger}}$, равную сумме $\Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\text{сольв A, B}}$

$$\Delta H'_{\text{сольв X}^{\ddagger}} = \Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger} + \sum \Delta H_{\text{сольв A, B}} \quad (\text{IV. 33})$$

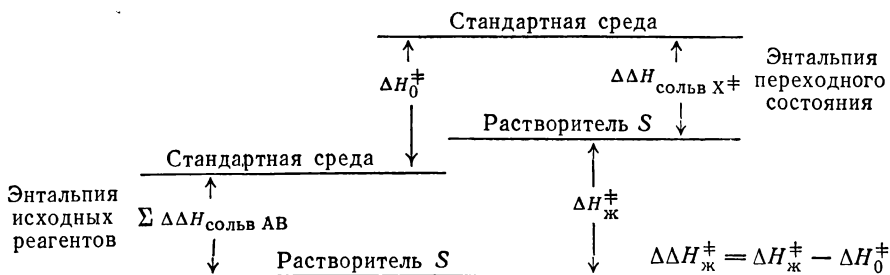
которая отражает характер изменения теплоты сольватации активированного комплекса в изученном ряду растворителей. В отличие от «истинной» теплоты сольватации активированного комплекса $\Delta H_{\text{сольв X}^{\ddagger}}$ в $\Delta H'_{\text{сольв X}^{\ddagger}}$ входит [см. уравнение (IV. 30)] теплота активации ΔH_0^{\ddagger} данной реакции в идеальном растворителе.

Для оценки изменения теплот сольватации активированного комплекса более правильно пользоваться относительными

значениями теплот активации $\Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger}$ и теплот сольватации $\sum \Delta H_{\text{сольв}}^{\text{А, В}}$. При этом выражение для изменения теплоты сольватации активированного комплекса по отношению к теплоте сольватации в стандартном растворителе имеет вид

$$\Delta H'_{\text{сольв } X^{\ddagger}} = \Delta H_{\text{сольв } X^{\ddagger}} = \Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger} + \sum \Delta H_{\text{сольв } \text{А, В}} \quad (\text{IV. 34})$$

На практике в качестве стандартного обычно выбирается инертный, менее всего взаимодействующий с реагентами растворитель, относительно которого проводятся все кинетические и calorиметрические измерения. Физический смысл параметров уравнения (IV. 34) может быть проиллюстрирован следующей схемой:



Данные по изменению $\Delta H'_{\text{сольв } X^{\ddagger}}$ получены многими исследователями. Арнетт и Мак-Келвей [21], используя свои данные о теплотах сольватации и кинетические данные других авторов, нашли по уравнению (IV.33) значения $\Delta H'_{\text{сольв } X^{\ddagger}}$ для некоторых реакций, например реакций сольволиза *трет*-бутилхлорида в среде этиловый спирт—вода. Эта реакция в изученных условиях протекает по механизму $S_N 1$:

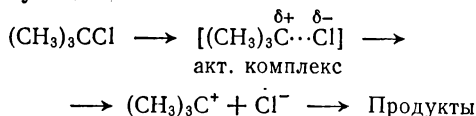


Рис. IV.7. Изменение параметров активации (в ккал/моль) реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида в водно-этанольных растворах [22].

и энтропия активации имеют ярко выраженные экстремумы в области больших концентраций воды в этаноле [22]. На рис. IV. 8 показано, как изменяются теплоты сольватации исходного *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и активированного комплекса [21] в зависимости от состава

среды. Там же приведен экстремальный участок кривой изменения $\Delta H_{\text{ж}}^{\ddagger}$. Нетрудно заметить, что характер изменения теплоты сольватации активированного комплекса в растворителе, обогащенном водой, отличается от характера изменения теплоты сольватации исходного *трет*-бутилхлорида (см. стр. 159—166).

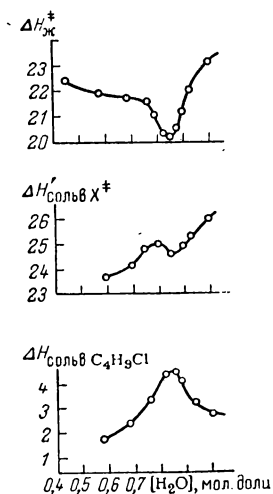


Рис. IV.8. Изменение теплот сольватации (в ккал/моль) *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и активированного комплекса и энтальпии активации в реакции сольволиза в зависимости от состава растворителя [21].

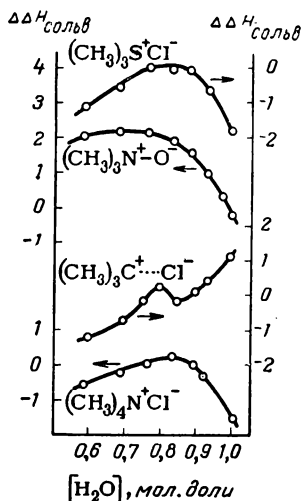


Рис. IV.9. Зависимость $\Delta \Delta H_{\text{сольв}}$ модельных соединений и переходного комплекса в реакции сольволиза *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в системе вода — этанол от состава растворителя [21].

Интересно, что при сольволизе галоидных алкилов сольватация активированного комплекса отличается от сольватации предполагаемых моделей, строение которых должно быть сходным со строением активированного комплекса. На рис. IV.9 сопоставлено изменение теплот сольватации (в ккал/моль) активированного комплекса $\Delta \Delta H_{\text{сольв}} X^{\ddagger}$ с соответствующими величинами $\Delta \Delta H_{\text{сольв}}$, непосредственно измеренными для ряда модельных соединений, имеющих ионную или цвиттер-ионную структуру.

Рудаков и Третьяков [23] определили свободные энергии сольватации *трет*-бутилхлорида в ряде растворителей и рассчитали свободные энергии сольватации и теплоты сольватации активированного комплекса для большого числа растворителей, включая воду и водные растворы солей.

На рис. IV.10 представлены зависимости свободных энергий сольватации *трет*-бутилхлорида $\Delta G_{\text{сольв}} \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и активированного

комплекса $\Delta G_{\text{сольв}} X^\ddagger$ от $RT \ln(k_{\text{ж}}/k_{\text{г}})$ для ряда растворителей. Значения $\Delta G_{\text{сольв}} C_4H_9Cl$ получены путем измерения коэффициентов Генри при растворении паров *трет*-бутилхлорида [23], а константы скорости взяты из работ разных авторов.

Данные по свободным энергиям сольватации в различных средах располагаются в виде двух монотонных параболических кривых,

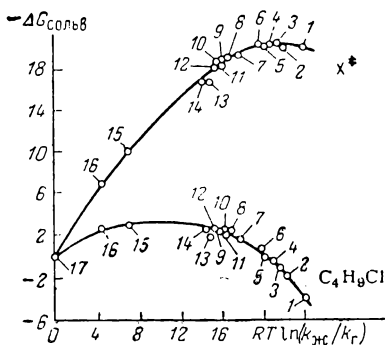


Рис. IV.10. Зависимость свободных энергий сольватации (в ккал/моль) *трет*-бутилхлорида и активированного комплекса в реакции сольволиза от величины $RT \ln(k_{\text{ж}}/k_{\text{г}})$ для ряда растворителей [23]:

1 — вода; 2 — этиленгликоль (э. г.) + 35,7% воды; 3 — э. г. + 27,7% воды; 4 — э. г. + 15,5% воды; 5 — э. г. + 7,4% воды; 6 — э. г.; 7 — метанол; 8 — уксусная кислота; 9 — *н*-бутанол; 10 — *н*-гексанол; 11 — этанол; 12 — *н*-октанол; 13 — нитрометан; 14 — диметилформамид; 15 — *трет*-бутилхлорид; 16 — *н*-гептан; 17 — в газовой фазе.

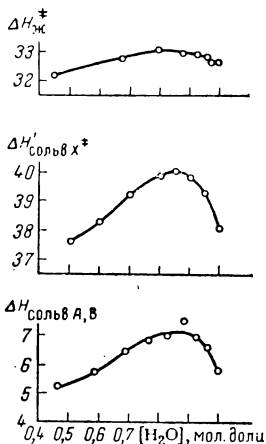
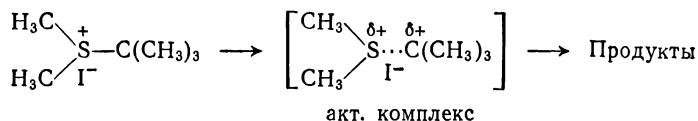


Рис. IV.11. Зависимость энтальпии активации сольволиза иодистого диметил-*трет*-бутилсульфония и теплоты сольватации исходного и переходного состояний от состава растворителя [21].

дающих представление о вкладе исходного и переходного состояний в наблюдаемое изменение скорости реакции: $-RT \ln(k_{\text{ж}}/k_{\text{г}}) = \Delta G_{\text{сольв}} X^\ddagger - \Delta G_{\text{сольв}} C_4H_9Cl$. Из рис. IV.10 видно, что в области максимума кривой $\Delta G_{\text{сольв}} X^\ddagger$, когда полярность среды высока, изменение скорости происходит вследствие изменения сольватации исходного состояния, а в области максимума кривой $\Delta G_{\text{сольв}} C_4H_9Cl$ в неполярных растворителях за счет изменения сольватации активированного комплекса. При малых значениях абсциссы, соответствующих предельным углеводородам, оба состояния вносят свой вклад в изменение скорости, причем вклад $\Delta G_{\text{сольв}} X^\ddagger$ примерно вдвое больше. Эти данные говорят об отсутствии параллель-

лизма в изменении сольватации обоих состояний, что является естественным следствием различия в их строении [24].

В общем случае влияние растворителя на скорость реакции может определяться той величиной ($\Delta G_{\text{сольв}} X^\ddagger$ и $\Delta G_{\text{сольв}} A, B$), которая более резко изменяется. Если активированный комплекс действительно подобен исходной молекуле, сольватация обеих частиц меняется сходным образом. На рис. IV. 11 показано изменение энтальпий сольватации и активации в водно-этанольных смесях для реакции сольволиза иодистого диметил-*трет*-бутилсульфония, протекающего по механизму S_N1 :



Известен ряд случаев, когда в бимолекулярных реакциях изменение теплоты сольватации с заменой растворителя похоже на изменение суммы теплот сольватации исходных реагентов. Это наблюдается, например, в реакции гидролиза *о*-метилбензолсульфоната, протекающего по механизму S_N2 [21], и в реакции нуклеофильного присоединения метанола к фенилизоцианату [25].

Равновесная или неравновесная сольватация активированного комплекса?

Вопрос о сольватации активированного комплекса является наиболее «тонким» в теории абсолютных скоростей реакций в жидкой фазе. В основу теории положен постулат об установлении статистического равновесия между реагирующими частицами и средой. Однако среднее время жизни переходного состояния, или активированного комплекса, согласно теории:

$$\tau_{X^\ddagger} = \frac{\Delta l}{v} \quad (\text{IV. 35})$$

где v — средняя скорость движения точки по поверхности свободной энергии на участке Δl .

По физическому смыслу v — скорость изменения конфигурации взаимодействующих частиц, т. е. скорость относительного движения частей реагирующих молекул, изменения распределения зарядов и т. д. Эта скорость вдоль координаты реакции принимается равной средней скорости теплового движения частиц в газе по теории Максвелла — Больцмана и равна (в см/сек)

$$v = \bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m^*}} = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M^*}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,4 \cdot 10^7 \cdot 300}{3,14 \cdot 20}} \approx 3 \cdot 10^4$$

где $R = 8,4 \cdot 10^7$ эрг/(град·моль); m^* — приведенная масса частицы; M^* — приведенный молекулярный вес активированного комплекса, принятый здесь равным 20; $T = 300^\circ\text{K}$.

При изменении приведенного молекулярного веса M^* от 10 до 100 ν меняется от $4 \cdot 10^4$ до $1,3 \cdot 10^4$ см/сек. Откуда при $\Delta l \approx 10^{-9}$ см*, $\tau_{X\ddagger} \approx 10^{-13}$ сек.

Для установления за такое время равновесия между активированным комплексом и растворителем нужно, чтобы сольватная оболочка приобрела форму, размеры, состав, соответствующие активированному комплексу. При этом возможны два крайних наиболее простых случая:

1) времена процессов, необходимых для перестройки (реорганизации) сольватной оболочки под некий конкретный активированный комплекс, $\tau_{\text{реорг}} \ll \tau_{X\ddagger}$ — оболочка «следит» за изменением конфигурации активированного комплекса, находясь с ним все время в равновесии;

2) времена реорганизации $\tau_{\text{реорг}} \gg \tau_{X\ddagger}$ — образовавшийся активированный комплекс «одет» в сольватную оболочку, принадлежащую исходному реагенту.

Рассмотрим оба случая, остановившись вначале несколько подробнее на вопросе о значениях $\tau_{X\ddagger}$.

Теория активированного комплекса в «классическом» варианте практически не делает различия между предварительным сближением реагирующих частиц с образованием пары (в растворе — диффузионной пары, см. гл. I, § 3) и истинным химическим взаимодействием между частицами, происходящим при более тесном сближении реагентов и приводящим к образованию активированного комплекса. Действительно, часто распределение зарядов в диффузионной паре, время жизни которой в среднем составляет $\sim 10^{-11}$ сек, очень близко к ожидаемому для активированного комплекса. Это происходит в тех случаях, когда реакция между частицами протекает за счет дальнодействующих сил: ион—ион ($E \sim r^{-1}$), в меньшей мере ион—диполь ($E \sim r^{-2}$). Тогда задолго до начала самого акта реакции, длящегося $\sim 10^{-13}$ сек, сольватная оболочка «успевает» принять почти необходимую конфигурацию. В этих достаточно распространенных случаях должно выполняться

* Для оценки верхнего значения Δl сравним два выражения для статсуммы $q_{X\ddagger}$, характеризующей степень свободы активированного комплекса вдоль координаты реакции: $q_{X\ddagger} \equiv q_{\text{пост } X\ddagger} = (2\pi kT)^{1/2} (M^*)^{1/2} \Delta l / h \approx 10^{20} (M^*)^{1/2} \Delta l$ и $q_{X\ddagger} \equiv q_{\text{кол } X\ddagger} = h\nu / kT$. Последняя формула получена из (IV.2) и справедлива (с точностью до 10%) уже при $h\nu / kT \leq 0,375$ [26]. Отсюда найдем, что $\Delta l \leq 0,4 \cdot 10^{-20} (M^*)^{-1/2} \approx 10^{-9}$ см.

соотношение $\tau_{\text{реорг}} \ll \tau_{\text{х}\ddagger} + \tau_{\text{диф. пар}}$, что, видимо, за редким исключением и имеет место.

При реакциях, протекающих за счет других видов взаимодействия, когда перестройка исходных частиц происходит только при тесном их сближении, а структура диффузионной пары скорее сходна со структурой исходных частиц, «предварительной подготовки» сольватной оболочки к появлению активированного комплекса нет и будет выполняться условие $\tau_{\text{реорг}} \gg \tau_{\text{х}\ddagger}$.

Для того чтобы произошла перестройка (реорганизации) сольватной оболочки, должны измениться:

а) средний радиус d сольватной оболочки, принимаемой за сферу, т. е. величина полости, клетки или расстояния от рассматриваемой частицы А до ближайших соседей;

б) координационное число, т. е. число ближайших соседей;

в) симметрия квазикристаллической структуры сольватной оболочки, т. е. ее форма (состав);

г) положение молекул с постоянными диполями, которое изменяется вплоть до полной переориентировки — «выворачивания наизнанку» сольватной оболочки;

д) величина наведенного дипольного момента и энергия индукционного взаимодействия, которые изменяются за счет изменения заряда и поляризуемости при образовании активированного комплекса;

е) энергия дисперсионного взаимодействия, изменяющаяся за счет изменения поляризуемости центральной молекулы в результате того, что она приобретает конфигурацию активированного комплекса.

Постараемся оценить время каждого вида реорганизации сольватной оболочки.

а) Можно предположить, что ближайшая сольватная оболочка совершает тепловые симметричные колебания, образно говоря, «дышит» с частотой $\nu = (1/2\pi) \sqrt{\varphi/m^*}$ (φ — силовая постоянная, m^* — приведенная масса колеблющейся системы «центральная частица — оболочка»). Например, согласно [27], для иона Fe^{2+} $\varphi = 1,49 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$, а для Fe^{3+} $\varphi = 4,6 \cdot 10^5 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$. Приведенная масса для системы «ион железа — 6 молекул воды сольватной оболочки» $m^* \approx 6 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, откуда $\tau_{\text{реорг}} = \nu^{-1}$ для Fe^{2+} и Fe^{3+} равны $1,2 \cdot 10^{-13}$ и $6,6 \cdot 10^{-14} \text{ сек}$, т. е. при реакции обычных молекул $\tau_{\text{реорг}}$ сравнимо или меньше $\tau_{\text{х}\ddagger}$. Однако при реакции переноса электрона, масса которого очень мала, $\tau_{\text{х}\ddagger} \approx 10^{-15} \text{ сек}$ — оболочка не успевает перестроиться. Тем не менее будем считать, что для большинства реакций (включая перенос протона) подобный вид реорганизации оболочки успевает произойти.

б) Напомним, что первое и тем более второе координационные числа флуктуируют (см. гл. I, § 2) иногда на 30—40 % и можно

говорить лишь о наиболее вероятном распределении координационных чисел. Это справедливо, конечно, лишь в отсутствие значительной положительной сольватации (см. гл. III, § 1), т. е. тогда, когда движение молекул растворителя замораживается. Если при возникновении конфигурации активированного комплекса среднее координационное число должно измениться лишь в пределах тепловых флуктуаций, то такая перестройка, совершающаяся с френкелевским временем $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек, видимо, будет успевать или почти успевать завершаться. Например, для воды равновероятны координационные числа $n_1 = 4$ и 6; близкую вероятность имеет и $n_1 = 3$. Очевидно, изменение n_1 в указанных пределах будет совершаться достаточно быстро.

Совсем иная ситуация, однако, наблюдается при «прочно скрепленной» координационной оболочке, молекулы которой рассматриваются как лиганды внутренней координационной сферы иона. Тогда характеристические скорости замещения могут снижаться до $10^{-5} \div 10^{-4}$ сек $^{-1}$ и следует говорить о непосредственном вхождении растворителя в конфигурацию активированного комплекса, а выход иона из такой координационной сферы (или, что то же, выход молекул растворителя из координационной сферы) надо рассматривать как отдельную, иногда лимитирующую стадию. Ниже приведены данные о константах скорости «развала» гидратных оболочек ионов по Айгену [28]:

Ион *	MeI, MeII, Cd ²⁺	La ³⁺ , Zn ²⁺	Mg ²⁺ , Ni ²⁺	Be ²⁺ , In ³⁺
	Hg ²⁺ , Cu ²⁺	Mn ²⁺ , Fe ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺
k , сек $^{-1}$	$10^{10} \div 10^8$	$10^8 \div 10^6$	$10^6 \div 10^4$	$10^4 \div 10^0$

* MeI — ионы щелочных металлов; MeII — ионы щелочноземельных металлов.

в) Процесс образования переходного состояния характеризуется временем, значение которого лежит между двумя френкелевскими временами τ и τ_0 : $10^{-11} > \tau_{X\ddagger} > 10^{-13}$, т. е., по Фишеру (см. гл. I, § 2), переходный комплекс должен «видеть» квазикристаллическую структуру со средним временем жизни $\tau > 10^{-11}$ сек. Перестройка симметрии квазикристаллической решетки имеет $\tau_{\text{реорг}} \gg \tau_{X\ddagger}$ и, следовательно, не будет успевать за процессом образования переходного состояния.

г) Времена поступательно-вращательной релаксации диполей в жидкой фазе имеют типичные значения $10^{-10} \div 10^{-11}$ сек [18]. Время релаксации как функция радиуса a молекулы и вязкости среды η описывается уравнением Дебая $\tau_\eta = 4\pi\eta a^3/kT$. При изменении диэлектрической проницаемости время релаксации полярной молекулы меняется согласно формуле $\tau_\mu = \tau_\eta(2\epsilon + \epsilon_{\text{опт}})/2\epsilon_{\text{опт}}$ [18], где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость, а $\epsilon_{\text{опт}}$ — ее значение при высокой оптической частоте. В неполярном растворителе $\epsilon = \epsilon_{\text{опт}}$ и $\tau_\mu = \tau_\eta$. Время релаксации для молекул воды равно

10^{-11} сек; энергия активации равна 4,5 ккал/моль [29]. В том случае, если реорганизация растворителя сопряжена с необходимостью поворота дипольных молекул, когда изменение распределения электронной плотности в переходном состоянии по сравнению с исходным невелико, и ориентационная поляризация жидкости меняется незначительно. Тогда время небольшого изменения ориентации диполей среды будет меньше полного периода вращения $\tau_{\text{реорг}}$ и может оказаться, что время, требуемое для переориентации $\tau_{\text{реорг}} < \tau_{\text{х}+}$.

д) Индукционная поляризация растворителя, связанная со сдвигом электронной плотности в молекуле растворителя под действием поля заряда или диполя, осуществляется настолько быстро, что обеспечивает «слежение» за любым изменением в расположении зарядов в активированном комплексе.

е) То же можно сказать о характеристических временах дисперсионного взаимодействия.

Несомненно, в жидкой фазе существенную роль играет возможность образования водородных связей и донорно-акцепторных комплексов, время образования которых изменяется в зависимости от конкретного случая. Например, время жизни комплекса $\text{АН} \cdots \text{В}$, образованного за счет водородной связи, оценивается в 10^{-10} сек [30, 31].

Резюмируя проведенное рассмотрение различных видов реорганизации или переполаризации растворителя вблизи активированного комплекса, надо сказать, что почти все они имеют разные временные характеристики, лежащие в пределах от 10^{-10} до 10^{-13} сек. Самые быстрые — это электронные виды поляризации и дисперсионные взаимодействия. Медленнее осуществляется ориентационная поляризация, и самые медленные процессы — перестройка комплекса, образованного за счет водородной связи.

В зависимости от типа реакции, природы активированного комплекса и растворителя разные виды реорганизации будут вносить разный вклад в суммарную свободную энергию сольватации активированного комплекса. Если растворитель обладает значительной поляризуемостью и малым постоянным дипольным моментом, вероятность того, что равновесие активированный комплекс — сольватная оболочка будет устанавливаться, велика.

Полный энергетический эффект перестройки сольватной оболочки «под» активированный комплекс складывается, таким образом, из ряда отдельных эффектов, обладающих разными временными характеристиками. Рассмотрим в качестве грубой демонстрационной модели пример взаимодействия активированного комплекса, обладающего дипольным моментом $\mu_{\text{х}+} = 1D$, поляризуемостью $\alpha_{\text{х}+} = 10^{-24} \text{ см}^3$ и ионизационным потенциалом $I_{\text{х}+} = 1 \text{ эв}$, с разными растворителями: C_6H_6 , CO , NH_4 и H_2O . При

этом мы учтем три вида взаимодействия: ориентационный эффект взаимодействия двух жестких диполей — $G_{\text{ор}}$, индукционный эффект взаимодействия двух диполей — $G_{\text{инд}}$ и дисперсионное взаимодействие — $G_{\text{дисп}}$. Свободная энергия сольватации должна быть равна

$$\Delta G_{\text{сольв } X\ddagger} = G_{\text{ор}} + G_{\text{инд}} + G_{\text{дисп}} \quad (\text{IV. 36})$$

В табл. IV.1 приведены значения каждого вида энергии в разных средах.

Таблица IV.1. Вклад различных видов взаимодействия в энергию взаимодействия растворителя S с гипотетическим активированным комплексом на расстоянии $r = 2 \text{ \AA}$ ($\mu_{X\ddagger} = 1D$; $\alpha_{X\ddagger} = 1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{моль}$; $I_{X\ddagger} = 1 \text{ эв}$)

Растворитель	$\frac{\mu_S}{D}$	$\frac{\alpha_S \cdot 10^{24}}{\text{см}^3/\text{моль}}$	$\frac{I_S}{\text{эв}}$	$-G_{\text{ор}}$	$-G_{\text{инд}}$	$-G_{\text{дисп}}$	$\frac{G_{\text{ор}}}{\Sigma G}$	$\frac{G_{\text{инд}}+G_{\text{дисп}}}{\Sigma G}$
				ккал/моль				
Бензол	0	9,9	9,2	0	2,10	4,80	0	1,0
Окись углерода	0,12	1,9	14,0	0,45	0,45	0,95	0,24	0,76
Аммиак	1,50	2,2	10,3	5,40	1,00	1,00	0,73	0,27
Вода	1,84	1,4	12,6	6,50	1,05	0,70	0,79	0,21

$$* G_{\text{ор}} = -\frac{2\mu_{X\ddagger}\mu_S}{r^3}; G_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_{X\ddagger}\mu_S^2 + \alpha_S\mu_{X\ddagger}^2}{r^6}; G_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2r^6} \alpha_{X\ddagger}\alpha_S \frac{I_{X\ddagger}I_S}{I_{X\ddagger} + I_S}.$$

Как видно из табл. IV.1, в зависимости от природы растворителя вклад «медленного» взаимодействия $G_{\text{ор}}$ и «быстрых» взаимодействий ($G_{\text{инд}} + G_{\text{дисп}}$) различен. Если вклад от ориентационного взаимодействия мал и сольватация определяется «быстрыми» видами взаимодействия, можно говорить о практической выполнимости условия равновесия между активированным комплексом и оболочкой, состоящей из молекул растворителя.

Диэлектрические свойства растворителя, рассматриваемого в качестве континуума, можно описать статической диэлектрической проницаемостью ϵ , характеризующей ориентационную и электронную поляризацию среды, и высокочастотной $\epsilon_{\text{опт}} \approx n^2$ (n — коэффициент преломления), характеризующей только электронную поляризацию. Свободная энергия сольватации обычной полярной молекулы с постоянным дипольным моментом μ_i и радиусом r_i будет равна по Кирквуду (см. гл. V, § 2):

$$\Delta G_{\text{сольв}} = -\frac{\mu_i^2}{r_i^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (\text{IV. 37})$$

Для молекулы, время жизни которой мало, равновесие будет устанавливаться только с электронной составляющей поляризации среды, и ее диэлектрическая проницаемость будет равна $\epsilon_{\text{опт}}$, так что свободная энергия сольватации диполя:

$$\Delta G'_{\text{сольв}} = -\frac{\mu_i^2}{r_i^3} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{IV. 38})$$

Если предположить, что и в промежуточном случае, когда ориентационная составляющая поляризации среды успеет проявиться лишь частично, можно пользоваться функцией Кирквуда и понятием свободной энергии, то:

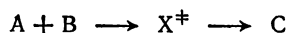
$$\Delta G''_{\text{сольв}} = -\left[\beta \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (\text{IV. 39})$$

где в круглых скобках указана часть свободной энергии сольватации, обусловленная только ориентационной составляющей поляризации среды; $\beta < 1$ — коэффициент, характеризующий долю составляющей в полной ориентационной свободной энергии сольватации диполя.

Перепишем уравнение (IV, 39) в виде:

$$\Delta G''_{\text{сольв}} = -\left[\beta \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + (1 - \beta) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (\text{IV. 40})$$

Если короткоживущей частицей в реакции двух диполей



является активированный комплекс, то

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_{\text{сольв}} X^\ddagger - \Delta G_{\text{сольв}} A - \Delta G_{\text{сольв}} B$$

т. е.

$$\Delta G_{\text{сольв}} = -\left[\beta \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + (1 - \beta) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \frac{\mu_{X^\ddagger}^2}{r_{X^\ddagger}^3} + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right)$$

Группируя члены, получим:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \beta \frac{\mu_{X^\ddagger}^2}{r_{X^\ddagger}^3} \right) - (1 - \beta) \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \cdot \frac{\mu_{X^\ddagger}^2}{r_{X^\ddagger}^3} \quad (\text{IV. 41})$$

При малых β , когда

$$\beta \frac{\mu_{X^\ddagger}^2}{r_{X^\ddagger}^3} \ll \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3}$$

из этого уравнения в комбинации с уравнением (IV.23a) получим формулу, которую можно использовать для определения $(\mu_{X\ddagger}^2/r_{X\ddagger}^3)(1 - \beta)$:

$$RT \ln \frac{k_{\text{ж}}}{k_0} + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} Q = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} (1 - \beta) \frac{\mu_{X\ddagger}^2}{r_{X\ddagger}^3} \quad (\text{IV } 42)$$

где

$$Q = \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3}$$

При справедливости уравнений (IV.41) и (IV.42) становятся понятными наблюдающиеся отклонения от прямолинейных зависимостей в координатах $\ln k_{\text{ж}} - (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ (см. гл. V и VI).

Как отмечают Лефлер и Грюнвальд [18], вследствие того, что равновесие активированный комплекс — сольватная оболочка не устанавливается полностью, полярность активированного комплекса, полученная из зависимости константы скорости реакции от полярности среды (см. гл. V, § 3, 4), будет заниженной по сравнению с истинной. Это несоответствие будет большим или меньшим в зависимости от типа реакции и природы растворителя. При реакции больших сложных молекул, в которых реакционный центр составляет небольшую долю от неизменяющихся при реакции частей реагента, создаются, вероятно, более благоприятные условия для установления сольватационного равновесия, так как структура сольватной оболочки будет определяться в основном взаимодействием со стабильными частями активированного комплекса.

Не исключено, что многие особенности реакций в растворах, которые часто не укладываются в традиционные представления, вызваны именно неполным установлением сольватационного равновесия активированного комплекса. Это, видимо, является причиной непонятных фактов в кинетике жидкофазных реакций, для объяснения которых исследователи вынуждены были приписывать коэффициенту активации $f_{X\ddagger}$ в уравнении (IV.28) самые невероятные свойства.

Процесс активации в жидкой фазе и предварительная реорганизация сольватной оболочки

Существует иной подход к проблеме сольватации активированного комплекса, в котором заранее предполагается, что $\tau_{\text{реорг}} \gg \tau_{X\ddagger}$, т. е. к реагирующей в растворе системе, совершающей переход от исходного состояния к активированному, применяют принцип, схожий с принципом Франка — Кондона для элек-

тронных переходов*. Согласно этому принципу, в процессе электронного возбуждения молекулы в растворе происходит изменение только электронной конфигурации растворенной частицы и ближайших молекул растворителя без изменения конфигурации ядер. Конечное возбужденное состояние в таком случае называется франк-кондоновским возбужденным состоянием [32]. Свободная энергия такого состояния ($G_{ф.-к.}$), согласно работе [32], складывается из двух частей:

$$G_{ф.-к.} = G_{эл} + G_{ор}$$

Первый член связан с взаимодействиями, возникающими в результате быстрой электронной поляризации среды. Второй член обусловлен ориентационной и атомной поляризацией среды, не изменяющейся в процессе возбуждения.

По аналогии с принципом Франка — Кондона примем, что прохождение реагирующей системой конфигурации активированного комплекса происходит настолько быстро, что молекулы растворителя не успевают изменить своего положения, и активированный комплекс оказывается окруженным сольватной оболочкой, принадлежащей исходному состоянию. В таких случаях говорят о появлении франк-кондоновских затруднений при переходе системы через активационный барьер, связанных с тем, что свободная или потенциальная энергия активированного комплекса, попавшего в окружение «чужой» оболочки, не только не снизилась, а еще и дополнительно выросла на величину $\Delta G_{ф.-к.}$. Это может привести к существенному увеличению высоты активационного барьера и к замедлению реакции.

На рис. IV.12 приведена схема такого процесса, когда вместо свободной энергии активации (кривая 1) реакция должна преодолеть барьер $\Delta G_{ф.-к.}^{\ddagger}$ (кривая 3), превышающий $\Delta G_{ж}^{\ddagger}$ на нереализованную свободную энергию сольватации активированного комплекса при равновесии $\Delta G_{сольв X^{\ddagger}}$ плюс «франк-кондоновскую» добавку $\Delta G_{ф.-к.} > 0$, появившуюся в результате попадания активированного комплекса в невыгодное окружение. Энергия активированного комплекса может быть, в принципе, выше его же энергии в газовой фазе (кривая 2). В этом случае свободная энергия активации

$$\Delta G_{ф.-к.}^{\ddagger} = \Delta G_{ж}^{\ddagger} + \Delta G_{ф.-к.} + \Delta G_{сольв X^{\ddagger}} \quad (IV. 43)$$

или

$$\Delta G_{ф.-к.}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} + \Delta G_{ф.-к.} + \Delta G_{сольв X^{\ddagger}} + \Delta G_{сольв A, B} \quad (IV. 44)$$

* Принцип Франка — Кондона (см., например, [20]) был сформулирован для оценки вероятности электронного перехода между колебательными уровнями двух электронных состояний молекулы: наиболее вероятны те электронные переходы, за время которых расположение ядер существенно не изменяется.

Таким образом, протекание реакции по этому пути очень невыгодно, особенно если учесть, что $\Delta G_{\text{сольв. А, В}} + \Delta G_{\text{ф.-к}}$ может быть больше десятков килокалорий на 1 моль.

В этом случае единственной возможностью для реакции будет предварительная перегруппировка сольватной оболочки под ожидаемый активированный комплекс. На рис. IV.13 представлена энергетическая схема такой перегруппировки [23]. Равновесно-сolvированные исходные частицы А в основном состоянии (точка а

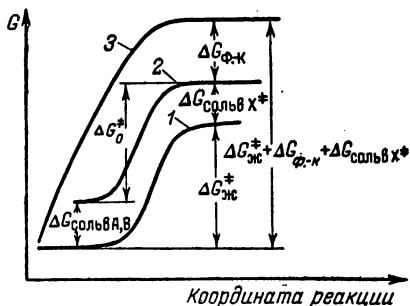


Рис. IV. 12. Профили свободной энергии реакции:

1 — равновесная сольватация активированного комплекса; 2 — реакция в газовой фазе — исходное состояние и активированный комплекс не сольватированы; 3 — «франк-кондоновский случай» — активированный комплекс попадает в сольватную оболочку исходного состояния.

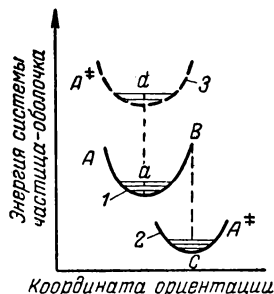


Рис. IV. 13. Схема перегруппировки сольватной оболочки реагирующей частицы А в сольватную оболочку активированного комплекса [23]:

1 — оболочка исходной частицы А; 2 — оболочка активированного комплекса А‡; 3 — комплекс А‡ в оболочке исходной частицы А.

на кривой 1) не принимают участия в реакции, так как образуется термодинамически невыгодная система «активированный комплекс А[‡] — неравновесная сольватная оболочка» (кривая 3). Участвуют в реакции лишь те частицы А, оболочка которых претерпела изменения в результате тепловых флуктуаций (точка В) таким образом, что стала полностью или почти соответствовать равновесной оболочке для А[‡] (кривая 2, точка с). Тогда при вертикальном франк-кондоновском переходе А → А[‡] (путь В — с) энергия системы «активированный комплекс — оболочка» сразу же резко снижается, вследствие чего и происходит выигрыш в энергии по сравнению с реакцией в газовой фазе.

Однако предварительная перегруппировка растворителя требует энергетических затрат, которые должны войти в свободную энергию активации реакции. Часть энергии затем высвобождается при превращении исходного состояния в активированный комплекс за счет его взаимодействия с подстроенной оболочкой. Такая предварительная перегруппировка, или реорганизация, растворителя должна происходить «компромиссным» образом, чтобы вклад реор-

ганизации в свободную энергию активации $\Delta G_{\text{реорг}}^{\ddagger}$ был минимальным *. Таким образом, можно записать, что

$$\Delta G_{\text{реорг}}^{\ddagger} = G_1 - G_2 \quad (\text{IV. 45})$$

где $G_1 > 0$ — свободная энергия необходимой для активированного комплекса флуктуации структуры сольватной оболочки; $G_2 > 0$ — свободная энергия сольватации активированного комплекса с частично подстроенной оболочкой за счет «быстрых» видов сольватации.

В связи с тем, что обычно $\Delta G_{\text{реорг}}^{\ddagger} > 0$, $G_1 > G_2$. Наиболее подробно реорганизация сольватных оболочек исследована в применении к гомогенным реакциям, протекающим с переносом электрона, так как этот процесс совершается много быстрее переориентации растворителя.

Некоторые авторы [17, 26, 27], среди которых Маркус [34], Хаш [35], Сэчер и Лейдлер [36], а в самое последнее время Левич и Догонадзе с сотр. (см. гл. IV, § 7), рассмотрели проблему сольватации активированного комплекса и реорганизации растворителя в реакциях переноса электрона (см. обзоры [27, 36, 37]). Общим в решении этой проблемы является отыскание минимальной свободной энергии переходного состояния в условиях, когда все виды поляризации среды не будут успевать за изменением в распределении зарядов, связанным с реакцией переноса электрона.

Остановимся на некоторых деталях расчетов минимизированных свободных энергий реорганизаций, так как теоретические приемы, разработанные в применении к простейшим реакциям электронного обмена, могут быть в той или иной мере использованы и при трактовке реакций других типов.

Запишем свободную энергию активации в виде трех членов:

$$\Delta G_{\text{ж}}^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + \Delta G_{\text{внутр}}^{\ddagger} + \Delta G_{\text{вн}}^{\ddagger} \quad (\text{IV. 46})$$

где $\Delta G_{\text{внутр}}^{\ddagger}$ — свободная энергия реорганизации внутренней оболочки растворителя, непосредственно примыкающей к частицам; $\Delta G_{\text{вн}}^{\ddagger}$ — свободная энергия реорганизации внешних, более удаленных оболочек растворителя; ΔG^{\ddagger} включает все остальные вклады в свободную энергию активации.

Для вычисления $\Delta G_{\text{внутр}}^{\ddagger}$ и $\Delta G_{\text{вн}}^{\ddagger}$ применяют разные приемы. По Маркусу [34, 37], исходные реагенты А и В и промежуточное состояние X^{\ddagger} , аналогичное активированному комплексу, представляют собой сферы с радиусами a_A , a_B и $a_{X^{\ddagger}}$ соответственно. Каждая сфера представляет собой реагирующую частицу, окруженную жестко связанными молекулами растворителя так, что

* К сожалению, остается неопределенной такая важная величина, как вероятность необходимой флуктуации структуры сольватной оболочки вблизи реагирующей частицы. Принципиальная возможность оценки такой вероятности, основанная на использовании теории флуктуаций (см., например, [33]), существует.

радиус сферы равен сумме кристаллического радиуса частицы и диаметра молекулы растворителя. В первом приближении внутренняя «структура» этих сфер в ходе реакции принимается неизменяющейся. Растворитель внутри каждой сферы находится в состоянии диэлектрического насыщения. Изменение энергии сольватации при переходе от исходных реагентов к переходному состоянию рассматривается в этой теории как следствие изменения поляризации среды вне этих сфер [37].

Полная поляризация жидкости является, как известно, суммой трех видов поляризации: электронной, атомной и ориентационной. Время, необходимое для установления равновесного распределения зарядов по этим видам поляризации, равно соответственно $\sim 10^{-15}$, $\sim 10^{-13}$ и $\sim 10^{-11}$ сек.

В результате очень быстрого изменения распределения зарядов в системе лишь электронная и в некоторых случаях атомная поляризация успевают достичь равновесного значения. Полную поляризацию жидкости, характеризующуюся в точке r вектором $\vec{P}(r)$, можно разделить на два слагаемых: неравновесную поляризацию с вектором поляризации $\vec{P}_{\text{неравн}}(r)$, не находящуюся в равновесии с данным распределением зарядов в системе, и равновесную поляризацию с вектором $\vec{P}_{\text{равн}}(r)$, находящуюся в равновесии с новым быстрым распределением зарядов и с полем, созданным неравновесной поляризацией. Таким образом:

$$\vec{P}(r) = \vec{P}_{\text{неравн}}(r) + \vec{P}_{\text{равн}}(r) \quad (\text{IV } 47)$$

Вблизи сферы радиуса a_i поляризация среды $\vec{P}_{\text{равн}}(r)$ в каждой точке в любой момент времени пропорциональна напряженности электрического поля $\vec{F}(r)$, которая зависит от конкретного распределения зарядов в системе:

$$\vec{P}_{\text{равн}}(r) = \alpha_{\text{равн}} \vec{F}(r)$$

где $\alpha_{\text{равн}}$ — поляризуемость, связанная с равновесной поляризацией.

Поляризация $\vec{P}_{\text{неравн}}(r)$ не зависит от величины $\vec{F}(r)$. Нетрудно показать, что

$$4\pi\alpha_{\text{неравн}} = \epsilon - \epsilon_{\text{опт}}$$

Неравновесная поляризация среды $\vec{P}_{\text{неравн}}$ определяется исходным состоянием реагирующей системы:

$$\vec{P}_{X^\ddagger}(r) = \vec{P}_{\text{неравн}}(r) + \alpha_{\text{равн}} \vec{F}_{X^\ddagger}(r) \quad (\text{IV } 48)$$

где $\vec{P}_{X^\ddagger}(r)$ — полная поляризация среды вблизи активированного комплекса; $\vec{F}_{X^\ddagger}(r)$ — напряженность электрического поля вблизи активированного комплекса.

Свободная энергия переходного состояния является функцией ряда параметров: $\vec{P}_{X\ddagger}$, $\vec{P}_{\text{неравн}}$, $\alpha_{\text{неравн}}$, $\vec{F}_{X\ddagger}$ и $\vec{F}'_{X\ddagger}$ — напряженности поля в вакууме, т. е.

$$G_{X\ddagger} = G(\vec{P}_{X\ddagger}, \vec{P}_{\text{неравн}}, \alpha_{\text{неравн}}, \vec{F}_{X\ddagger}, \vec{F}'_{X\ddagger}) \quad (\text{IV. 49})$$

Главная задача расчетов — найти минимальное значение свободной энергии переходного состояния. Так как $\vec{F}'_{X\ddagger}$ — величина неизменная, варьируемым параметром должна быть величина $\vec{P}_{\text{неравн}}$, связанная с флуктуациями поляризации среды вблизи исходного состояния. Согласно [34]:

$$\delta G_{X\ddagger} = \int \left(\frac{\vec{P}_{\text{неравн}}}{\alpha_{\text{неравн}}} - \vec{F}_{X\ddagger} \right) \delta \vec{P}_{\text{неравн}}(r) dv \quad (\text{IV. 50})$$

где значком δ обозначена вариация функции; dv — элемент объема среды.

Приравнявая выражение (IV. 50) к нулю, можно получить значение $\vec{P}_{\text{неравн}}$, при котором $G_{X\ddagger}$ минимальна. Не приводя сложных выводов, запишем окончательное выражение для минимальной свободной энергии, необходимой для достижения подходящей для данного активированного комплекса неравновесной конфигурации молекул растворителя во внешней наружной сольватной оболочке:

$$\Delta G_{\text{вн } X\ddagger} = \frac{(\Delta z)^2 e^2}{4} \left(\frac{1}{2a_A} + \frac{1}{2a_B} + \frac{1}{R_{X\ddagger}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{опт}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{IV. 51})$$

где Δz — изменение заряда при реакции; a_A и a_B — радиусы сфер, содержащих ион реагента и прочно связанные с ним молекулы воды; $a_i = r_i + 2r_{\text{H}_2\text{O}}$ (r_i — кристаллический радиус иона; $R_{X\ddagger} = a_A + a_B$).

Принимая $a_A \approx a_B \approx r$, $R_{X\ddagger} \approx 2r$ и $\epsilon_{\text{опт}} \approx n^2$, получим

$$\Delta G_{\text{вн } X\ddagger} = \frac{(\Delta z)^2 e^2}{4R_{X\ddagger}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{IV. 51a})$$

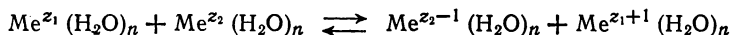
По теории Маркуса свободная энергия, требуемая для реорганизации внутренних сольватных оболочек реагентов, рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{\text{внутр } X\ddagger} = \Delta U_{\text{внутр}}^{X\ddagger} - kT \frac{Q_{X\ddagger}}{Q_{\text{кол}}} \quad (\text{IV. 52})$$

где $\Delta U_{\text{внутр } X\ddagger}$ — разность потенциальных энергий внутренних координационных оболочек активированного комплекса и исходных реагентов; $Q_{\text{кол}}$ — колебательные статистические суммы внутренних координационных оболочек.

Предположив, что колебания являются гармоническими, можно пренебречь в уравнении (IV.52) членом, включающим колебательные

статсуммы, и определить энергию, требуемую для реорганизации внутренних оболочек, из соответствующих длин связей и силовых постоянных [27]. Продемонстрируем это на примере реакции типа (Me — металл)



в которой происходит переход электрона от $\text{Me}^{z_1}(\text{H}_2\text{O})_n$ к $\text{Me}^{z_2}(\text{H}_2\text{O})_n$. Если происходят только симметричные — «дыхательные» гармонические движения сольватных оболочек, то свободная энергия, требующаяся для «подстройки» радиусов исходных координационных сфер «под» значение d_{X^\ddagger} , необходимой для активированного комплекса, может быть найдена по следующему уравнению:

$$\Delta G_{\text{внутр } X^\ddagger} = \frac{n\Phi_1}{2} [d_1 - d_{X^\ddagger}]^2 + \frac{n\Phi_2}{2} [d_{X^\ddagger} - d_2]^2 \quad (\text{IV. 53})$$

где Φ_1 и Φ_2 — силовые постоянные связей $\text{Me}^{z_1} - \text{O}$ и $\text{Me}^{z_2} - \text{O}$ между атомом металла и ближайшим атомом кислорода молекулы воды; d_1 и d_2 — равновесные длины связей $\text{Me}^{z_1} - \text{O}$ и $\text{Me}^{z_2} - \text{O}$.

На рис. IV. 14 приведена схема перестройки сольватных оболочек.

В результате тепловых флуктуаций размеров оболочек около равновесных значений происходит случайная перестройка оболочек, соответствующая распределению зарядов в комплексе X^\ddagger .

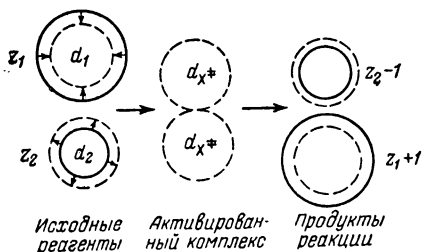


Рис. IV. 14. Схема перестройки внутренних сольватных оболочек реагирующих ионов с зарядами z_1 и z_2 под активированный комплекс. (Пунктиром обозначены сольватные оболочки активированного комплекса.)

В момент перестройки осуществляется передача электрона от восстановителя окислителю. Можно представить картину по-иному: из огромного числа пар частиц с зарядами z_1 и z_2 , чьи размеры оболочек имеют некое статистическое распределение, в реакции участвуют только такие, у которых размеры оболочки подходят для активированного комплекса. Варьируя свободную энергию реорганизации по величине радиуса сферы и приравни-

вая производную нулю, можно найти то значение d_{X^\ddagger} , при котором энергия реорганизации оболочки минимальна:

$$\frac{\Delta G_{\text{внутр } X^\ddagger}}{\delta d} = 0 \quad (\text{IV. 54})$$

Из решения этого уравнения получим:

$$d_{\text{мин } X^\ddagger} = \frac{\Phi_1 d_1 + \Phi_2 d_2}{\Phi_1 + \Phi_2} \quad (\text{IV. 55})$$

Подставляя $d_{\text{мин}} \text{ х}^\ddagger$ из уравнения (IV.55) в (IV.53), найдем минимальную свободную энергию реорганизации внутренней сольватной оболочки:

$$\Delta G_{\text{внутр х}^\ddagger} = \frac{n\varphi_1\varphi_2(d_1 - d_2)}{2(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad (\text{IV.56})$$

Зная d_1 , d_2 , φ_1 и φ_2 , можно найти численное значение $\Delta G_{\text{внутр х}^\ddagger}$.

Предложенные разными авторами методы расчета свободных энергий активации реакций переноса электрона, основанные на раздельном учете $\Delta G_{\text{внутр х}^\ddagger}$, $\Delta G_{\text{вн х}^\ddagger}$ и $\Delta G_{\text{отт}}$ — вклада, связанного с электростатическим отталкиванием одноименных ионов, дают во многих случаях удовлетворительное совпадение с опытом [27, 36].

В настоящее время трудно с определенностью сказать, какой подход — «равновесный» или «неравновесный» — верен при оценке сольватации переходного состояния. Несомненно, что всегда нужно иметь в виду возможность искажения простых закономерностей из-за неравновесной сольватации активированного комплекса или из-за появления в процессе реорганизации сольватных оболочек растворителя франк-кондоновских затруднений. Интересной является попытка Городыского и Бахшиева [38] рассчитать свободную энергию активации мономолекулярной реакции в растворе на основе модели Онзагера — Беттчера [39] для ориентационно-индукционного взаимодействия растворенных частиц со средой. Ими были рассмотрены три случая:

1) исходное и переходное состояния находятся в равновесии со средой;

2) время жизни переходного состояния много меньше времени ориентационного взаимодействия, и переход в предреакционное состояние происходит в поле онзагеровской полости, соответствующем основному состоянию;

3) время жизни переходного состояния много меньше времени ориентационного взаимодействия, но переходу в предреакционное состояние предшествует образование (вследствие ориентационных флуктуаций молекул растворителя) реактивного поля онзагеровской полости, соответствующего дипольному моменту активированного комплекса.

Для расчета свободной энергии сольватации частицы авторы [38] использовали выражение, полученное ранее [32]:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = G_{\text{пол}} + G_{\text{дисп}} + G_{\text{пс}} + G_{\text{дип}} + G_{\text{пм}} \quad (\text{IV.57})$$

где $G_{\text{пол}}$ — свободная энергия образования полости в растворителе; $G_{\text{дисп}}$ — свободная энергия дисперсионного взаимодействия; $G_{\text{пс}}$ — энергия поляризации среды растворенной молекулой; $G_{\text{дип}}$ — энергия взаимодействия диполя растворенной молекулы со средой; $G_{\text{пм}}$ — энергия поляризации реакционной молекулы средой.

Согласно модели Онзагера — Беттчера [39], отдельные составляющие равны:

$$G_{\text{пс}} = \frac{1}{2} \vec{\mu}' \vec{R}; \quad G_{\text{дисп}} = -\vec{\mu} \vec{R}; \quad G_{\text{пм}} = -\frac{1}{2} \vec{R} \alpha \vec{R} \quad (\text{IV. 58})$$

где $\vec{\mu}'$ и $\vec{\mu}$ — векторы дипольного момента реакционной молекулы в растворе и в газовой фазе соответственно; \vec{R} — вектор реактивного поля среды; α — индукционная поляризуемость реакционной молекулы.

Дипольный момент полярной молекулы в растворе будет равен:

$$\vec{\mu}' = \vec{\mu} + \alpha \vec{R}, \quad \text{где } R = \mu \phi (1 - \alpha \phi)^{-1}; \quad \phi = \frac{2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (\text{IV. 59})$$

Здесь r — радиус онзагеровской полости, близкий радиусу молекулы. Нетрудно показать, принимая $2\alpha/r^3 \approx 1$ [40, 41], что

$$\vec{R} = \frac{2\mu}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (\text{IV. 60})$$

С учетом выражений (IV. 58) — (IV. 60) уравнение (IV. 57) принимает вид [см. уравнение (IV. 19)]:

$$\Delta G_{\text{сольв. A, X}\ddagger} = G_{\text{пол}} + G_{\text{дисп}} - \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (\text{IV. 61})$$

Для первого случая, когда исходная дипольная молекула A и активированный комплекс находятся в равновесии со средой

$$\Delta G_{\text{сольв.}} = \Delta G_{\text{пол}} + \Delta G_{\text{дисп}} - \left(\frac{\mu_{\text{X}\ddagger}^2}{r_{\text{X}\ddagger}^3} - \frac{\mu_{\text{A}}^2}{r_{\text{A}}^3} \right) \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (\text{IV. 62})$$

В предположении о равенстве потенциалов ионизации исходной молекулы и переходного комплекса $I_{\text{A}} \approx I_{\text{X}\ddagger}$ выражение для $\Delta G_{\text{дисп}}$ приобретает вид:

$$\Delta G_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \Phi \left(\frac{\alpha_{\text{X}\ddagger}}{r_{\text{X}\ddagger}^3} - \frac{\alpha_{\text{A}}}{r_{\text{A}}^3} \right) \quad (\text{IV. 63})$$

где

$$\Phi = \frac{n^2 + 1}{n^2 + 2} \frac{I_{\text{A}} I_{\text{S}}}{I_{\text{A}} + I_{\text{S}}}$$

Полагая, что $\Delta G_{\text{пол}} \approx 0$ [32], получаем полное выражение для $\Delta G_{\text{сольв.}}$ — разности свободных энергий сольватации [см. уравнение (IV. 22)]:

$$-\Delta G_{\text{сольв.}} = \frac{3}{2} \Phi \left(\frac{\alpha_{\text{X}\ddagger}}{r_{\text{X}\ddagger}^3} - \frac{\alpha_{\text{A}}}{r_{\text{A}}^3} \right) + \left(\frac{\mu_{\text{X}\ddagger}^2}{r_{\text{X}\ddagger}^3} - \frac{\mu_{\text{A}}^2}{r_{\text{A}}^3} \right) \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (\text{IV. 64})$$

Для второго случая, при котором время жизни переходного состояния меньше времени ориентационной релаксации молекул среды и реакция протекает в онзагеровской полости, соответствующей исходному реагенту, следует рассматривать реактивное поле R как сумму

$$R_{X\ddagger} = R_{ор A} + R_{инд X\ddagger} \quad (IV. 65)$$

Причем в переходном состоянии $R_{ор A}$ отвечает реактивному полю исходного состояния, а $R_{инд X\ddagger}$ — реактивному полю переходного.

Если первая составляющая реактивного поля не успевает измениться в процессе активации, а вторая в любой момент времени точно соответствует новому дипольному моменту реагента в переходном состоянии, то можно записать

$$R_{ор} = \mu (\varphi - \varphi') (1 - \alpha_{X\ddagger\Phi})^{-1} \quad (IV. 66)$$

$$R_{инд X\ddagger} = \mu'_{X\ddagger\Phi'}$$

где $\varphi' = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ — фактор реактивного поля, учитывающий только электронную составляющую индукционного взаимодействия.

Тогда общее выражение для свободной энергии сольватации молекулы в переходном состоянии имеет вид:

$$\Delta G_{сольв X\ddagger} = G_{пол X\ddagger} + G_{дисп X\ddagger} - \frac{\mu_{X\ddagger}^2 n^2 - 1}{r_{X\ddagger}^3 n^2 + 2} - \frac{2\mu_A \mu_{X\ddagger}}{r_{X\ddagger}^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + \frac{\mu_A^2}{r_{X\ddagger}^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (IV. 67)$$

а в исходном состоянии совпадает с выражением (IV. 61) для A .

С учетом энергии дисперсионного взаимодействия получаем полное выражение для разности свободных энергий сольватации:

$$\Delta G_{сольв} = -\frac{3}{2} \Phi \left(\frac{\alpha_{X\ddagger}}{r_{X\ddagger}^3} - \frac{\alpha_A}{r_A^3} \right) - \frac{(\mu_{X\ddagger} - \mu_A)^2}{r_{X\ddagger}^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_A^2}{r_{X\ddagger}^3} - \frac{2\mu_A \mu_{X\ddagger}}{r_{X\ddagger}^3} \right) \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (IV. 68)$$

В третьем случае реактивное поле в основном состоянии, образующееся в результате флуктуации молекул растворителя ($R_{фл}$), можно представить как сумму ориентационной составляющей, соответствующей переходному состоянию молекулы, и индукционной составляющей, соответствующей основному состоянию:

$$R_{фл} = R_{ор X\ddagger} + R_{инд A}$$

При этом

$$R_{\text{фл}} = \frac{2\mu_A}{r_A^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{2\mu_{X\ddagger}}{r_A^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (\text{IV. 69})$$

Свободная энергия сольватации частицы в переходном состоянии выражается уравнением (IV.61), а выражение для свободной энергии сольватации частицы в исходном состоянии имеет вид:

$$\Delta G_{\text{сольв. А, фл}} = G_{\text{пол}} + G_{\text{дисп}} + \frac{\mu_{X\ddagger}^2}{r_A^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) - \\ - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{2\mu_A \mu_{X\ddagger}}{r_A^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (\text{IV. 70})$$

Суммарное выражение для изменения свободной энергии сольватации

$$-\Delta G = \frac{3}{2} \Phi \left(\frac{\alpha_{X\ddagger}}{r_{X\ddagger}^3} - \frac{\alpha_A}{r_A^3} \right) - \frac{(\mu_{X\ddagger} - \mu_A)^2}{r_A^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \\ + \left(\frac{\mu_{X\ddagger}^2}{r_{X\ddagger}^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{2\mu_{X\ddagger} \mu_A}{r_A^3} \right) \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (\text{IV. 71})$$

Выбрав в качестве модельной реакции сольволиз *трет*-бутилхлорида, изученный весьма подробно в большом числе растворителей [42], Городинский и Бахшиев [38] обработали кинетические данные по уравнениям (IV.23), (IV.62) и (IV.71). Оказалось, что дипольные моменты переходного комплекса, рассчитанные по уравнениям (IV.62) и (IV.71) в предположении равенства онзагеровских радиусов в исходном и переходном состояниях, составляют в апротонных растворителях $\sim 5D$, а в гидроксилсодержащих растворителях $6-7D$. Оба значения вполне правдоподобны и согласуются с существующими представлениями о величине дипольного момента переходного комплекса в реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида [43]. Значения $\mu_{X\ddagger}$, определенные по уравнениям (IV.23) и (IV.68) для обоих типов растворителей, составляют соответственно 8 и $12D$. В связи с этим вполне справедливо, вероятно, сделать вывод о том, что реакция может протекать в поле онзагеровской полости, соответствующей исходному состоянию.

Изложенные выводы и результаты их проверки показывают, что даже если реорганизация сольватной оболочки реагента не успевает произойти в ходе процесса активации, реакция протекает

в результате наличия вокруг реагирующей частицы таких флуктуаций молекул растворителя, которые, как отмечалось выше, обеспечивают минимальную свободную энергию сольватации переходного состояния.

В заключение необходимо отметить, что при несомненной пользе рассмотрения проблемы сольватации переходного комплекса с чисто электростатических позиций оно безусловно не является единственно правильным. Следует, в частности, иметь в виду возможность сольватации переходного комплекса за счет образования водородных связей и донорно-акцепторных комплексов с молекулами растворителя. Уже тот факт, что значения дипольных моментов $\mu_{\text{Х}+}$ при сольволизе *трет*-C₄H₉Cl в апротонных и гидроксилсодержащих растворителях различны, хотя для обоих случаев электростатическая теория оказывается справедливой, указывает на необходимость учитывать при обсуждении вопроса о сольватации переходного состояния и возможности образования водородных связей с растворителем. К сожалению, современное состояние теории таково, что рассмотрение эффектов сольватации переходного комплекса с учетом всех составляющих сейчас практически неосуществимо.

§ 6. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА И УЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПАР

Существенным отличием жидкофазной реакции от реакции в газовой фазе является отсутствие свободного движения частиц, приводящего к активным столкновениям. Частицы в жидкости совершают беспорядочные перескоки из одного временного положения равновесия в другое до тех пор, пока не встретятся и не образуют диффузионную пару в «клетке» жидкости. Между частицами диффузионной пары и происходит собственно химическая реакция.

В газовой фазе основным источником энергии, необходимой для преодоления активационного барьера реакции, является кинетическая энергия реагирующих молекул. В растворе источником такой энергии является колебательная и вращательная энергия молекул среды, непосредственно передаваемая реагирующим частицам, находящимся в клетке, ближайшими соседями, с которыми эти частицы сталкиваются во время их колебательных движений в клетке.

Обычно в газе свободный пробег молекулы намного превышает критическое расстояние между частицами, необходимое для начала химического взаимодействия, т. е. до сближения на это расстояние частицы можно считать свободными, а их движение — не ограниченным энергетическими барьерами. Если отождествить координату реакции в газовой фазе с расстоянием r между

реагирующими частицами А и В, то профиль поверхности потенциальной энергии реакции



будет иметь вид, представленный на рис. IV. 15, а. Часто в результате столкновения, предшествующего реакции, происходит возбуждение внутренних степеней свободы одной или обеих реагирующих частиц, и они вступают в реакцию в колебательно-возбужденном состоянии (энергия такой возбужденной системы показана на рис. IV. 15, а пунктиром).

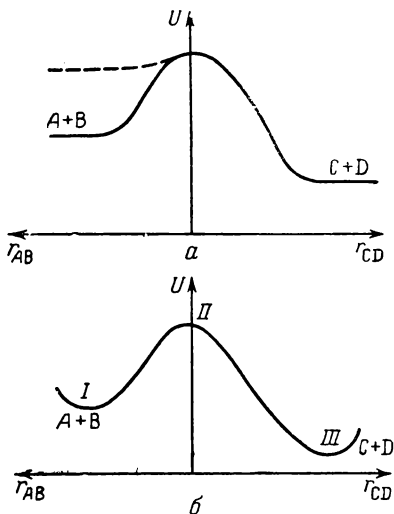


Рис. IV. 15. Профили поверхности потенциальной энергии реакции $A + B \longrightarrow C + D$ в газовой фазе (а) и в растворе (б).

Совершенно иная картина наблюдается при реакции в растворе. Свободный пробег молекул в жидкости очень мал. Продвигаясь навстречу друг другу, реагенты претерпевают такое число соударений с молекулами среды, что у частицы вероятность «пронести» издалека энергию, превышающую среднюю, к моменту реакции ничтожно мала. Лефлер и Грюнвальд [18] обобщили имеющиеся в литературе данные о передаче энергии с колебательных на поступательные степени свободы. Оказывается, что для достаточно сложных молекул (например, бутана) нужно всего

лишь 2—3 столкновения, чтобы колебательная энергия полностью перешла в поступательную. Наличие диполь-дипольного взаимодействия между сталкивающимися молекулами увеличивает вероятность такой передачи энергии. Столь же легко происходит передача колебательной энергии от растворенных частиц к растворителю. Авторы [18] пришли к заключению, что колебательно-возбужденная частица в растворе практически мгновенно отдает свою энергию среде.

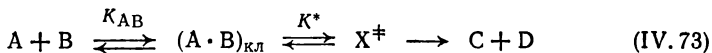
Отсюда следует, что частицы А и В должны приобрести от молекул среды энергию, необходимую им для преодоления активационного барьера, уже находясь рядом в клетке непосредственно перед реакционным актом. Передача энергии от среды к реагирующей системе происходит в виде колебательных квантов, причем для передачи больших квантов энергии с относительно высокой вероятностью должно выполняться условие резонанса между колебательными частотами растворителя и растворенных частиц,

Некоторые связи, частоты которых не резонируют с частотами растворителя, могут возбуждаться за счет передачи энергии по внутримолекулярному механизму. Вопрос о возбуждении А—Н-связи в реакции передачи протона $RA-H+B \rightarrow RA+BH$ при взаимодействии с молекулами окружающей среды был подробно рассмотрен Пшеничным и Соколовым [30, 44, 45].

Для выполнения условия резонанса молекулы среды должны иметь колебательные частоты ω' , близкие к частоте ω связи А—Н. Энергия взаимодействия предварительно образовавшегося комплекса $RA-H \cdots B$ с молекулами среды представляет собой случайную функцию времени и обусловлена такими случайными процессами, как вращательное и поступательное движение частиц при диффузии. Расчеты показывают, что если в среде нет молекул, частоты колебаний которых близки к частоте ω , вероятность перехода будет примерно на два порядка меньше, чем при наличии резонанса. Иными словами, замена одного растворителя, имеющего молекулы с частотами ω' , близкими к ω , другим, не имеющим таких частот, должна при прочих равных условиях привести к снижению скорости реакции в сто раз.

При предварительном образовании диффузионной пары или другого предреакционного комплекса профиль потенциальной энергии реакции (IV. 72) в растворе, если координату реакции отождествить с расстоянием между частицами, будет иметь вид, показанный на рис. IV. 15, б (*I* — А и В в клетке, *II* — переходное состояние, *III* — продукты реакции в клетке).

Если в химической реакции участвуют только диффузионные пары, то мы должны записать ее следующим образом:



где K_{AB} — константа равновесия образования диффузионных пар (см. гл. I, § 3), обозначаемых $(A \cdot B)_{\text{кл}}$; K^* — константа равновесия между диффузионной парой и активированным комплексом X^\ddagger .

При малой концентрации диффузионных пар [равновесие $A + B \rightleftharpoons (A \cdot B)_{\text{кл}}$ сдвинуто влево] константа скорости реакции превращения А и В в продукты, согласно уравнению (IV. 17), равна

$$k_{\text{ж}} = \kappa \frac{kT}{h} K_{X^\ddagger, \text{ж}} \quad (\text{IV. 74})$$

где

$$K_{X^\ddagger, \text{ж}} = K_{AB} \cdot K^*$$

Отсюда следует, что

$$\Delta G_{\text{ж}}^\ddagger = \Delta G_{AB} + \Delta G^* \quad (\text{IV. 75})$$

где ΔG_{AB} — свободная энергия образования диффузионной пары из растворенных реагентов; ΔG^* — свободная энергия активации превращения диффузионной пары в продукты реакции.

Выражая свободную энергию через энтропию и энтальпию, получим уравнение для константы скорости реакции

$$k_{\text{ж}} = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^* + \Delta H_{\text{AB}}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^* + \Delta S_{\text{AB}}}{R}} \quad (\text{IV.76})$$

где ΔH_{AB} и ΔS_{AB} — энтальпия и энтропия процесса образования диффузионных пар.

Из уравнений (IV.75) и (IV.76) видно, что экспериментально определенные кинетические параметры складываются из двух различных величин, на которые по-разному должно влиять изменение внешних условий. Норт [46], получивший уравнение (IV.76), считает, что использование этого уравнения позволит выделить долю сольватационных и физических эффектов, влияющих в первую очередь на K_{AB} , и долю химических эффектов, связанных с переходом «диффузионная пара — активированный комплекс». Для выяснения влияния эффектов среды на реакцию константу скорости удобно представить в виде [см. уравнение (IV.28)]:

$$\ln k_{\text{ж}} = \ln k_0 + \ln \frac{f_{\text{A}} f_{\text{B}}}{f_{\text{AB}}} + \ln \frac{f_{\text{AB}}}{f_{\text{X}\ddagger}} \quad (\text{IV.77})$$

$$\ln k_0 = \ln \kappa \frac{kT}{h} K_0^* + \ln K_{0, \text{AB}} \quad (\text{IV.78})$$

где k_0 — константа скорости в растворителе, принятом за стандарт; K_0^* и $K_{0, \text{AB}}$ — константы равновесия в стандартном растворителе, выраженные через термодинамические активности; f_{A} , f_{B} , f_{AB} , $f_{\text{X}\ddagger}$ — коэффициенты активности реагентов, диффузионной пары и активированного комплекса.

Из уравнения (IV.77) следует, что влияние среды, например изменение диэлектрической проницаемости или ионной силы, будет сказываться на величине второго члена, связанного с образованием диффузионной пары. Третий член, представляющий собой отношение коэффициентов активности частиц с близким распределением электронной плотности, должен сравнительно мало меняться с изменением среды.

Совершенно ясно, что если предреакционный комплекс $(\text{A} \cdot \text{B})_{\text{кл}}$ образуется в малых количествах по схеме (IV.73) быстро и равновесно, то кинетически его существование обнаружить нельзя. Это часто приводит к тому, что получаемым в эксперименте кинетическим характеристикам придают не тот физический смысл.

Изложенная выше трактовка элементарной жидкофазной реакции позволяет, во-первых, избежать принципиальных трудностей при описании сольватации короткоживущего активированного комплекса, считая, что большая часть эффектов среды связана с влиянием среды на процесс образования диффузионной пары. Во-вторых, такая трактовка позволяет ввести в рассмотрение характери-

стики среды, обычно не учитываемые в явном виде, например координационное число квазирешетки жидкости n и мольный объем растворителя v .

По Норту [46], энтальпия активации ΔH^\ddagger и энтропия активации ΔS^\ddagger в уравнении теории абсолютных скоростей реакций

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

выражаются следующим образом.

Для реакции между молекулами, способными к короткодействующим взаимодействиям

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^* + 2\Delta H_{\text{AB}S} + RT \frac{d \ln(nv)}{d \ln T} \quad (\text{IV. 79})$$

где ΔH^* — энтальпия активации собственно химического акта; $\Delta H_{\text{AB}S}$ — мольная теплота образования контакта А — В из контактов А — S и В — S (S — растворитель); n — координационное число квазирешетки жидкости; v — мольный объем растворителя.

Если реакция происходит между подобными частицами в термодинамически «хорошем» растворителе, то $\Delta H_{\text{AB}S} > 0$. В термодинамически «плохом» растворителе $\Delta H_{\text{AB}S}$ может быть величиной отрицательной. Энтропийный множитель равен:

$$e^{\Delta S^\ddagger/R} = \frac{n}{[S]} e^{\Delta S^*/R} e^{d \ln(nv)/d \ln T} \quad (\text{IV. 80})$$

где $[S]$ — концентрация растворителя.

При выражении концентрации в моль/л величина $n/[S] \approx 1$ и несколько возрастает с увеличением мольного объема растворителя.

Для реакции между расположенными рядом ионами (контактная ионная пара)

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^* + \Delta H_e + \Delta H_I \quad (\text{IV. 81})$$

где ΔH_e и ΔH_I — составляющие энтальпии образования диффузионной пары из ионов, зависящие от диэлектрической проницаемости и ионной силы I соответственно.

Эти составляющие равны:

$$\Delta H_e = \frac{N z_A z_B e^2}{e r_{\text{AB}}} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \ln v}{d \ln T} + \frac{d \ln e}{d \ln T} \right) \quad (\text{IV. 82})$$

и

$$\Delta H_I = - \frac{2N z_A z_B e^3}{e} \left(\frac{2\pi N I}{10^3 e} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{d \ln e}{d \ln T} - \frac{1}{2} \frac{d \ln I}{d \ln T} \right) \quad (\text{IV. 83})$$

Энтропийный множитель равен

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{\Delta S_e + \Delta S_I}{R}} \quad (\text{IV. 84})$$

где ΔS_e и ΔS_I — составляющие энтропии образования диффузионной пары из ионов,

причем

$$\Delta S_e = \frac{N z_A z_B e^2}{r_{AB} \epsilon} \left(\frac{d \ln \epsilon}{dT} + \frac{1}{3} \frac{d \ln v}{dT} \right) \quad (\text{IV. 85})$$

и

$$\Delta S_I = - \frac{2N z_A z_B e^3}{\epsilon} \left(\frac{2\pi N I}{10^3 \epsilon} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{2} \frac{d \ln \epsilon}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \ln v}{dT} \right) \quad (\text{IV. 86})$$

§ 7. НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

В теоретических исследованиях последних лет сделаны попытки по-новому подойти к количественному описанию влияния среды на кинетику жидкофазных реакций.

В связи с обсуждающимися в этой главе вопросами уже были рассмотрены некоторые работы Норта [46], Лейдлера [36], Маркуса [34], Соколова [30, 44, 45], содержащие ряд новых плодотворных идей. Кратко остановимся на работах Левича, Догонадзе и их соотр.

В серии статей [47—52] систематически изложены представления этих авторов в теории электродных процессов, распространенные затем [52—56] на некоторые простейшие гомогенные реакции в полярных средах.

В общую теорию, основная цель которой расчет вероятности перехода реакционной системы из исходного состояния в конечное, входит как достаточно обособленная часть теория, развивающая диэлектрическую модель полярного растворителя (см. гл. II, § 3). Рассмотрим основные положения и выводы общей теории.

1. В теории отмечается, что особое внимание следует уделить учету динамического поведения частиц среды. Электроны частиц реагентов сильно взаимодействуют с растворителем и движутся быстрее частиц среды. Они «чувствуют» не среднее поле, а мгновенное положение частиц среды. Если оно изменяется во времени (флуктуирует), то состояние быстрых частиц успевает «подстраиваться» под это изменение. Состояние среды описывается с помощью изменяющейся во времени поляризации. Потенциальная энергия растворителя $U(q)$ выражается в виде функции обобщенных координат $\{q\}$, описывающих состояние растворителя. На рис. IV. 16 кривая 1 схематически изображает кривую потенциальной энергии (терм) чистого растворителя как функцию одной координаты q при условии, что поляризация $P(\vec{r}, t)$ совершает флуктуационные колебания около неполяризованного состояния, для которого $P(\vec{r}, t) = 0$ и $q = 0$. Кривая 2 — терм флуктуации поляризации растворителя около значения средней поляризации

$P(\vec{r}, t) \neq 0$ после введения иона. Этому терму соответствует $q=q^\circ$ и равновесная энергия U° . Сдвиг равновесной координаты q° и равновесная энергия U° зависят от свойств растворителя и распределения зарядов в растворенной частице. Они различны для начального ($q_{\text{нач}}^\circ$, $U_{\text{нач}}^\circ$) и конечного ($q_{\text{кон}}^\circ$, $U_{\text{кон}}^\circ$) состояний реагирующей системы. Все свойства полярного растворителя можно, в принципе, выразить через комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\vec{k}, \omega)$.

2. В отличие от теории абсолютных скоростей реакций, в которой эффект среды учитывается в виде поправки к величинам свободной энергии исходного и переходного состояний, в новой теории

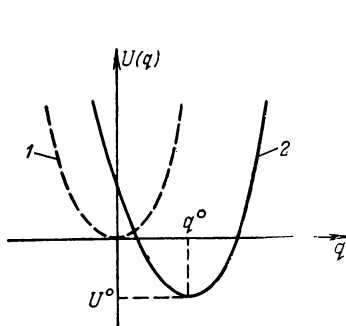


Рис. IV. 16. Кривые потенциальной энергии для чистого растворителя (1) и растворителя при наличии в системе иона (2).

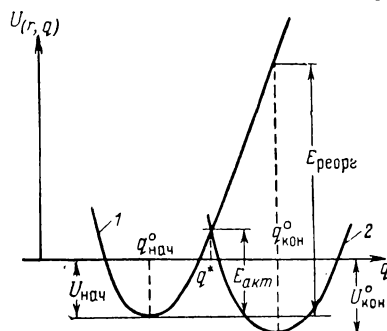


Рис. IV. 17. Термы $U(q)$ исходного (1) и конечного (2) состояний реагирующей системы при постоянстве координаты r [49].

вводится в явном виде в качестве одной из координат, определяющих потенциальную энергию системы, характеристика растворителя q . Поэтому термы исходного и конечного состояний определяются не только изменением координат $\{r\}$ атомов, участвующих в реакции, но и координатами $\{q\}$, характеризующими состояние растворителя. Термы исходного и конечного состояний представляют собой потенциальные поверхности, имеющие в простейшем случае форму параболоидов.

Используемое авторами гармоническое приближение строго может быть применимо лишь для реакций переноса электрона, в которых сдвигами тяжелых ядер можно пренебречь. В тех случаях, когда происходят сдвиги тяжелых частиц (например, при переходе протона и особенно в более сложных процессах), гармоническое приближение является очень грубым.

3. В теории абсолютных скоростей реакций принималось, что «движение» реагирующей системы по потенциальной поверхности происходит монотонно при изменении любых степеней свободы.

В новой теории принимается, что только классические степени свободы определяют «движение» реакционной системы через потенциальный барьер. Все степени свободы делят на классические и квантовые, в зависимости от значения энергии возбуждения ΔE , т. е. от частот внутримолекулярных колебаний ($\Delta E = \hbar\omega_m$) и характерных частот флуктуации поляризации растворителя ($\Delta E = \hbar\omega_0$). Колебательную степень свободы считают классической, если энергия ее возбуждения мала по сравнению с $4kT$ ($\hbar = h/2\pi$).

$$\Delta E_{\text{класс}} = \hbar\omega_{\text{класс}} < 4kT$$

При выполнении обратного неравенства

$$\Delta E_{\text{квант}} = \hbar\omega_{\text{квант}} > 4kT$$

степень свободы рассматривается как квантовая. Квантовые степени свободы, к которым относятся почти все внутримолекулярные колебания, составляют квантовую или быструю подсистему. Эти степени свободы при обычных температурах не реализуются.

Поскольку в большинстве случаев единственной классической или медленной подсистемой является растворитель, у которого колебательно-вращательные движения диполей характеризуются частотой $\omega_0 \approx 10^{11} \text{ сек}^{-1} \ll kT/\hbar$, изменение поляризации растворителя реагентами в ходе реакции при постоянстве квантовых степеней свободы и определяет, за редким исключением, движение реагирующей системы через активационный барьер. На рис. IV.17 показаны профили поверхностей потенциальной энергии $U(r, q)$ реагирующей системы, представляющие собой изменение потенциальной энергии $U(r, q)$ вследствие вариации координаты q , характеризующей состояние растворителя. Из рисунка видно, что активационный характер температурной зависимости скорости реакции является следствием преодоления энергетического барьера, связанного с реорганизацией растворителя.

4. Переходное состояние, или активированный комплекс, как особое состояние, определяющее константу скорости реакции, в теории не рассматривается. Константа скорости, или вероятность перехода из исходного состояния в конечное, находится по формулам квантовой механики, содержащим интегралы перекрывания волновых функций для исходного и конечного состояний. Из теории следует, что

$$k = \sum_{m, m'} A_{m, m'} e^{-E_{\text{акт}}(m \rightarrow m')/kT} \quad (\text{IV.87})$$

где m и m' — номера возбужденных уровней квантовой подсистемы в начальном и конечном состояниях; $E_{\text{акт}}(m \rightarrow m')$ — «парциальная» энергия активации перехода с уровня m на уровень m' .

Формула (IV.87) может быть представлена в привычном виде:

$$k = A \cdot e^{-E_{\text{акт}}/kT} \quad (\text{IV.88})$$

где $E_{\text{акт}}$ — «эффективная» энергия активации элементарной реакции.

Предэкспоненциальный множитель A в значительной мере определяется величиной обменного интеграла:

$$L = \int \psi_{\text{кон}} V \psi_{\text{нач}} dv \quad (\text{IV. 89})$$

где $\psi_{\text{кон}}$ и $\psi_{\text{нач}}$ — волновые функции конечного и начального состояний квантовой подсистемы (например, электронов или протонов); dv — элемент объема; V — потенциал взаимодействия, приводящий к реакции.

Для реакции переноса протона



V можно рассматривать как потенциал взаимодействия связанного в АН протона с акцептором В (в этом случае V можно использовать потенциал Морзе). Помимо обменного интеграла в предэкспоненциальный множитель A входят параметры, характеризующие классические степени свободы и степени, которые в ходе реакции превращаются из квантовых в классические.

Для случая, при котором единственной классической подсистемой является растворитель, а квантовой — электроны и протон.

$$A = \kappa \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (\text{IV. 90})$$

где ω_0 — характеристическая частота растворителя ($\omega_0 \approx 10^{10} \div 10^{11} \text{ сек}^{-1}$); κ — трансмиссионный коэффициент.

Для адиабатических реакций $\kappa = 1$. Это означает, что вероятность перехода реагирующей системы из начального состояния в конечное после достижения точки пересечения потенциальных кривых этих состояний равна единице.

5. Переход от исходной молекулярной структуры реагентов с определенными межатомными расстояниями, валентными углами и т. д. к конечной, т. е. собственно химическая реакция, сопровождающаяся изменением координат $\{r\}$ квантовой подсистемы, в общем случае происходит скачком путем туннелирования под барьером. Этот туннельный переход наступает при достижении растворителем (в результате флуктуации поляризации) состояния, характеризующегося координатой $q = q^*$.

Важным в теории является представление о том, что вероятность туннельного перехода в указанной выше ситуации не определяется обычной формулой для туннельного перехода (формулой Гамова). Для расчета вероятности туннельного перехода авторы теории пользуются не формулой Гамова, а формулой Ландау — Зинера [57]. Рассматриваемые процессы существенно отличаются от систем, описываемых формулой Гамова, в которых частицы проходят сквозь заданный, не изменяющийся во времени потенциальный барьер (например, движение частицы в фиксированном внешнем поле при ее заданной энергии). При протекании химической

реакции в полярной среде быстрая подсистема (электрон, протон) движется в потенциальном поле, вид которого изменяется во времени вследствие изменения во времени координат медленной подсистемы (растворителя) (рис. IV.18).

Определяющее влияние на вероятность туннельного перехода оказывает величина скорости прохождения медленной подсистемой точки пересечения термов ($q = q^*$). Если скорость прохождения очень велика, то время, в течение которого энергетические уровни начального и конечного состояний квантовой подсистемы приблизительно совпадают, будет мало, т. е. весьма мала будет и вероятность того, что при прохождении системы через точку пересечения термов произойдет квантовый переход с начального терма на конечный ($\kappa < 1$). В другом предельном случае, когда

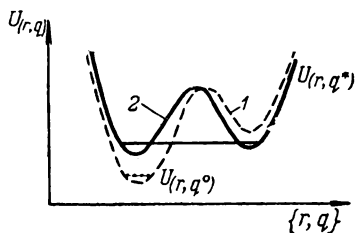


Рис. IV.18. Кривые потенциальной энергии [49] квантовой подсистемы при равновесной поляризации (1) и при поляризации, соответствующей активированному состоянию (2).

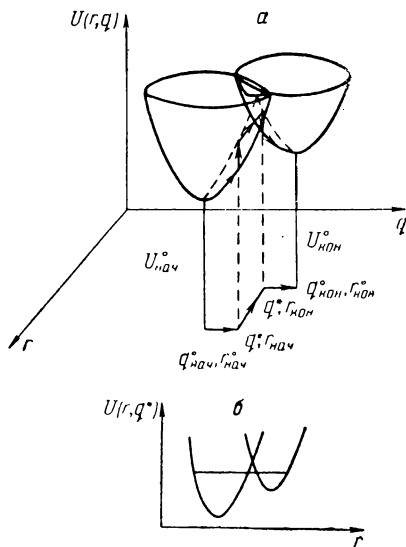


Рис. IV.19. Термы $U(r, q)$ исходного и конечного состояний [49] в реакции передачи протона (а) и схема туннельного перехода быстрой подсистемы в координатах $U(r, q^*)-r$ (б).

скорость мала, время, в течение которого уровни квантовой подсистемы совпадают, велико, и вероятность перехода близка к единице ($\kappa \approx 1$)*. На рис. IV.19, а представлены термы исходного и конечного состояний, на которых схематически изображены «пути реакции» для протонного перехода: по теории абсолютных скоростей реакций (пунктирная кривая) и по новой теории (указано стрелками). На рис. IV.19, б изображена схема туннельного перехода квантовой подсистемы, полученная путем сечения электронных термов плоскостью, параллельной плоскости UOr и проходящей через точки $(q^*, r_{\text{нач}})$ и $(q^*, r_{\text{кон}})$.

* Аналогичный подход развивался в работе [58].

6. Энергия активации реакции определяется высотой барьера, который должна преодолеть реагирующая система, переходя из исходного в конечное состояние при изменении координаты классической подсистемы q , т. е. определяется энергией, необходимой для частичной перестройки сольватных оболочек.

Для отыскания энергии активации $E_{\text{акт}}$ следует найти точку пересечения термов классической подсистемы исходного и конечного состояний (см. рис. IV. 17), которой соответствует координата $q = q^*$, и определить расстояние от минимума на поверхности исходного состояния до точки пересечения поверхностей. Если принять, что термы представляют собой параболы, то $E_{\text{акт}}$ и ΔU будут равны:

$$E_{\text{акт}} = \frac{(E_{\text{реорг}} + \Delta U)^2}{4E_{\text{реорг}}} \quad | \Delta U | \leq E_{\text{реорг}} \quad (\text{IV. 91})$$

где $E_{\text{реорг}}$ — величина, значение которой хорошо видно из рис. IV. 17;

$$\Delta U = U_{\text{кон}}^{\circ} - U_{\text{нач}}^{\circ} \quad (\text{IV. 92})$$

разность минимальных энергий конечного и начального состояний системы, соответствующая тепловому эффекту реакции.

Например, если исходное и конечное состояния содержат подвижный протон, то

$$U_{\text{нач}}^{\circ} = E_{r, \text{нач}} + \hbar \omega_{\text{нач}} \left(n_{\text{нач}} + \frac{1}{2} \right) + U_{\text{сольв}, \text{нач}} \quad (\text{IV. 93})$$

$$U_{\text{кон}}^{\circ} = E_{r, \text{кон}} + \hbar \omega_{\text{кон}} \left(n_{\text{кон}} + \frac{1}{2} \right) + U_{\text{сольв}, \text{кон}} \quad (\text{IV. 94})$$

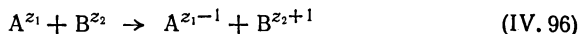
где E_r — электронная энергия системы; второй член — колебательная энергия протона в АН (ω — характеристическая частота колебаний протона; n — колебательное квантовое число протона); третий член — $U_{\text{сольв}}$ — энергия сольватации системы.

Если $E_{r, \text{нач}} = E_{r, \text{кон}}$, то:

$$\Delta U = \hbar \omega_{\text{кон}} \left(n_{\text{кон}} + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_{\text{нач}} \left(n_{\text{нач}} + \frac{1}{2} \right) + \Delta U_{\text{сольв}} \quad (\text{IV. 95})$$

Величина ΔU включает разность значений нулевых колебательных уровней протона.

Для более простой реакции передачи электрона от иона к иону



выражения для $U_{\text{нач}}^{\circ}$ и $U_{\text{кон}}^{\circ}$ можно записать в виде

$$U_{\text{нач}}^{\circ} = E_r(A^{z_1}) + E_r(B^{z_2}) + U_{\text{сольв}}(A^{z_1}) + U_{\text{сольв}}(B^{z_2}) \quad (\text{IV. 97})$$

$$U_{\text{кон}}^{\circ} = E_r(A^{z_1-1}) + E_r(B^{z_2+1}) + U_{\text{сольв}}(A^{z_1-1}) + U_{\text{сольв}}(B^{z_2+1}) \quad (\text{IV. 98})$$

Из уравнений (IV. 97) и (IV. 98) видно, что:

$$\Delta U = [E_r(A^{z_1-1}) - E_r(A^{z_1})] + [E_r(B^{z_2+1}) - E_r(B^{z_2})] + \\ + \{[U_{\text{сольв}}(A^{z_1-1}) + U_{\text{сольв}}(B^{z_2+1})] - [U_{\text{сольв}}(A^{z_1}) + U_{\text{сольв}}(B^{z_2})]\} \quad (\text{IV. 99})$$

Первый член правой части уравнения (IV. 99) равен ионизационному потенциалу иона А в газовой фазе; второй член — сродству иона В к электрону; последний член — представляет собой разность теплот сольватации конечной и исходной систем.

Величина $E_{\text{реорг}}$ в уравнении (IV. 91) является основным параметром теории. Это — энергия, необходимая для такой перестройки (реорганизации, переполаризации) сольватной оболочки исходных реагентов, которая соответствует равновесной структуре среды ($q = q_{\text{кон}}^{\circ}$) в конечном состоянии. Величина $E_{\text{реорг}}$ в теории называется энергией реорганизации или переполаризации растворителя. Энергию $E_{\text{реорг}}$ не следует путать с «энергией реорганизации растворителя». Последний термин принят в литературе и введен в предыдущих параграфах настоящей главы для обозначения энергии, необходимой для перестройки сольватной оболочки исходного состояния в оболочку активированного комплекса.

В тех случаях, когда в ходе реакции происходит не только переполаризация растворителя (энергия $E_{\text{реорг}}$), но и перестройка тех параметров реагентов, которые имеют классические степени свободы (энергия $E'_{\text{реорг}}$), полная энергия реорганизации будет равна:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{реорг}} + E'_{\text{реорг}} \quad (\text{IV. 100})$$

Энергию активации $E_{\text{акт}}$ можно найти по той же приближенной формуле (IV. 91) формальной заменой $E_{\text{реорг}}$ на $E_{\text{полн}}$. Для вычисления $E'_{\text{реорг}}$ необходимо использовать спектральные данные о частотах классических колебаний и структуре молекул.

Из теории следует, что:

$$E_{\text{реорг}} = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_k (q_{k, \text{кон}}^{\circ} - q_{k, \text{нач}}^{\circ})^2 \quad (\text{IV. 101})$$

а энергия реорганизации внутренней координационной сферы:

$$E'_{\text{реорг}} = \frac{1}{2} \sum_l \hbar \omega_l (q_{l, \text{кон}}^{\circ} - q_{l, \text{нач}}^{\circ})^2 \quad (\text{IV. 102})$$

где ω — характеристические частоты соответствующих классических степеней свободы; q° — соответствующие им равновесные нормальные координаты; k и l — параметры, по которым ведется суммирование.

Если $E_{\text{полн}}$ определяется только переполаризацией растворителя, то в общем случае (см. гл. II, § 3):

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{реорг}} = \frac{1}{8\pi} \sum_{\vec{k}} |D_{\vec{k}, \text{кон}}^{\rightarrow} - D_{\vec{k}, \text{нач}}^{\rightarrow}|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int \frac{d\omega}{\omega} \frac{\epsilon'(\vec{k}, \omega)^2}{|\epsilon(\omega)|^2} \quad (\text{IV. 103})$$

где D — электрические индукции, характеризующие сольватацию реагентов, обусловленную поляризацией растворителя*; $\epsilon'(\vec{k}, \omega)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости, являющейся функцией частоты ω и волнового вектора \vec{k} .

Интегрирование проводится только по положительным «классическим» частотам ($0 \leq \omega < kT/\hbar$).

Предполагая, что пространственная дисперсия поляризации полностью отсутствует ($\vec{k} \rightarrow 0$), т. е. пользуясь величиной $\epsilon(0, \omega)$, и считая, что поглощение при частотах, больших kT/\hbar , отсутствует, получим упрощенное выражение:

$$E_{\text{реорг}} = \frac{c}{8\pi} \int (D_{\text{кон}}^{\circ} - D_{\text{нач}}^{\circ})^2 dv \quad (\text{IV. 104})$$

где $c = 1/\epsilon_{\text{опт}} - 1/\epsilon$ (ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость при $\omega=0$); dv — элемент объема.

Например, для реакции переноса электрона (IV. 96) между ионами А и В величина $E_{\text{реорг}}$ может быть точно рассчитана. Если напряженность поля для исходных ионов

$$F_{\text{нач}} = \frac{z_1 e}{\epsilon r_1^2} + \frac{z_2 e}{\epsilon r_2^2} \quad (\text{IV. 105a})$$

а для конечных

$$F_{\text{кон}} = \frac{(z_1 - 1) e}{\epsilon r_1^2} + \frac{(z_2 + 1) e}{\epsilon r_2^2} \quad (\text{IV. 105б})$$

где e — заряд электрона, а r_1 и r_2 — расстояние до точки, в которой определяется напряженность поля,

то соответствующие индукции равны

$$D_{\text{нач}} = \epsilon F_{\text{нач}} = e \left(\frac{z_1}{r_1^2} + \frac{z_2}{r_2^2} \right) \quad \text{и} \quad D_{\text{кон}} = \epsilon F_{\text{кон}} = e \left(\frac{z_1 - 1}{r_1^2} + \frac{z_2 + 1}{r_2^2} \right)$$

Тогда

$$\begin{aligned} E_{\text{реорг}} &= \frac{c}{8\pi} \int \left[\frac{(z_1 - 1) e}{r_1^2} + \frac{(z_2 + 1) e}{r_2^2} - \frac{z_1 e}{r_1^2} - \frac{z_2 e}{r_2^2} \right]^2 dv = \\ &= \frac{c}{8\pi} \int \left(\frac{e}{r_2^2} - \frac{e}{r_1^2} \right)^2 dv \quad (\text{IV. 106}) \end{aligned}$$

Интегрирование ведется по всему объему растворителя.

* Из электростатики следует, что $D = \epsilon F$ (ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; F — напряженность поля). Для более общего случая можно записать $D(\omega) = \epsilon(\omega)F(\omega)$, т. е. индукция зависит от характеристических частот растворителя.

Расчет $E_{\text{реорг}}$ для больших многоатомных молекул усложняется необходимостью учета конкретного распределения зарядов в реагирующей частице, однако принципиально такой расчет осуществим. При известном распределении зарядов $E_{\text{реорг}}$ можно вычислять с помощью ЭВМ. Приведенное выше выражение для $E_{\text{реорг}}$, полученное для модели сферических ионов, отражает зависимость энергии переполаризации от перераспределения заряда в процессе реакции. Из результатов расчетов по уравнению (IV.106) можно качественно оценить $E_{\text{реорг}}$. Предполагается, что для однотипных реакций, в ходе которых происходит одинаковое перераспределение зарядов, значение $E_{\text{реорг}}$ будет одним и тем же. Это дает основание рассматривать для таких реакций $E_{\text{реорг}}$ как эмпирический параметр.

Значение $E_{\text{реорг}}$ находят из кинетических данных. Согласно уравнениям (IV.88), (IV.90), (IV.91), выражение для константы скорости реакции в полярном растворителе имеет вид:

$$k = \kappa \frac{\omega_0}{2\pi} \exp \left[- \frac{(E_{\text{реорг}} + \Delta U)^2}{4E_{\text{реорг}} kT} \right] \quad (\text{IV. 107})$$

В этом выражении в отличие от формулы теории абсолютных скоростей реакций, где предэкспоненциальный множитель равен $\approx 10^{13} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}$ и тесно связан со структурой реагентов, предэкспоненциальный множитель для адиабатических реакций определяется лишь частотой либрационных колебаний растворителя ($\omega_0 \approx 10^{10} \div 10^{11} \text{ сек}^{-1}$). При небольших отрицательных энтропиях активации значения предэкспоненциальных множителей в общих теориях близки.

Так как обычно $E_{\text{реорг}}$ больше или много больше ΔU ($E_{\text{реорг}} = 60 \div 100 \text{ ккал/моль}$), энергия активации, по сути дела, также определяется в основном взаимодействием реагентов с растворителем, а не перестройкой реагирующих частиц.

Таким образом, согласно новой теории, значения константы скорости в большой степени должны определяться свойствами растворителя, что пока не подтверждено экспериментальными данными.

7. В настоящее время единственным доступным экспериментальной проверке выводом теории является вывод о зависимости энергии активации от теплоты реакции [см. (IV.91)]. Для ряда реакций, протекающих в растворе

$$\alpha(\Delta U) = \frac{dE_{\text{акт}}}{d\Delta U}$$

$$E_{\text{акт}} = \text{const} + \int \alpha(\Delta U) d\Delta U \quad (\text{IV. 108})$$

Из уравнений (IV.91) и (IV.108) следует, что

$$\alpha \equiv \frac{dE_{\text{акт}}}{d\Delta U} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta U}{2E_{\text{реорг}}} \quad (\text{IV. 109})$$

Последнее уравнение является в какой-то мере теоретическим обоснованием справедливости эмпирического соотношения Бренстеда

$$\lg k = G_{\text{АН}} + \alpha \lg K_{\text{АН}} \quad (\text{IV. 110})$$

где k — константа скорости каталитической реакции; $K_{\text{АН}}$ — константа диссоциации кислоты — катализатора; α — коэффициент; $G_{\text{АН}}$ — константа, характерная для данного типа кислоты.

Согласно (IV.109), в ряду однотипных реакций α может меняться вследствие изменения величины ΔU .

В заключение отметим, что многие из развиваемых представлений в теории химических реакций в полярных средах требуют еще дополнительных обоснований; а результаты этой теории нуждаются в широкой экспериментальной проверке. Как уже отмечалось, принимаемое всюду гармоническое приближение, удобное для упрощения конечных выражений (например, выражение для $E_{\text{реорг}}$), далеко не всегда приемлемо. В работах [47—51] отсутствуют конкретные расчеты, подтверждающие основной исходный принцип теории о том, что вероятность туннелирования при перегруппировке химических связей между атомами больше вероятности полуклассического адиабатического преодоления энергетического барьера с изменением длины связей в ходе реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjerrum N., Z. phys. Chem., **108**, 85 (1924); **118**, 252 (1925).
2. Brønsted J. N., Z. phys. Chem., **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925).
3. Marcelin A., Ann. Phys., **3**, 158 (1965).
4. Rodebush W. H., J. Chem. Phys., **1**, 440 (1933); **3**, 242 (1935); **4**, 744 (1936).
5. Rice O. K., Gerschinowitz H., J. Chem. Phys., **2**, 853 (1934).
6. Pelzer H., Wigner E., Z. phys. Chem., **B15**, 445 (1932).
7. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. Пер. с англ., М., Издательство, 1948.
8. Eyring H., J. Chem. Phys., **3**, 107 (1935).
9. Evans M. G., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., **31**, 875 (1935).
10. Laidler K. J., Polanyi J. C. in «Progress in Reaction Kinetics», v. 3, Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1965, p. 3.
11. Лейдлер К., Кинетика органических реакций. Пер. с англ. М., «Мир», 1966.
12. Темкин М. И., статья в кн. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1958. См. с. 651.
13. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Изд-во «Вышая школа», 1969.
14. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. А. Статистическая термодинамика. Пер. с англ., Издательство, 1949.
15. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, т. 2. Пер. с англ., М., Издательство, 1962. См. с. 106.

16. Стрейтвизер М. Метод молекулярных орбит для химиков-органиков. Пер. с англ., М., «Мир», 1965.
17. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. Пер. с англ., М., «Мир», 1968.
18. Leffler J. E., Grunwald E. Rates and equilibria of organic reactions. Wiley, New York, 1963.
19. Steel C., Laidler K. J., J. Chem. Phys., **34**, 1827 (1961).
20. Турро Н. Молекулярная фотохимия. Пер. с англ., М., «Мир», 1967, стр. 86.
21. Arnett E. M., McKelvey D. R. Rec. Chem. Progr., **26**, 185 (1965).
22. Winstein S., Fainberg A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5937 (1957).
23. Рудаков Е. С., Третьяков В. П., Реакционная способн. орг. соед., **2**, 142 (1965).
24. Grunwald E., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
25. Тигер Р. П., Бехли Л. С., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **9**, 912 (1968).
26. Бронштейн Н. И., Семендяев К. А. Справочник по математике. М., «Наука», 1964, См. с. 119.
27. Sutin N., Ann. Rev. Nucl. Sci., **12**, 285 (1962).
28. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. Пер. с англ., М., «Мир», 1966. См. с. 277.
29. Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J., J. Chem. Phys., **20**, 1452 (1952).
30. Pshenichnov E. A., Sokolov N. D., Int. J. Quant. Chem., **1**, 855 (1967).
31. Грюнвальд Э. в кн. «Новые проблемы физической органической химии». Пер. с англ., М., «Мир», 1969. См. с. 207.
32. Липтэй В., в сб. «Современная квантовая химия», т. 2. М., «Мир», 1968. См. с. 179.
33. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
34. Marcus R. A., J. Chem. Phys., **24**, 966, 979 (1956), Disc. Faraday Soc., **29**, 21 (1960).
35. Hush N. S., Trans. Faraday Soc., **57**, 557 (1961).
36. Сэчер Э., Лейдлер К. Дж. в кн. «Современные аспекты электрохимии». М., «Мир», 1967. См. с. 11.
37. Comprehensive Chemical Kinetics, ed. C. H. Bamford, v. 2, 342, 343, Elsevier, Amsterdam — London — New York, 1969.
38. Городинский В. А., Бахшиев Н. Г., Теор. и эксперим. химия, **7**, 631 (1971).
39. Böttcher Ch. Theory of electric polarisation, Elsevier. Amsterdam, 1952.
40. Bilot L., Kowski A., Z. Naturforsch., **18a**, 256 (1963).
41. Бахшиев Н. Г., Опт. и спектр., **10**, 717 (1961); **16**, 821 (1964).
42. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **4**, 862 (1967).
43. Коппель И. А. Канд. диссертация. Тарту, 1968.
44. Пшеничнов Е. А., Соколов Н. Д., Кинетика и катализ, **6**, 802 (1965).
45. Пшеничнов Е. А., Соколов Н. Д., Теор. и эксперим. химия, **2**, 766 (1966).
46. North A. M. The collision theory of chemical reactions in liquids, Methuen, London, Wiley, New York, 1964.
47. Левич В. Г., Итоги науки. Электрохимия 1965, Изд-во ВИНТИ, 1967.
48. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Черненко А. А., Усп. хим., **34**, 1779 (1965).
49. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Итоги науки. Электрохимия 1967, Изд. ВИНТИ, 1969.
50. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Levich V. G., Electrochim. acta, **13**, 1025 (1968).
51. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р., Воротынцев М. А., Герман Э. Д., Кузнецов А. М., Харкац Ю. И., Электрохимия **6**, 562 (1970).

-
52. Левич В. Г., Кузнецов А. М., Теор. и эксперим. химия, 6, 291 (1970).
 53. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Теор. и эксперим. химия, 6, 298 (1970).
 54. Levich V. G., Dogonadze R. R., German E., Kuznetsov A. M., Kharkats Yu. I., Electrochim. acta, 15, 353 (1970).
 55. Левич В. Г., Герман Э. Д., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Харкац Ю. И., Теор. и эксперим. химия, 6, 455 (1970).
 56. Воротынце в М. А., Кузнецов А. М., Вестник МГУ, сер. физ., вып. 2, 146 (1970).
 57. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
 58. Блюменфельд Л. А., Гольданский В. И., Подгорецкий М. И., Чернавский Д. С., Ж. структ. хим., 8, 854 (1967).

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ
НА СКОРОСТЬ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ.
ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ**

Под количественным учетом влияния среды на константу скорости элементарной реакции обычно понимают получение функции

$$k = f(a, b, c, \dots p, q, r, \dots) \quad (V.1)$$

где a, b, c, \dots — параметры, характеризующие свойства реагентов; p, q, r, \dots — параметры, характеризующие свойства среды,

которая правильно бы описывала зависимость константы скорости от среды. При этом всегда возникает вопрос, какие доступные для измерения характеристики растворителя и реагирующих веществ ответственны за наблюдаемые зависимости и поэтому должны входить в уравнение (V. 1).

Вид теоретической функции (V. 1) зависит, во-первых, от того, на какой из теорий, описывающих кинетику реакций в растворе, основывается вывод, и, во-вторых, какие из множества возможных взаимодействий реагентов со средой принимаются во внимание.

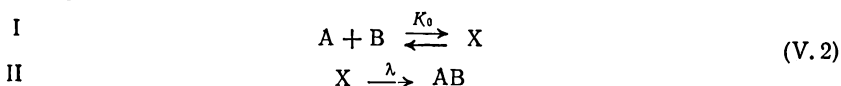
Обычно попытка решить задачу о связи константы скорости со средой в общем виде с учетом всех возможных взаимодействий приводит к получению столь сложных уравнений, что их экспериментальная проверка невозможна. Поэтому, как правило, уравнения, связывающие константу скорости со свойствами среды, выводят на основании более или менее совершенных моделей, учитывающих ограниченное число факторов.

Хорошее количественное описание экспериментальных данных теоретической зависимостью свидетельствует о том, что принятая модель действительно правильно отражает сущность происходящих в данных условиях процессов в исследуемой реакции, т. е. доминирующую роль играют именно учитываемые в этой модели типы взаимодействий. Часто изменение условий опыта может нарушить соответствие между теоретическими и экспериментальными данными, что говорит о появлении новых, не учитываемых в модели факторов.

Проблема количественного учета влияния среды на скорость жидкофазной реакции уже частично рассмотрена нами в I и IV главах настоящей книги. Некоторые классические аспекты учета влияния растворителя на кинетику реакции подробно описаны в хорошо известных монографиях Мелвин-Хьюза [1], Лейдлера [2], Бенсона [3] и Амиса [4]. Это несколько облегчает изложение проб-

лемы и освобождает нас в ряде случаев от необходимости рассмотрения некоторых вопросов.

Прежде чем перейти к рассмотрению отдельных типов реакций, заметим, что, за исключением теории Левича — Догонадзе — Кузнецова (см. гл. IV, § 7) и старой работы Христиансена [5], все существующие попытки учета влияния среды на скорость реакции основаны на следующих предположениях: о наличии равновесия (химического, диффузионного или статистического) между исходными реагирующими частицами А и В, с одной стороны, и неким «образованием» — с другой; о наличии пропорциональности между скоростью появления конечного продукта и концентрацией этого «образования». Таким образом, начиная с работ Бренстеда (1922 год) [6] и Бьеррума (1924 год) [7] принимается, что элементарная реакция состоит из двух «субэлементарных» стадий:



Откуда скорость элементарной реакции:

$$w = k_0 c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X} \quad (\text{V. 3})$$

где константа скорости k_0 равна произведению параметра λ , характеризующего вероятность превращения X в продукты реакции, и термодинамической константы равновесия K_0 , выраженной через активности

$$k_0 = \lambda K_0 \quad (\text{V. 4})$$

В уравнение для скорости реакции входит комбинация коэффициентов активности $f_A f_B / f_X$, которая отражает влияние среды на наблюдаемую константу скорости элементарной реакции в рас-
творе k :

$$k = \frac{w}{c_A c_B} = k_0 \frac{f_A f_B}{f_X} \quad (\text{V. 5})$$

или в логарифмированном виде

$$\ln k = \ln k_0 + \ln f_A + \ln f_B - \ln f_X \quad (\text{V. 6})$$

Как было показано [см. уравнения (IV. 25), (IV. 26) и (IV. 27)], уравнение (V. 6) может быть представлено также в виде

$$RT \ln k = RT \ln k_0 - [\Delta \bar{G}_{\text{сольв А}} + \Delta \bar{G}_{\text{сольв В}} - \Delta \bar{G}_{\text{сольв X}}] \quad (\text{V. 7})$$

Согласно схеме (V. 2), проблема количественного учета изменения константы скорости сводится к расчету $\Delta \bar{G}_{\text{сольв}}$ — парциальных свободных энергий сольватации реагентов или, что то же,

к расчету коэффициентов активности A , B и X . Сольватация подробно рассмотрена в гл. III.

В зависимости от развиваемых представлений промежуточное «образование» X называли «штосскомплексом» (Бьеррум); «реагирующим комплексом» (Бренстед), имея в виду промежуточное химическое соединение; «активированным комплексом» (см. гл. IV) или «диффузионной парой» (см. гл. I). Однако независимо от того, какой физический смысл вкладывался в стадию I, формальный учет эффектов среды производился через зависимость коэффициентов активности A , B и X от свойств реагентов и растворителя в предположении об установлении в реагирующей системе полного статистического равновесия. Справедливость последнего предположения является чрезвычайно важной, так как только при установлении сольватационного равновесия для X по всем степеням свободы растворителя мы можем при расчете f_X пользоваться теми же приемами; что и при расчете f для исходных частиц A и B . Эти вопросы достаточно подробно обсуждались в гл. IV.

С этой точки зрения термодинамический подход наиболее приемлем к расчету концентрации диффузионных пар (см. гл. I, § 3; гл. IV, § 6), обладающих достаточным временем жизни для установления всех сольватационных равновесий.

В рассматриваемых ниже моделях для расчета эффектов среды истинная природа промежуточного «образования» X , как правило, не учитывается. Однако всюду, где это возможно, мы будем отмечать, как конечный результат зависит от того, физическим или химическим «образованием» является X .

§ 1. ПРОСТЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ДВУХ ИОНОВ

Реакция между ионами была первой реакцией, к которой пытались применить простую электростатическую модель для расчета влияния диэлектрической проницаемости и ионной силы среды на скорость реакции. В прекрасных работах Бренстеда [6], Бьеррума [7], Дебая и Хюккеля [8], Христиансена [5] и Скэтчарда [9] были не только сформулированы основные принципы подхода к решению этой задачи, но и получены результаты, значение которых сохранилось до настоящего времени.

Модель 1а. Ионы являются точечными зарядами $z_i e$, сближающимися из бесконечности на расстояние R_{AB} , среда — сплошным бесструктурным диэлектриком (континуумом) со статической диэлектрической проницаемостью ϵ . Влияние ионной атмосферы (см. гл. II, § 3) не учитывается, т. е. $\kappa \approx 0$.

Изменение свободной энергии ΔG_X° при образовании в стандартной среде с $\epsilon = \epsilon_{\text{станд}}$ из точечных ионов A и B ионной пары X равно электростатической энергии сближения двух точечных за-

рядов z_{Ae} и z_{Be} на расстояние R_{AB} [10, 11] (см. гл. II, § 1):

$$\Delta G_X^\circ = \frac{N z_A z_B e^2}{\epsilon_{\text{станд}} R_{AB}} \quad (\text{V. 8})$$

где N — число Авогадро; умножение на него производится для получения выражения в ед. энергии/моль X .

В исследуемом растворе с $\epsilon \neq \epsilon_{\text{станд}}$

$$\Delta G_X = \frac{N z_A z_B e^2}{\epsilon R_{AB}} \quad (\text{V. 8a})$$

тогда изменение свободной энергии при переходе из стандартного раствора в исследуемый равно свободной энергии сольватации (см. гл. IV, § 4):

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_X - \Delta G_X^\circ \quad (\text{V. 9})$$

т. е.

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{N z_A z_B e^2}{R_{AB}} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\text{станд}}} \right) \quad (\text{V. 10})$$

Из уравнений (V. 7), (V. 9) и (V. 10) получим

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{z_A z_B e^2}{R_{AB} kT} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{станд}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{V. 11})$$

Это уравнение предложено Скэтчардом [9], Лейдлером и Эйрингом [12] для $\epsilon_{\text{станд}} = 1$ и Лейдлером [2] для $\epsilon_{\text{станд}} = \infty$. Модель 1а часто называется «моделью сближенных шаров» [2], так как те же уравнения (V. 8) и (V. 8a) можно получить, рассматривая энергию сближения шаров с зарядами z_{Ae} и z_{Be} и радиусами r_A и r_B при предположении, что перераспределения плотности заряда на шарах при сближении их не происходит [10, 11]. Величины r_A и r_B в выражение для энергии не входят и проявляются лишь в случае максимального сближения сфер, когда $R_{AB} = r_A + r_B$.

Модель 1б. Ионы являются жесткими проводящими сферами с радиусами r_A и r_B и зарядами z_{Ae} и z_{Be} , сконцентрированными в точке поверхности сфер. При взаимодействии сферы образуют новую сферу радиуса r_X с зарядом $(z_A + z_B)e$. Среда — континуум со статической диэлектрической проницаемостью ϵ .

Изменение свободной энергии при реакции



в стандартном растворителе с $\epsilon = \epsilon_{\text{станд}}$, равное изменению электростатической энергии соответствующих ионов W , будет описываться выражением:

$$\Delta G_X^\circ = W_X^\circ - (W_A^\circ + W_B^\circ) \quad (\text{V. 12})$$

Так как для уединенного шара [10, 11] (см. гл. II, § 1)

$$W = \frac{1}{2} \frac{z_i^2 e^2}{\epsilon r_i} \quad (\text{V. 13})$$

то

$$\Delta G_X = \frac{N(z_A + z_B)^2 e^2}{2\epsilon_{\text{станд}} r_X} - \left(\frac{N z_A^2 e^2}{2\epsilon_{\text{станд}} r_A} + \frac{N z_B^2 e^2}{2\epsilon_{\text{станд}} r_B} \right) \quad (\text{V. 14})$$

В исследуемом растворе

$$\Delta G_X = \frac{N(z_A + z_B)^2 e^2}{2\epsilon r_X} - \left(\frac{N z_A^2 e^2}{2\epsilon r_A} + \frac{N z_B^2 e^2}{2\epsilon r_B} \right) \quad (\text{V. 14a})$$

откуда, учитывая (V. 7) и (V. 9), получим:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{станд}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[\frac{(z_A + z_B)^2}{r_X} - \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_B^2}{r_B} \right] \quad (\text{V. 15})$$

Это уравнение было получено Лейдлером [2] для $\epsilon_{\text{станд}} = \infty$; в книге [13] оно использовано при условии, что $\epsilon_{\text{станд}} = 1$.

Различие уравнений (V. 11) и (V. 15) является следствием разного постулируемого распределения зарядов в «образовании» X: в модели 1а заряды остаются разделенными и

$$-2,3kT \frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)} = \frac{z_A z_B e^2}{R_{AB}} \equiv B_1 \quad (\text{V. 11a})$$

а в модели 1б происходит их «слияние»:

$$-2,3kT \frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)} = \frac{e^2}{2} \left[\frac{(z_A + z_B)^2}{r_X} - \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_B^2}{r_B} \right] \equiv B_2 \quad (\text{V. 15a})$$

Сравним, насколько существенно отличаются друг от друга наклоны прямых в координатах $\lg k - 1/\epsilon$ для обеих моделей. Примем, что при максимальном сближении $R_{AB} \approx r_A + r_B$, $r_X \approx (r_A^3 + r_B^3)^{1/3}$ и $z_B = \eta z_A$. При $r_A \approx r_B \approx r$ радиус $R_{AB} = 2r$ и $r_X \approx 1,26r$. Подставив указанные приближенные значения в выражения для B_1 и B_2 , получим:

$$B_1 = \frac{z_A^2 e^2}{2r} \eta \quad \text{и} \quad B_2 = \frac{z_A^2 e^2}{2r} \psi(\eta) \quad (\text{V. 16})$$

где

$$\psi(\eta) \approx 1,6\eta - 0,21(1 + \eta^2)^{**} \quad (\text{V. 17})$$

* Знак у членов, стоящих в квадратных скобках уравнений (V. 15) и (V. 15a), обратен обычно принятому (см., например, [2, 13]).

** Уравнение (V. 17) имеет корни: $\eta_1 \approx 7,5$ и $\eta_2 \approx 0,14$; экстремум при $\eta_{\text{макс}} \approx 3,8$ и $\psi(\eta_{\text{макс}}) \approx 2,9$; $\psi(0) = -0,21$.

Вид функции $\psi(\eta)$ представлен из рис. V. 1. Ниже приведены значения функций $\psi(\eta)$ при различных $\eta = z_B/z_A$.

η	—4,0	—3,0	—2,5	—2,0	—1,5	—1,0	—0,5	(0,14) *	
$\psi(\eta)$	—10	—6,0	—5,5	—4,3	—3,1	—2,0	—1,1	0	
$\Psi(\eta)$	—6,0	—3,9	—3,0	—2,3	—1,6	—1,0	—0,6	—0,14	
η	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	(7,5) *	10,0
$\psi(\eta)$	0,54	1,2	1,7	2,2	2,5	2,7	2,8	0	—5,2
$\Psi(\eta)$	0,04	0,2	0,2	0,2	0	—0,3	—1,2	—7,5	—15,2

* В скобках указаны практически не реализуемые, но теоретически интересные значения, при которых $\psi(\eta)=0$.

Отсюда видно, что в зависимости от значений и знака η правые части уравнений (V. 11a) и (V. 15a) могут в большей или меньшей мере отличаться друг от друга. Особенно велико это различие при реакции разноименных ионов. Например, в таком далеко не экзотическом случае — при реакции разноименных одновалентных и трехвалентных ионов энергии, вычисленные по двум формулам, отличаются более чем в 2 раза. В довольно широком интервале η ($\eta = 0,5 \div 3$) при взаимодействии одноименных ионов обе зависимости (V. 11a) и (V. 15a) практически одинаковы.

При определенных η вследствие различия в радиусах реагирующих ионов и «образования»

X может получиться, что изменение электростатической энергии, согласно (V. 12), будет близко к нулю [$\psi(\eta) \approx 0$], т. е. при наличии зарядов у обеих реагирующих частиц зависимость $\lg k$ от диэлектрической проницаемости будет отсутствовать.

Нам кажется логичным принять модель 1a для образования диффузионной пары (см. гл. I, § 3 и гл. IV, § 6), а модель 1б для образования активированного комплекса X^\ddagger (см. гл. IV). В этом случае появляется заманчивая возможность оценить свободную электростатическую энергию перехода диффузионной пары X в активированный комплекс с тем же зарядом X^\ddagger , которая равна в исследуемом растворе

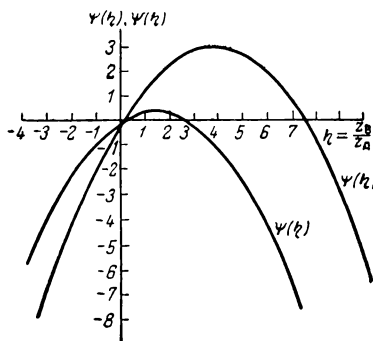


Рис. V. 1. Зависимость функций $\psi(\eta)$ и $\Psi(\eta)$ от отношения зарядов реагирующих ионов.

$$\Delta G(X \rightarrow X^\ddagger) = \Delta G_X - \Delta G_{X^\ddagger} \quad (\text{V. 18})$$

или, согласно (V.8a) и (V.14) с учетом (V.11a), (V.15a) и (V.16)

$$\Delta G (X \rightarrow X^{\pm}) = \frac{N z_A^2 e^2}{2\epsilon r} [\Psi(\eta) - \eta] = \frac{N z_A^2 e^2}{2\epsilon r} \Psi(\eta) \quad (\text{V. 19})$$

где

$$\Psi(\eta) = 0,6\eta - 0,21(1 + \eta^2) \quad (\text{V. 20})$$

Некоторые значения $\Psi(\eta)$ были приведены выше, а зависимость $\Psi(\eta)$ от η показана на рис. V.1.

Модель 1в. Ионы представляют собой проводящие шарики с зарядом $z_i e$ и средним диаметром a_i , окруженные диффузной «атмосферой» из ионов противоположного знака. Среда — континуум с диэлектрической проницаемостью ϵ , равной ϵ растворителя, и ионной силой I . Эта модель, подробно разработанная Мильнером [14] и Дебаем и Хюккелем [8], призвана определить влияние ионной силы раствора на электростатическую энергию реагирующих ионов и на их коэффициент активности. Краткое изложение теории Дебая — Хюккеля было дано в гл. II, § 3. Приведем два классических примера использования модели 1в для получения зависимости константы скорости реакции от ионной силы и диэлектрической проницаемости: вывод Христиансена [5], не использующий представления о равновесии, и вывод Бренстеда [6], основанный на схеме (V.2).

Согласно теории столкновений (см. гл. I), скорость реакции между двумя частицами А и В:

$$w = p Z' e^{-E/RT} \quad (\text{V. 21})$$

где p — вероятностный фактор; E — энергия активации; Z' — полное число столкновений между А и В в литре в единицу времени:

$$Z' = Z c'_A c'_B \quad (\text{V. 22})$$

где Z — число столкновений между двумя частицами [см. уравнение (1.2a)]; c'_A и c'_B — «рабочие» концентрации частиц А и В, равные при реакции незаряженных частиц соответствующим средним молярным концентрациям в растворе c_A и c_B (см. гл. I, § 1).

По Христиансену, в результате электростатического взаимодействия между ионами А и В «рабочая» концентрация ионов В в непосредственной близости от А не равна средней концентрации, т. е. при

$$c'_A = c_A, \quad c'_B \neq c_B \quad (\text{V. 23})$$

По Больцману, при установлении статистического равновесия в реакционной зоне вблизи А «рабочая» концентрация ионов В равна:

$$c'_B = c_B e^{-W_{AB}/kT} \quad (\text{V. 24})$$

Здесь W_{AB} (см. гл. II, § 1) выражается формулой:

$$W_{AB} = z_B e \psi'_A \quad (V. 25)$$

где ψ'_A — электростатический потенциал, созданный ионом А в растворе.

Христиансен принимает частный случай теории Дебая — Хюккеля, при котором потенциал на расстоянии R от центра иона А

$$\psi'_A = \frac{z_A e}{\epsilon R} e^{-\kappa R} \quad (V. 26)$$

Напомним, что в общем случае

$$\psi_A = \frac{z_A e}{\epsilon R} \frac{e^{-\kappa(R-a)}}{1 + \kappa a} \quad (V. 27)$$

где параметр a — расстояние максимального сближения ионов, примерно равное среднему диаметру реагирующих ионов (см. гл. I, § 3).

Если $a \ll R$ и $\kappa a \ll 1$, то выражение (V. 27) превращается в (V. 26). Из (V. 25) и (V. 26) следует, что:

$$W_{AB} = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon R} e^{-\kappa R} \quad (V. 28)$$

Для разбавленных растворов, в которых $\kappa R \ll 1$, разлагая экспоненту в ряд, получим:

$$W_{AB} \approx \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon R} - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon} \kappa \quad (V. 29)$$

Комбинируя уравнения (V. 21), (V. 22), (V. 24) и (V. 29) и учитывая (V. 23), получим выражение для скорости реакции, которое в логарифмической форме имеет вид:

$$\ln W = \ln k'_0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T R} + \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T} \kappa + \ln c_A c_B \quad (V. 30)$$

где

$$k'_0 = p Z e^{-E/RT} \quad (V. 31)$$

является, по сути дела, константой скорости при $\epsilon = \infty$, т. е. в таких условиях, при которых электростатическая природа реагирующих частиц не проявляется, а играют роль лишь химические силы. Константа скорости выражается уравнением, называемым уравнением Бренстеда — Христиансена — Скэтчарда:

$$\ln k = \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow \infty \\ \kappa = 0}} \ln k'_0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T} \cdot \frac{1}{R} + \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T} \kappa \quad (V. 32)$$

Вспомним (см. гл. II, § 3), что:

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N e^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{T} = A' \sqrt{T} \quad (\text{V. 33})$$

где $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ — ионная сила раствора.

Запишем (V. 32) в виде:

$$\ln k = \ln k'_0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T} \cdot \frac{1}{R} + \frac{z_A z_B e^2 A'}{\epsilon k T} \sqrt{T} \quad (\text{V. 34})$$

$\begin{matrix} \epsilon = \infty \\ \kappa = 0 \end{matrix}$

Метод Христиансена может быть применен для учета влияния на наблюдаемую скорость реакции любых ван-дер-ваальсовых парных взаимодействий между реагирующими частицами А и В (см. гл. II). Уравнение (V. 24), записанное в более общем виде

$$c'_B = c_B e^{-\Delta G_{AB}/RT} \quad (\text{V. 34a})$$

отражает отклонение концентрации частиц В вблизи А от средней объемной концентрации c_B , если энергия взаимодействия между А и В равна ΔG_{AB} , причем $\Delta G_{AB} = \Delta G_{\text{кул}} + \Delta G_{\text{инд}} + \Delta G_{\text{дисп.}}$. Под $\Delta G_{\text{кул}}$ надо понимать все виды кулоновского взаимодействия, включающие ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные. Вклад, вносимый силами отталкивания, должен быть уже учтен в энергии активации E [см. уравнение (V. 31)], а k'_0 будет константой скорости реакции в таких идеализированных условиях, при которых никаких взаимодействий между частицами А и В, кроме обменных, нет.

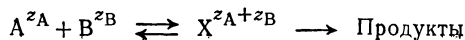
Уравнения, отражающие зависимость константы скорости реакции от диэлектрической проницаемости и ионной силы, можно получить также, используя формулу для коэффициента активности иона из теории Дебая—Хюккеля (см. гл. II, § 3) и уравнение (V. 5). Коэффициент активности иона, окруженного атмосферой из ионов противоположного знака, связан с ионной силой формулой:

$$\ln f_i = - \frac{z_i^2 e^2 A' \sqrt{T}}{2 \epsilon k T (1 + A' a_i \sqrt{T})} \quad (\text{V. 35})$$

При разбавлении раствора ($I \rightarrow 0$) формула превращается в так называемый предельный закон Дебая—Хюккеля:

$$\ln f_i = - \frac{z_i^2 e^2 A' \sqrt{T}}{2 \epsilon k T} = - z_i^2 A \sqrt{T} \quad (\text{V. 36})$$

Нетрудно увидеть, что для реакции



комбинируя (V.6), например, с (V.36), получим:

$$\ln k = \ln k_0 + 2z_A z_B A \sqrt{I} \quad (\text{V.37})$$

Влияние ионной силы раствора, значение которой определяется общей концентрацией ионов, в том числе и не участвующих в реакции, на константу скорости, описываемое уравнением (V.37), носит название первичного солевого эффекта. Сопоставляя уравнения (V.37) и (V.34), можно увидеть, что они идентичны, причем:

$$\ln k_0 = \ln k'_0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T} \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{V.38})$$

Параметр R , входящий в уравнения (V.34) и (V.38), характеризует расстояние между центрами ионов в «образовании» X . В рамках сделанных упрощений в уравнении (V.27) $R \gg a$, т. е. $R \gg r_A, r_B$, и X скорее является диффузионной парой, чем активированным комплексом (см. гл. IV, § 6).

Уравнение (V.37) тщательно проверяли в большом числе исследований, среди которых наиболее полным следует считать критический обзор Дэвиса [15]. Одним из важных критериев проверки уравнения (V.37) является изменение наклона прямой в координатах $\lg(k/k_0) - \sqrt{I}$ в зависимости от зарядности реагирующих ионов:

$$\frac{\partial \lg \frac{k}{k_0}}{\partial \sqrt{I}} = 2z_A z_B A_{10} \equiv B_3 \quad (\text{V.39})$$

Для воды при 25 °C при расчетах в десятичных логарифмах $A \approx 0,51 \text{ Å}^{-1} (\text{л/моль})^{1/2}$.

Формула (V.37) и соответственно (V.39) справедливы для водных растворов при ионных силах, не превышающих 0,005 моль/л. При больших ионных силах зависимость $\lg(k/k_0)$ от ионной силы уже описывается формулой, получаемой на основании уравнений (V.6) и (V.35):

$$\lg k = \lg k_0 + 2z_A z_B A_{10} \frac{\sqrt{I}}{1 + A'_{10} a \sqrt{I}} \quad (\text{V.40})$$

где a — обычно эмпирически подбираемая величина, равная примерно 3 Å, $A'_{10} (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = 0,33 \text{ Å}^{-1} (\text{л/моль})$

Учитывая значения A_{10} и A'_{10} , запишем формулу (V.40) для водных растворов в часто используемом виде:

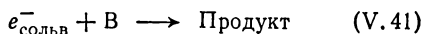
$$\lg k \approx \lg k_0 + z_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{V.40a})$$

Уравнения (V.40) и (V.40a) обычно удовлетворительно описывают экспериментальные данные при ионной силе водных

растворов одно-одновалентных ионов, не превышающей 0,01 моль/л, и I растворов многовалентных ионов, меньшей 0,001 моль/л. В литературе приведено множество примеров использования уравнений (V.34) и (V.40). Не будем приводить здесь хорошо известный график (см., например, [2]) зависимости $\lg(k/k_0)$ от ионной силы для ряда ионных реакций, впервые помещенный в работе Ла-Мера [16], а для иллюстрации справедливости уравнения (V.40a) рассмотрим некоторые данные из обзора Брауна и Дейнтонна [17].

Для доказательства того, что в определенных условиях* реагентом действительно является гидратированный электрон $e_{\text{сольв}}^-$,

авторами [17] было проведено изучение кинетики его реакций с различными веществами В (рис. V.2), обладающими разными значениями z_B



Согласно уравнению (V.40a), наклоны прямых в координатах $\lg k - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$ будут равны: -1 (кривая 1), $+2$ (2), -1 (3), $+1$ (4), 0 (5). Эти данные убедили авторов в том, что одним из реагентов является частица, имеющая единичный отрицательный заряд.

Рис. V.2. Влияние ионной силы на скорость взаимодействия гидратированного электрона с частицами разной зарядности [17]:

1 — Ag^+ ; 2 — $\text{KFe}(\text{CN})_6^{2-}$; 3 — H_3O^+ ; 4 — NO_2^- ; 5 — O_2 и H_2O_2 .

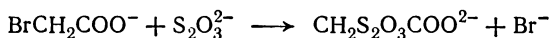
Однако в литературе известны и многочисленные случаи отклонения наблюдаемых в эксперименте зависимостей от теоретических, полученных на основании простейших моделей 1а, 1б и 1в. Не говоря уже о том, что рассмотрение явлений сольватации с чисто электростатических позиций не учитывает всего многообразия взаимодействий в растворе (см. гл. II и III), даже электростатическая картина явления в моделях излишне упрощена.

Перечислим вкратце основные недостатки простейших электростатических моделей.

1. Не учитывается ассоциация между разноименными ионами с образованием ионных пар, тройников и т. д. (см. гл. III, § 3). Ионная ассоциация между посторонними и реагирующими ионами наиболее существенна в присутствии многовалентных катионов (Mg^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} и т. д.). Она, во-первых, изменяет истинную ионную силу раствора, и, во-вторых, в системе появляются новые нейтральные или заряженные реагирующие частицы. Последнее изме-

* Электроны генерировались γ -облучением; реакция изучалась в воде при 25 °С.

няет зависимость константы от ионной силы, так как изменяется заряд X. Например в хорошо изученной [16] реакции бромацетат-иона с тиосульфат-ионом



При низких концентрациях солей натрия и калия в водных растворах уравнение (V.40a) прекрасно выполняется. График в координатах $\lg k - \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$ является прямой с теоретическим наклоном, равным +2. Введение двухвалентных катионов Me^{2+} вызывает существенное отклонение от простого закона. В этом случае выражение для скорости реакции следует писать так [16]:

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{dt} = k_0[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{BrCH}_2\text{COO}^-] \frac{f_1 f_2}{f_3} + k'[\text{Me}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{BrCH}_2\text{COO}^-] \frac{f_1 f_2 f_3}{f_1} \quad (\text{V. 42})$$

где f_1 , f_2 , f_3 — коэффициенты активности одно-, двух- и трехвалентных ионов.

Последний член в уравнении (V.42) в отличие от первого связан с ионной силой теоретическим коэффициентом —4. С учетом поправок на ассоциацию удается теоретически описать ионную реакцию в присутствии многовалентных ионов до $I \approx 0,1$ моль/л.

2. Радиус иона r_i и расстояние максимального сближения ионов a — величины по-существу неопределенные. Входящие в теоретические формулы радиусы включают размеры ближайших молекул растворителя из сольватной оболочки или их фрагментов (см. гл. III, § 2, 3). Например, иногда принимают, что для водных растворов в значение радиуса катиона входит диаметр атома кислорода в молекуле воды (см. гл. IV, § 5). Особенно сложно определение радиуса промежуточного «образования» X.

3. Не учитывается поляризация среды ионами диэлектрика, приводящая в сильных ионных полях к изменению диэлектрической проницаемости растворителя вблизи иона (см. гл. III, § 2).

4. Не учитывается, что диэлектрическая проницаемость среды является функцией частоты приложенного поля $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ (см. гл. II, § 3) и что расчет энергии сольватации промежуточных «образований» должен проводиться в соответствии с их временами жизни, причем для короткоживущих «образований» должны учитываться лишь «быстрые», высокочастотные значения ε (см. гл. IV, § 5, 7).

5. Не учитывается взаимная поляризация ионов и распределение заряда в ионе.

а. Даже при рассмотрении ионов как проводящих шариков, заряд которых сосредоточен на их поверхности, расчет энергии взаимодействия на расстояниях, сравнимых с радиусом шара, должен

учитывать изменение поверхностной плотности зарядов ионов в результате их сближения.

б. Если принять, что заряд иона равномерно распределен по объему шара, то числовой коэффициент в выражении (V.13) должен измениться [10]:

$$W' = \frac{3}{5} \frac{z_i^2 e^2}{\epsilon r_i}$$

Это приводит к изменению коэффициента B_2 в выражении (V.15a) в 1,2 раза.

в. Взаимная поляризация сложных ионов, представляющих собой сложные комбинации элементарных зарядов с несимметричным расположением центра заряда, существенно меняет и энергию взаимодействия, и геометрию сближения частиц (см. гл. III, § 3).

г. Учет конкретного распределения зарядов в сложном ионе может существенно изменить вид и числовое значение коэффициента B_2 в выражении для зависимости константы скорости от диэлектрической проницаемости среды.

§ 2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦАХ

Роль строения реагирующих частиц и свойств среды может быть учтена путем расчета на основании схемы (V.2) и уравнения (V.6) коэффициентов активности реагентов и промежуточного «образования» X.

Одной из наиболее совершенных моделей для расчета коэффициента активности растворенной частицы, помещенной в диэлектрическую среду, является модель Кирквуда, предложенная им в 1934 г.

Модель Кирквуда (модель 2a [18])

Кирквуд полагал, что при переходе из идеального раствора с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 в реальный с диэлектрической проницаемостью ϵ изменение химического потенциала частицы, представляющей собой сложный ион в широком смысле слова, определяется только изменением электростатической энергии системы:

$$kT \ln f = W - W_0$$

где W — работа заряджения* иона в среде с ϵ , равная его электростатической свободной энергии; W_0 — работа заряджения иона в среде с ϵ_0 .

* Работой заряджения называется общая работа переноса отдельных зарядов на первоначально незаряженную сферу таким образом, чтобы они в сумме составили полный заряд с необходимым распределением по сфере.

В основе модели 2а лежат следующие предположения:

- 1) сложный ион является сферическим;
- 2) взаимодействие между ионами мало;
- 3) мультипольный момент иона больше того же момента молекул растворителя;
- 4) неэлектростатические отклонения от идеальности незначительны;
- 5) концентрация ионов в растворе мала и ионная сила равна нулю.

Схема распределения зарядов в модели сложного сферического иона приведена на рис. V.3. Внутри сферы радиуса b расположено M дискретных точечных зарядов $e_1, e_2 \dots e_k, e_l \dots e_M$, координаты которых r_k, r_l — расстояния от центра сферы, θ_{kl} — углы, R_{kl} — расстояния между зарядами. Диэлектрическая проницаемость внутри сферы равна ϵ_i , вне сферы ϵ , причем $\epsilon_i < \epsilon$.

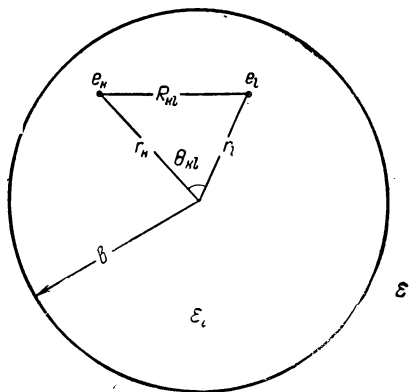


Рис. V.3. Модель сложного сферического иона по Кирквуду [18].

Работа заряджения такого иона W , если за нуль принимается полностью незаряженное состояние, равна [18, 19]:

$$W = \frac{1}{2\epsilon_i} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \frac{e_k e_l}{R_{kl}} + \frac{1}{2\epsilon_i} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) Q_n (\epsilon_i - \epsilon)}{b^{2n+1} [(n+1)\epsilon + n\epsilon_i]} \quad (\text{V. 43})$$

где

$$Q_n = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M e_k e_l r_k^n r_l^n P_n(\cos \theta_{kl}) \quad (\text{V. 43a})$$

Здесь $P_n(\cos \theta_{kl})$ — полином Лежандра*.

Первый член уравнения (V.43) представляет собой не зависящую от свойств растворителя электростатическую свободную энергию системы точечных зарядов в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_i . Он содержит члены с $k = l$, которые являются «собственной энергией точечного заряда», равной бесконечно большой величине [20]. Однако этот член отсутствует в конечном выражении (V.44) для коэффициента активности. Второй член равен электростатической свободной энергии системы молекула — растворитель. Он является наиболее важным в этой модели.

* Полином Лежандра $P(x) = (1/2^n n!) \{d^n [(x^2 - 1)^n] / dx^n\}$. Например, $P_0(x) = 0$; $P_1(x) = x$; $P_2(x) = 1/2 (3x^2 - 1)$ и т. д.

Из уравнений (V.42) и (V.43) следует, что:

$$\ln f = \frac{1}{2\varepsilon_i kT} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) Q_n}{b^{2n+1}} \left[\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{(n+1)\varepsilon + \varepsilon_i} - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{(n+1)\varepsilon_0 + n\varepsilon_i} \right] \quad (\text{V. 44})$$

В зависимости от того, чему равна ε_i (1 или 2), выбор значения которой почти произволен, выражение для коэффициента активности принимает различный вид. В цитируемой работе Кирквуда [18] принято, что $\varepsilon_i = 1$ и $\varepsilon_0 = 1$. Для этого случая:

$$\ln f = \frac{1}{2kT} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) Q_n}{b^{2n+1}} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{(n+1)\varepsilon + n} \quad (\text{V. 45})$$

В этом выражении параметры Q_n равны в зависимости от n :

$$\begin{aligned} Q_0 &= z^2 e \\ Q_1 &= R^2 e^2 = \mu^2 \\ Q_2 &= 3\mu^2 \left(r^2 - \frac{R^2}{4} \right) \\ Q_3 &= 6\mu^2 \left(r^4 - \frac{5}{8} r^2 R^2 + \frac{5}{48} R^4 \right) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (\text{V. 46})$$

Если $Q_0 = 0$, то сложный ион представляет собой диполь с расстоянием между зарядами, равным R и $Q_1 = R^2 e^2$; ограничиваясь $n = 1$, получим

$$\ln f = \frac{1}{2kT} \cdot \frac{2Q_1}{b^3} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{2\varepsilon + 1} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{\mu^2}{b^3} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{V. 47})$$

При $n = 2$ в выражении для $\ln f$ прибавляется еще один член:

$$\frac{1}{2kT} \frac{3\mu^2 \left(r^2 - \frac{R^2}{4} \right)}{b^5} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{3\varepsilon + 2} \text{ и т. д.}$$

Знаменитая формула Кирквуда, связывающая изменение свободной энергии диполя в зависимости от диэлектрической проницаемости среды с дипольным моментом и радиусом диполя, представляет собой, таким образом, один из членов произвольно ограниченного ряда (V.45) с $n = 1$:

$$\Delta \bar{G}_{\text{сольв}} = kT \ln f = -\frac{\mu^2}{b^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{V. 48})$$

Интересно отметить, что в форме уравнения (V.48) формула Кирквуда ни разу не фигурирует в оригинальной статье [18]. Между тем именно в этом виде формула Кирквуда широко известна. Любопытно также и то, что качественно ту же зависимость $\ln f$ дипольной молекулы от диэлектрической проницаемости среды полу-

чил Белл [21] на год раньше Кирквуда, однако вывод Кирквуда является более строгим.

В литературе имеется много примеров проверки уравнения (V.48), причем очень часто теоретические расчеты хорошо совпадают с экспериментальными данными. Приведем в качестве примера работу Мартина [22], в которой имеются данные о коэффициентах активности ряда полярных производных бензола в различных средах. На рис. V. 4 показана зависимость $-\lg f$ от функции Кирквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Интервал концентраций используемых веществ составлял от 0,1 до 1,0 мол. долей.

Как видно из рис. V. 4, наблюдается неплохая корреляция по уравнению (V. 48). Интересно (и это является серьезным подтверждением справедливости формулы Кирквуда), что радиусы ряда полярных молекул, рассчитанные из наклонов прямых в координатах $\lg f - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ при известных μ , удовлетворительно совпадают со значениями радиусов молекул, найденных по плотности чистых жидкостей (табл. V. 1).

Таблица V.1. Значения b , вычисленные по уравнению Кирквуда, и r , найденные по плотности, для некоторых полярных жидкостей [22]

Вещество	μ , D	b , Å	r , Å	Вещество	μ , D	b , Å	r , Å
Анизол	1,27	2,10	3,18	Бромбензол	1,55	2,90	3,14
Анилин	1,55	2,26	3,00	Нитробензол	3,95	3,55	3,12
Бензиловый спирт	1,70	1,93	3,12	Фенол	1,50	2,18	3,00
Бензонитрил	3,90	2,95	3,12	Хлорбензол	1,56	3,09	3,11

Комбинируя уравнение (V.48) с (V.6), получим выражение для константы скорости реакции двух дипольных молекул с моментами μ_A и μ_B , образующих промежуточный продукт X с моментом μ_X

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{b^3} \quad (\text{V. 49})$$

где

$$\sum \frac{\mu^2}{b^3} = \frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_X^2}{b_X^3} \quad (\text{V. 50})$$

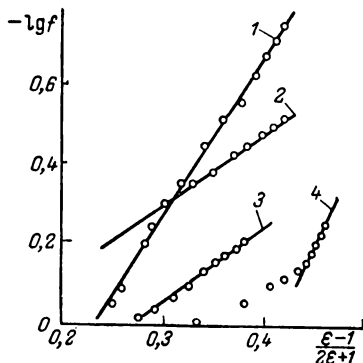


Рис. V. 4. Зависимость коэффициента активности некоторых полярных веществ в смесях их с бензолом от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ [22]: 1 — бензиловый спирт; 2 — фенол; 3 — анилин; 4 — бензонитрил.

В дифференциальной форме уравнение (V.49) при замене натуральных логарифмов на десятичные выглядит так:

$$-2,3kT \frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right)} = \sum \frac{\mu^2}{b^3} \equiv B_4 \quad (\text{V. 49a})$$

Применение уравнения (V.49a) при изучении диполь-дипольных реакций будет освещено в § 4 этой главы, а также в гл. VIII и IX.

Теория Кирквуда в дальнейшем развивалась в работах Кирквуда и Вестгеймера [19], Лейдлера и Ландскронера [23], Тенфорда и Кирквуда [24, 25], Хироми [27].

Модель Лейдлера и Ландскронера (модель 2б)

Хотя Кирквуд уже в первых работах [18, 19] сформулировал в общем виде зависимость коэффициента активности сложного иона от конкретного распределения отдельных зарядов, до работы Лейдлера и Ландскронера (1956 г.) [23] он не сделал попытку проверить этот вывод на конкретных расчетах. Лишь через двадцать лет (в 1957 г.) появились его работы с Тенфордом [24—26] по учету конкретной структуры иона на примере белковых ионов при расчете электростатической энергии иона.

Модель 2б включает те же предположения, что и модель 2а, однако специально оговаривается условие $r_k < b$, т. е. достаточного удаления дискретных зарядов сложного иона от его поверхности. Как показали Лейдлер и Ландскронер [23], это условие обеспечивает быструю сходимость суммы в уравнении (V.43). При таком условии действительно можно ограничиться двумя членами ряда со степенями $n = 0$ и $n = 1$, как это делал Кирквуд. В общем случае $Q_0 = z^2 e^2$ и $Q_1 = G_1 e^2$, где G_1 — параметр, зависящий от распределения зарядов в сложном ионе и численно пропорциональный квадрату дипольного момента иона (размерность $[G_1] = \text{см}^2$).

Работа Лейдлера и Ландскронера важна тем, что является существенно новым шагом в развитии электростатических представлений. Авторы впервые попытались исходя из предполагаемой структуры сложного иона рассчитать функцию Q , в общем виде записанную Кирквудом.

Если принять по работе [19], что $\varepsilon_i = 2$ и $\varepsilon_0 = 1$, то согласно уравнению (V.44):

$$\ln f = \frac{1}{2kT} \left[\frac{(0+1)Q_0}{2b^{0+1}} \left(\frac{2-\varepsilon}{(0+1)\varepsilon+0} - \frac{2-1}{1+0} \right) + \right. \\ \left. + \frac{(1+1)Q_1}{2b^{2+1}} \left(\frac{2-\varepsilon}{2\varepsilon+2} - \frac{1}{4} \right) \right] \quad (\text{V. 51})$$

т. е.

$$\ln f = \frac{z^2 e^2}{2kTb} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) + \frac{3G_1 e^2}{8kTb^3} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon + 1} \right)$$

но

$$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon + 1} = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{\varepsilon^3} + \dots \right)$$

При больших ε можно пренебречь членами, начиная с $1/\varepsilon^2$, и получить, что

$$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon + 1} = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \approx \left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \approx 2 \left(\frac{1}{\varepsilon} - 0,5 \right)$$

Конечное выражение для зависимости коэффициента активности сложного иона от диэлектрической проницаемости по модели 2b имеет вид:

$$\ln f = \frac{z^2 e^2}{2kTb} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) + \frac{3G_i e^2}{8kTb^3} \left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \quad (\text{V. 52})$$

Первый член этого уравнения представляет собой уравнение Борна, а второй член, который в случае единичного (точечного) заряда был бы равен нулю, вносит в коэффициент активности вклад, связанный с распределением зарядов внутри сферы.

Согласно уравнению (V.52), между $\ln f$ и $1/\varepsilon$ должна наблюдаться линейная зависимость, в соответствии с которой

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)} = \frac{e^2}{kT} \left(\frac{z^2}{2b} + \frac{3}{4} \frac{G_i}{b^3} \right) \quad (\text{V. 53})$$

Далее на примерах применения уравнений Кирквуда к кинетическим данным будет показано, что противоречий в том, что $\ln f$ или $\ln k$ одновременно являются линейными функциями от $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ и от $1/\varepsilon$, нет (см. гл. V, § 4).

Комбинируя уравнения (V.52) и (V.6), получим выражение для константы скорости реакции $A + B \rightleftharpoons X \rightarrow \text{Продукты}$:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \sum \frac{z_i^2}{b_i} + \frac{3}{8} \frac{e^2}{kT} + \left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \sum \frac{G_i^2}{b_i^3} \quad (\text{V. 54})$$

где

$$\sum \frac{z_i^2}{b_i} = \frac{z_A^2}{b_A} + \frac{z_B^2}{b_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{b_X} \quad (\text{V. 55})^*$$

и

$$\sum \frac{G_i}{b_i^3} = \frac{G_A}{b_A^3} + \frac{G_B}{b_B^3} - \frac{G_X}{b_X^3} \quad (\text{V. 56})$$

* Обратите внимание на то, что порядок слагаемых в (V.55) отличается от порядка в (V.15) и (V.15a).

Дифференциальная форма уравнения (V.54) с заменой натуральных логарифмов на десятичные записывается так:

$$2,3kT \frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} = \frac{e^2}{2} \left(\sum \frac{z_i^2}{b_i} + \frac{3}{2} \sum \frac{G_i}{b_i^3} \right) \equiv B_5 \quad (\text{V. 57})$$

Уравнение (V.54) является универсальным. При $z_A = z_B = 0$ оно описывает реакцию двух диполей. В этом случае:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{3e^2}{8kT} \left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right) \sum \frac{G_i}{b_i^3} \quad (\text{V. 58})$$

Уравнение (V.58) отличается от (V.49) только потому, что в одном случае было принято $\varepsilon_i = 2$, а в другом — $\varepsilon_i = 1$.

При отсутствии распределения зарядов, т. е. при $G_i = 0$, получается известное нам уравнение (V.15) для реакции двух бесструктурных ионов — шариков. Уравнение (V.54) описывает реакцию двух сложных ионов, имеющих не равный нулю суммарный заряд и обладающих распределением зарядов, характеризующимся параметром G_i . Естественно, что распределение зарядов может быть найдено только из некой модельной структуры реагирующих частиц и «образования» X.

Модель и метод Хироми (модель 2в)

Эта модель включает те же предположения, что и модель 2а, но главным условием является значительное превышение диэлектрической проницаемости среды над диэлектрической проницаемостью самой сферы: $\varepsilon_i \ll \varepsilon_0$ и $\varepsilon_i \ll \varepsilon$ при $\varepsilon_i = 2$. В отличие от модели 2б в модели 2в $r_\kappa \approx b$, т. е. заряды e_κ могут быть расположены сколь угодно близко к поверхности сферы, что наиболее правильно отражает строение больших молекул. Хироми [27] провел наиболее полное исследование моделей Кирквуда и Лейдлера — Ландскронера. Он показал, что из структурных соображений $r_\kappa \approx b$, так что условие Лейдлера — Ландскронера ($r_\kappa < b$), необходимое для сходимости ряда (V.43), не может быть принято. Тогда в качестве альтернативы условием применимости модели Кирквуда должно быть $\varepsilon_i \ll \varepsilon, \varepsilon_0$. При этом ряд (V.43) станет быстро сходящимся, что позволит в конечном выражении для коэффициента активности ограничиться двумя членами суммы.

Хироми сделал небольшие преобразования исходного выражения (V.43), вынеся в знаменателе за скобку ε и поделив на него числитель:

$$W = \frac{1}{2\varepsilon_i} \sum_{\kappa=1}^M \sum_{l=1}^M \frac{e_\kappa e_l}{R_{\kappa l}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_i} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) Q_n}{b^{2n+1} \left[(n+1) + n \frac{\varepsilon_l}{\varepsilon} \right]} \quad (\text{V. 436})$$

Затем он представил Q_n в уравнении (V. 43) в виде двух членов:

$$Q_n = \sum_{\kappa=1}^M e_{\kappa}^2 r_{\kappa}^{2n} + \sum_{\kappa=1}^M \sum_{l \neq \kappa} e_{\kappa} e_l r_{\kappa}^n r_l^n P_n(\cos \theta_{\kappa l}) \quad (\text{V. 59})$$

и получил следующее выражение для работы заряджения сложного иона:

$$W_0 = \frac{1}{2\epsilon_l} \left[\sum_{\kappa=1}^M \sum_{l=1}^M \frac{e_{\kappa} e_l}{R_{\kappa l}} - \frac{1}{b} \left(\sum_{\kappa=1}^M e_{\kappa}^2 f'_{\kappa\kappa} + \sum_{\kappa=1}^M \sum_{l \neq \kappa} e_{\kappa} e_l g'_{\kappa l} \right) \right] + \\ + \frac{1}{2\epsilon b} \left[\sum_{\kappa=1}^M e_{\kappa}^2 f_{\kappa\kappa} + \sum_{\kappa=1}^M \sum_{l \neq \kappa} e_{\kappa} e_l g_{\kappa l} \right] \quad (\text{V. 60})$$

где

$$f_{\kappa\kappa} = \frac{2}{1 - \alpha_{\kappa\kappa}} + \frac{1}{\alpha_{\kappa\kappa}} \ln(1 - \alpha_{\kappa\kappa}) \\ g_{\kappa l} = \frac{2}{(1 - 2\alpha_{\kappa l}\alpha_{\kappa l} + \alpha_{\kappa l}^2)^{1/2}} + \frac{1}{\alpha_{\kappa l}} \ln \frac{1 - \alpha_{\kappa l}}{(1 - 2\alpha_{\kappa l}\alpha_{\kappa l} + \alpha_{\kappa l}^2)^{1/2} + \alpha_{\kappa l} - \alpha_{\kappa l}} \quad (\text{V. 61}) \\ f'_{\kappa\kappa} = \frac{1}{1 - \alpha_{\kappa\kappa}} \\ g'_{\kappa l} = \frac{1}{(1 - 2\alpha_{\kappa l}\alpha_{\kappa l} + \alpha_{\kappa l}^2)^{1/2}} \\ \alpha_{\kappa l} = \frac{r_{\kappa} r_l}{b^2}; \quad \alpha_{\kappa\kappa} = \left(\frac{r_{\kappa}}{b} \right)^2; \quad \alpha_{\kappa l} = \cos \theta_{\kappa l}$$

Суммирование в первом члене уравнения (V.59) дает значения f и f' , а во втором — значения g и g' .

Выражение для коэффициента активности имеет вид:

$$\ln f = \frac{e^2 L}{2b\kappa T} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{V. 62})$$

где L — параметр, называемый «функцией конфигурации заряда», схожий с параметром G_i модели 26 и зависящий от характера распределения заряда, т. е. $L = F(e_{\kappa}, e_l \dots r_{\kappa} r_l \dots \theta_{\kappa l}, b)$.

Величина L/b представляет собой по физическому смыслу «чувствительность» свободной энергии растворенной частицы к изменению диэлектрической проницаемости среды. Согласно Хироми

$$L = \sum_{\kappa=1}^M \xi_{\kappa}^2 f_{\kappa\kappa} + \sum_{\kappa=1}^M \sum_{l \neq \kappa} \xi_{\kappa} \xi_l g_{\kappa l} \quad (\text{V. 63})$$

где ξ_{κ} — валентность заряда e_{κ} , т. е. $\xi_{\kappa} = e_{\kappa}/e$, где e — заряд электрона.

Таким образом, зная строение сложного иона или молекулы, можно вычислить характерную для него «функцию конфигурации

заряда». Значения $f_{\kappa\kappa}$ и $g_{\kappa i}$ легко могут быть рассчитаны с помощью таблиц, приведенных в работе [27].

В таблицах приведены значения f и g для различных κ и α , что очень упрощает расчет величин L . Для $\kappa = 0$ значения f и g равны единице, а значение g при $\alpha = 1$ равно значению f при соответствующих κ .

Из уравнений (V.62) и (V.6) следует, что выражение для константы скорости реакции $A + B \rightleftharpoons X \rightarrow \text{Продукты}$ имеет вид:

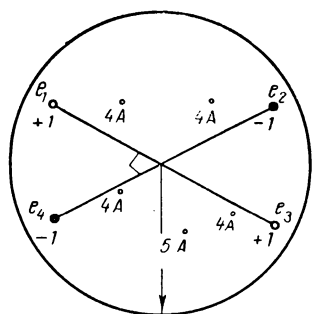


Рис. V.5. Модель сферического дипольного иона.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \sum \frac{L_i}{b_i} \quad (\text{V. 64})$$

где

$$\sum \frac{L_i}{b_i} \equiv \frac{L_A}{b_A} + \frac{L_B}{b_B} - \frac{L_X}{b_X} \quad (\text{V. 65})$$

В дифференциальной формуле с десятичными логарифмами зависимость (V.64) запишется так:

$$2,3kT \frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)} = \frac{e^2}{2} \sum \frac{L_i}{b_i} \equiv B_6 \quad (\text{V. 66})$$

Величина L_i зависит от положения центра сферы, который в каждом конкретном случае следует специально выбрать. В первом приближении за центр сферы сложного иона или молекулы можно принять их геометрический центр.

Рассчитаем в качестве примера функцию конфигурации заряда L гипотетического дипольного иона, изображенного на рис. V.5, имеющего единичные положительные заряды e_1 и e_3 и единичные отрицательные заряды e_2 и e_4 , расположенные на одинаковом расстоянии, равном 4 Å от центра сферы. Диаметры, соединяющие заряды $e_1 - e_3$ и $e_2 - e_4$, перпендикулярны друг другу; радиус сферы равен 5 Å.

Выражение для L в соответствии с (V.63) можно записать

$$L = \xi_{11}^2 f_{11} + \xi_{22}^2 f_{22} + \xi_{33}^2 f_{33} + \xi_{44}^2 f_{44} + 2\xi_{12} \xi_{21} g_{12} + 2\xi_{13} \xi_{31} g_{13} + \\ + 2\xi_{14} \xi_{41} g_{14} + 2\xi_{23} \xi_{32} g_{23} + 2\xi_{24} \xi_{42} g_{24} + 2\xi_{34} \xi_{43} g_{34} \quad (\text{V. 67})$$

где

$$\xi_1 = \xi_3 = -\xi_2 = -\xi_4 = 1 \quad (\text{V. 68})$$

В соответствии с условием задачи

$$b = 5 \text{ Å} \\ r_1 = r_2 = r_3 = r_4 = 4 \text{ Å} \\ \kappa_{11} = \kappa_{22} = \dots \kappa_{12} = \dots \kappa_{34} = \left(\frac{r}{b} \right)^2 = 0,64 \quad (\text{V. 69}) \\ \alpha_{12} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{34} = \cos 90^\circ = 0 \\ \alpha_{13} = \alpha_{24} = \cos 180^\circ = -1$$

Значения $f(x)$ и $g(x, \alpha)$, найденные по таблице Хироми, будут равны

$$\begin{aligned} f_{11} = f_{22} = f_{33} = f_{44} &= 3,98 \\ g_{12} = g_{14} = g_{23} = g_{34} &= 0,743 \\ g_{13} = g_{24} &= 0,447 \end{aligned}$$

Следовательно

$$L = 4 \cdot 3,98 - 2 \cdot 4 \cdot 0,743 + 2 \cdot 2 \cdot 0,447 = 11,76 \quad (\text{V. 70})$$

Предположим, что идет мономолекулярная реакция



где A — нейтральная молекула, не имеющая заметного распределения зарядов ($L_A = 0$); X^\ddagger — активированный комплекс, аналогичный частице, изображенной на рис. V. 5.

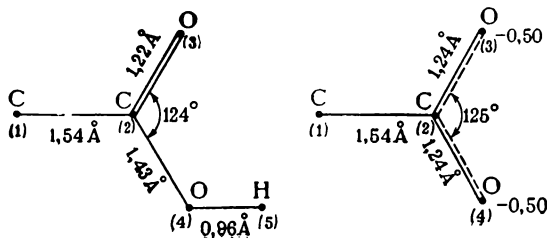
Так как обе частицы не имеют заряда и дипольного момента, то по уравнениям моделей 1а, 1б, 1в, 2а и даже 2б наклон в координатах $\partial \lg k / \partial (1/\epsilon)$ для этой реакции должен быть равным нулю.

По методу Хироми из формул (V.66) и (V.65), используя (V.69) и (V.70), для 25 °C получим:

$$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left(\frac{L_A}{b_A} - \frac{L_{X^\ddagger}}{b_{X^\ddagger}} \right) = -121,7 \frac{11,8}{5} = -286 \quad (\text{V. 71})$$

Этот простой пример показывает, что метод Хироми может объяснить часто непонятную существенную зависимость $\lg k$ от $1/\epsilon$ для мономолекулярных реакций, в которых исходный реагент и активированный комплекс, грубо говоря, сходны между собой.

Аналогично можно рассчитать функцию конфигурации заряда реальной молекулы или группы атомов. Например, для молекулы воды, имеющей длину связи О—Н, равную 0,96 Å, угол НОН = 105°, значения ξ_O и ξ_H — 0,66 и 0,33 соответственно (рассчитано из дипольных моментов) и $b = 1,40$ Å, получено [27] значение $L = 0,263$ (в предположении, что центром молекулы является кислородный атом). Значение L для иона гидроксония $L_{H_3O^+} = 1,266$. При расчете L для карбоксильной группы уксусной кислоты и ацетат-иона были использованы следующие структуры [27]:



Если предположить, что центральным атомом карбоксильной группы кислоты является углеродный атом $C_{(2)}$, $b = 3 \text{ \AA}$ и распределение зарядов характеризуется значениями $\xi_{(1)} = 0,110$, $\xi_{(2)} = 0,409$, $\xi_{(3)} = -0,412$, $\xi_{(4)} = -0,435$, $\xi_{(5)} = 0,325$, то значение $L = 0,097$. За центр ацетат-иона принимают точку на линии $C_{(1)} - C_{(2)}$, расположенную на расстоянии $0,64 \text{ \AA}$ от атома $C_{(2)}$. Тогда $\xi_{(3)} = -0,5$, $\xi_{(4)} = -0,5$ и значение L при $b = 2,4 \text{ \AA}$ равно $0,283$, а при $b = 3,3 \text{ \AA}$ величина $L = 0,110$.

Важной проверкой метода Хироми является сопоставление расчетных и экспериментальных данных при исследовании термодинамики ионизации кислот и оснований, если структура всех частиц, участвующих в реакции, известна (в отличие от гипотетической структуры активированного комплекса при изучении кинетики).

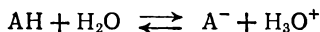
Для равновесия



выражение (V.65) имеет вид:

$$\frac{\partial \lg K}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left[\left(\frac{L_A}{b_A} + \frac{L_B}{b_B} \right) - \left(\frac{L_C}{b_C} + \frac{L_D}{b_D} \right) \right] \quad (V.73)$$

Хироми принял, что ионизация органических кислот АН протекает по схеме (V.72), которая в данном случае выглядит так:



Т. е. можно записать:

$$\frac{\partial \lg K}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = - \frac{\partial pK}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left[\left(\frac{L_{AH}}{b_{AH}} + \frac{L_{H_2O}}{b_{H_2O}} \right) - \left(\frac{L_{A^-}}{b_{A^-}} + \frac{L_{H_3O^+}}{b_{H_3O^+}} \right) \right] \quad (V.74)$$

Проверка теории может быть проведена следующим путем.

Из эксперимента [28] известны наклоны зависимости $\partial \ln K / \partial (1/\epsilon)$ для ряда карбоновых кислот в водно-органических растворителях, практически не зависящие от природы органического компонента, т. е. определяющиеся только диэлектрической проницаемостью среды. Параметры L/b для АН, H_2O и H_3O^+ подсчитывают из молекулярных данных по методу Хироми. Значение L_{A^-}/b_{A^-} не может быть вычислено, так как относительное расположение зарядов в A^- хотя и известно, не известен b_{A^-} . Значение b_{A^-} находят таким путем: а) задают b_{A^-} ряд произвольных значений и исходя из структуры A^- рассчитывают соответствующий ряд значений L_{A^-}/b_{A^-} ; например, для ионизации уксусной кислоты,

когда A^- — ацетат-ион, для произвольных значений b_{A^-} определяют L_{A^-}/b_{A^-}

b_{A^-} , Å	2,40	2,70	3,00	3,30
L_{A^-}/b_{A^-} , Å ⁻¹	0,689	0,529	0,437	0,376

и строят график в координатах $(L_{A^-}/b_{A^-}) - b_{A^-}$; б) решив уравнение (V.74) относительно L_{A^-}/b_{A^-}

$$\frac{L_{A^-}}{b_{A^-}} = \frac{\partial pK}{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} + \frac{L_{AH}}{b_{AH}} + \frac{L_{H_2O}}{b_{H_2O}} - \frac{L_{H_3O^+}}{b_{H_3O^+}} \quad (V.75)$$

находят, что для ионизации уксусной кислоты это отношение равно (в Å⁻¹)

$$\frac{L_{A^-}}{b_{A^-}} = \frac{118}{121,7} + \frac{0,263}{1,40} + \frac{0,097}{3,00} - \frac{1,266}{1,70} = 0,445 \quad (V.76)$$

в) по зависимости (V.75) находят значение b_{A^-} , удовлетворяющее уравнению (V.76); оно равно 2,97 Å.

Критерием соответствия между теорией и экспериментом служит «разумность» найденной величины b_{A^-} (соответствие ее структуре иона A^-). Например, в ацетат-ионе (см. схему) максимальное расстояние от центра до периферийного заряда на $O_{(3)}$ или $O_{(4)}$ $r = 1,24$ Å, поэтому «разумные» значения b_{A^-} должны быть больше 1,24 Å. Если же значение L_{A^-}/b_{A^-} , удовлетворяющее уравнению (V.76), получается при параметре $b_{A^-} < r_k$, меньшем любого расстояния до периферийного заряда в принятой схеме иона, следует считать, что между теорией и экспериментом наблюдается расхождение. Оно может быть следствием того, что ионизация описывается не только электростатическими закономерностями или что принятая структура иона A^- не верна. Таким способом были проведены расчеты для диссоциации ряда карбоновых кислот, приведенные в табл. V.2. Параметр $d \equiv (b_{A^-} - r_{O^-})$ характеризует «глубину» расположения заряда на атоме кислорода группы COO^- от поверхности сферы.

Как видно из данных табл. V.2, значения d для всех кислот близки, несмотря на существенное изменение b_{A^-} .

Применимость метода Хироми к расчету кислотно-основных равновесий была подробно исследована Рейнау [29], подтвердившим хорошее соответствие теории и эксперимента в случае ионизации кислот. В работе [29] проведены более тщательные, чем в работе [28], расчеты, в результате которых были получены несколько иные значения b_{A^-} . Найдены величины L_{A^-} и $L_{A^{2-}}$ для

Таблица V.2. Результаты расчета b_A — по модели 2в для диссоциации карбоновых кислот

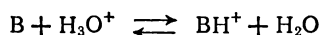
Кислота	$t, ^\circ\text{C}$	Среда	Констан- та диссо- циации	$\frac{\partial_p K}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)}$	$b_A, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$
Уксусная	25	Вода—этанол } Вода—диоксан }	K	118	3,0	1,3
Бензойная	20	Вода—этанол	K	170	3,7	0,6
Янтарная	20	Вода—этанол	K_1	133	4,3	1,1
		Вода—метанол	K_1	150	4,1	0,9
		Вода—этанол	K_2	178	3,7	1,0
		Вода—метанол	K_2	200	3,5	0,8
Адипиновая	20	Вода—этанол	K_1	147	4,8 *	1,0
					3,9 **	0,9
			K_2	164	4,9 *	1,0
					4,1 **	1,0

* Для транс-конфигурации.

** Для цис-конфигурации.

двухосновных кислот, а также сопоставлены экспериментальные и расчетные значения $\partial_p K / \partial (1/\epsilon)$ для 12 констант ионизации, они хорошо совпадают.

Однако теория оказалась полностью неприменимой к расчету зависимости pK_a от диэлектрической проницаемости в случае ионизации аминов:



Расчетные значения зависимости обратной константы по уравнению

$$-\frac{\partial_p K_a}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left[\left(\frac{L_{BH^+}}{b_{BH^+}} + \frac{L_{H_2O}}{b_{H_2O}} \right) - \left(\frac{L_B}{b_B} + \frac{L_{H_3O^+}}{b_{H_3O^+}} \right) \right] \quad (V.77)$$

расходились с экспериментальными значениями и по величине, и по знаку. Например, для акридина $[\partial_p K_a / \partial (1/\epsilon)]_{\text{эксп}} = -344$, а $[\partial_p K_a / \partial (1/\epsilon)]_{\text{расч}} = 38,9$. Подобные различия связаны, по-видимому, с доминирующей ролью при ионизации аминов специфических взаимодействий между растворенными частицами и частицами среды (см. гл. II, § 5, 6 и гл. III, § 4). При ионизации кислот главную роль играют электростатические взаимодействия.

В § 4 этой главы мы остановимся на возможностях, которые дает применение метода Хироми при анализе кинетических данных.

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ПРИ РАССМОТРЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ И АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ

Независимо от того, какой физический смысл придается стадиям I и II в схеме (V.2), на основании приведенных выше электростатических моделей можно вычислить вклад от электростатических взаимодействий в полное изменение свободной энергии $\Delta G_{\text{полн}}$ при переходе от находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга А и В к Х:

$$\Delta G_{\text{полн}} = \Delta G_0(T) + \Delta G_{\text{эл}}(z_A, \eta, r_A, r_B, \epsilon, I, T) \quad (\text{V.78})$$

где $\eta = z_B/z_A$; индексом «0» здесь и далее будет обозначаться «неэлектростатическое» слагаемое.

Энтродия этого перехода может быть найдена дифференцированием свободной энергии по температуре:

$$\Delta S_{\text{полн}} = - \frac{\partial (\Delta G_{\text{полн}})}{\partial T} = \Delta S_0 + \Delta S_{\text{эл}} \quad (\text{V.79})$$

откуда

$$\Delta H_{\text{полн}} = \Delta G_{\text{полн}} + \frac{\partial (\Delta G_{\text{полн}})}{\partial T} T = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{эл}} \quad (\text{V.80})$$

Так как в рассмотренных выше моделях свободная энергия обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости, которая в свою очередь является функцией температуры, т. е.

$$\Delta G_{\text{эл}} = \frac{B}{\epsilon} \quad (\text{V.81})$$

где B — множитель, не зависящий от ϵ ;

то, согласно (V.79) и (V.81)

$$\Delta S_{\text{эл}} = \frac{B}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{B}{\epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{T} = \frac{B}{\epsilon T} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} = \Delta G_{\text{эл}} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} = \frac{\Delta G_{\text{эл}}}{T} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \quad (\text{V.82})$$

и, согласно (V.80), (V.81) и (V.82)

$$\Delta H_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{эл}} \left(1 + \frac{T \partial \ln \epsilon}{\partial T} \right) = \Delta G_{\text{эл}} \left(1 + \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right) \quad (\text{V.83})$$

Остановимся на том, что часто, изучая зависимость от диэлектрической проницаемости, вместо свободной энергии пользуются энтальпией или внутренней энергией процесса и наоборот. Как видно из формулы (V.83), соответствие между $\Delta H_{\text{эл}} \approx E_{\text{эл}}$ или $\Delta G_{\text{эл}}$ зависит от величины $\partial \ln \epsilon / \partial \ln T = T \partial \ln \epsilon / \partial T$. В табл. V.3 приведены данные об ϵ и $\partial \ln \epsilon / \partial T$ для некоторых растворителей.

Таблица V.3. Диэлектрическая проницаемость ϵ и температурный коэффициент $\partial \ln \epsilon / \partial T$ для некоторых растворителей при 25 °C [30]

Растворитель	ϵ	$-\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	Растворитель	ϵ	$-\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$
Толуол	2,34	0,67	Ацетофенон	17,7	4,10
н-Гексан	1,88	0,71	Ацетон	30,3	4,63
Тетрахлорметан	2,24	0,84	Вода	78,5	4,63
Бензол	2,27	0,88	Анилин	34,8	5,21
Хлорбензол	6,55	2,89	Метанол	32,6	5,39
Хлороформ	4,45	3,33	Этанол	24,3	6,02
			трет-Бутанол	9,3	8,80

Как видно, параметр $\partial \ln \epsilon / \partial T$ для данных жидкостей изменяется в пределах от $-0,67 \cdot 10^{-3}$ до $-8,3 \cdot 10^{-3} \text{ (}^\circ\text{K)}^{-1}$, чему соответствует для $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ изменение $\partial \ln \epsilon / \partial \ln T$ от $\sim +0,8$ до $\sim -1,6$. Это означает, что, работая, например, с водно-метанольными смесями и варьируя состав растворителя от чистой воды к метанолу, мы меняем соотношение $\Delta H_{\text{эл.}} / \Delta G_{\text{эл.}}$ от $-0,38$ до $-0,61$.

Определим теперь соответствующие термодинамические величины, характеризующие переход от стандартного растворителя с $\epsilon = 1$ к исследуемому с диэлектрической проницаемостью ϵ , т. е. электростатическую сольватацию реагентов:

$$\Delta S_{\text{эл. сольв}} = \Delta \Delta S_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{эл}} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \quad (\text{V. 84})$$

$$\Delta H_{\text{эл. сольв}} = \Delta G_{\text{эл}} \left(1 + \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right) - \epsilon \Delta G_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{эл. сольв}} \left(1 + \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right) \quad (\text{V. 85})$$

Расчеты энтропии и энергии активации

Для модели 1а, согласно (V.8а) и (V.82)

$$\Delta S_{\text{эл}} = \Delta S_{\text{эл. сольв}} = \frac{N z_A z_B e^2}{\epsilon R_{\text{AB}}} \cdot \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} = \frac{N z_A^2 e^2 \eta}{\epsilon R_{\text{AB}}} \cdot \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \quad (\text{V. 86})$$

Полагая по Лейдлеру [2] для водных растворов $\epsilon \approx 80$, $\partial \ln \epsilon / \partial T \approx -0,0046$ и $R_{\text{AB}} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получим [в кал/(град·моль)]:

$$\Delta S_{\text{эл}} = -\frac{332 z_A z_B \cdot 4,6}{80 \cdot 2 \cdot 1000} \approx -10 z_A z_B = -10 z_A^2 \eta \quad (\text{V. 86a})$$

т. е. в водном растворе энтропия перехода от пары ионов А и В к контактной ионной паре Х понижается на 10 энтропийных еди-

ниц на каждую $+1z_A z_B$. Соответственно:

$$\Delta H_{эл} = \frac{N z_A z_B}{\epsilon R_{AB}} \left(1 + T \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right) \quad (V. 87)$$

Для модели 1б, согласно (V.14) и (V.82)

$$\Delta S_{эл} = \Delta S_{эл, \text{ сольв}} = \frac{N e^2}{2\epsilon} \left[\frac{(z_A + z_B)^2}{r_X} - \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_B^2}{r_B} \right] \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \quad (V. 88)$$

или, принимая условия вывода уравнения (V.17) и используя функцию $\psi(\eta)$, будем иметь:

$$\Delta S_{эл} = \frac{N z_A^2 e^2}{2\epsilon r} \cdot \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \psi(\eta) \quad (V. 89)$$

Для водных растворов, полагая $2r = R_{AB} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см, получим [в кал/(град·моль)]:

$$\Delta S_{эл} \approx -10 z_A^2 \psi(\eta) \quad (V. 89a)$$

Как видно из приведенных выше значений функции $\psi(\eta)$, наиболее сильные различия между значениями $\Delta S_{эл}$, рассчитанными по формулам (V. 86a) и (V. 89a), наблюдаются при реакциях разноименных ионов. Для сравнения расчетов по моделям 1а и 1б на рис. V.6 приведены графические зависимости $\Delta S_{эл}/z_A^2 - \eta$ и $\Delta S_{эл}/z_A^2 - \psi(\eta)$, построенные по данным Лейдлера [2]. Несмотря на разброс точек, в области $\eta = 1$ можно довольно точно провести две прямые, наклоны которых соответственно равны:

$$\frac{N}{\epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \frac{1}{R_{AB}} \approx 9,6 \quad \text{и} \quad \frac{N}{\epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \frac{1}{2r} \approx 6$$

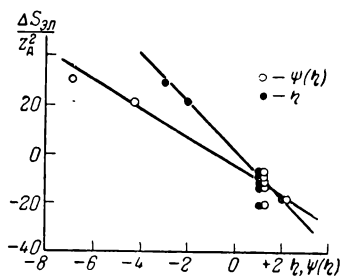


Рис. V. 6. Зависимость $\Delta S_{эл}/z_A^2$ от η и $\psi(\eta)$ для ионов различной зарядности [2].

Откуда $R_{AB} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см и $2r \approx 3,3 \cdot 10^{-8}$ см. Хотя более правдоподобным является второе значение диаметра сферы X, тем не менее на основании имеющихся данных нельзя сделать выбор между моделями 1а и 1б. Подобное сравнение было бы интересно сделать на более обширном экспериментальном материале, однако уже сейчас можно сказать, что простейшие электростатические модели вполне удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Это свидетельствует о том, что в ионных реакциях основным видом сольватации является электростатическая сольватация; более того, член, характеризующий неэлектростатическую сольватацию в уравнениях (V.79) и (V.80), близок к нулю. Видимо, разумно

предположить, что в тех случаях, когда экспериментальные параметры активации почти количественно описываются с электростатических позиций, мы имеем дело с характеристиками образования диффузионных пар. Тогда в уравнении (V.2) стадия I означает образование диффузионной пары X, стадия II — превращение ее в продукты реакции, а константа равновесия K_0 ни что иное, как константа образования диффузионной пары: $K_0 = K_{AB}$. Обычно происходит наложение двух равновесий, как это показано в гл. IV, § 6.

Электростатическая составляющая энергии активации

В тех случаях, когда температурная зависимость константы скорости изучается в изодиэлектрических условиях, удается довольно просто оценить вклад электростатических взаимодействий в энергию активации [31]. Напомним, что, согласно уравнению (V.83), $E_{эл} \approx \Delta H_{эл} \neq \Delta G_{эл}$, так как $\partial \ln \epsilon / \partial \ln T \neq 0$. Однако, проводя опыты в изодиэлектрических условиях, т. е. в условиях принудительного поддержания $\epsilon = \text{const}$, можно, несмотря на изменение температуры, «искусственно» сделать $\partial \ln \epsilon / \partial \ln T = 0$ и соответственно $E_{эл} \approx \Delta G_{эл}$. При этом становится возможным для расчета электростатического вклада ($E_{кул}$) в изодиэлектрическую энергию активации E применять простые формулы для электростатической энергии парных взаимодействий (см. гл. II, § 1), которая в среде диэлектрика является, как известно, свободной энергией.

Полагая, что наблюдаемая энергия активации — аддитивная величина

$$\tilde{E} = E_0 + \tilde{E}_{кул} \quad (V. 90)$$

можно для разных видов реагирующих частиц записать следующие выражения для изменения $E_{кул}$ (в ккал/моль) парных взаимодействий при переходе от растворителя с $\epsilon = \epsilon_1$ к растворителю с $\epsilon = \epsilon_2$. При реакции двух ионов

$$\tilde{E}_{кул} = 332 \frac{z_A z_B}{\epsilon_1 \epsilon_2 R_{AB}} \Delta \epsilon \quad (V. 91)$$

где z_A, z_B — число зарядов; R_{AB} — выражено в Å; $\Delta \epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$

При реакции иона с диполем

$$\tilde{E}_{кул} = -69 \frac{|z_A| \mu_B}{\epsilon_1 \epsilon_2 R_{AB}^2} \Delta \epsilon \quad (V. 92)$$

и при реакции двух диполей

$$\tilde{E}_{кул} = -28,8 \frac{\mu_A \mu_B}{\epsilon_1 \epsilon_2 R_{AB}^3} \Delta \epsilon \quad (V. 93)$$

Не следует забывать, применяя уравнения (V.92) и (V.93)*, что они строго справедливы только при больших расстояниях между частицами. При малых расстояниях, особенно для случая реакции двух диполей, возникает ошибка в вычислении энергии (см. гл. II, § 1).

§ 4. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИЙ РАЗНЫХ ТИПОВ

Реакция двух диполей

Уравнение (V.49), основанное на модели 2а, широко применяется для описания зависимости константы скорости реакции двух диполей от свойств среды. Обычно удовлетворительное описание опытных данных на основании уравнений подобного типа указывает на то, что влияние среды на скорость реакции действительно определяется электростатическими силами. Полагая, что в случае реакции двух диполей X в схеме (V.2) представляет собой активированный комплекс, можно на основании (V.49) и учитывая (V.78) и (V.79), (V.80), (V.84), (V.85), найти электростатическую часть свободной энергии активации

$$\Delta G_{эл}^{\ddagger} = \Phi \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (V. 94)$$

где, согласно (V.50)

$$\Phi = \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (V. 95)$$

Электростатическая часть энтропии активации в этом случае имеет вид:

$$\Delta S_{эл}^{\ddagger} = - \frac{\partial \Delta G_{эл}^{\ddagger}}{\partial T} = \frac{\partial \Phi}{\partial T} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \Phi \quad (V. 96)$$

Рассмотрим реакцию гидролиза дихлорангидридов фталевой (ФХ) и терефталевой (ТФХ) кислот в водно-диоксановых смесях с различными значениями ϵ [32]. Для обоих дихлорангидридов зависимость константы скорости от диэлектрической проницаемости строго следует уравнению (V.49а). На рис. V.7 представлена зависимость скорости гидролиза ТФХ от полярности среды, а в табл. V.4 даны найденные графически значения параметров уравнения (V.49).

* В дальнейшем значок \sim над символом изодиэлектрической энергии активации будет опущен, тем не менее следует всегда помнить, что уравнения (V.91), (V.92) и (V.93) справедливы только для этого случая.

Таблица V.4. Значения параметра $\Phi = N \sum \frac{u^2}{r^3}$ (в ккал/моль) для реакции гидролиза дихлорангидридов при различных температурах

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg k_0$	$-\frac{1}{2,3 RT} \Phi$	$-\Phi$
Фталилхлорид	10	4,05	0	0
	25	3,85	0,51	0,7
	35	3,75	0,91	1,3
	45	3,63	1,17	1,7
	55	3,63	1,72	2,6
Терефталилхлорид	15	4,68	1,76	2,3
	35	4,33	2,19	3,1
	49	4,53	3,40	4,9
	65	4,74	4,75	7,3

Из значений Φ при разных температурах, приведенных в табл. V.4, была найдена зависимость Φ от температуры:

$$\Phi = \lambda - T\sigma \quad (\text{V. 97})$$

отражающая влияние теплового движения на ориентацию диполей, с одной стороны, и на эффективные радиусы* и дипольные моменты реагирующих частиц и активированного комплекса — с другой. Параметр λ характеризует энергетическую, а σ — энтропийную части свободной энергии активации. Из зависимости Φ от температуры были найдены λ и σ для ФХ: $\lambda = 14,9$ ккал/моль и $\sigma = 52,5$ кал/(моль·град); для ТФХ: $\lambda = 20,6$ ккал/моль и $\sigma = 79,2$ кал/(моль·град).

Проводя в уравнении (V.96) дифференцирование, с учетом (V.97), получим

$$\Delta S_{\text{эл}}^{\ddagger} = \sigma \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - (\lambda - T\sigma) \frac{3}{(2\varepsilon + 1)^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (\text{V. 98})$$

Так как в водно-диоксановых смесях $|\partial \varepsilon / \partial T|$ не превышает $0,05 - 0,1$ град $^{-1}$ во всей области $\varepsilon \geq 3$ [33], первый член уравнения (V.98) всегда больше второго. Например, при указанных выше значениях λ и σ для $\varepsilon = 7$ и $|\partial \varepsilon / \partial T| \approx 0,05$, $\Delta S_{\text{эл}}^{\ddagger} \approx 15 + 0,75$, т. е. второй член составляет, как правило, не более 5—10% от первого и его можно рассматривать как поправку. С достаточной точностью можно принять, что

$$\Delta S_{\text{эл}}^{\ddagger} \approx \sigma \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{V. 99})$$

* Радиусы реагирующих частиц $r = 3v/4\pi N$, где $v = v(T)$ — мольный объем вещества в жидком состоянии, увеличивающийся с ростом температуры; $v_t = v_0(1 + at + bt^2 + \dots)$.

а полная энтропия активации, согласно (IV.31), (V.79) и (V.84), равна:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger + \sigma \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (\text{V. 100})$$

Из рис. V.8 видно, что уравнение (V.100) хорошо описывает наблюдаемую зависимость ΔS^\ddagger от полярности среды. Графически можно найти значения ΔS_0^\ddagger : для ФХ $\Delta S_0^\ddagger = -57,0$ кал/(моль·град), $\sigma = 51,0$ кал/(моль·град); для ТФХ $\Delta S_0^\ddagger = -77,0$ кал/(моль·град), $\sigma = 81,0$ кал/(моль·град). Как видно, значения σ , полученные из зависимостей (V.97) и (V.100), близки.

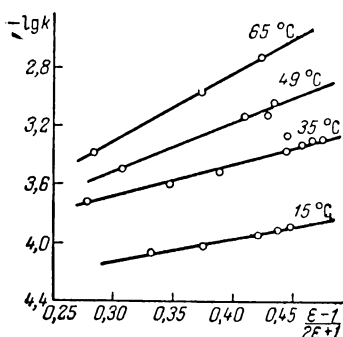


Рис. V.7. Зависимость скорости гидролиза терефталилхлорида в водно-диоксановых смесях от полярности среды [32].

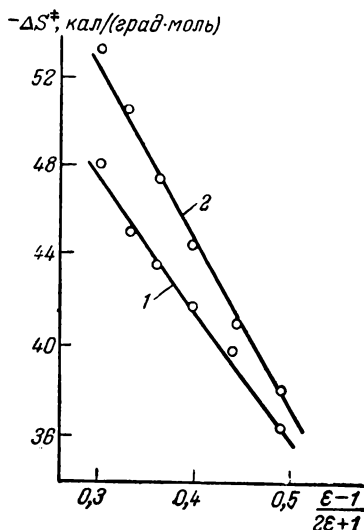


Рис. V.8. Зависимость энтропии активации реакции гидролиза фталилхлорида (1) и терефталилхлорида (2) от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ [32].

Из (V.80), (V.94) и (V.98) следует, что электростатическая часть энтальпии активации равна:

$$\Delta H_{эл}^\ddagger = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} (\lambda - T\sigma) + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} T\sigma - (\lambda - T\sigma) \frac{3T}{(2\epsilon + 1)^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \quad (\text{V. 101})$$

откуда после сокращения подобных членов получим:

$$\Delta H_{эл}^\ddagger = \lambda \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - (\lambda - T\sigma) \frac{3T}{(2\epsilon + 1)^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \quad (\text{V. 102})$$

В уравнении (V. 102), так же как и в (V. 98), второй член более чем в 10 раз меньше первого, т. е. при $\epsilon \geq 3$ с удовлетворительной точностью выполняется

$$\Delta H_{эл}^\ddagger = \lambda \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (\text{V. 103})$$

а полная энтальпия активации, согласно (IV.30)

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \lambda \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{V.104})$$

Наблюдаемая изодиэлектрическая энергия активации в соответствии с (IV.14) и (V.104)

$$E = E_0 + \lambda \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \quad (\text{V.105})$$

На рис. V.9 представлена зависимость, полученная на основании данных табл. V.4, подтверждающая справедливость уравнения (V.105). Из графика: для ФХ $E_0 = 4,1$ ккал/моль, $\lambda = 16,5$ ккал/моль; для ТФХ $E_0 = 1,8$ ккал/моль и $\lambda = 20,0$ ккал/моль. Учитывая приближенность выводов, совпадение

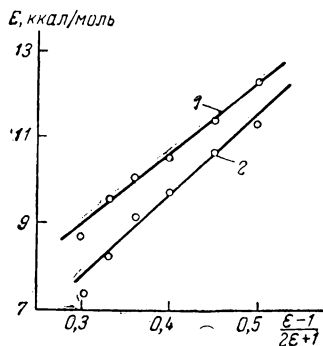


Рис. V.9. Зависимость энергии активации реакции гидролиза фталилхлорида (1) и терефталлхлорида (2) от $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ [32].

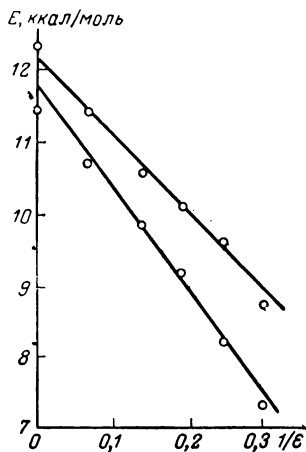


Рис. V.10. Зависимость E от $1/\varepsilon$ для реакций гидролиза фталилхлорида (верхн.) и терефталлхлорида (нижн.) [32].

значений λ из зависимостей (V.97) и (V.105) можно считать удовлетворительным.

Из формул (V.100) и (V.105) следует, что энергия и энтропия активации одинаковым образом зависят от полярности среды. Следовательно, между E и $\lg A$ должна наблюдаться линейная связь (компенсационный эффект), которая действительно имеет место [32].

Необходимо еще раз подчеркнуть, что уравнения (V.100), (V.101), (V.104) и (V.105) справедливы только в области $\varepsilon \geq 3$ для смесей, в которых $|\partial\varepsilon/\partial T| \leq 0,1$. Поэтому величинам ΔS_0^\ddagger ,

ΔH_0^\ddagger и E_0 не следует придавать физического смысла, в отличие от k_0 в уравнении (V.49) и ΔG_0^\ddagger в уравнении для полного изменения свободной энергии активации:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \Delta G_{эл}^\ddagger \quad (\text{V. 106})$$

Тем более трудно ожидать количественного совпадения между этими величинами, найденными экстраполяцией к $\epsilon \rightarrow 1$ или $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) \rightarrow 0$, и энергией активации E_0 энтропией активации ΔS_0^\ddagger и предэкспоненциальным множителем A_0 , полученными непосредственно из температурной зависимости константы k_0 в уравнении (V.49).

Рассмотрим применимость в случае гидролиза хлорангидридов уравнения (V.90) для кулоновского вклада в изодиэлектрическую энергию активации. Представим его в виде

$$E = E - \frac{q}{\epsilon} \quad (\text{V. 90a})$$

где E — энергия активации в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью, обусловленная только обменными взаимодействиями; $(-q/\epsilon)$ — энергия кулоновского взаимодействия частиц в растворе.

Причем q (в ккал/моль) равна

$$q = 28,8 \frac{\mu_A \mu_B}{R_{AB}^3} \quad (\text{V. 93a})$$

Напомним, что уравнение (V.93a) строго применимо лишь при больших расстояниях между диполями. При расстояниях R_{AB} , сравнимых с линейными размерами диполя, формула (V.93a) дает ошибку в энергии взаимодействия $\sim 30\%$ (см. гл. II, § 1). На рис. V.10 приведена зависимость изодиэлектрической энергии активации E от $1/\epsilon$, представляющая собой прямую для обоих хлорангидридов. Из наклона прямых следует: для ФХ $q = 10,0$ ккал/моль, для ТФХ $q = 14,0$ ккал/моль и соответственно E равны 12,2 и 11,9 ккал/моль. В том, что одни и те же данные хорошо описываются уравнениями (V.105) и (V.90a), нет противоречия. Нетрудно показать, что уравнение (V.90a) является частным случаем уравнения (V.105) при $\epsilon > 3$. Действительно, представив второй член уравнения (V.105) в виде двух членов и делая преобразования, получим:

$$E = E_0 + 0,5\lambda \frac{1}{1 + \frac{0,5}{\epsilon}} - 0,5\lambda \frac{1}{\epsilon + 0,5} \quad (\text{V. 107})$$

При $\epsilon \geq 3$ второй член уравнения с достаточной точностью равен $0,5\lambda$, а от слагаемого, равного $0,5$, в знаменателе третьего члена

форма зависимости изменяется мало, тем более, что диэлектрическая проницаемость раствора обычно известна с абсолютной точностью, не превышающей $\pm 0,5$ единицы. Следовательно, мы вправе записать:

$$E = E_0 + 0,5\lambda - 0,5 \frac{\lambda}{\epsilon} \quad (\text{V. 105a})$$

откуда, обозначая

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \infty} E' = E_0 + 0,5\lambda \quad (\text{V. 108})$$

получим уравнение

$$E = E' - 0,5 \frac{\lambda}{\epsilon} \quad (\text{V. 109})$$

эквивалентное уравнению (V. 90a). По наклону прямых рис. V. 10, найдя q и зная дипольные моменты частиц, реагирующих в лимитирующем акте, $\mu_A = \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\mu = \mu_{\text{ФХ}}, \mu_{\text{ТФХ}}$, можно по уравнению (V. 93a) оценить расстояние максимального сближения R_{AB} , которое можно отождествить с размерами «активной части» активированного комплекса. В свою очередь из значений ϕ можно рассчитать дипольный момент активированного комплекса $\mu_{\text{X}\ddagger}$, используя те же значения μ_A и μ_B и полагая $r_{\text{X}\ddagger} = (r_A^3 + r_B^3)^{1/3}$. Анализ данных, полученных рассмотренным выше методом для различных диполь-дипольных реакций, приведен в гл. VIII и IX.

Реакция иона с диполем

Многие органические реакции относятся к числу реакций типа ион — диполь. Классическое уравнение Лейдлера — Эйринга [13] является по-существу комбинацией в рамках схемы (V. 2) выражений для коэффициентов активности диполя по Кирквуду (V. 46) и ионов (исходного A и промежуточного X) по (V. 35). Уравнение для константы скорости при ионной силе, равной нулю, имеет вид:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{z_A^2 e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_X} \right) - \frac{1}{kT} \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \quad (\text{V. 110})$$

В литературе почти отсутствуют данные о проверке справедливости уравнения (V. 110).

Другим способом получения выражения для зависимости скорости реакции точечного иона с точечным диполем является учет энергии парных взаимодействий этих частиц, согласно уравнению (II. 43), в комбинации с (V. 7) при предположении, что в стандартном состоянии $\epsilon = \infty$. Такой расчет, аналогичный расчету в со-

ответствии с моделью 1а для реакции ионов, приводит к формуле, предложенной Амисом [34]*:

$$\ln k = \ln k_{\varepsilon \rightarrow \infty} + \frac{|z_A| e \mu_B}{\varepsilon k T R_{AB}} \quad (\text{V. 111})$$

Однако она является строгой только при $R_{AB} \gg l$, где l — длина диполя (см. гл. II, § 1). Из-за нестрогости уравнения (V. 111) значения R_{AB} , найденные из экспериментальных зависимостей $\partial \ln k / \partial (1/\varepsilon)$, будут занижены. Тем не менее имеется много работ, которые подтверждают закономерность, отраженную простым уравнением (V. 111).

Применение к ион-дипольным реакциям моделей 2б и 2в, учитывающих распределение зарядов в реагирующих частицах, было предложено Лейдлером и Ландскронером [23] и Хироми [27]. Остановимся подробнее на применении этих моделей к реакциям иона с полярной молекулой.

Введение в рассмотрение такого фактора, как распределение зарядов в исходных реагирующих частицах, с одной стороны, расширило возможности исследователя в понимании тонкой природы жидкофазной реакции, с другой — внесло некоторый произвол в выбор модели промежуточного состояния (диффузионной пары или активированного комплекса) и главным образом в выбор положения центра внешней сферы сложного иона и ее радиуса b_i — параметра, недостаточно определенного в теории. Если в лимитирующей стадии исследуемой реакции участвуют промежуточные продукты, природа и структура которых иногда не ясна, — это очень часто встречающийся случай, то произвол в выборе схемы распределения зарядов и определении b_i распространяется и на эти продукты.

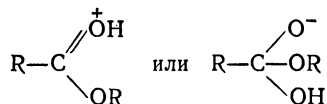
Забегая вперед, следует сказать, что единственным используемым в настоящее время критерием применимости в данном конкретном случае моделей 2б и 2в является величина b_X . Расчетные значения b_X должны удовлетворять, с одной стороны, экспериментальной зависимости $\partial \ln k / \partial (1/\varepsilon)$ и, с другой, не должны противоречить принятой структуре сложного иона X, т. е. должно выполняться условие $b_X > r_{\text{макс}}$, где $r_{\text{макс}}$ — расстояние от центра сферы до самого отдаленного «периферийного» заряда.

К сожалению, в качестве примеров применения моделей 2б и 2в к реакциям иона с диполем в литературе подробно рассмотрены лишь реакции кислотного и основного гидролиза сложных эфиров и амидов. Такие реакции являются неудачными объектами для подтверждения правильности теории. Получение «удовлетвори-

* Вывод Амиса (см., например, [2]) с применением выражений (II. 43) и (V. 92) для неизоэлектрических условий, хотя и приводит к той же формуле, однако является некорректным.

тельного соответствия» теории с экспериментом в этих случаях свидетельствует скорее не в пользу теории. Дело в том, что реакции кислотного и основного гидролиза производных карбоновых кислот относятся к числу сложнейших реакций, механизм которых, несмотря на большое число исследований, все еще не выяснен [35]. Не вдаваясь в дискуссию по поводу механизма кислотно-основного гидролиза производных карбоновых кислот, мы, тем не менее, должны напомнить, что в литературе обсуждаются в основном два возможных механизма реакции.

1. Гидролиз — сложная многостадийная реакция, первым актом которой является быстрое и равновесное присоединение H_3O^+ или OH^- к субстрату; лимитирующая стадия — реакция образовавшегося иона M^\pm с молекулой воды. Ионом M^\pm в случае сложного эфира будет ион



По Бендеру [35] число стадий в такой реакции достигает семи.

2. Гидролиз — одностадийная реакция, протекающая с образованием циклического активированного комплекса, включающего молекулу исходного реагента, ион H_3O^+ или OH^- и молекулу воды, который распадается с образованием продуктов реакции.

Согласно механизму (1) реакция между ионом (H_3O^+ или OH^-) и полярным реагентом быстра и равновесна, поэтому константа скорости ее не входит в наблюдаемую константу скорости, для которой ищут зависимость от ϵ , и с позиций теории должна рассматриваться совсем другая реакция — иона M^+ (или M^-) с молекулой воды.

По механизму (2), которого придерживаются Лейдлер и Ландскронер [23], а также Хироми [27], гидролиз — это тримолекулярная реакция, т. е. следует учитывать в уравнениях (V. 55), (V. 56), (V. 65), выведенных на основании модели 2б или 2в, участие в реакции третьей частицы — молекулы растворителя. Видимо, можно говорить о влиянии среды на образование диффузионной пары «сложный эфир — H_3O^+ (или OH^-)» в клетке из молекул воды, с которыми оба реагента тесно связаны водородными связями, и о превращении этой пары в продукты через активированный комплекс. Но детальный механизм реакции — специальный вопрос, которого мы здесь касаться не будем.

Учитывая сказанное, мы просим читателя приведенный ниже разбор реакций гидролиза сложных эфиров и амидов в рамках моделей 2б и 2в считать просто условным примером для демонстрации применяемых методов. Примем вместе с авторами работ [23] и [27], что реакция идет по механизму (2), причем в исходные уравнения (V. 55), (V. 56) и (V. 65) молекула воды не входит.

В табл. V.5 представлены экспериментальные и расчетные данные о реакциях гидролиза сложных эфиров и амидов. Обращает на себя внимание то, что наклон $\partial \lg k / \partial (1/\epsilon)$ зависит от природы органического компонента растворителя. Например, при щелочном гидролизе этилацетата при 25°C в смесях вода — диоксан наклон прямой равен —24, в водно-метанольных растворах он равен —155. Этот факт свидетельствует о наличии специфической сольватации реагентов средой, но и он в дальнейших расчетах учитываться не будет.

Модель 26. В простом случае — при реакции одновалентного бесструктурного иона с диполем по модели 26 $z_A = \pm 1$; $z_B = 0$; $G_A = 0$ и $G_B \ll G_X$. Тогда уравнение (V.54) примет вид:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_X} \right) + \frac{3e^2}{8kT} \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) \left(-\frac{G_X}{b_X^3} \right) \quad (\text{V. 112})$$

Уравнение (V.57) для этого случая будет выглядеть так:

$$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_X} - \frac{3}{2} \frac{G_X}{b_X^3} \right) \quad (\text{V. 113})$$

Из табл. V.5 видно, что условие $G_B \ll G_{X\pm} = G_X$ действительно верно. Приняв, что X^\pm является активированным комплексом, включающим молекулу реагента, ион и молекулу воды, представим возможные структуры таких комплексов для реакций, приведенных в табл. V.5 (рис. V.11). На основании этих структур были найдены значения $Q_{X\pm}$ [см. уравнение (V.43a)] и вычислены $G_{X\pm} = Q_{X\pm}/e^2$, помещенные в табл. V.5. Естественно, что рассчитанные по уравнению (V.113) значения $b_X = b_{X\pm}$ изменяются в пределах от 4,6 до 1,3 Å в зависимости от наклона экспериментальной прямой. Многие из полученных значений $b_{X\pm}$ не соответствуют критерию $b_{X\pm} > r_{\text{макс}}$ *. Основной вывод авторов расчетов [23] состоит в том, что ускорение реакций гидролиза с увеличением ϵ среды связано с высокой полярностью активированного комплекса. Высокая полярность (большие $G_{X\pm}$) циклического активированного комплекса способствует, в свою очередь, ориентационной поляризации близ него молекул воды, что приводит к снижению энтропии активации и служит причиной малого значения предэкспоненциального множителя этих реакций.

Модель 2в. Хироми [27] воспользовался своим методом для расчета значений $b_{X\pm}$ для структур активированных комплексов

* По нашей оценке значения $r_{\text{макс}}$ в структурах на рис. V.11 равны 2,5 ÷ 2,8 Å.

Таблица V.5. Экспериментальные данные и результаты расчета параметров $b_{X^{\pm}}$ реакций иона А с диполем В на основании моделей 26 и 2в

Среда	t, °C	Молекула В	$GB \cdot 10^{16},$ $см^2$	Ион А	$b_A, \text{Å}$	$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}$	$G_{X^{\pm}} \cdot 10^{16},$ $см^2$	$b_{X^{\pm}}, \text{Å}$ по модели		
								26	2в	
									I*	II**
Вода—диоксан	35	Этилацетат	0,14	H_3O^+	1,7	-11	29,5	4,6	5,4	4,3
Вода—ацетон	35	»	0,14	H_3O^+	1,7	-34	29,5	4,1	5,1	4,0
Вода—диоксан	25	»	0,14	OH^-	1,4	-24	1,3	1,9	4,5	3,6
Вода—ацетон	25	»	0,14	OH^-	1,4	-32	1,3	1,8	4,4	3,5
Вода—этанол	25	»	0,14	OH^-	1,4	-96	1,3	1,5	4,4	3,3
Вода—метанол	25	»	0,14	OH^-	1,4	-155	1,3	1,3	4,3	3,2
Вода—этанол	80	Ацетанилид	—	H_3O^+	1,7	-5,4	14,7	3,9	4,4	3,8
	30	Форманилид	—	H_3O^+	1,7	-13,8	14,7	3,7	4,3	3,7
	80	Ацетамид	—	H_3O^+	1,7	-42,1	14,7	3,2	4,1	3,4
	80	»	—	OH^-	1,4	-71,3	1,3	1,6	4,4	3,3

* В структуре I центр активированного комплекса расположен на карбонильном атоме углерода.

** В структуре II центр активированного комплекса расположен в точке Р (см. рис. V.11).

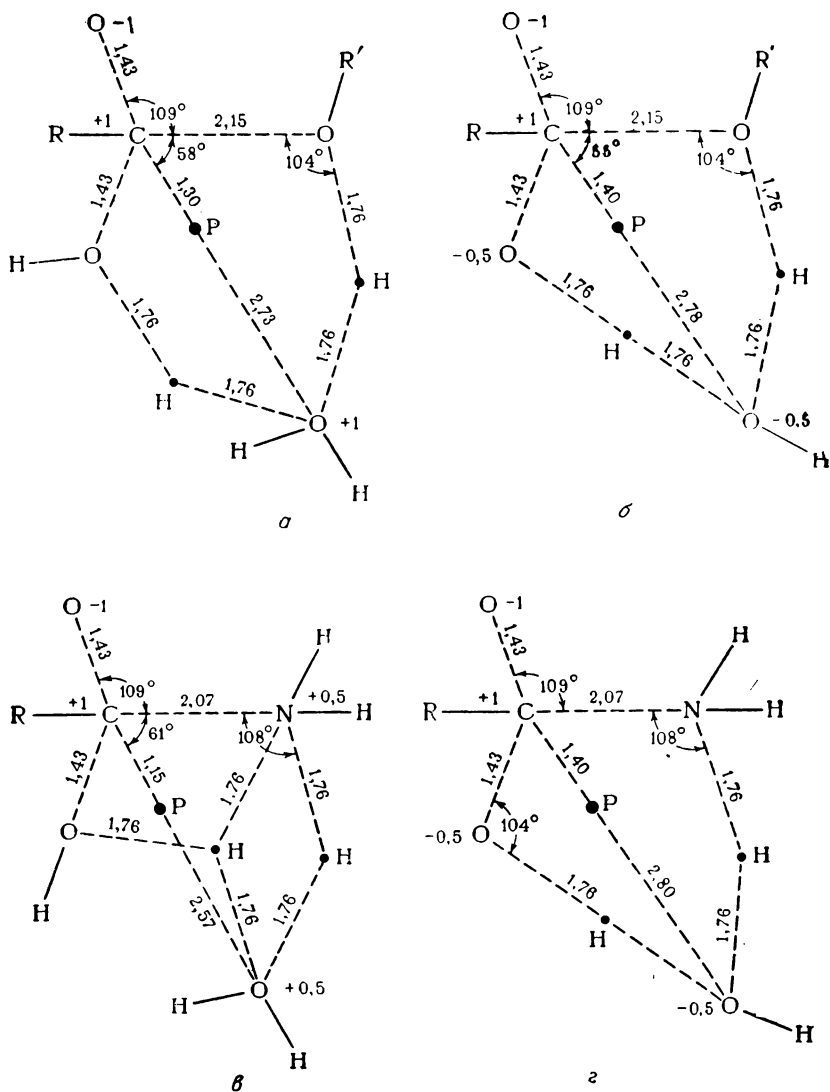


Рис. V. 11. Предполагаемые структуры активированного комплекса в реакциях кислотного (*a*), щелочного (*б*) гидролиза эфиров и кислотного (*в*) и щелочного (*г*) гидролиза амидов (P — центр активированного комплекса; межатомные расстояния выражены в Å) [23].

реакций гидролиза сложных эфиров и амидов, предложенных в работе [23]. Он использовал при расчетах уравнение (V.65), предполагая, что H_3O^+ и OH^- имеют локализованный в центре заряд, отчего $L_A = 1$, а $L_B \approx 0$. Отсюда:

$$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left(\frac{1}{b_B} - \frac{L_{X\ddagger}}{b_{X\ddagger}} \right) \quad (\text{V.114})$$

Значения $b_{X\ddagger}$ подбирались таким образом, чтобы значение правой части уравнения (V.114) было равно наклону $\partial \ln k / \partial (1/\epsilon)$ экспериментальной прямой при $L_{X\ddagger}$, вычисленных из структур рис. V.11 (см. табл. V.5). Значения $b_{X\ddagger}$, рассчитанные по этой модели, свободны от недостатков: критерий $b_{X\ddagger} > r_{\text{макс}}$ всюду выполняется.

Мономолекулярное превращение полярной молекулы (по модели 2в)

Примером применения электростатических представлений к мономолекулярным реакциям с участием дипольных молекул является использование этих представлений при обработке кинетических данных о мономолекулярном сольволизе алкилгалогенидов. В гл. VIII, § 1 весьма подробно рассмотрена связь между скоростью реакций сольволиза и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ (модель 2а). Использование модели 2в при обработке кинетических данных дает существенно новую информацию о влиянии среды на эти реакции. Если предположить, что активированный комплекс в реакции мономолекулярного сольволиза алкилгалогенидов (реакция S_N1) представляет собой сферу радиуса $b_{X\ddagger}$, отличного от b_A (радиус исходной молекулы), с распределением зарядов, характеризующимся функцией $L_{X\ddagger}$, отличающейся от L_A (функции распределения зарядов исходной молекулы), то можно записать:

$$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left(\frac{L_A}{b_A} - \frac{L_{X\ddagger}}{b_{X\ddagger}} \right) \quad (\text{V.71})$$

Кинетические данные о сольволизе различных алкилгалогенидов в водно-органических средах приведены в табл. V.6, где представлены также рассчитанные Хироми значения $b_{X\ddagger}$ [27].

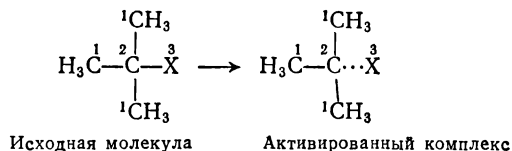
При расчете функции конфигурации заряда реагирующих частиц в реакциях сольволиза предполагали, что центр молекулы

Таблица V.6. Расчетные значения $b_{X\ddagger}$ для некоторых реакций сольволиза (S_N1) при 25 °C, полученные на основании модели 2в

Вещество	Среда	$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)}$	Тип комплекса	$b_{X\ddagger}, \text{Å}$
<i>трет</i> -Бутилхлорид	Вода—этанол Вода—метанол Вода—ацетон	—179	I	3,1 *
			II	3,1 **
			I	2,4 *
			II	2,5 **
<i>трет</i> -Бутилбромид	Вода—этанол Вода—ацетон	—127	I	3,5 *
			II	3,5 **
			I	2,7 *
			II	2,6 **
Бензгидрилхлорид	Вода—этанол	—122	I	3,8 **
	Вода—ацетон	—137	I	3,8 **
α -Фенэтилхлорид (50 °C)	Вода—этанол	—166	I	3,9 **
	Вода—ацетон	—150	I	4,0 **

* Расчет выполнен для случая $\xi_1 \neq 0$.** Упрощенный расчет ($\xi_1 = 0$).

в исходном и переходном состояниях расположен на атоме углерода $C_{(2)}$:



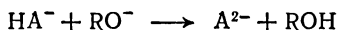
В случае *трет*- C_4H_9Cl , например, принимали, что в исходном состоянии длины связей $C—C$ и $C—X$ равны соответственно 1,54 и 1,76 Å, а $\xi_1 = 0,0417$, $\xi_2 = 0,0882$ и $\xi_3 = -0,213$ (заряд на атомах водорода метильной группы включен в ξ_1). При $b = 3,0 \text{ Å}$ величина L_A составляет 0,048. Для активированного комплекса принимали два типа структур. У структуры I длина $C\cdots X$ -связи равна 2,64 Å (50% удлинение); структуры II — 1,94 Å (10% удлинение). Для обеих структур расчет выполняли для упрощенного варианта ($\xi_1 = 0$, $\xi_2 = 1$, $\xi_3 = -1$) и для варианта, в котором $\xi_1 = 0,196$, $\xi_2 = 0,414$ и $\xi_3 = -1,0$. Оба варианта расчета приводят к практически одинаковым значениям $b_{X\ddagger}$. Для исходного состояния *трет*- C_4H_9Br длины связей $C—C$ и $C—X$ принимали равными 1,54 и 1,91 Å, а $\xi_1 = 0,0403$, $\xi_2 = 0,085$ и $\xi_3 = -0,206$. При $b = 3,0 \text{ Å}$ расчетная величина $L = 0,057$. Для активированного комплекса в случае модельной структуры I принимали, что $l_{C-X} = 2,86 \text{ Å}$, в случае

структуры II $l_{C-X} = 2,10 \text{ \AA}$. Распределение зарядов считали таким же, как в активированном комплексе при сольволизе *трет*- C_4H_9Cl .

Расчеты $b_{X\ddagger}$ для других реакций сольволиза, приведенных в табл. V. 6, выполнены по упрощенному варианту в предположении, что $\xi_1 = 0$, $\xi_2 = 1,0$, $\xi_3 = -1,0$.

Реакция двух ионов (по модели 2в)

Рассмотрим на основании модели 2в кинетику быстрой реакции ионизации моноаниона HA^- дикарбоновой кислоты в присутствии ионов OH^- и RO^- в водно-метанольных растворах [36]:



где R — H или CH_3 .

Константы скорости, полученные из времен релаксации, растут при увеличении диэлектрической проницаемости. График в координатах $\lg k - 1/\epsilon$ представляет собой ломаную, состоящую из двух участков с разными наклонами. Излом появляется при 70—80% метанола, его появление авторы объясняют селективной сольватацией реагентов. Для количественного описания наблюдаемой зависимости $\partial \lg k / \partial (1/\epsilon)$ в области высоких ϵ были проведены расчеты параметров $L_{X\ddagger}$ и $b_{X\ddagger}$ (X принимается за активированный комплекс, хотя речь может идти и о диффузионной паре). Согласно (V. 65)

$$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \cdot 2,3kT} \left(\frac{L_{HA^-}}{b_{HA^-}} + \frac{L_{RO^-}}{b_{RO^-}} - \frac{L_{X\ddagger}}{b_{X\ddagger}} \right) \quad (V. 115)$$

Для расчета правой части уравнения надо знать строение обоих реагентов и активированного комплекса. Для иона RO^- $L_{RO^-} = 1$ и $b_{RO^-} \approx 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Строение плоского моноаниона замещенной малоновой кислоты показано на рис. V. 12, а. Заряд моноаниона сдвинут по направлению к протону за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Такое же строение имеют анионы малеиновой и цитраконовой кислот. На рис. V. 12, б изображена структура симметричного переходного состояния,* образующегося при реакции моноаниона, содержащего внутримолекулярную водородную связь, а на рис. V. 12, в — возможная структура переходного состояния, не содержащая внутримолекулярной водородной связи (гидроксильная группа расположена под углом 70° к плоскости). Значения $L_{X\ddagger}$ и $b_{X\ddagger}$ (табл. V. 7) рассчитаны из данных о структурах обоих переходных состояний и экспериментальных значений $\partial \lg k / \partial (1/\epsilon)$.

Как видно из табл. V.7, только значения $b_{X\ddagger}$, рассчитанные для циклической структуры переходного состояния (структуры б),

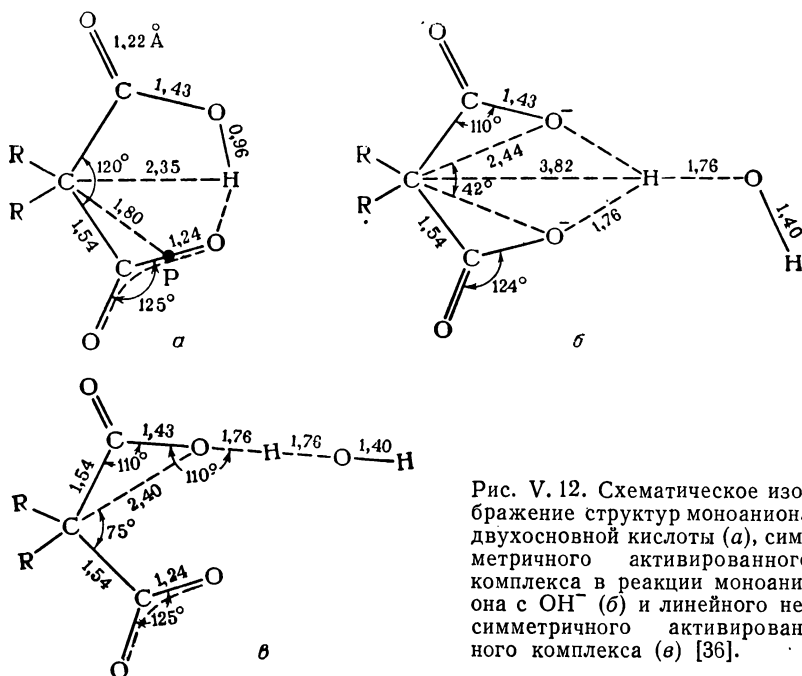


Рис. V. 12. Схематическое изображение структур моноаниона двухосновной кислоты (а), симметричного активированного комплекса в реакции моноаниона с OH^- (б) и линейного несимметричного активированного комплекса (в) [36].

удовлетворяют критерию $b_{X\ddagger} > r_{\text{макс}}$. Расчет для структуры без водородной связи (структуры в) приводит к неправдоподобным

Таблица V.7. Результаты расчета на основании модели 2в реакции моноанионов двухосновных кислот с OH^- -ионом

Кислота	$\frac{\partial \lg k}{\partial \left(\frac{1}{\epsilon}\right)}$	Структура б *		Структура в *		
		$L_{X\ddagger}$	$b_{X\ddagger}, \text{Å}$	$L_{X\ddagger}$	$b_{X\ddagger}, \text{Å}$	$r_{\text{макс}}, \text{Å}^{**}$
Ди-н-бутилмалоновая	—231	11,9	3,0	12,3	2,3	2,4
Этилпропилмалоновая	—130	10,0	3,2	10,8	2,3	2,4
Малеиновая	—290	17,2	3,0	14,9	2,6	2,8
Цитраконовая	—304	17,5	2,9	15,4	2,5	2,8

* См. рис. V.12.

** $r_{\text{макс}}$ — расстояние от центра комплекса до кислородного атома карбоксильной группы, несущего отрицательный заряд (рассчитано графическим построением).

значениям радиуса $b_{x\pm}$, которые меньше расстояния от центра сложного иона до заряда, переносимого от RO^- к карбоксильной группе.

Представления о том, что влияние среды на константу скорости реакции осуществляется только через электростатические взаимодействия, позволяет объяснить и количественно предсказать многие закономерности. Однако, несмотря на усовершенствования, внесенные в электростатическую теорию, она еще не учитывает целого ряда электростатических явлений, например взаимной поляризации ионов или диполей и вытекающего отсюда индукционного взаимодействия, взаимной поляризации сложного иона и растворителя, изменения моментов иона и диэлектрической проницаемости растворителя. Тем не менее электростатическая теория влияния среды даже в существующем виде является мощным инструментом исследования механизма реакций в растворах.

В тех случаях, при которых с хорошей точностью выполняются не только общие закономерности [например, $\partial \lg k / \partial (1/\epsilon) = \text{const}$], но и получаются разумные расчетные значения наклонов зависимостей, свободных энергий сольватации, радиусов частиц и расстояний максимального сближения, не зависящие или мало зависящие от химической природы растворителя, следует смело утверждать, что в исследуемой реакции доминируют электростатические взаимодействия реагентов со средой. В противном случае надо учитывать специфическую сольватацию и искать термодинамические характеристики комплексообразования реагентов с растворителем.

§ 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ УЧЕТЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕПОЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ

Методы количественного учета влияния растворителя на скорость реакции, основанные на использовании электростатических моделей, неприменимы, если в качестве реагентов выступают неполярные молекулы, сольватация которых в растворе осуществляется в основном за счет дисперсионных сил. Определенные возможности для установления связи между скоростью таких реакций и природой растворителя возникают при использовании теории регулярных растворов Гильдебранта [37]. Регулярные растворы характеризуются беспорядочным распределением молекул растворителя и растворенного вещества, таким же, как в идеальном растворе. Следовательно, при переходе из идеального раствора в регулярный не происходит изменения энтропии, т. е. $\Delta S = 0$, и изменение коэффициента активности растворенного вещества определяется только энтальпийной составляющей свободной энергии:

$$RT \ln f_i = \Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H = H - H_{ид} \quad (V. 116)$$

В свою очередь

$$\Delta H = \Delta E - p \Delta v$$

где p — давление; v — объем.

Поскольку изменение объема при переходе 1 моль растворенного вещества из идеального раствора в регулярный пренебрежимо мало, $\Delta H \approx \Delta E$. Это означает, что

$$RT \ln f_i \approx \Delta E \quad (\text{V. 117})$$

т. е. изменение коэффициента активности определяется изменением внутренней энергии системы.

Полагая, что в системе действуют только силы Ван-дер-ваальса, и пренебрегая силами отталкивания между молекулами, которые действуют на очень малых расстояниях, Гильдебрант и Вуд [38] вывели соотношение:

$$RT \ln f_i = v_i \left(\frac{N_S v_S}{N_i v_i + N_S v_S} \right)^2 \left[\frac{E_{ii}}{v_i} + \frac{E_{SS}}{v_S} - \frac{2E_{iS}}{(v_i v_S)^{1/2}} \right] \quad (\text{V. 118})$$

где v — мольный объем; N — мольная доля компонентов раствора, обозначенных индексами i и S (растворенное вещество и растворитель); E — потенциальная энергия, соответствующая силам притяжения; E_{ii} и E_{SS} — энергия притяжения между молекулами одного вида и E_{iS} — между молекулами разного вида в бинарной системе.

Так как с хорошей точностью

$$E_{iS} = (E_{ii} E_{SS})^{1/2} \quad (\text{V. 119})$$

уравнение (V. 117) примет вид

$$RT \ln f_i = v_i \left(\frac{N_S v_S}{N_i v_i + N_S v_S} \right)^2 \left[\left(\frac{E_{ii}}{v_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_{SS}}{v_S} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{V. 120})$$

Величина E/v соответствует теплоте испарения, которая является мерой сил притяжения между молекулами жидкости. Эту величину также называют плотностью энергии когезии или плотностью энергии межмолекулярного притяжения. Она характеризует количество энергии, которое требуется, чтобы разделить молекулы жидкости. Кроме того, величину называют еще внутренним давлением жидкости.

Поскольку в смесях, представляющих собой регулярные растворы, взаимная растворимость компонентов зависит от плотности энергии когезии, Гильдебрант назвал корень квадратный из E/v параметром растворимости δ . Для определения параметра растворимости любого вещества (в $\text{кал}^{1/2}/\text{см}^3$) необходимо знать теплоту его испарения и мольный объем:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{\text{исп}} - RT_{\text{кнп}}}{v} \right)^{1/2} \quad (\text{V. 121})$$

При исследовании кинетики реакций в жидкой фазе обычно имеют дело с достаточно разбавленными растворами, для которых $N_i v_i \ll N_S v_S$. Поэтому выражение для коэффициента активности, обычно применяемое при расчетах с использованием данных о параметрах растворимости, будет иметь вид:

$$RT \ln f_i = v_i (\delta_i - \delta_S)^2 \quad (\text{V. 122})$$

где δ_i и δ_S — параметры растворимости реагента и растворителя.

Использование уравнения (V. 122) для расчета коэффициентов активности осложняется из-за отсутствия экспериментальных данных о теплотах испарения большинства соединений и соответственно о δ . Однако для многих соединений значения δ известны [39]. В настоящее время имеются весьма строгие методы теоретической оценки теплот испарения [40], которые в ряде случаев хорошо согласуются с экспериментальными данными и могут быть использованы при расчетах δ . Прибегать к расчетным методам определения теплот испарения обычно приходится при расчете параметров растворимости реагентов, а не растворителей, для которых значения δ , как правило, известны (см. табл. VI. 2).

Если исследователь имеет дело с бинарными смешанными растворителями, значение δ смеси может быть рассчитано по аддитивности [41] или с помощью эмпирических соотношений, предложенных Гильдебрантом ранее [38].

Использование теории регулярных растворов для расчета коэффициентов активности нейтральных молекул находит довольно широкое применение. Можно указать, например, на некоторые работы Мак-Гоуэна [42, 43], Дено [44] и Рудакова [45]. В работе [45] на основании теории регулярных растворов было получено следующее выражение для коэффициентов активности:

$$RT \ln f_i = v_i^{2/3} (\Pi_i - \Pi_S)^2 \quad (\text{V. 123})$$

где Π_i и Π_S — так называемые «факторы полярности»:

$$\Pi_i = E_{ii}^{1/3} v_i^{-1/3}; \quad \Pi_S = E_{SS}^{1/3} v_S^{-1/3}$$

Подстановка уравнений (V. 122) и (V. 123) в (V. 6) приводит к выражениям для наблюдаемой скорости реакции с участием неполярных реагентов А и В, образующих в растворе комплекс X:

$$\ln \left(\frac{k}{k_0} \right) = \frac{1}{RT} [\delta_A - \delta_S)^2 + v_B (\delta_B - \delta_S)^2 - v_X (\delta_X - \delta_S)^2] \quad (\text{V. 124})$$

$$\ln \left(\frac{k}{k_0} \right) = \frac{1}{RT} [v_A^{2/3} (\Pi_A - \Pi_S)^2 + v_B^{2/3} (\Pi_B - \Pi_S)^2 - v_X^{2/3} (\Pi_X - \Pi_S)^2] \quad (\text{V. 125})$$

где k_0 — константа скорости в стандартном растворителе.

Если X не является устойчивым образованием, то возникает проблема расчета δ_X , Π_X и v_X . Если X — диффузионная пара или

активированный комплекс в реакции двух частиц, то с удовлетворительной точностью можно полагать, что $v_X = v_A + v_B$. Более точные данные можно получить при исследовании зависимости скорости реакции от внешнего давления (см. гл. V, § 6).

Хорошее приближение при оценке δ_X дает уравнение (V.126)

$$\delta_X = \left(\frac{v_A \delta_A^2 + v_B \delta_B^2}{v_X} \right)^{1/2} \quad (V.126)$$

Иногда в реакциях нейтральных молекул удается установить количественную связь между скоростью реакции и δ_S^2 . Наиболее подробно в этом отношении изучены реакции Дильса — Альдера: взаимодействия соединений с двойной или тройной углерод-углеродной связью с 1,4-сопряженными диенами [46, 47]. На рис. V.13 представлена зависимость между $\lg(k/k_0)$ и плотностью энергии когезии δ_S^2 для реакции изопрена с малеиновым ангидридом [47]:

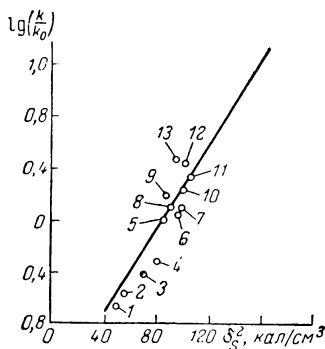
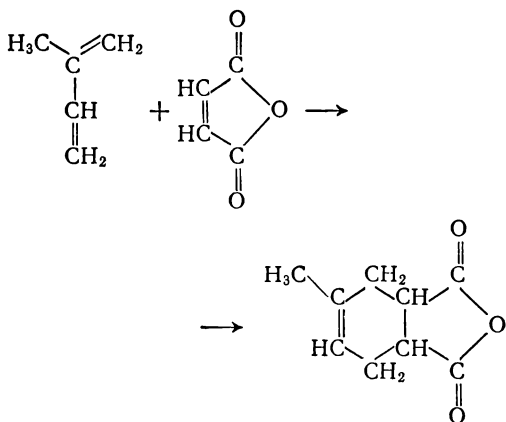


Рис. V.13. Зависимость между $\lg(k/k_0)$ и плотностью энергии когезии δ_S^2 различных растворителей в реакции изопрена с малеиновым ангидридом [47]:

1 — диизопропиловый эфир; 2 — гексан; 3 — *n*-бутилхлорид; 4 — этилацетат; 5 — бензол; 6 — анизол; 7 — диметоксibenзол; 8 — хлорбензол; 9 — *m*-дихлорбензол; 10 — фенилизонитрид; 11 — хлористый метилен; 12 — нитробензол; 13 — *o*-дихлорбензол; 14 — нитрометан.

В качестве стандартного растворителя использовался бензол. Сплошная линия на рис. V.13 соответствует теоретической зависимости $\lg(k/k_0)$ от δ_S^2 , предсказываемой уравнением (V.124) с учетом рассчитанных в работе [47] значений молярных объемов и параметров растворимости изопрена, малеинового ангидрида и переходного комплекса, равных 101, 74 и $145 \text{ см}^3/\text{моль}$ и 7,45, 13 и 11,5 $\text{кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$ соответственно.

Весьма успешно использовали уравнение (V.124) и для реакций с участием полярных молекул, в частности для реакций Меншуткина

[48]. Кинетические данные для реакций пиридина с метилиодидом и триэтиламина с этилиодидом в растворителях различной природы (углеводороды, эфиры, хлорпроизводные и нитросоединения) удовлетворительно описываются на основании изложенной выше теории и подчиняются уравнению (V. 124) при v_x и δ_x , равных $110 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $14 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$ (для первой реакции) и $190 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $13,5 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$ (для второй реакции). Учитывая высокую полярность переходного комплекса в реакциях образования четвертичных аммониевых солей, значения δ_x , близкие к δ весьма полярных веществ (см. табл. VI. 2), вполне правдоподобны и свидетельствуют о достаточно сильном взаимодействии между активированным комплексом и средой.

§ 6. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ. СТРУКТУРНЫЕ И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Зависимость между скоростью жидкофазной реакции и давлением легко выводится как из уравнения для константы скорости, записанного в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [уравнение (IV. 12)], так и из уравнения, включающего константу равновесия K_{AB} образования в растворе диффузионной пары из реагирующих частиц А и В [уравнение (IV. 74)].

Как известно из термодинамики, частная производная свободной энергии по давлению при постоянной температуре суть изменение объема:

$$-\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right) = -\Delta v$$

По теории абсолютных скоростей реакций зависимость скорости реакции от давления выражается уравнением (V. 127)

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT} + \Delta n^\ddagger \gamma \quad (\text{V. 127})$$

полученным впервые Эвансом и Поляни [49], в котором Δv^\ddagger — изменение объема, сопровождающее образование активированного комплекса: $\Delta v^\ddagger = v_{x^\ddagger} - v_{\text{исх}}$; Δn^\ddagger — изменение числа молей в процессе активации; $\gamma = \frac{1}{v_s} (\partial v_s / \partial p)_T$ — поправка на сжимаемость растворителя под давлением. Обычно эта поправка невелика ($RT\gamma \approx 1 \div 4 \text{ см}^3/\text{моль}$) и уравнение (V. 127) имеет более простой и удобный для использования вид:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT} \quad (\text{V. 128})$$

Исследуя зависимость скорости реакции от давления, можно найти по уравнению (V. 128) величину Δv^\ddagger из углового коэффи-

циента касательной, проведенной к кривой $\lg k = f(p)$ в точке, отвечающей данному давлению (обычно при $p = 1$ атм).

Отметим, что учет образования диффузионных пар формально не изменяет характер зависимости скорости реакции от внешнего давления, поскольку в выражение для константы скорости реакции (уравнение IV.74) входит $K_{\text{ж}}^{\ddagger} = K_{\text{AB}} K^*$, $K_{\text{х}\ddagger} = K_{\text{AB}} K^*$ (K^* — константа равновесия между диффузионной парой и активированным комплексом). Наблюдаемая величина Δv^{\ddagger} , следовательно, является суммой Δv_{AB} и Δv^* — изменений объема при образовании диффузионной пары и активированного комплекса (из диффузионной пары) соответственно.

Традиционным является рассмотрение зависимости скорости реакции от внешнего давления с позиций теории активированного комплекса; результаты такого рассмотрения легче поддаются интерпретации. Из уравнения (V.128) нетрудно видеть, что ускорение или замедление реакции под давлением зависит от знака Δv^{\ddagger} , т. е. от соотношения между $v_{\text{х}\ddagger}$ и $v_{\text{исх}}$. В настоящее время представления о причинах изменения знака и экспериментальных значений Δv^{\ddagger} в различного типа реакциях существенно усложнились и расширились (см., например, [50—52]) по сравнению с представлениями времен создания теории и первыми обсуждениями закономерностей связи скорости реакций с давлением*. Появились, например, однозначные доказательства выдвинутой еще Эвансом и Поляни [49] идеи о необходимости учета так называемой сольватационной составляющей активационного объема $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger}$ наряду со структурной составляющей $\Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger}$:

$$\Delta v^{\ddagger} = \Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger} + \Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger} \quad (\text{V.129})$$

В этом уравнении $\Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger}$ — изменение объема реагирующих молекул при образовании из них активированного комплекса, а $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger}$ — изменение объема растворителя, сопровождающее переход к активированному комплексу. Сольватационная составляющая характеризует изменение степени сольватации в системе «исходные реагенты — переходный комплекс», необходимость учета ее сильно затрудняет интерпретацию результатов исследования зависимости скорости реакций от давления.

Для реакций с участием неполярных реагентов, протекающих через образование неполярного активированного комплекса, сольватационная составляющая $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger} \approx 0$ и $\Delta v^{\ddagger} \approx \Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger}$. Чаще всего это наблюдается в некоторых гомолитических мономолекулярных

* Речь идет, в частности, о чисто формальном разделении реакций на «медленные», «нормальные» и «быстрые», проведенном Перрином [53] на основании данных о характере зависимости $\lg k$ от p и вошедшем в дальнейшем почти во все учебники и книги по химической кинетике (см., например, [2, 4]).

реакциях, протекающих в неполярных и относительно инертных растворителях. Скорость таких реакций обычно уменьшается с ростом давления, так как в переходном состоянии происходит некоторое увеличение длины связей, что приводит к $\Delta v^\ddagger > 0$. В табл. V.8 содержатся данные о Δv^\ddagger некоторых мономолекулярных реакций термического распада. Для всех случаев наблюдаемые значения Δv^\ddagger относятся к первой стадии мономолекулярного разложения, влияние рекомбинации и диспропорционирования радикалов на константу скорости и, следовательно, на Δv^\ddagger , вероятно, исключено*. Из данных таблицы видно, что $\Delta v^\ddagger > 0$, хотя в одной и той же реакции в зависимости от растворителя наблюдается достаточно ощутимое изменение Δv^\ddagger . Это указывает на то, что даже в таких реакциях имеет место определенный вклад $\Delta v^\ddagger_{\text{сольв}}$ в общее изменение активационного объема (в предположении о неизменности механизма реакции).

Таблица V.8. Значения Δv^\ddagger для некоторых мономолекулярных реакций распада, не сопровождающихся существенными сольватационными эффектами

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	Растворитель	Интервал давлений, атм	Δv^\ddagger , см ³ /моль	Литература
Пентафенилэтан	70	Толуол	1—1500	13,0	[55]
	80	Ацетофенон	1—1500	4,8	[56]
Бензоилпероксид	60	Тетрахлорметан	1—3000	10,0	[57]
	120	Толуол	1—7300	5,4	[58]
		Циклогексан	То же	6,7	[58]
		Бензол	»	12,6	[58]
Ди- <i>т</i> -рет-бутилпероксид	120	Тетрахлорметан	»	13,3	[58]

Мономолекулярные реакции далеко не всегда тормозятся при повышении давления, что объясняется существенным вкладом $\Delta v^\ddagger_{\text{сольв}}$ в наблюдаемое значение Δv^\ddagger . Сольволиз галоидных алкилов RX в полярных средах, протекающий по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ (см. гл. VIII, § 1), ускоряется с повышением давления (несмотря на несомненное увеличение объема молекулы RX в переходном состоянии в результате удлинения C—X -связи, которое должно приводить к увеличению $\Delta v^\ddagger_{\text{стр}}$ и при $\Delta v^\ddagger_{\text{сольв}} = \text{const}$ замедлять реакцию сольволиза под давлением). Это происходит вследствие того, что сольватация активированного комплекса за счет ион-ди-

* Следует, однако, иметь в виду, что при высоких давлениях на кинетику реакций может повлиять эффект клетки и что возможны искажения наблюдаемых закономерностей в связи с рекомбинацией радикалов [54].

польных взаимодействий с растворителем (ион-дипольное взаимодействие возникает в результате наличия определенного разделения зарядов в переходном комплексе $\delta = 0,7-0,9e$) приводит к большему сжатию раствора вблизи переходного комплекса, чем сольватация исходной частицы, которая осуществляется в основном за счет диполь-дипольного взаимодействия. В результате оказывается, что $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger} < 0$ и знак Δv^{\ddagger} должен зависеть от соотношения абсолютных значений $\Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger}$ и $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger}$. Те же самые рассуждения о причинах ускорения реакции с повышением давления справедливы и для бимолекулярных реакций полярных реагентов, например реакций третичных аминов с алкилгалогенидами (реакций Меншуткина).

В переходном состоянии этих реакций также имеется определенное разделение зарядов (см. гл. VIII, § 2).

Для бимолекулярных реакций вообще, и для реакций Меншуткина в частности, характерно уменьшение структурной составляющей активационного объема. Так как $v_{\text{х}\ddagger} < \sum v_{\text{исх}}$, эти реакции значительно сильнее ускоряются при увеличении давления и имеют более отрицательные значения Δv^{\ddagger} . Некоторые характерные данные о Δv^{\ddagger} для реакций сольволиза и образования четвертичных аммониевых солей приведены в табл. V.9.

Таблица V.9. Значения Δv^{\ddagger} (при $p=1$ атм) для некоторых реакций сольволиза и образования четвертичных аммониевых солей

Реакция	$t, ^\circ\text{C}$	Растворитель	$-\Delta v^{\ddagger},$ $\text{см}^3/\text{моль}$	Литература
Сольволиз $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	25	Этанол (80%)— вода (20%)	17	[59]
	25	Ацетон (50%)— вода (50%)	16,5	[60]
	25	Метанол	31	[60]
	60	Вода	17	[61]
Сольволиз CH_3Br Сольволиз $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (C_2H_5) ₃ N + $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	40	Вода	15,2	[61]
	25	Метанол	32,0	[62]
	25	Нитробензол	30,0	[62]
	25	Бензол	43,5	[62]
	25	Диоксан	40,5	[63]
	45	<i>n</i> -Ксилол	49,3	[63]
	25	Бромбензол	35,8	[63]
	40	Ацетон	34,0	[64]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	50	Метанол	26	[65]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I}$	50	Метанол	34	[65]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	50	Метанол	47	[65]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{I}$	50	Метанол	54	[65]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	50	Метанол	54	[65]

Корректное разделение Δv^\ddagger на составляющие возможно лишь в результате теоретического расчета $\Delta v_{\text{стр}}^\ddagger$ или $\Delta v_{\text{сольв}}^\ddagger$. Особый интерес представляет оценка $\Delta v_{\text{сольв}}^\ddagger$, однако, вначале следует остановиться кратко на расчетах $\Delta v_{\text{стр}}^\ddagger$, выполненных на основании различных моделей. Впервые приближенный расчет $\Delta v_{\text{стр}}^\ddagger$ был осуществлен Стерном и Эйрингом [66] для реакции между R_3N и RI . В основе расчета лежала простая модель: реагирующие молекулы образуют переходное состояние без изменения площади поперечного сечения реагентов. Объемный эффект активации равен

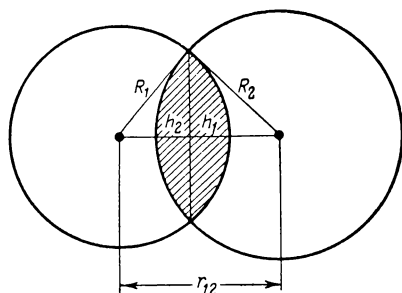


Рис. V.14. Схема активированного комплекса в реакции двух сферических частиц с перекрытием сфер [50].

удовлетворительное соответствие с экспериментом [67]. Наиболее уязвимым местом таких расчетов является почти произвольный выбор величины удлинения разрывающейся связи в активированном комплексе. Эта величина, как отмечает Хаманн [67], рассматривший большое число теоретических работ, изменяется в пределах 10—100%.

Для взаимодействия двух молекул, имеющих близкую к сферической форму, или для реакции двух атомов (в последнем случае особенно) хороший результат дает весьма простая модель, учитывающая перекрытие сфер (см. рис. V.14), которые в простейшем случае можно аппроксимировать ван-дер-ваальсовыми радиусами R_1 и R_2 . Изменение объема при образовании активированного комплекса можно вычислить [50] по формуле

$$\Delta v_{\text{стр}}^\ddagger = \frac{\pi}{3} [h_1^2 (3R_1 - h_1) + h_2^2 (3R_2 - h_2)] \quad (\text{V. 130})$$

где

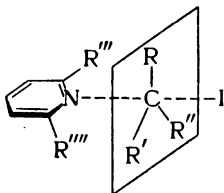
$$h_1 = \frac{(R_1 + R_2 - r_{12})(R_2 - R_1 + r_{12})}{2r_{12}} \quad h_2 = \frac{(R_1 + R_2 - r_{12})(R_1 - R_2 + r_{12})}{2r_{12}}$$

Если известна структура переходного комплекса, то в принципе можно провести расчет $\Delta v_{\text{стр}}^\ddagger$ путем суммирования перекрытий

всех ван-дер-ваальсовых сфер, т. е. не только сфер тех атомов, которые вступают в реакцию («реакционных центров» молекул), но и сфер атомов и молекулярных групп, не принимающих непосредственного участия в реакционном акте. Гоникберг и Китайгородский [68] провели такой расчет для ряда модельных реакций Меншуткина и показали, что образование активированного комплекса в этих реакциях сопровождается уменьшением объема, равным $\sim 5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Существенным выводом работы [68], получившим в дальнейшем подтверждение при исследовании пространственно затрудненных реакций Меншуткина [50, 69, 70], является вывод о необходимости включения в величину $\Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger}$ изменения «собственного объема» молекул ($\Delta v_{\text{собств}}^{\ddagger}$) и так называемого «свободного объема» ($\Delta v_{\text{своб}}^{\ddagger}$):

$$\Delta v_{\text{стр}}^{\ddagger} = \Delta v_{\text{собств}}^{\ddagger} + \Delta v_{\text{своб}}^{\ddagger} \quad (\text{V. 131})$$

«Собственный объем» равен объему, ограниченному поверхностью, образованной при пересечении ван-дер-ваальсовых сфер атомов, входящих в реагент или активированный комплекс. «Свободный объем» представляет собой разность между молекулярным объемом вещества и его «собственным объемом». Значения $\Delta v_{\text{собств}}^{\ddagger}$, теоретически рассчитанные с учетом перекрывания сфер атомов, не принимающих непосредственного участия в реакционном акте, могут служить мерой пространственной затрудненности данной реакции. Более подробно с этими вопросами читатель может ознакомиться по монографии Гоникберга [50]. Здесь же ограничимся приведенными ниже данными теоретического расчета $\Delta v_{\text{собств}}^{\ddagger}$ для ряда реакций Меншуткина, выполненного при использовании следующей модели переходного состояния.



Модель предполагает, что группы R, R' и R'' расположены в одной плоскости, перпендикулярной образующейся C—N-связи, и межатомные расстояния N...C и C...I в переходном комплексе увеличены на 10% по сравнению с длинами связей N—C и C—I. При расчете принималось такое расположение групп R, R' и R'' относительно R''' и R''', которое приводит к минимальной стерической затрудненности реакции. Валентные углы R'''—CN и R''''—CN принимались равными валентным углам в соответствующих производных пиридина.

Расчет приводит к следующим значениям $\Delta v_{\text{собств}}^{\ddagger}$ (в $\text{см}^3/\text{моль}$) для некоторых реакций замещенных пиридина с иодистыми алкилами [50]:

Пиридин+иодистый метил	—5,0
2-Метилпиридин+иодистый метил	—6,7
Пиридин+иодистый этил	—7,8
2,6-Диметилпиридин+иодистый метил	—8,3
Пиридин+иодистый изопропил	—10,6
2-Метилпиридин+иодистый этил	—10,7
2-Метилпиридин+иодистый изопропил	—13,1
2,6-Диметилпиридин+иодистый этил	—13,6
2,6-Диметилпиридин+иодистый изопропил	—19,3

При выяснении закономерностей изменения $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger}$ в различных реакциях и растворителях следует обратить внимание на существование двух различных подходов к рассмотрению наблюдаемых эффектов. Первый основан на рассмотрении взаимодействия реагента или активированного комплекса со средой в реакции при высоких давлениях с чисто электростатических позиций. Задача второго — исследование структурной стороны явления, что дает возможность, в частности, произвести оценку числа молекул растворителя, сольватирующих активированный комплекс. Остановимся вначале на первом подходе.

Рассмотрим молекулу, которая представляет собой заряженную сферу, способную к расширению при повышении температуры и к сжатию под давлением. Энергию сольватации такой частицы при помещении ее в бесструктурную непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ легко найти по Кирквуду, зная распределение зарядов в частице (модель 2а). Если полагать, что ϵ внутри сферы равна 1, то в зависимости от распределения зарядов в ней, которое в общем случае можно представить точечным зарядом ze , диполем μ или квадруполем q , их свободная энергия $\Delta G_{\text{сольв}}$ при переходе в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ может быть записана (см. гл. V, § 2) следующим образом (в $\text{кал}/\text{моль}$):

$$\begin{aligned} \text{ион} \quad \Delta G_{\text{сольв}} &= -\frac{1}{2} N \frac{z^2 e^2}{r} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \\ \text{диполь} \quad \Delta G_{\text{сольв}} &= -N \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \\ \text{квадруполь} \quad \Delta G_{\text{сольв}} &= -\frac{3}{2} N \frac{q^2}{r^5} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \end{aligned}$$

При этом в соответствии с теорией Кирквуда предполагается, что при переходе от одного растворителя к другому не происходит изменения объема сферической частицы, т. е. она не претерпевает ни сжатия, ни расширения в диэлектрике.

Таблица V.10. Влияние давления на диэлектрическую проницаемость некоторых растворителей

Растворитель	ε при давлении			
	1 атм	1000 атм	6000 атм	12000 атм
n-Пентан	1,82	1,96	2,19	2,33
Сероуглерод	2,61	2,82	3,23	3,52
Диэтиловый эфир	4,15	4,88	6,53	7,68
изо-Бутанол	21,1	22,9	26,0	28,2
Этанол	23,2	25,3	30,3	33,7
Глицерин	49,9	51,9	58,9	—

Между тем при повышении внешнего давления происходит увеличение диэлектрической проницаемости среды (табл. V.10, а более подробно [71—73]) и сжатие частицы. При дифференцировании $\Delta G_{\text{сольв}}$ по давлению следует учитывать изменение обоих этих параметров. Выражения для $\Delta v_{\text{сольв}}$ в случае иона, диполя и квадруполья имеют вид

$$\text{ион } \Delta v_{\text{сольв}} = \frac{\partial \Delta G_{\text{сольв}}}{\partial p} = \frac{1}{2} N \frac{z^2 e^2}{r} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)}{\partial p} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{\partial \ln r}{\partial p} \right] \quad (\text{V. 132})$$

$$\text{диполь } \Delta v_{\text{сольв}} = \frac{\partial \Delta G_{\text{сольв}}}{\partial p} = \frac{3}{2} N \frac{\mu^2}{r^3} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)}{\partial p} + \left(1 - \frac{3}{2\epsilon} \right) \frac{\partial \ln r}{\partial p} \right] \quad (\text{V. 133})$$

$$\text{квадруполь } \Delta v_{\text{сольв}} = \frac{\partial \Delta G_{\text{сольв}}}{\partial p} = \frac{5}{2} N \frac{q^2}{r^5} \left[\frac{1}{3} \frac{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)}{\partial p} + \left(1 - \frac{5}{3\epsilon} \right) \frac{\partial \ln r}{\partial p} \right] \quad (\text{V. 134})$$

Как видно из уравнений (V.132)—(V.134), для каждой модели сферы изменение объема при перенесении ее в диэлектрик складывается из двух членов: первый характеризует вклад электрострикции (сжатия раствора) и пропорционален $\partial(1/\epsilon)/\partial p$, а второй отражает эффект сжатия сферической частицы и пропорционален $\partial \ln r / \partial p$. Оба члена $\partial(1/\epsilon)/\partial p$ и $\partial \ln r / \partial p$ меньше нуля. В общем виде выражение для $\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger}$ можно представить следующим образом:

$$\Delta v_{\text{сольв}}^{\ddagger} = A \frac{\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right)}{\partial p} + B \frac{\partial \ln r}{\partial p} \quad (\text{V. 135})$$

где A — параметр, характеризующий размер и распределение зарядов в молекуле; B — параметр, характеризующий еще и полярность среды,

Для сопоставления $\Delta v_{\text{сольв}}$, обусловленных сжатием растворителя ($\Delta v'_{\text{сольв}}$) и сжатием растворенной частицы ($\Delta v''_{\text{сольв}}$), рассмотрим результаты расчета Уоллея [51], проведенного для модельных систем с $r = 3 \text{ \AA}$ ($4\pi N r^3/3 = 68 \text{ см}^3/\text{моль}$), $z = 1$, $\mu = 10 D^*$ и $q = 0,2 \cdot 10^{-24}$ ед. заряда СГСЭ в воде, метаноле и ацетоне. Эти данные представлены в табл. V.11, в которую включены также данные о $\partial(1/\epsilon)/\partial p$ для воды, метанола и ацетона [73]. Используемая в расчете величина эффекта сжатия иона в растворе $\partial \ln r/\partial p = 5 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ оценена на основании данных о сжатии инертных газов при сверхвысоких давлениях.

Как видно из табл. V.11, основной вклад в уменьшение объема при электростатической сольватации в сильно полярном растворителе (воде) вносит эффект сжатия частицы под давлением ($\Delta v''_{\text{сольв}}$). В водном растворе $\Delta v'_{\text{сольв}}$ составляет всего 10% от общего уменьшения объема, а в менее полярных средах значение $\Delta v'_{\text{сольв}}$ уже весьма значительно и в ацетоне оказывается равным $\sim 50\%$ от общего изменения $\Delta v_{\text{сольв}}$. В неполярном бензоле, для которого $\partial(1/\epsilon)/\partial p = -24,7 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ [73], значения $\Delta v'_{\text{сольв}}$ при помещении в раствор заряда, диполя и квадруполья равны соответственно -58 , -80 и $-63 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Таблица V.11. Значения $\Delta G_{\text{сольв}}$ (ккал/моль) и $\Delta v_{\text{сольв}}$ ($\text{см}^3/\text{моль}$) для модельных систем в различных растворителях [73]

Растворитель	$\partial \left(\frac{1}{\epsilon} \right) / \partial p \cdot 10^6, \text{ атм}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{сольв}}$			$-\Delta v'_{\text{сольв}}$			$-\Delta v''_{\text{сольв}}^*$
		ион	ди- поль	квад- ру- поль	ион	ди- поль	ква- дру- поль	
Вода	0,55	54,5	26,0	11,5	1,3	1,8	1,4	12,0
Метанол	1,71	53,6	25,5	11,3	4,0	6,0	4,0	17,0
Ацетон	2,92	52,6	24,8	10,9	7,0	10,0	7,0	13,0

* Одинаков для всех трех видов распределения зарядов в сфере.

Величину электростатического вклада в Δv^* можно оценить при сравнении расчетных значений $\Delta v_{\text{сольв}}$ для исходных реагентов и переходного комплекса, если имеются данные о распределении зарядов в этих частицах. Можно сказать, в соответствии с уравнениями (V.132)—(V.134), что если полярность активиро-

* Для обычных молекул значение $\mu = 10 D$ слишком велико, но для активированного комплекса оно вполне приемлемо. Получаемые же здесь закономерности следует рассматривать именно с позиций применимости к сольватации переходного комплекса,

ванного комплекса выше, чем исходных реагентов, т. е.

$$\left(\frac{z^2 e^2}{r}\right)_{X^\ddagger} > \left(\frac{z^2 e^2}{r}\right)_{исх}, \quad \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)_{X^\ddagger} > \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)_{исх}, \\ \left(\frac{q^2}{r^5}\right)_{X^\ddagger} > \left(\frac{q^2}{r^5}\right)_{исх}$$

то $\Delta v_{сольв} < 0$.

Если предположить, что $r_{исх}$ и r_{X^\ddagger} не изменяются при повышении давления, то, например, для реакции диполь-дипольного взаимодействия можно получить следующее выражение для Δv^\ddagger :

$$\Delta v^\ddagger = \Delta v_0^\ddagger - \left(\frac{\mu_{X^\ddagger}^2}{r_{X^\ddagger}^3} - \sum \frac{\mu_{исх}^2}{r_{исх}^3} \right) \frac{3}{(2\varepsilon + 1)^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \quad (V. 136)$$

где Δv_0^\ddagger — изменение активационного объема в отсутствие сольватационных эффектов (аналог $\Delta v_{стр}^\ddagger$).

В литературе приведены расчеты μ_{X^\ddagger} по экспериментальным данным об изменении Δv^\ddagger в растворителях различной полярности, например, по данным о кинетике взаимодействия ω -бромацетофенона с α -пиколином в ароматических растворителях, алифатических кетонах и нитрилах при изменении p в интервале 1—500 атм. Несмотря на недостаточно удовлетворительную корреляцию кинетических данных, в соответствии с уравнением (V.136) удалось все же оценить значение $\mu_{X^\ddagger} \approx 7,8D$. Для подобных реакций это значение вполне правдоподобное. Для реакций CH_3I с C_5H_5N и C_2H_5I с $(C_2H_5)_3N$ линейная зависимость между экспериментально найденными значениями Δv^\ddagger в различных растворителях и параметром $[3/(2\varepsilon + 1)^2][\partial \varepsilon / \partial p]$ выполняется [75] несколько лучше.

Рассмотрим другой, чисто структурный подход к вопросу о влиянии сольватационной составляющей на Δv^\ddagger [76]. В его основе лежит идея о различной сжимаемости молекул растворителя, находящихся в координационной сфере активированного комплекса и вне ее — в объеме растворителя. Для реакции $A + B \rightleftharpoons X \rightarrow$ Продукты можно записать

$$\Delta v^\ddagger = v_{X^\ddagger} - v_A - v_B - n v_S \quad (V. 137)$$

где v_{X^\ddagger} , v_A , v_B и v_S — мольные объемы переходного комплекса, реагентов и растворителя; n — число молекул растворителя, непосредственно принимающих участие в сольватации переходного комплекса.

Дифференцирование в предположении о независимости n от внешнего давления приводит к выражению:

$$\frac{\partial \Delta v^\ddagger}{\partial v_S} = \frac{\partial}{\partial p} [v_{X^\ddagger} - (v_A + v_B)] \frac{\partial p}{\partial v_S} - n \quad (V. 138)$$

Производная $\partial[v_{X^\ddagger} - (v_A + v_B)]/\partial p > 0$, так как обычно экспериментально измеряемое значение Δv^\ddagger уменьшается с повышением давления, а $\partial p/\partial v_S < 0$. Обозначив

$$-\frac{\partial}{\partial p} [v_{X^\ddagger} - (v_A + v_B)] \frac{\partial p}{\partial v_S} \equiv \beta$$

получим:

$$\frac{\partial \Delta v^\ddagger}{\partial v_S} = -(n + \beta) \quad (\text{V. 139})$$

где $(n + \beta) > 0$.

Таким образом, исследуя зависимость Δv^\ddagger от v_S при различных давлениях, можно найти графически $(n + \beta)$ и оценить верхний

предел значений n , т. е. число молекул, сольватирующих активированный комплекс. Показано (см., например, [76]), что в реакции между пиридином и иодистым этилом в нитробензоле, циклогексаноне, *n*-бутаноле, *n*-пропаноле, этаноле и ацетоне наблюдаются линейные зависимости между Δv^\ddagger и v_S при различных давлениях. В этом ряду растворителей значения $(n + \beta)$ равны соответственно 1,9; 1,5; 1,1; 0,8; 1,7 и 2,0 [77], откуда следует, что активированный комплекс реакций Меншуткина сольватирован не более чем двумя молекулами воды.

В заключение отметим существование в ряде реакций линейной связи между изменением активационного объема и энтропией активации. Типичный пример приведен на рис. V.15, взятом из

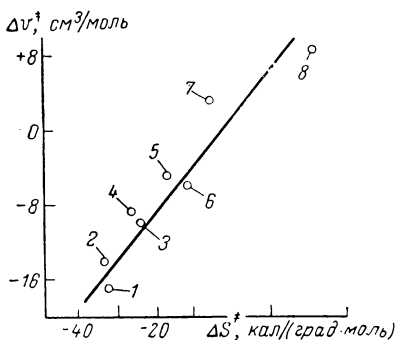


Рис. V.15 Зависимость между Δv^\ddagger и ΔS^\ddagger для реакций с участием ионов [78]:

1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2 + \text{OH}^-$; 2 — $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{OH}^-$; 3 — $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{OH}^-$; 4 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{OH}^-$; 5 — $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 6 — $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$; 7 — $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 8 — $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$.

работы Лейдлера [78], наиболее подробно изучавшего это явление. Пропорциональность между Δv^\ddagger и ΔS^\ddagger является следствием изменения энтропии при повышении давления и изменения активационного объема при повышении температуры:

$$\left(\frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta v^\ddagger}{\partial T}\right)_p \quad (\text{V. 140})$$

Анализ литературных данных показывает: чем более упорядочена структура переходного состояния, тем больше ускоряется реакция с повышением давления, т. е. чем более отрицательны зна-

чения ΔS^\ddagger , тем более отрицательны значения Δv^\ddagger . Реакции, протекающие с увеличением объема ($\Delta v^\ddagger > 0$), имеют $\Delta S^\ddagger > 0$. Поскольку основной вклад в Δv^\ddagger часто вносит $\Delta v^\ddagger_{\text{сольв}}$, именно природа взаимодействия активированного комплекса со средой, его сольватация, будет оказывать основное влияние на изменение ΔS^\ddagger в жидкофазных реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moelwyn-Hughes E. A., The kinetics of reaction in solution, Clarendon press, Oxford, 1947.
2. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. Пер. с англ., М., «Мир», 1966.
3. Бенсон С. Основы химической кинетики, Пер. с англ., М., «Мир», 1964.
4. Амис Э. А. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Пер. с англ., М., «Мир», 1968.
5. Christiansen J. A., Z. phys. Chem., **113**, 35 (1924).
6. Brönsted J. N., Z. phys. Chem., **102**, 169 (1922).
7. Bjerrum N., Z. phys. Chem., **108**, 82 (1924).
8. Debye P., Hückel E., Phys. Z., **24**, 186 (1923).
9. Scatchard G., Chem. Revs., **10**, 229 (1932).
10. Тамм И. Е. Основы теории электричества, М., Гостехиздат, 1954. См. с. 87.
11. Векштейн Е. Г., Сборник задач по электродинамике, Изд. «Высшая школа», 1966.
12. Laidler K. J., Eyring H., Ann. N. Y. Acad. Sci., **39**, 303 (1940).
13. Глессон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ., М., Издательство, 1948.
14. Milner S. R., Phil. Mag., **23**, 551 (1912).
15. Davies C. W. in «Progress in reaction kinetics», v. 1, Pergamon press, Oxford, 1961, p. 161.
16. La Mer V. K. Chem. Revs., **10**, 179 (1932).
17. Браун Д. М., Дейнтон Ф. С. в кн. «Химическая кинетика и цепные реакции». М., «Наука», 1966, См. с. 457.
18. Kirkwood J., J. Chem. Phys., **2**, 351 (1934).
19. Kirkwood J., Westheimer F., J. Chem. Phys., **6**, 506 (1938).
20. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндос М. Фейнмановские лекции по физике, т. 5. Пер. с англ., М., «Мир», 1966. См. с. 170.
21. Bell R. P., Trans. Faraday Soc., **30**, 759 (1931).
22. Martin A. R., Trans. Faraday Soc., **33**, 191 (1937).
23. Laidler K. J., Landskroner P. A., Trans. Faraday Soc., **52**, 200 (1956).
24. Tanford C., Kirkwood J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5333, 5340 (1957).
25. Tanford C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5348 (1957).
26. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. Пер. с англ., М., «Химия», 1965. См. с. 539.
27. Higami K., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1251 (1960).
28. Yasuda M., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 429 (1959).
29. Reunaud R., Bull. Soc. chim. France, **1968**, 2279.
30. Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, т. 2, Пер. с англ., Издательство, 1962, См. с. 773.
31. Amis E. S., Jaffe G., Okerman R. T., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1823 (1944).
32. Энтелес С. Г., Тигер Р. П., Невельский Э. Я., Эпельбаум И. В. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 429 (1963).
33. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ., М., Издательство, 1952. См. с. 505.
34. Amis E. S., J. Chem. Educ., **30**, 351 (1953).

35. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. Пер. с англ. М., «Мир», 1964.
36. Jensen R. P., Eyring E. M., Walsh W. M., J. Phys. Chem., **70**, 2264 (1966).
37. Hildebrand J. H., Scott R. L. The solubility of nonelectrolytes. Reinhold publ. co., New York, 1950.
38. Hildebrand J. H., Wood S. E., J. Chem. Phys., **1**, 817 (1933).
39. Bristow G. M., Watson W. F., Trans. Faraday Soc., **54**, 1731 (1958).
40. Majumbar D. K., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1541 (1967).
41. Small P. A., J. Appl. Chem., **3**, 71 (1953).
42. McGowan J. C., J. Appl. Chem., **2**, 651 (1952).
43. McGowan J. C., J. Appl. Chem., **4**, 41 (1954).
44. Deno N. C., Berkheimer H. E., J. Chem. Eng. Data, **5**, 1 (1960).
45. Рудаков Е. С., Кинетика и катализ, **3**, 18 (1962).
46. Eckert C. A., Ind. Eng. Chem., Int. Edit., **59**, 20 (1967).
47. Wong K. F., Eckert C. A., Ind. Eng. Chem. Proc. Design. Develop., **8**, 568 (1969).
48. Stefani A. P., J. Am. Chem. Soc., **90**, 1694 (1968).
49. Evans M. G., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., **31**, 875 (1935).
50. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., «Химия», 1969.
51. Whalley E., in «Advances in Physical Organic Chemistry», v. 2, Academic Press, London — New York, 1964, p. 93.
52. Kohnstam G. in «Progress in Reaction Kinetics». v. 5, Pergamon Press, 1970, p. 335.
53. Perrin M. W., Trans. Faraday Soc., **34**, 144 (1938).
54. Neuman R. C., Jr., Behar J. V., J. Am. Chem. Soc., **89**, 4549 (1967).
55. Ewald A. H., Disc. Faraday Soc., **22**, 138 (1956).
56. Walling C., Pellon J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4786 (1957).
57. Nicholson A. E., Norrish R. G. W., Disc. Faraday Soc., **22**, 97 (1956).
58. Walling C., Metzger G., J. Am. Chem. Soc., **71**, 5365 (1959).
59. David H. G., Hamann S. D., Trans. Faraday Soc., **50**, 1188 (1954).
60. Evald A. H., Ottley D. J., Austr. J. Chem., **20**, 1335 (1967).
61. Baliga B. T., Whalley E., J. Phys. Chem., **73**, 654 (1969).
62. Kondo Y., Tojima H., Tokura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1408 (1967).
63. Kondo Y., Uchida M., Tokura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 992 (1968).
64. Gonikberg M. G., Zhulin V. M., Austr. J. Chem., **11**, 285 (1958).
65. Harris A. P., Weale K. E., J. Chem. Soc., **1961**, 146.
66. Stearn A. E., Eyring H., Chem. Revs., **29**, 509 (1941).
67. Hamann S. D., Physico-chemical effects of pressure, London, 1957.
68. Гоникберг М. Г., Китайгородский А. И., ДАН СССР, **122**, 231 (1958).
69. Гоникберг М. Г., Эльянов Б. С., ДАН СССР, **138**, 1103 (1961).
70. Гоникберг М. Г. в кн. «Применение корреляционных уравнений в органической химии», т. 2, Тарту, 1963, См. с. 58.
71. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. Пер. с англ., Издательство, 1948.
72. Skinner J. F., Cussler E. L., Fuoss R. M., J. Phys. Chem., **72**, 1057 (1968).
73. Owen B. B., Brinkley S. R., Phys. Revs., **64**, 32 (1943).
74. Heydtmann H., Schmidt A. P., Hartmann H., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **70**, 444 (1966).
75. Hartmann H., Brauer H. D., Kelm H., Rinck G., Z. Phys. Chem., **61**, 53 (1968).
76. Гоникберг М. Г., Эльянов Б. С., Изв. АН СССР, ОХН №4, 629 (1960).
77. Эльянов Б. С., канд. дисс. ИОХ АН СССР, 1963.
78. Laidler K. J., Chen D., Trans. Faraday Soc., **54**, 1026 (1958).

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Одним из направлений в кинетике жидкофазных реакций, получившим в последние годы весьма широкое распространение, является создание различных эмпирических и полуэмпирических корреляционных уравнений, связывающих кинетические или термодинамические параметры жидкофазных процессов со свойствами среды. Появление такого направления вполне закономерно, так как электростатическая теория влияния растворителя на кинетику жидкофазных реакций не дает во многих случаях однозначного ответа на вопрос о роли среды.

Стимулом к созданию корреляционных уравнений явилось в известной мере успешное использование соотношений типа уравнений Гаммета, Тафта и др. для установления и описания зависимости реакционной способности от строения органических соединений. Действительно, нет строгих оснований предполагать, что принцип линейного соотношения свободных энергий (см. гл. VII), лежащий в основе вывода всех корреляционных уравнений, связывающих реакционную способность со строением, не будет соблюдаться, если в качестве изменяющегося параметра системы будет не заместитель, а растворитель. Основная проблема при таком подходе заключается в удачном выборе стандартной реакции или какого-либо физико-химического свойства, влияние растворителя на которые было бы существенным. В общем случае даже нет необходимости знать, какие именно взаимодействия со средой (специфическая или неспецифическая сольватация) обуславливают изменение свободной энергии стандартного процесса при переходе от одного растворителя к другому.

Хотя, как было показано в предыдущих главах, электростатическая теория весьма успешно применяется в химической кинетике, диэлектрическая проницаемость среды не может рассматриваться в качестве единственного параметра, ответственного за изменение скорости реакции в растворе. Наличие всевозможных химических взаимодействий между растворенным веществом и средой (образование водородных связей, π -комплексов, координационных комплексов и др.) часто нивелирует влияние полярности среды на

кинетику реакций или на изменение физико-химических свойств растворенного вещества.

Раздельное определение вкладов электростатической и специфической сольватации в свободную энергию активации реакции в растворе является, без сомнения, самым правильным, хотя и неосуществимым в настоящее время способом выяснения влияния растворителя на кинетику. Иная возможность решения этой проблемы возникает, если рассматривать в качестве наиболее существенного свойства растворителя его способность влиять на скорость какой-нибудь стандартной реакции или на физико-химические свойства (или одно из свойств) стандартного вещества. В этом направлении имеются определенные успехи, и использующиеся в кинетике корреляционные уравнения в ряде случаев позволяют весьма успешно прогнозировать реакционную способность соединений в различных средах.

Здесь будут рассмотрены основные корреляционные уравнения, описывающие зависимость реакционной способности от растворителя, которые в большей или меньшей степени используются в кинетике органических реакций в растворах. Будут обсуждены также некоторые работы, в которых делались попытки эмпирической оценки сольватирующей способности растворителей по данным о смещении полос в ИК- и УФ-спектрах сложных молекул. Мы не ставили своей целью максимально подробно осветить вопрос о влиянии растворителя на спектральные характеристики молекул. Ниже будут рассмотрены лишь основные, по нашему мнению, работы, имеющие непосредственную связь с кинетическими исследованиями влияния растворителя, либо работы с интересным методологическим подходом к решению поставленной проблемы.

§ 1. УРАВНЕНИЕ УИНСТЕЙНА — ГРЮНВАЛЬДА

Первой работой по созданию корреляционных уравнений является исследование Грюнвальда и Уинстейна [1], посвященное кинетике и механизму сольволиза алкил- и арилгалогенидов в различных средах. В лимитирующей стадии сольволиза



с той или иной скоростью (в зависимости от строения RX и условий) происходит ионизация связи C—X. В настоящее время доказано [2, 3], что эта реакция является истинной мономолекулярной реакцией, скорость которой, при соблюдении неизменными прочих условий, определяется способностью растворителя ионизировать R—X. Процесс ускоряется при увеличении полярности (ϵ) среды и сольватации X за счет любых взаимодействий X с растворителем, приводящих к разрыхлению C—X-связи. При такой ситуации как

будто нет необходимости разделять эти эффекты, ибо любой процесс, в лимитирующей стадии которого происходит ионизация реагента, должен одинаково реагировать на изменение таких свойств среды. Подтверждением последнего соображения, вытекающего из принципа линейности свободных энергий (см. гл. VII, § 1), является линейная зависимость между логарифмами констант скорости сольволиза различных алкилгалогенидов при сопоставлении их реакционной способности в одних и тех же растворителях, приведенная на рис. VI.1.

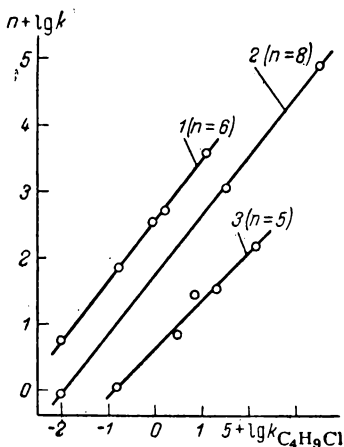


Рис. VI.1. Зависимость $\lg k$ сольволиза различных соединений от $\lg k_{C_4H_9Cl}$ [1]:

1 — *трет*-бутилбромид (25 °С, этанол — вода);
2 — α -метилаллилхлорид (25 °С, этанол — вода);
3 — α -метилнеопентил-*n*-бромбензолсульфонат [70 °С, этанол — вода, метанол — вода, $CH_3COOH-(CH_3CO)_2O$].

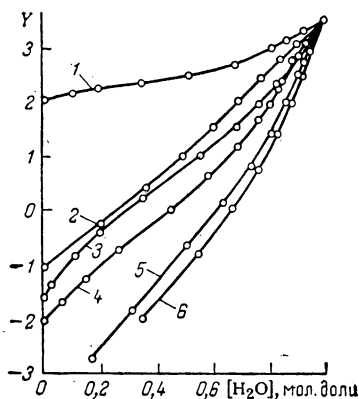


Рис. VI.2. Зависимость Y от мольной доли воды в бинарных системах [4]:

1 — $HCOOH$ — вода; 2 — CH_3OH — вода;
3 — CH_3COOH — вода; 4 — C_2H_5OH — вода;
5 — $(CH_3)_2CO$ — вода; 6 — диоксан — вода.

«Ионизирующей силой» растворителя — Y предложено называть разницу в логарифмах констант скорости сольволиза третичного хлористого бутила при 25 °С в данном растворителе и растворителе, принятом за стандартный. В качестве стандартного растворителя принят 80%-ный этиловый спирт. Следовательно:

$$Y = \lg k - \lg k_0 \quad (VI.2)$$

где k_0 — константа скорости сольволиза C_4H_9Cl в 80%-ном C_2H_5OH .

Для большинства сред, в которых обычно изучается сольволиз, значения Y^* лежат в пределах от 4 до —3. Выбор стандартной

* Значения Y , а также значения других корреляционных параметров, характеризующих растворитель, приведены в табл. VI.2.

температуры произволен, но это не важно, так как энергии активации большинства сольволитических реакций примерно одинаковы. Например, в смесях этанол (метанол) — вода $E_{C_4H_9Cl} = 23 \div + 26$ ккал/моль, в смесях уксусная кислота — уксусный ангидрид $E_{C_4H_9Cl} = 26,5$ ккал/моль. Энергии активации сольволиза C_4H_9Br в зависимости от растворителя лежат в диапазоне 21—23, а других алкил- и арилгалогенидов в диапазоне 19—25 ккал/моль. Комбинация линейной зависимости, представленной на рис. VI.1, с уравнением (VI.2) приводит к уравнению (VI.3):

$$\lg k = mY + \lg k_0 \quad (VI.3)$$

где m — константа, характеризующая тип и строение реагента; k_0 — константа скорости сольволиза данного соединения в 80%-ном C_2H_5OH при данной температуре.

В соответствии с выбранным стандартом значение m для трет- C_4H_9Cl равно 1. Поскольку параметр m находится из кинетических данных, его зависимость от температуры определяется разностью энергий активации изучаемой реакции в данном растворителе и в стандартном:

$$2,3Y \frac{dm}{dT} = \frac{E - E_0}{RT^2} \quad (VI.4)$$

Однако для сольволитических реакций изменение m с изменением температуры не очень велико из-за близости значений E и E_0 для данного реагента.

Прецизионные исследования кинетики сольволиза третичного хлористого бутила, проведенные Файнбергом и Уинстейном [4], позволили рассчитать шкалу значений ионизирующей силы растворителей, относящихся к различным классам соединений. Зависимость Y от состава некоторых бинарных растворителей приведена на рис. VI.2.

Физический смысл корреляции скоростей реакций с параметром mY становится особенно ясен, если выражение для константы скорости сольволиза RX записать в виде

$$k = k_0 \frac{f_{RX}}{f_{X^{\ddagger}}} \quad (VI.5)$$

где k_0 — константа скорости в стандартных условиях (80%-ный этанол).

После логарифмирования уравнения (VI.5) и сравнения его с уравнением (VI.3) видно, что

$$mY = \lg \frac{f_{RX}}{f_{X^{\ddagger}}} \quad (VI.6)$$

т. е. величина mY характеризует изменение соотношения коэффициентов активности реагирующей молекулы и активированного

комплекса при переходе от 80 %-ного этилового спирта к среде, характеризующейся своей ионизирующей способностью. Уравнение

$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \frac{f_{RX}}{f_{X^+}} = mY \quad (\text{VI. 7})$$

является записью так называемого «постулата активности» Грюнвальда — Уинштейна [1], устанавливающего связь между изменением коэффициентов активности исходного реагента и активированного комплекса и ионизирующей способностью среды. Очевидно, что ионизирующая способность растворителя не является аналогом его полярности. Об этом, в частности, свидетельствует неприменимость уравнения Кирквуда для корреляции скоростей сольволиза. Из рис. VI.3 видно: связь между $\lg k$ сольволиза *трет*-бутилхлорида в различных средах и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ не является линейной и тем более общей для всех рассматриваемых растворителей. Это свидетельствует об отсутствии линейной связи между ионизирующей силой среды Y и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, хотя и говорит об определенной симбатности в изменении данных параметров в зависимости от состава среды. Сопоставление шкалы Y с $1/\epsilon$ или $\lg \epsilon$ также свидетельствует об отсутствии корреляции параметров между собой.

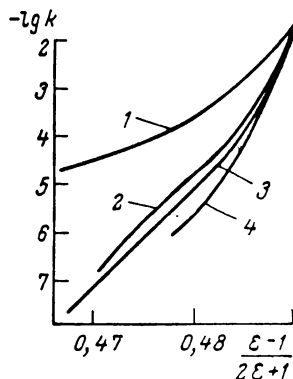


Рис. VI.3. Зависимость $\lg k$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ для реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида при 25 °C в различных бинарных средах [1]:

1 — диоксан — вода; 2 — этанол — вода; 3 — ацетон — вода; 4 — метанол — вода.

Имеются многочисленные примеры [4—7] успешной корреляции данных о скоростях сольволиза разнообразных органических соединений с параметрами Y . Раньше эти данные, как правило, не укладывались в рамки простой электростатической теории. Есть также примеры корреляции с Y скоростей реакций, в лимитирующей стадии которых образуется переходный комплекс, имеющий меньший дипольный момент, чем реагирующие частицы. Естественно, увеличение Y в этом случае должно тормозить реакцию, что подтверждается отрицательными значениями параметра m , полученными при обработке таких кинетических данных [4].

На ряде примеров показано [6, 7], что важную роль в реакции сольволиза играет специфическая электрофильная сольватация отрывающейся группы X за счет образования водородной связи. Вклад такой сольватации может быть различным в зависимости от природы растворителя, причем даже в тех случаях, когда значения параметра Y этих растворителей одинаковы или близки.

Для количественной оценки вклада электрофильной сольватации отрывающейся группы в общий эффект среды при переходе от RCI к RX предложено [7] рассматривать Y как более сложный параметр, включающий в себя два члена:

$$Y = Y_1 + Y_2$$

где Y_1 — ионизирующая сила растворителя, обусловленная его полярными свойствами (главным образом ϵ); Y_2 — ионизирующая сила растворителя, обусловленная способностью его к электрофильной сольватации X путем образования водородных связей.

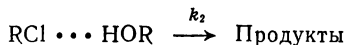
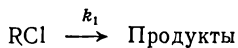
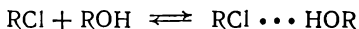
Исходя из этого, для сольволиза любого RX справедливо уравнение (VI.8):

$$\lg k = \lg k_0 + m_1 Y_1 + m_2 Y_2 \quad (\text{VI. 8})$$

где m_1 и m_2 — параметры чувствительности данного соединения к сольволизу, протекающему под влиянием ионизирующей силы среды Y_1 и Y_2 соответственно.

Члены $m_1 Y_1$ и $m_2 Y_2$ описывают, следовательно, изменение $\lg k$ в зависимости от соответствующей ионизирующей силы.

Наличие электрофильного катализа за счет образования водородной связи с растворителем в реакциях сольволиза алкилгалогенидов в настоящее время не вызывает сомнения. В связи с этим приобретает особый интерес выяснение физического смысла параметра Y и вклада (если таковой имеется), который вносит в Y диэлектрическая проницаемость среды. Эти вопросы затронуты частично в монографии Пальма [9]. Анализ многочисленных экспериментальных данных о сольволизе *трет*-бутилхлорида приводит Пальма к заключению, что механизм реакции в присутствии электрофильных добавок RON может быть записан следующим образом:



При малых концентрациях RON в растворе инертного к электрофильной сольватации растворителя реакция будет ускоряться не столько за счет изменения полярности среды, сколько за счет образования более реакционноспособных комплексов $\text{RCI} \cdots \text{HOR}$. В растворах, содержащих электрофильный компонент в количестве, достаточном для практически полного смещения сольватационного равновесия вправо, изменение скорости реакции с увеличением содержания RON должно быть обусловлено только изменением диэлектрической проницаемости среды. Это позволяет на основании кинетических данных для бинарных растворителей, содержащих в качестве одного из компонентов электрофильный реагент, найти значения $\lg k$ (а следовательно, и Y) сольволиза гипотетического комплекса $\text{RCI} \cdots \text{HOR}$ для данного апротонного

растворителя. Для этого достаточно экстраполировать линейный участок зависимости скорости реакции в растворах, содержащих в основном электрофильный компонент, к чистому инертному растворителю. Между реакционной способностью комплекса $\text{RCI} \cdots \text{HOR}$ и свободного трет-бутилхлорида имеется зависимость

$$\lg k_{\text{RCI}} = 0,66 \lg k_{\text{RCI} \cdots \text{HOR}}$$

которая позволяет для любых растворителей рассчитать $Y_0 \equiv \equiv \lg k_{\text{RCI}}$ — величину, являющуюся как бы аналогом функции Y , свободной, в некотором роде, от сольватационной составляющей [9].

В результате такой обработки наблюдается хорошая линейная зависимость между ионизирующей силой различных растворителей и функцией Кирквуда, охватывающая весь диапазон растворителей, начиная от газовой фазы и кончая весьма полярными растворителями [9].

Применимость функции Y_0 для корреляции эффектов среды рассмотрена более подробно Коппелем и Пальмом [3, 10], которые при расчете Y_0 провели более строгий учет специфических эффектов, обусловленных электрофильной сольватацией, чем это делалось ранее. Им удалось найти значения Y_0 для различных растворителей, которые правильно отражают их истинную ионизирующую способность [10].

§ 2. ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ Z и E_T

В 1958 г. Косовером [11, 12] была предложена другая эмпирическая мера полярности растворителей, основанная на количественной оценке их влияния на электронные спектры поглощения алкилпиридиниевых солей. Используя в качестве модельного соединения иодистый 1-этил-4-карбометоксипиридиний иодид, Косовер нашел, что положение максимума полосы переноса заряда этого соединения сильно зависит от химической природы и состава растворителя и не коррелирует с диэлектрической проницаемостью среды. Длины волн максимумов поглощения в ряду растворителей были пересчитаны в энергии электронного перехода — Z (в ккал/моль), и этот параметр было предложено использовать в качестве эмпирической меры, характеризующей полярность среды. Расчеты Z для смесей воды со спиртами и ацетоном показали, что параметр Z линейно изменяется с изменением ионизирующей силы растворителя Y (рис. VI.4), т. е. отражает изменение тех же микросвойств среды при замене одного растворителя другим, что и Y .

Имеется одно существенное преимущество Z -шкалы по сравнению с Y -шкалой полярности растворителей. Оно связано с тем,

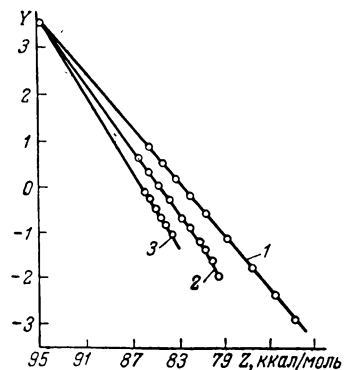
что значения Z могут быть определены для тех растворителей, в которых сольволиз алкилгалогенидов в принципе не может протекать и, следовательно, для них невозможно определить значения Y . В основном это касается углеводородных растворителей, низкая полярность которых создает невозможность ионизации $C-X$ -связи в алкилгалогенидах. При исследовании спектров поглощения в этих растворителях единственной трудностью является

ограниченная растворимость в них исследуемого вещества, поэтому для определения значений Z в углеводородах было предложено [11, 12] использовать в качестве стандартного вещества N -окись пиридина, хорошо растворимую практически в любых средах.

Корреляция спектральных данных с Z -величинами вполне удовлетворительная [12]. Имеются также примеры успешной корреляции кинетических данных с параметром Z [13]. Так, в реакции обмена $I + CH_3I$, изученной Свартом [14] в воде, спиртах, ацетоне и этиленгликоле, линейная зависимость наблюдается не только между $\lg k$ и Z , но и между энергией активации и Z [13]. Описаны примеры [13] корреляции реакций Меншуткина с параметром Z , а также реакций сольволиза. В последнем случае не наблюдается линейной связи между $\lg k$ и Z , однако эта зависимость является монотонной и охватывает широкий диапазон растворителей — воду, спирты, кислоты, амиды. Аналогичная закономерность наблюдалась и при корреляции констант кето-енольного равновесия в различных растворителях с параметром Z .

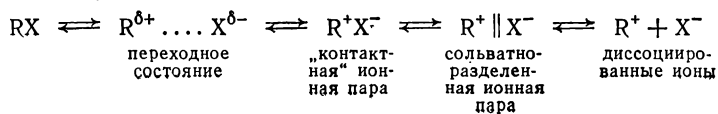
Рис. VI. 4. Зависимость Y от Z для некоторых бинарных смесей [11]:

1 — вода — ацетон; 2 — вода — этанол; 3 — вода — метанол.

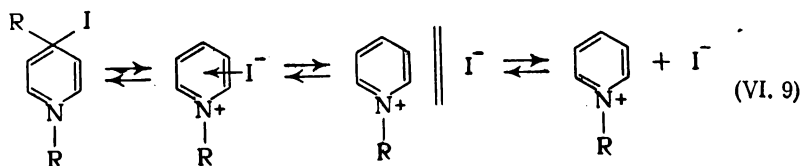


В последние годы появились данные о корреляции Z -величин с термодинамическими данными о процессах образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) в различных средах и скоростей реакций с их участием [15].

В подтверждение того, что Y и Z характеризуют в принципе одни и те же микросвойства среды, приведем здесь механизм сольволиза алкилгалогенидов под влиянием растворителя, который может быть представлен следующим образом [16]:

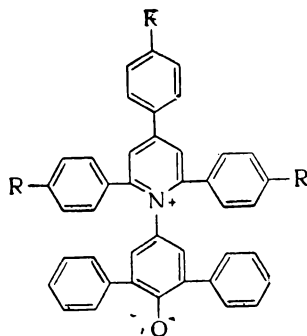


Аналогичная схема влияния растворителя применима в случае диссоциации пиридинийиодида:



Из схемы (VI.9) видно, что комплекс с переносом заряда между иодом и пиридином, ответственный за появление полосы поглощения в спектре, занимает то же место в механизме ионизации, что и «контактная» ионная пара в схеме сольволиза алкилгалогенидов.

Предложенная Димротом с сотр. [17] эмпирическая мера полярности растворителя $-E_T$ принципиально ничем не отличается от параметра Z Косовера. Значения E_T для различных растворителей получены на основании результатов исследования влияния среды на электронные спектры очень полярного вещества пиридиний-N-фенолбетаина



Положение максимума в спектре поглощения этого соединения в зависимости от растворителя меняется в диапазоне ± 180 мкм. Значения $E_T = \nu_{\text{макс}} \cdot 2,859 \cdot 10^{-3} \approx Z$ (ккал/моль) рассчитаны для различных растворителей [17]. Значения E_T найдены для большего числа растворителей (см. табл. VI.2), чем значения Z , что является единственным фактором, на основании которого шкала E_T следует, видимо, отдать предпочтение по сравнению с Z -шкалой. Интересно отметить: зависимость между E_T и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ хотя и не линейна, однако является монотонной, причем для гидроксилсодержащих растворителей и растворителей, в молекуле которых имеются подвижные атомы водорода, наблюдается собственная зависимость E_T от полярности среды (рис. VI.5).

Корреляция кинетических данных различных реакций с параметрами E_T растворителей вполне удовлетворительная [17—19]. Шкалу E_T применяют также для установления связи констант

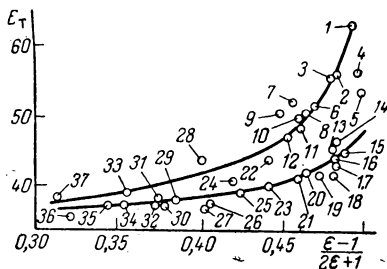


Рис. VI. 5. Зависимость E_T от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ в ряду растворителей различной природы [17]:

1 — вода; 2 — этиленгликоль; 3 — метанол; 4 — формамид; 5 — метилформамид; 6 — этанол; 7 — метиловый эфир этиленгликоля; 8 — *n*-пропанол; 9 — бензиловый спирт; 10 — *n*-бутанол; 11 — *iso*-пропанол; 12 — *iso*-пентанол; 13 — нитрометан; 14 — ацетонитрил; 15 — диметилсульфоксид; 16 — диметилацетамид; 17 — диметилформамид; 18 — нитробензол; 19 — бензонитрил; 20 — ацетон; 21 — ацетофенон; 22 — *трет*-бутанол; 23 — пиридин; 24 — хлористый метилен; 25 — хинолин; 26 — тетрагидрофуран; 27 — лутидин; 28 — анилин; 29 — этилацетат; 30 — хлорбензол; 31 — фторбензол; 32 — бромбензол; 33 — хлороформ; 34 — иодбензол; 35 — анизол; 36 — дифенил-оксид; 37 — диглим.

равновесия образования комплексов, в частности КПЗ, с природой растворителя [20].

§ 3. ДРУГИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ

Анализ литературных данных, посвященных исследованию влияния растворителя на реакционную способность, показывает, что существует ряд корреляционных уравнений и параметров, не получивших по тем или иным причинам широкого распространения. В одних случаях эти уравнения по своему смыслу мало чем отличаются от приведенных выше, в других такие уравнения не прошли еще достаточной экспериментальной проверки, чтобы быть принятыми.

В 1960 г. Броунштейном [21] предложено эмпирическое уравнение, связывающее эффекты среды с ее свойствами:

$$\lg \frac{k}{k_0} = SR \quad (\text{VI. 10})$$

где k — константа скорости реакции, константа равновесия или величина, характеризующая сдвиг полосы спектра поглощения в данном растворителе по отношению к положению полосы спектра в стандартном растворителе; k_0 — соответствующая величина в 100%-ном этиловом спирте; S — константа, характеризующая данный растворитель или смесь растворителей (в 100%-ном этаноле $S = 0$); R — константа, характеризующая чувствительность данной реакции или какого-либо физико-химического свойства растворенной молекулы к эффекту растворителя.

Изменение положения полосы поглощения в УФ-спектре 1-этил-4-карбметокси-пиридинийиодида, вызванное влиянием растворителя, было выбрано произвольно за стандартный процесс с $R = 1$. Значения S для различных растворителей приведены в табл. VI. 2.

Из уравнения (VI.10) видно, что оно является полным аналогом уравнения Гаммета в отношении влияния растворителя на реакционную способность, причем если уравнение Уинштейна — Грюнвальда в основном применимо лишь к процессам, в лимитирующей стадии которых происходит ионизация реагента, то уравнение Броунштейна описывает более широкий круг физико-химических явлений, протекающих в растворах. Вообще говоря, если принять справедливым принцип линейного соотношения свободных энергий, уравнение типа (VI.10) может рассматриваться как соотношение, отражающее в наиболее общем виде этот принцип в отношении проблемы влияния растворителя. Так, для корреляции сдвигов частот в ИК- или УФ-спектрах под влиянием растворителя уравнение (VI.10) должно быть лишь несколько видоизменено в связи с тем, что сдвиг частоты является линейной функцией разности энергий исходного и возбужденного уровней молекул или группы атомов. Для этого случая оно приобретает вид:

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = SR \quad (\text{VI. 11})$$

где ν — частота максимума полосы поглощения молекулы или группы атомов в данном растворителе; ν_0 — соответствующая величина в 100%-ном этиловом спирте.

Уравнения (VI.10) и (VI.11) могут быть использованы даже для тех процессов, в которых по чисто методическим или иным причинам* отсутствуют данные о k или ν в стандартном растворителе. В этих случаях параметр R может быть определен из результатов измерений k или ν в двух растворителях, характеризующихся параметрами S_1 и S_2 :

$$R = \frac{\lg k_{S_1} - \lg k_{S_2}}{S_1 - S_2} \quad (\text{VI. 12})$$

$$R = \frac{\nu_{S_1} - \nu_{S_2}}{\nu_0 (S_1 - S_2)} \quad (\text{VI. 13})$$

Для расчета R при отсутствии данных в стандартном растворителе значение ν_0 находят из зависимости ν_S от S путем интерполяции к $S = 0$.

На основании многочисленных данных рассчитаны значения параметров R для реакций сольволиза, реакций замещения, разложения и диссоциации органических соединений, а также для таких физико-химических характеристик, как сдвиг полосы поглощения

* Так, в литературе имеется крайне мало данных об ИК-спектрах в спиртах из-за непригодности солевых кювет для работы с большими концентрациями спирта.

в ИК-, УФ- и видимой областях спектра под влиянием растворителя и химический сдвиг в спектрах ЯМР [21]. Следует заметить, что отклонения от уравнения (VI.10) имеются, но не являются очень большими. Действительно, хотя среднее отклонение от уравнения (VI.10) равно, например, для реакций сольволиза 19,4%, следует иметь в виду, что диапазон изменений констант скорости для этой реакции, на основании которых проводилась корреляция, составляет четыре порядка.

Все изученные реакции сольволиза характеризуются положительными значениями R , лежащими в диапазоне 9,9—39,5. Значения R для сдвигов полос поглощения в ИК-спектрах отрицательны и лежат в диапазоне —3,19 — —0,016. По данным для 32 сдвигов полос поглощения наблюдается корреляция по уравнению (VI.10) с точностью $\sim 27\%$. Значения R для сдвигов полос поглощения в УФ-спектрах положительные (0,05 ÷ 1,08); среднее отклонение от уравнения (VI.10) в этом случае составляет 34% (на основании данных о 15 УФ-спектрах).

Свэн предложил [22] уравнение для корреляции скоростей сольволиза в зависимости от растворителя:

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A - \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_{A_0} = ab \quad (\text{VI. 14})$$

где k — константы скорости первого порядка реакции сольволиза любого алкилгалогенида A и метилбромид A_0 , принятого за стандартную реакцию; k_0 — соответствующие константы скорости в стандартном растворителе (80%-ный этанол) при той же самой температуре; a — константа, характерная для алкилгалогенида; b — константа, характерная для данного растворителя.

По условиям стандартизации в 80%-ном этаноле $b = 0$, а значения параметров a для CH_3Br и *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ равны соответственно 0 и 1.

Нетрудно заметить, что существенной разницы между уравнениями Свена и Уинштейна — Грюнвальда нет, хотя числовые значения Y и b , конечно, не равны между собой.

Созданию «универсального» корреляционного соотношения, в котором одновременно максимально полно учитывалось бы изменение строения реагента и изменение природы растворителя, посвящены две работы Свена с сотр. [23, 24]. Было, в частности, показано, что для реакций сольволиза применимо следующее уравнение:

$$\lg \frac{k}{k_0} = C_1 d_1 + C_2 d_2 \quad (\text{VI. 15})$$

где k и k_0 — константы скорости сольволиза любого соединения в растворителе S и 80%-ном этаноле; C_1 и C_2 — константы, зависящие от строения реагирующего вещества; d_1 и d_2 — константы, зависящие от природы растворителя.

Решение системы уравнений примерно для 150 реакций, для которых были известны k/k_0 , позволило установить характерные

для каждого растворителя и реагента параметры. (Условие стандартизации: $d_1 = d_2 = 0$ для 80%-ного этанола, $C_1 = C_2 = 1$ для трет- C_4H_9Cl .) Реакционная способность соединений характеризуется величиной отношения C_1/C_2 . Отношение тем больше, чем выше электрофильность реагента, и наоборот. Растворитель характеризуется величиной разности $(d_1 - d_2)$, причем для нуклеофильных растворителей эта разность больше, чем для электрофильных. Например, при переходе от 100% этанола к 10%-ному раствору его в воде значение $(d_1 - d_2)$ изменяется от +0,5 до -2,4. Значения $(d_1 - d_2)$ в метаноле, воде, уксусной и муравьиной кислотах равны соответственно +0,7, -4,5, -7,9 и -10,9 [27].

Другой, чисто эмпирической мерой «полярности» растворителя является параметр Ω , который предложили Берсон, Хамлет и сотр. [25], изучавшие кинетику присоединения циклопентадиена к эфирам непредельных кислот в различных растворителях. В ходе реакции циклопентадиена с эфирами непредельных кислот образуются в различных соотношениях эндо- и экзо-изомеры продуктов присоединения, причем соотношение этих изомеров существенно зависит от природы растворителя. Авторы приняли, что величина N/X , где N и X соответственно содержание эндо- и экзо-изомеров в продуктах реакции циклопентадиена с метилакрилатом, является параметром, характерным для данного растворителя, и может рассматриваться как аналог его «полярности». Авторы рассчитали значения $\Omega = \lg N/X$ для ряда растворителей при различных температурах и нашли зависимость скорости реакции от Ω . Между Ω и параметром $[(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)] \cdot \rho/M$ (ρ и M — плотность и молекулярный вес растворителя) есть линейная зависимость:

$$\Omega = 0,0251 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{10^3 \rho}{M} + 0,472 \quad (\text{VI. 16})$$

Причем отклонения от линейности наблюдаются лишь для гидроксилсодержащих растворителей, способных к образованию водородных связей. При сопоставлении Ω и Z для различных растворителей оказалось, что между этими параметрами существует строгая линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,971. Параметры Ω были успешно использованы [25] для нахождения корреляции кинетических данных о сольволизе некоторых арилсульфонатов и данных о перегруппировке бензоилазидов в различных средах с природой растворителя.

Гиленом и Назельским [26, 27] предложено уравнение для корреляции скоростей реакций электрофильного замещения в металлоорганических соединениях в различных средах. Это уравнение по форме аналогично уравнениям (VI. 3) и (VI. 10) и имеет вид:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho x \quad (\text{VI. 17})$$

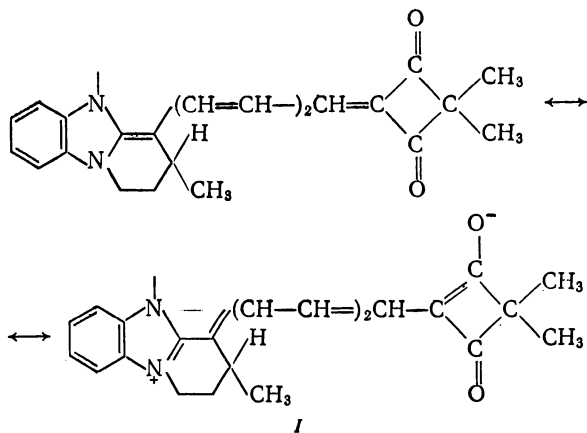
где k и k_0 — соответствующие константы скорости реакций любого металлоорганического соединения с электрофильным реагентом в растворителе S и уксусной кислоте соответственно; p — константа, зависящая от природы электрофильного реагента и металлоорганического соединения; x — «полярность» растворителя.

По условиям стандартизации $p = 1$ для реакции тетраметилпутьи с Br^- ; в уксусной кислоте $x = 0$.

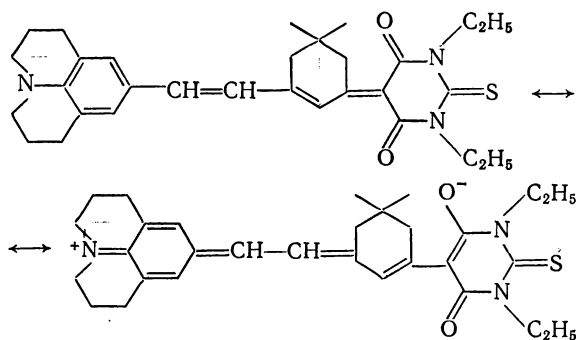
В результате обработки кинетических данных по уравнению (VI.17) найдено, что значения x , например, для CCl_4 , хлорбензола, метанола, диметилсульфоксида и ацетонитрила равны $-4,8$, $-1,9$, $0,9$, $1,6$ и $0,04$.

Возможность использования данных об электронных спектрах поглощения сложных молекул (см. гл. VI, § 2) для оценки «полярности» или сольватирующей способности растворителей до сих пор привлекает внимание исследователей. Так, появившиеся в последние годы исследования спектров поглощения различных мероцианинов и обнаруженная пропорциональная чувствительность* спектров поглощения этих соединений к действию растворителя [28, 29] стимулировали создание еще одной шкалы «полярности» растворителей [30], которая пока не вошла в употребление. По количеству растворителей, использовавшихся для изучения их влияния на спектры мероцианинов, эта шкала «полярности» может вполне конкурировать со ставшей уже «классической» Z - или E_T -шкалой.

В результате исследования спектров ряда мероцианинов установлено, что наиболее чувствительными к действию растворителя являются соединения *I* и *II*, которые в растворе дают окрашенные ионы в соответствии со следующими равновесиями:



* Под пропорциональной чувствительностью спектров поглощения к действию растворителя понимается линейная зависимость между ν_{max} для двух однотипных соединений в одном ряду растворителей. Эта зависимость, по существу, вытекает из принципа линейности свободных энергий.



II

Значения энергий электронного перехода (в ккал/моль) в спектрах I (χ_B) и II (χ_R) в различных растворителях приведены в табл. VI. 2. Сравнение значений χ_B и χ_R с известными значениями Z для ряда растворителей свидетельствует о том, что линейная зависимость наблюдается лишь между Z и χ_B ; между Z и χ_R не наблюдается строгой корреляции*. Последнее обстоятельство не является неожиданным, так как коэффициент корреляции между χ_R и χ_B равен всего лишь 0,620 [31]. Разный характер изменения χ_R и χ_B обусловлен различием в природе взаимодействия между растворителем и обоими мероцианинами. С параметром χ_B лучше коррелируют спектральные и кинетические данные (авторы провели анализ некоторых данных по сольволизу), полученные в полярных растворителях, в том числе в растворителях, склонных к образованию водородных связей. Кинетические данные по различным реакциям (например, основное каталитическое разложение трет-бутилпероксиформиата [32] или автоокисление стирола [33]) в сравнительно инертных и малополярных средах хорошо коррелируют с параметром χ_R .

В статье Говарда и Ингольда по окислению стирола [33] скорость реакции в различных растворителях сравнивается с их ϵ и показано, что имеется вполне удовлетворительная корреляция с параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Это наводит на мысль, что параметр χ_R является качественным аналогом функции Кирквуда (по крайней мере для некоторых растворителей) и будет коррелировать с кинетическими данными в тех случаях, когда вклад специфической сольватации в общий эффект среды мал.

Вопрос о возможности широкого использования параметров χ_R и χ_B в кинетике еще нуждается в экспериментальной проверке, и

* В более ранних работах [28, 29] также указывалось на отсутствие линейной зависимости между оптической плотностью максимума спектра некоторых мероцианинов и Z , хотя для этих соединений и наблюдалась строгая пропорциональность между ν_{\max} двух любых мероцианинов в различных средах.

в случае удовлетворительного соответствия экспериментальным данным параметры χ_R и χ_B вполне смогут завоевать ту же популярность, которую в настоящее время имеют параметры Z и E_T .

Укажем на некоторые корреляционные параметры, предложенные разными авторами на основе исследований влияния среды на спектральные характеристики молекул. Так, закономерности смещения полос поглощения в УФ-спектрах алифатических кетонов под влиянием растворителя были использованы недавно [31] для создания новой корреляционной шкалы, охватывающей, правда, несколько меньшее число растворителей, чем уже обсуждавшиеся здесь шкалы.

Положение максимума полосы поглощения в УФ-спектрах кетонов зависит от растворителя следующим образом:

$$\nu = A\nu_0 + B \quad (\text{VI. 18})$$

где ν — частота поглощения в растворителе S ; ν_0 — соответствующая величина в гексане — растворителе, принятом за стандартный; A и B — константы, характерные для данного растворителя.

По условиям стандартизации A и B в гексане равны соответственно 1 и 0. Значения A при переходе, например, от бензола к метанолу меняются от 0,95 до 1,34, а значения B — от +1660 до —11 510 см^{-1} (величина A — безразмерная). Спектральные данные хорошо описываются следующим эмпирическим уравнением:

$$\nu - \nu_0 = F(\nu - \nu_1) \quad (\text{VI. 19})$$

где $F = A - 1$ — параметр, характерный для данного растворителя; $\nu_1 = 33374 \text{ см}^{-1}$ — удельная частота поглощения.

В табл. VI. 2 приведены значения F , рассчитанные для некоторых растворителей, принадлежащих к различным классам соединений. Сопоставление значений F и Z для соответствующих растворителей показывает, что между этими параметрами существует линейная зависимость, т. е. оба они являются количественной характеристикой одних и тех же свойств растворителя.

В литературе по колебательным спектрам молекул имеется значительное число работ, посвященных корреляциям между частотой валентных колебаний карбонильной группы кетонов и свойствами растворителя. Хотя факты, свидетельствующие о чувствительности частоты этой полосы поглощения в ИК-спектре к влиянию растворителя, были известны довольно давно, основой существующих в настоящее время количественных корреляций следует, вероятно, считать исследования Беллами [34, 35], который обнаружил и подробно изучил пропорциональную чувствительность полосы $\text{C}=\text{O}$ -групп различных кетонов, альдегидов и эфиров к действию растворителя*.

* Аналогичные закономерности наблюдаются и для некоторых других характеристических полос поглощения, в частности для $\text{X}-\text{H}$, где $\text{X} = \text{C}, \text{B}, \text{Cl}, \text{Br}$ или $\text{S}=\text{O}, \text{P}=\text{O}, \text{N}=\text{O}$ [36—39].

На рис. VI.6 приведена зависимость относительного сдвига частот валентного колебания группы $C=O$ в молекулах бензофенона, циклогексанона и диметилформамида в различных растворителях относительно сдвигов соответствующих частот в молекулах эталонного вещества — ацетофенона.

Если величина относительного сдвига определяется исключительно диэлектрическими свойствами растворителя, то зависимость $\Delta\nu/\nu$ исследуемого вещества от $\Delta\nu_0/\nu_0$ эталона должна проходить через начало координат и составлять с осями угол 45° [34]. В том случае, если механизм действия растворителя на исследуемую молекулу отличается от механизма действия на эталонную молекулу, то зависимость $\Delta\nu/\nu$ исследуемого вещества от $\Delta\nu_0/\nu_0$ эталона должна проходить через начало координат и составлять с осями угол, отличный от 45° .

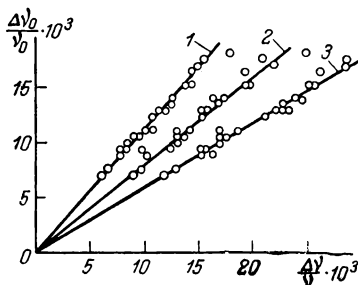


Рис. VI.6. Относительное смещение в разных растворителях частоты валентных колебаний $C=O$ -группы различных соединений (эталонное вещество — ацетофенон) [34]:

1 — бензофенон; 2 — метилацетат; 3 — диметилформамид.

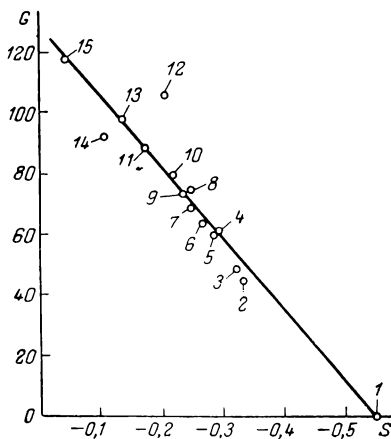


Рис. VI.7. Связь между параметрами S и G в различных средах:

1 — (газовая фаза); 2 — гексан; 3 — циклогексан; 4 — *n*-бутиловый эфир; 5 — трибутиламин; 6 — тетрагидроэтан; 7 — тетрагидрометан; 8 — сероуглерод; 9 — толуол; 10 — бензол; 11 — иодистый метил; 12 — хлороформ; 13 — нитрометан; 14 — ацетонитрил; 15 — бромформ.

дую и эталонную молекулы одинаков (например, происходит сольватация за счет водородных связей), но значение сдвига зависит от свойств молекулы, то прямые имеют различный наклон, как это видно из рис. VI.6.

Когда механизмы взаимодействия растворителя с эталонной и исследуемой молекулой различны, должно наблюдаться отклонение от линейности, и это обстоятельство может указывать на наличие в исследуемой системе специфических для данного вещества взаимодействий. Такая точка зрения была подвергнута справедливой критике в работе Гирина и Бахшиева [39]. Они указали, что изменение наклона прямых может быть не только результатом влияния сольватации химической природы, но и следствием влияния полярности среды на исследуемую молекулу, имеющую отличный от эталонной молекулы дипольный момент или радиус.

В ИК-спектроскопии весьма широко распространены уравнения, связывающие относительный сдвиг полосы поглощения с диэлектрической проницаемостью среды и показателем преломления, причем в основе этих уравнений, так же как и в кинетике жидкофазных реакций, лежит теория Кирквуда — Онзагера [40—42]. Наиболее распространены уравнение Кирквуда — Байера — Мага [40, 42, 43]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

уравнение Пуллина [44]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_0 + A \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} R + B \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} R \right)$$

где R — параметр, зависящий от μ и r частицы; уравнение Букингема [45]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

и некоторые другие более сложные выражения [46—48]. В большинстве случаев экспериментальные данные не удовлетворяют простой электростатической теории (см. [39]) и состояние вопроса о влиянии растворителя на ИК-спектры находится примерно на том же уровне, что и состояние вопроса о влиянии среды на кинетику жидкофазных реакций. В последние годы, однако, появляется все больше теоретических исследований о причинах смещения полос поглощения и изменении их интенсивности в зависимости от свойств среды [49—54].

Несмотря на сомнительность некоторых положений, выдвинутых в работах Беллами, заложенные в них идеи послужили основанием для создания еще одной корреляционной шкалы, в основу которой положены результаты исследования влияния растворителя на положение частоты поглощения $C=O$ -группы диметилформамида, бензофенона и $C=S$ -группы диметилсульфоксида [38].

Предложенное Аллерханом [38] уравнение:

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu} = \alpha G \quad (VI. 20)$$

где ν_0 и ν — частоты соответствующих колебаний группы $C=O$ в газовой фазе и растворе; α — мера чувствительности данной связи к влиянию растворителя; G — параметр, характеризующий растворитель,

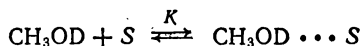
качественно аналогично уравнению Броунштейна.

Отличие уравнения (VI. 20) от уравнения (VI. 11) обусловлено различными условиями стандартизации. В работе [38] значение $G = 100$ принято для дихлорметана, а $G = 0$ для газовой фазы.

Поскольку из уравнения (VI. 20) следует, что $\nu = \nu_0 - \alpha G \nu_0$, т. е. зависимость ν от G является линейной, с использованием условий стандартизации значения G для различных растворителей могут быть рассчитаны на основании данных по ν в них. В табл. VI. 2 приведены значения G более чем для 20 растворителей, принадлежащих к различным классам органических соединений. Следует заметить, что строгой корреляции между значениями G и F не наблюдается, в то время как между S и G имеется линейная зависимость для ряда растворителей и газовой фазы (рис. VI.7).

Данные по ИК-спектрам дейтерометанола CH_3OD в различных средах были использованы Кагия с сотр. [55, 56] для построения шкалы нуклеофильной способности растворителей. В работе [56] содержатся наиболее полные в настоящее время данные об изменении частоты колебаний O—D -группы под действием различных электронодонорных соединений. Эти данные хорошо совпадают с результатами более ранних исследований Горди и Стэнфорда [57]. Смещение полосы O—D -группы, достигающее в спектрах наиболее основных сред 240 см^{-1} , может использоваться для полуколичественной характеристики электронодонорной способности растворителя. Электроноакцепторную силу растворителя можно оценить из данных о смещении полосы C=O -группы ацетофенона, однако диапазон изменения $\Delta\nu$ этой полосы в спектрах ацетофенона в различных средах не превышает $\pm 10 \text{ см}^{-1}$.

Данные о положении и интегральной интенсивности полосы OD -группы в ИК-спектрах CH_3OD в бинарных растворителях различной природы [56] свидетельствуют о том, что в процессе нуклеофильной сольватации метанола растворителем S происходит образование за счет водородной связи комплекса эквимолекулярного состава:



Концентрация сольватированного спирта связана с константой равновесия K уравнением

$$[\text{CH}_3\text{OD} \cdots S] = \frac{K [S] [\text{CH}_3\text{OD}]}{1 + K [S]} \quad (\text{VI. 21})$$

из которого по данным ИК-спектроскопии можно найти константы K , являющиеся параметрами, характеризующими нуклеофильность соответствующего растворителя. В табл. VI. 1 приведены данные о $\Delta\nu_{\text{OD}}$ и K для некоторых органических растворителей. Показано [56], что между $\Delta\nu_{\text{OD}}$ и K имеет место корреляционная связь

$$\lg K = - \frac{3,67}{1 + 8,14 \cdot 10^{-3} \Delta\nu_{\text{OD}}} + 2,16 \quad (\text{VI. 22})$$

которую можно использовать для расчета K различных электронодонорных растворителей при наличии данных о $\Delta\nu_{\text{OD}}$. Последние легко получить экспериментально.

В числе чисто эмпирических параметров полярности следует упомянуть так называемую «универсальную» шкалу сольватирующей способности растворителей, предложенную Зелинским [58, 59] на основании данных о спектрах фталимидов, которая впоследствии подвергалась критике в работе Бахшиева [60].

Рудаков [61] попытался рассчитать $\epsilon_{\text{пред}}$ ряда растворителей на основании экспериментальных данных о влиянии среды на сольволиз

Таблица VI.1. Константа сольватационного равновесия K для CH_3OD и растворителей различной природы и свободные энергии ΔG нуклеофильной сольватации [56]

Растворитель	$\Delta\nu_{\text{OD}}, \text{см}^{-1}$	$K, \text{л/моль}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$	Растворитель	$\Delta\nu_{\text{OD}}, \text{см}^{-1}$	$K, \text{л/моль}$	$\Delta G, \text{ккал/моль}$
<i>Ароматические углеводороды</i>				Тетрагидропиран	93	1,43	-0,21
Бензол	0	0,037	1,91	Этилацетат	39	0,32	0,66
Этилбензол	4	0,044	1,80	Этилпропионат	32	0,32	0,66
Стирол	2	0,032	1,99	Метилизобутират	32	0,32	0,66
α -Метилстирол	4	0,041	1,85	Винилацетат	21	0,13	1,16
β -Метилстирол	2	0,038	1,89	Этилакрилат	33	0,30	0,70
				Метилметакрилат	37	0,33	0,63
<i>Эфиры</i>				<i>Кетоны, лактоны, нитрилы, нитросоединения, амины</i>			
Диэтиловый	78	0,72	0,19	Метилэтилкетон	57	0,51	0,38
Этилвиниловый	31	0,16	1,07	Метилвинилкетон	89	1,02	-0,01
Фенетол	25	0,18	1,00	β -Пропиолактон	34	0,26	0,80
<i>n</i> -Метоксистирил	28	0,11	1,26	γ -Бутиролактон	66	0,70	0,20
Окись пропилена	59	0,45	0,45	ϵ -Капролактон	82	0,97	0,016
Эпихлоргидрин	45	0,35	0,60	Пропионитрил	52	0,29	0,71
Окись стирола	51	0,41	0,51	Акрилонитрил	37	0,19	0,95
Тетрагидрофуран	90	1,05	-0,028	Нитроэтан	8	0,06	1,64
1,3-Диоксолан	58	0,55	0,35	Пиридин	168	2,68	-0,57
4-Метил-1,3-диоксолан	56	0,54	0,35	Триэтиламин	238	6,10	-1,04

трет-бутилхлорида. В ряде работ [62—67] Рудаковым обсуждалась возможность использования теории регулярных растворов для трактовки зависимости скорости реакции от природы растворителя. Он предложил различные корреляционные параметры: факторы полярности P_s , энергию межмолекулярного взаимодействия $e_{\text{ж}}$, энергию «отключения» взаимодействия, параметры «полярности», вычисленные из активационной теории вязкого течения, и др. В некоторых случаях делались попытки с помощью этих параметров описать зависимость скорости сольволиза *трет*-хлорбутила от природы растворителя в предположении о неспецифическом характере влияния среды на эту реакцию. Однако, как уже отмечалось, даже в реакции, считавшейся ранее элементарной жидкофазной реакцией, наблюдается существенный электрофильный катализ за счет образования водородных связей с атомом хлора галоидалкила. Не учитывать этого обстоятельства при трактовке влияния растворителя на реакции сольволиза нельзя. Ценность любых корреляций, не включающих параметры, отражающие специфические электрофильные или нуклеофильные свойства растворителя, довольно низка.

Наиболее общее уравнение для учета сольватационных эффектов на кинетику реакций и физико-химические свойства молекул предложили недавно Коппель и Пальм [68]. В него входят члены, отражающие влияние неспецифической сольватации и сольватации, обусловленной электрофильными и нуклеофильными свойствами среды. Уравнение имеет вид:

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB \quad (\text{VI. 23})$$

где A и A_0 — наблюдаемые характеристики рассматриваемого процесса в данном растворителе и газовой фазе; $Y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ — параметр *, характеризующий полярность среды; $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ — параметр, характеризующий поляризуемость среды; E и B — эмпирические параметры электрофильности и нуклеофильности растворителя; y, p, e, b — коэффициенты, которые характеризуют чувствительность данного процесса к влиянию неспецифической сольватации (полярность, поляризуемость) и специфической сольватации (электрофильность, нуклеофильность) соответственно.

Значения E для различных растворителей находятся из параметров E_T [17] путем «освобождения» их от вклада за счет специфической сольватации. Так, установлено, что для многих растворителей (главным образом апротонных), не способных к электрофильной сольватации

$$E_T = 25,57 + 14,39Y + 9,08P \quad (\text{VI. 24})$$

Отсюда, полагая, что вклад нуклеофильной сольватации в величину E_T пренебрежимо мал, получены значения E для различных растворителей по уравнению:

$$E = E_T - 25,57 - 14,39Y - 9,08P \quad (\text{VI. 25})$$

В качестве меры нуклеофильной способности среды принята величина:

$$B = \nu_{OD}^{\circ} - \nu_{OD} \quad (\text{VI. 26})$$

где ν_{OD}° и ν_{OD} — частоты валентных колебаний связи OD в CH_3OD в газовой фазе и данном растворителе.

При этом предполагается, что влияние полярности и поляризуемости среды на ν_{OD} чрезвычайно мало по сравнению с влиянием основности растворителя.

Значения Y, P, E и B для различных растворителей приведены в табл. VI.2. Уравнение (VI.23) было использовано для нахождения корреляции большого числа кинетических, спектральных и других данных (всего для 70 реакционных серий) с природой растворителей. В результате обработки литературных данных установлено, что в общем случае ни одним видом взаимодействия реагентов со средой пренебрегать нельзя. Специфическая сольватация

* Для некоторых спектральных данных и расчетов параметров E на их основе принято, что $Y = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$.

существенна в 62 процессах из 70 рассмотренных; чаще всего (в 50 случаях) главную роль играет электрофильная сольватация. Последнее связано, вероятно, с чрезвычайно большой распространенностью процессов комплексообразования за счет водородной связи с протонодонорными растворителями. Неспецифическая сольватация существенна в 40 реакционных сериях и лишь в 6 случаях ею можно пренебречь.

В последние годы стали появляться работы, в которых авторы пытаются найти и объяснить зависимость скорости реакций или

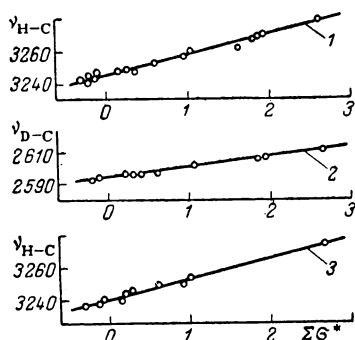


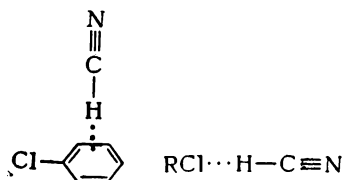
Рис. VI. 8. Зависимость $\nu_{H(D)-C}$ от σ^* для разных растворителей [71]: 1 — HCN в RCl; 2 — DCN в RCl; 3 — HCN в RBr.

реактент обычно неизвестен, такой подход сильно осложняется необходимостью заранее постулировать тот или иной механизм сольватации. Если в достаточно простых реакциях последнее сделать не трудно (например, в работах [69, 70], посвященных корреляции скоростей сольволиза *трет*-бутилхлорида в спиртах с σ^* -константами, делают предположение об электрофильной сольватации RCl спиртом за счет водородных связей), то в более сложных реакциях эта проблема может оказаться одной из наиболее существенных.

Для некоторых простых реакций наблюдаются хорошие линейные зависимости между измеряемыми параметрами (константа скорости, сдвиг полосы поглощения) и σ -константами. На рис. VI. 8 приведены данные Гэлдоу и Томпсона [71] о зависимости $\nu_{H(D)-C}$ в HCN от суммы σ^* -констант растворителей общей формулы RCl и RBr, где R — алкил, арил или галоидный алкил (арил). Даже в случае, когда механизм сольватации как-будто ясен, остается сомнение: правильно ли рассматривать сольватацию HCN только атомом галогена, если растворителем, содержащим этот атом, будет, например, хлорбензол. Так, в цитируемой работе предлагается

полос поглощения в ИК-спектрах от химического строения растворителя с помощью гамметовских σ -констант заместителей и индукционных констант σ^* Тафта. Правомочность таких корреляций может не вызывать сомнений лишь тогда, когда сольватационное равновесие реагент — растворитель практически полностью сдвинуто в сторону образования сольватов. В этом случае сольваты выступают в роли реагентов, имеющих вблизи реакционного центра дополнительный «заместитель» — молекулу растворителя или ее «активную» (в данной реакции) часть. Не говоря уже о том, что состав комплексов растворитель —

следующая схема специфической сольватации:



Согласно такой схеме, вряд ли будет строгим использование для корреляций σ -констант C_6H_5 -группы в хлорбензоле, поскольку эта константа характеризует лишь способность C_6H_5 -группы изменить электронную плотность у атома галогена и ничего не говорит о способности бензольного ядра к образованию с HCN π -комплексов.

Еще большие сложности возникают при необходимости выбора σ^* -констант для таких растворителей, как сложные эфиры или кетоны, и при необходимости найти корреляцию реакционной способности вещества (или сдвигов полос в спектрах поглощения) в растворителях различной химической природы, отличающихся механизмом сольватации растворенного в них вещества.

Весьма подробно вопрос о корреляции скоростей реакций сольволиза с σ^* -константами различных групп в спиртах, использующихся в качестве растворителей, рассмотрен Коппелем и Пальмом [70]. Они установили, что самая хорошая корреляция скорости реакции сольволиза вторичных и третичных спиртов при наличии стерических препятствий для сольватации наблюдается, если наряду с σ^* -константами заместителей использовать соответствующие стерические константы $E_{\text{стер}}$ Тафта. Зависимость скорости реакции от природы растворителя лучше всего описывается уравнением, включающим кроме σ^* и $E_{\text{стер}}$ также и перекрестный член:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_{\text{стер}} + \alpha \sigma^* E_{\text{стер}} \quad (\text{VI. 27})$$

где ρ^* , δ и α — параметры, характеризующие чувствительность реакции к изменению соответствующих констант заместителей в молекуле растворителя.

Это уравнение использовано также для корреляции параметров Z , E_{T} , χ_{R} и др. с соответствующими σ^* - и $E_{\text{стер}}$ -константами в растворах различных спиртов. Во всех случаях коэффициент корреляции составлял 0,98—0,99. Хорошая корреляция (с использованием $\sigma_{\text{м-}}$ и $\sigma_{\text{п-}}$ -констант заместителей) наблюдалась и для реакции Меншуткина между триэтиламином и этилиодидом, и для реакции разложения *трет*-бутилпероксиформиата в растворах монозамещенных бензола.

Такой подход к корреляции скоростей реакций со строением растворителя будет правомочным, если доказано, что на изменение скорости реакции влияет только специфическая сольватация, а влиянием диэлектрических свойств среды можно пренебречь

Таблица VI.2 Диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и эмпирические параметры полярности и сольватирующей способности растворителей

№	Растворитель	ϵ^{20° [82, 83]	$n_D^{20^\circ}$ [82, 83]	Z [11, 12]	E_T [17]	S [21]	E [68]	B [68]	χ_R [30]	G [38]	δ [84]
	(Газовая фаза)	1,0	1,0	—	—	—0,556	0	0	—	0	0
Углеводороды											
1	Гексан ^а	1,890	1,375	—	30,9	—0,337	0	—	50,9	44	—
2	Изооктан ^а	1,940	1,3915	60,1	—	—	0	—	50,9	—	6,85
3	Циклогексан ^а	2,023	1,4262	60,1	31,2	—0,324	0	—	50,0	49	8,18
4	Бензол ^а	2,284	1,5011	54	34,5	—0,215	1,93	52	46,9	80	9,15
5	Толуол ^б	2,379	1,4969	—	33,9	—0,237	1,13	54	47,2	74	8,91
Галогенпроизводные											
6	Дихлорметан ^б	9,08	1,4246	64,7	41,1	—0,189	2,68	40	44,9	100	9,88
7	1,2-Дихлорэтан ^а	10,36 (25 °C)	1,4451	63,4	41,9	—0,151	2,99	54	—	95	9,91
8	Хлороформ ^а	4,806	1,4180	63,2	39,1	—0,200	3,17	35	44,2	106	9,24
9	Тетрахлорметан	2,238	1,4603	—	42,5	—0,245	0	31	48,7	69	8,58
10	Хлорбензол	5,62 (25 °C)	1,5248	58,0	37,5	—0,182	0	50	45,2	—	9,50
11	Этилбромид	9,39	1,4248	—	37,6	—	0	—	—	—	14,5
12	Бромформ	4,39	1,5975	—	—	—0,042	—	—	—	118	10,6
13	Бромбензол	5,40 (25 °C)	1,5600	59,2	37,5	—0,164	0	51	44,6	—	—
14	Метиллиодид	7,00	1,5315	—	—	—0,170	0	—	—	89	9,9
15	Иодбензол	4,62	1,6212	—	37,9	—	0	49	—	—	—
16	Фторбензол	5,42 (25 °C)	1,4657	60,2	38,1	—	0	34	—	—	—
Эфиры											
17	Диэтиловый ^а	4,335	1,3527	—	34,6	—0,277	0	129	48,3	64	7,74
18	Диизопропиловый	3,88 (25 °C)	1,3689	—	34,0	—0,229	0	127	48,6	—	7,14
19	Дибутиловый	3,06 (25 °C)	1,3993	—	33,4	—0,286	0	129	48,6	61	—
20	1,2-Диметоксигетан ^в	7,0	1,3796	59,1	38,2	—	—	123	—	—	—
21	Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	5,70	1,4115	—	37,5	—	0,8	—	—	—	—

22	Диметиловый эфир триэтилглицероля	—	—	61,3	38,9	—	—	—	90	—
23	1,4-Диоксан а	2,209 (25 °C)	1,4224	—	36,0	-0,179	3,98	129	86	9,73
24	Тетрагидрофуран а	7,39 (25 °C)	1,4076	58,8	37,4	—	0	142	—	9,32
25	Дифениловый	3,68 (30 °C)	1,5826	—	35,3	—	0	—	—	—
26	Анизол	4,33	1,5170	—	37,2	-0,214	0	78	—	—
27	Фенетол	4,22	1,5074	58,9	36,4	—	0	77	89	—
28	Этилацетат	6,02 (25 °C)	1,3724	59,4	38,1	-0,210	0	91	—	9,04

Кетоны

29	Ацетон б в	20,74 (25 °C)	1,3588	65,5	42,2	-0,175	2,13	116	—	9,66
30	Метилэтилкетон	18,51	1,3785	—	41,3	—	1,35	109	—	—
31	Циклогексилкетон	18,3	1,4510	—	40,8	—	0,51	118	—	—
32	Ацетофенон	17,39 (25 °C)	1,5350	—	41,3	—	0,73	108	—	10,4

Гидроксилосодержащие соединения

33	Вода б г	80,10	1,3330	94,6	63,1	0,154	21,8	123	—	23,4
34	Метанол а б в г	32,65 (25 °C)	1,3286	83,6	55,5	0,050	14,94	—	—	14,45
35	Этанол а б в г	24,3 (25 °C)	1,3614	79,6	51,9	0	11,57	—	—	12,9
36	n-Пропанол	20,1 (25 °C)	1,3856	78,3	50,7	-0,016	10,58	—	—	12,0
37	изо-Пропанол б г	18,3 (25 °C)	1,3773	76,3	48,6	-0,0413	8,70	—	—	11,5
38	n-Бутанол	17,1 (25 °C)	1,3992	77,7	50,2	-0,024	10,30	160	—	10,7
39	трет-Бутанол а г	10,9 (30 °C)	1,3848	71,3	43,9	-0,1047	5,15	—	—	10,5
40	Бензиловый спирт	13,1	1,5403	—	50,8	—	10,89	166	—	—
41	Этиленглицоль	38,7	1,4318	85,1	56,3	0,068	15,05	—	—	—
42	Дизетиленглицоль	31,7	1,4488 (15 °C)	—	53,8	—	12,87	—	—	—
43	Метиленглицоль	15,95 (30 °C)	1,4024	—	52,3	—	12,52	—	—	—

Кислоты

44	Муравьиная г	57,9	1,3714	—	—	0,114	17,5	—	—	—
45	Уксусная г в	6,15	1,3716	79,2	51,2	0,005	14,48	98	—	—

Амиды

46	Формамид г	111,5	1,4475	83,3	56,6	0,046	14,59	—	—	—
47	N-Метилформамид	189,5	1,4310	—	54,1	—	11,94	—	—	—
48	N-Метилацетамид	178,9 (25 °C)	—	77,9	52,0	—	—	—	—	—

Продолжение

№	Растворитель	ϵ^{20° [82, 83]	$n_D^{20^\circ}$ [82, 83]	Z [11, 12]	E_T [17]	S [21]	E [68]	B [68]	χ_R [30]	G [38] ^г	δ [84]
49	N, N-Диметилформамид а в	36,7	1,4272	68,4	43,8	-0,142	2,60	159	43,7	—	—
50	N,N-Диметилацетамид	37,78 (25 °С)	1,4356 (25 °С)	66,9	43,7	—	2,13	165	43,0	—	—
51	Гексаметилофсфортриамид а	29,6 (25 °С)	1,4582	62,8	40,9	—	-0,2	234	—	—	—
Амины											
52	Анилин	6,89	1,5855	—	44,3	0,001	6,15	210	41,1	—	—
53	Триэтиламин в	2,42 (25 °С)	1,4010	—	33,3	-0,285	0	290	49,3	62	—
54	Пиридин б в	12,3 (25 °С)	1,5100	64,0	40,2	-0,197	0	220	43,9	94	10,6
55	Хинолин	9,22	1,6262	—	39,4	—	0	267	—	—	—
Нитросоединения, нитрилы											
56	Нитрометан в	38,57	1,3819	71,2	46,3	-0,134	5,15	58	44,0	99	12,6
57	Нитроэтан	28,06 (18 °С)	1,3920	—	43,6	—	2,85	60	—	—	—
58	Нитробензол	34,82 (25 °С)	1,5546	—	42,0	-0,218	0,3	73	42,6	100	10,4
59	Ацетонитрил а б в	37,5 (25 °С)	1,3416	71,3	46,0	-0,104	5,21	101	45,7	93	11,8
60	Бензонитрил	25,20 (25 °С)	1,5282	65,0	42,0	—	0,82	90	43,3	—	—
Серосодержащие соединения											
61	Сероуглерод	2,64	1,6278	—	32,6	-0,240	0	—	—	74	10,0
62	Диметилсульфоксид	48,9	1,4783	71,1	45,0	—	3,7	193	42,0	—	—

Примечания.

а. Параметр F [31]: 1—0; 2—0,03; 3—0,01; 4—0,05; 8—0,08; 17—0,07; 23—0,10; 24—0,05; 34—0,34; 35—0,25; 39—0,17; 49—0,09; 51—0,145; 59—0,16.

б. Параметр χ_B [30]: 5—41,7; 6—47,5; 29—50,1; 33—68,9; 34—63,0; 35—60,4; 37—56,1; 38—56,8; 49—51,5; 54—50,0; 59—53,7.

в. Параметр Q [25]: 7—0,600; 20—0,543; 29—0,619; 34—0,845; 35—0,718; 45—0,823; 49—0,620; 53—0,445; 54—0,595; 56—0,680; 59—0,692.

г. Параметр Y [1]: 33—3,493; 34—-1,090; 35—-2,033; 37—-2,730; 39—-3,260; 44—+2,054; 45—-1,675; 46—0,604.

(или это влияние при переходе от растворителя к растворителю одинаково). Очевидно, что подобные случаи редки.

В связи с большей распространенностью процессов, в которых оба типа сольватации играют существенную роль, следует обратить внимание на уравнение, связывающее смещение полос поглощения веществ в ИК-спектрах с диэлектрической проницаемостью, показателем преломления и σ -константами заместителя в молекуле растворителя [71]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_4\sigma^* \quad (\text{VI. 28})$$

Аналогичное уравнение (вместо $\Delta\nu/\nu$ стоит $\lg k$) было использовано авторами [72] при анализе влияния среды на скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида в растворах спиртов. Именно таким путем удалось показать, что в реакции сольволиза этого соединения основной вклад в эффект среды вносит специфическая электрофильная сольватация. Так, при переходе от воды к *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ($\Delta \lg k = 6,3$) на долю члена $C_4\sigma^*$ приходится 5,6 логарифмической единицы, в то время как на долю членов $C_2(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ и $C_3(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ приходится соответственно 0,6 и 0,1 логарифмических единиц. Эти данные указывают на то, что для реакций сольволиза, протекающих в гидроксилсодержащих средах, использовать уравнение Тафта для описания зависимости скорости реакции от строения спирта можно [70]. Действительно, если вклад электростатических членов мал, то уравнение (VI. 28) можно записать так:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_4\sigma^* \quad (\text{VI. 28a})$$

или

$$\lg k = C_1 + C_4\sigma^* \quad (\text{VI. 28б})$$

Определяющая роль сольватации RCl , осуществляющейся за счет образования водородной связи, в реакции сольволиза была отмечена Коппелем [3], который убедительно показал, что в средах одинаковой полярности, но отличающихся по способности к комплексообразованию с RCl , наблюдаются очень большие различия между константами скорости.

Заканчивая рассмотрение корреляционных соотношений, устанавливающих связь между скоростью реакции и природой растворителя, укажем на метод количественного учета влияния среды, основанный на корреляции между наблюдаемой константой скорости реакции и суммой теплот растворения исходных реагентов при бесконечном разбавлении в различных средах [73, 74]. Если в качестве стандартного раствора принять раствор в произвольно выбранном инертном растворителе, в котором процесс растворения вещества характеризуется термодинамическими параметрами

$\Delta G_{\text{сольв}}$, $\Delta H_{\text{сольв}}$ и $\Delta S_{\text{сольв}}$, то за меру изменения скорости реакции при переходе от одного растворителя к другому может быть принято изменение парциальной свободной энергии растворения:

$$\Delta \Delta G_{\text{сольв}} = \Delta \Delta H_{\text{сольв}} - T \Delta \Delta S_{\text{сольв}} \quad (\text{VI. 29})$$

Поскольку линейные соотношения [75] между теплотами и энтропиями процессов в растворах широко распространены, можно записать:

$$\Delta \Delta S_{\text{сольв}} = \alpha + \beta \Delta \Delta H_{\text{сольв}} \quad (\text{VI. 30})$$

В таком приближении мерой изменения химического потенциала при постоянной температуре может служить изменение теплоты растворения, т. е.

$$RT \ln k = RT \ln k_0 + \sum [\Delta \Delta H_{\text{сольв}} (1 - \beta T) - \alpha T] \quad (\text{VI. 31})$$

Особенно успешными следует считать корреляции между константой скорости и суммой теплот растворения исходных реагентов в бинарных растворителях [73]. Можно указать также на некоторые работы [76—78], в которых была обнаружена линейная связь между $\lg k$ (или энергией активации) и теплотами растворения одного из реагентов в ряде растворителей различной природы. Сопоставление температурной зависимости скорости реакций различного типа с теплотами растворения исходных реагентов позволяет сделать некоторые важные выводы о природе переходного комплекса в реакции и энергетике его сольватации [73, 79—81] (см. гл. IV, § 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Grunwald E., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
2. Streitwieser A. Solvolytic displacement reactions. New York, 1962.
3. Коппель И. А. Канд. дисс., Тарту, 1968.
4. Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2770 (1956).
5. Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1597 (1957).
6. Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1602 (1957).
7. Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1608 (1957).
8. Winstein S., Fainberg A. H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5937 (1957).
9. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967. См. с. 280.
10. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **6**, 504 (1969).
11. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
12. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261 (1958).
13. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3267 (1958).
14. Swart E. R., Le Roux L. J., J. Chem. Soc., **1957**, 406.
15. Косовер Э. в кн. «Новые проблемы физической органической химии», Пер. с англ., М., «Мир», 1969. См. с. 53.
16. Winstein S., Robinson G. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 169 (1958).
17. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann E., Ann., **661**, 1 (1963).

18. Reichardt S., Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Heidelberg, 1969.
19. Huisgen R., Feiler L. A., Otto P., Tetrahedron Letters, **43**, 4485 (1968).
20. Davis K. M., J. Chem. Soc., B-11, 1967, 1128.
21. Brownstein S., Can. J. Chem., **38**, 1590 (1960).
22. Swain C. G., Dittmar D. C., Kaiser L. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3737 (1955).
23. Swain C. G., Scott C. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 141 (1953).
24. Swain C. G., Mosley R. B., Brown D. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3731 (1955).
25. Berson J. A., Hamlet Z., Mueller W. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 297 (1962).
26. Gielen M., Nasielski J., J. Organometal. Chem., **1**, 173 (1963).
27. Gielen M., Nasielski J., J. Organometal. Chem., **7**, 273 (1967).
28. Мостославский М. А., Измаильский В. А., ДАН СССР, **142**, 600 (1962).
29. Мостославский М. А., Измаильский В. А., ЖОХ, **32**, 1746 (1962).
30. Brooker L. G. S., Craig A. C., Neseltine D. W., Jenkins R. W., Lincoln L. L., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2443 (1965).
31. Dubois J. E., Goetz E., Bienvenue A., Spectrochim. acta, **20**, 1815 (1964).
32. Pincock R. E. Preprints of Symposium on Solvation Phenomena, Chem. Inst. Canada, August 1963.
33. Howard J. A., Ingold K. U. Can. J. Chem., **42**, 1044 (1964).
34. Bellamy L. J., Williams R. L., Trans. Faraday Soc., **55**, 14 (1959).
35. Bellamy L. J., Spectrochim. acta, **14**, 192 (1959).
36. Bellamy L. J., Hallam H. E., Trans. Faraday Soc., **55**, 220 (1959).
37. Bellamy L. J., Conduit C. P., Pace R. J., Williams R. L., Trans. Faraday Soc., **55**, 1677 (1959).
38. Allerhand A., Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 371 (1963).
39. Гирин О. П., Бахишиев Н. Г., УФН, **79**, 235 (1963).
40. Kirkwood J., J. Chem. Phys., **2**, 351 (1934).
41. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
42. West W., Edwards R., J. Chem. Phys., **5**, 14 (1937).
43. Bauer E., Magat M., J. phys. radium, **9**, 319 (1938).
44. Pullin A. D. E., Spectrochim. acta, **16**, 12 (1960).
45. Buckingham A. D., Proc. Roy. Soc., **A248**, 169 (1958).
46. Galatry L., Schuller F., Proc. Roy. Soc., **A255**, 155 (1960).
47. Hirota E., Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 397 (1953).
48. Hirota E., Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 295 (1954).
49. Midwinter J., Suppan P., Spectrochim. acta, **A25**, 953 (1969).
50. Ledger M. B., Suppan P., Spectrochim. acta, **A23**, 641 (1967).
51. Liptay W., Dumbacher B., Weisenberger W.; Z. Naturforsch., **23a**, 1601, 1613 (1968).
52. Liptay W., Z. Naturforsch., **20a**, 1441 (1965).
53. Liptay W., Z. Naturforsch., **21a**, 1605 (1966).
54. Липтэй В. в сб. «Современная квантовая химия», т. I. Пер. с англ., М., «Мир», 1968. См. с. 274.
55. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 767 (1968).
56. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 773 (1968).
57. Gody W., Stanford S. C., J. Chem. Phys., **9**, 204 (1941).
58. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Опт. и спектр, **2**, 402 (1957).
59. Жмырева И. А., Зелинский В. В., Колобков В. П., ДАН СССР, **129**, 1089 (1959).
60. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Опт. и спектр., **8**, 777 (1960).
61. Рудаков Е. С., ДАН СССР, **127**, 1058 (1959).

62. Рудаков Е. С., ДАН СССР, **129**, 1100 (1959).
63. Рудаков Е. С., ДАН СССР, **142**, 629 (1962).
64. Рудаков Е. С., Кинетика и катализ, **3**, 18 (1962).
65. Рудаков Е. С., Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1**, 115 (1963).
66. Рудаков Е. С., Третьяков В. П., Изв. СО АН СССР, сер. хим., **2**, 67 (1963).
67. Рудаков Е. С., Реакционная способн. орг. соед., **2**, 267 (1965).
68. Коппель И. А., Пальм В. А. Реакционная способн. орг. соед., **8**, 291 (1971).
Koppel I. A., Palm V. A. in «Advances in Linear Free Energy Relationships», Plenum Press, London — New York, 1972.
69. Коппель И. А., Кыргесаар А. О., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **1**, 125 (1964).
70. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **4**, 381 (1967).
71. Galdow G. L., Thompson H. W., Proc. Roy. Soc., **A254**, 1 (1960).
72. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способность орг. соед., **4**, 862 (1967).
73. Тигер Р. П., Канд. дисс. ИХФ АН СССР, 1966.
74. Тигер Р. П., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **8**, 54 (1967).
75. Leffler J. E., Grunwald E. Rates and equilibria of organic reactions. New York, 1963.
76. Золотаревская Н. Н., Журавлева Е. З., Константинов И. И., ЖФХ, **43**, 1576 (1969).
77. Воробьев Н. К., Курицын Л. В., Варенкова О. К., Изв. вузов, Хим. и химич. технол., **9**, 53 (1966).
78. Воробьев Н. К., Курицын Л. В., Изв. вузов, Хим. и химич. технол., **11**, 274 (1968).
79. Arnett F. M., Bentruse W., Burko J., McDuggleby P., Preprints of Symposium on Linear Free Energy Correlation, 1964, p. 121.
80. Arnett F. M., McKelvey D. R., Rec. Chem. Progr., **26**, 185 (1965).
81. Тигер Р. П., Бехли Л. С., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **9**, 912 (1968).
82. Timmermans J. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Liquids, Elsevier, Amsterdam — London — New York, Bd. 1, 2, 1950, 1965.
83. Maryott A. A., Smith E. R. Table of Dielectric Constants of Pure Liquids. NBS Circular 514, Washington, 1951.
84. Herbrandson H. F., Neufeld F. R. J. Org. Chem., **31**, 1140 (1966).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Изучение связи реакционной способности соединений с их строением (с природой входящих в них групп) является предметом исследования физической органической химии. Возможность рассчитать константы скорости реакций на основе данных о химическом строении органических соединений крайне заманчива, поскольку может исключить необходимость изучения кинетики реакций, которое часто сопряжено со значительными трудностями. Совершенно естественно, что зависимость реакционной способности от строения не может рассматриваться вне существующих представлений о влиянии среды на скорость химических реакций. Именно этим объясняется тот интерес, который ученые проявляют в последние годы к исследованиям совместного влияния растворителя и заместителя на реакционную способность.

В многочисленных работах, обзорных статьях и монографиях, посвященных исследованию корреляционных соотношений в органической химии, проблеме влияния растворителя на зависимость реакционной способности от строения уделено непростительно мало внимания. Это обстоятельство заставляет нас более подробно рассмотреть вопрос о влиянии растворителя на эффекты заместителя в химических реакциях. Рассмотрению будет предшествовать очень краткое изложение основ теории связи реакционной способности со строением, без которого проблема влияния растворителя не может быть рассмотрена достаточно полно. Детально теория связи реакционной способности со строением изложена в ряде специальных монографий по физической органической химии [1—4] и обзорных статьях [5—7].

Мы остановимся в основном на уравнении Гаммета, поскольку оно в наиболее общем виде выражает связь между скоростью реакции и строением реагента и на его основе легче всего проследить влияние растворителя на эффекты заместителей.

§ 1. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА. ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

В 1935 г. Гаммет [8] обнаружил, что для производных бензола, содержащих заместители R, находящиеся в *мета*- или *пара*-положении по отношению к реакционному центру Y, логарифмы констант скорости реакций или логарифмы соответствующих

констант равновесия линейно связаны с логарифмами констант ионизации бензойных кислот, содержащих в бензольном ядре те же заместители R. Эта закономерность была впоследствии [9, 10] выражена Гамметом в виде уравнения:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \lg \frac{K}{K_0} \quad (\text{VII. 1})$$

где k и k_0 — константы скорости реакций или константы равновесия для *мета* (или *пара*)-производных бензола и незамещенного соединения; K и K_0 — константы диссоциации соответствующих бензойных кислот в воде при 25 °C.

Обозначив

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma \quad (\text{VII. 2})$$

уравнение (VII. 1) можно переписать следующим образом:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (\text{VII. 3})$$

В таком виде уравнение носит название уравнения Гаммета.

Для справедливости уравнения Гаммета необходимо использовать значения k и k_0 , полученные в одинаковых условиях (температура, растворитель, концентрация растворов и т. д.), но совершенно необязательно, чтобы эти условия совпадали с условиями определения σ -констант.

Прежде чем перейти к рассмотрению физической сущности констант ρ и σ , покажем, что уравнение Гаммета, так же как и другие корреляционные соотношения, справедливы благодаря наличию линейных соотношений между свободными энергиями (реакции или активации) для различных реакционных серий.

По теории абсолютных скоростей реакций (см. гл. IV) выражение для скорости реакции будет выглядеть:

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (\text{VII. 4})$$

Следовательно, уравнение (VII.3) можно переписать так:

$$-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = -\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT} + \rho \sigma \quad \text{или} \quad \Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - RT\rho\sigma \quad (\text{VII. 5})$$

где ΔG_0^\ddagger — свободная энергия активации реакции незамещенного соединения.

Запишем аналогичным образом выражение для свободной энергии второй реакции, характеризующейся другим значением константы ρ'

$$\Delta G'^\ddagger = \Delta G_0'^\ddagger - RT\rho'\sigma \quad (\text{VII. 6})$$

Уравнения (VII. 5) и (VIII. 6) можно переписать так:

$$\frac{\Delta G^\ddagger}{\rho} = \frac{\Delta G_0^\ddagger}{\rho} - RT\sigma \quad (\text{VII. 7})$$

$$\frac{\Delta G'^\ddagger}{\rho'} = \frac{\Delta G_0'^\ddagger}{\rho'} - RT\sigma \quad (\text{VII. 8})$$

Откуда после вычитания получим

$$\frac{\Delta G^\ddagger}{\rho} - \frac{\Delta G'^\ddagger}{\rho'} = \frac{\Delta G_0^\ddagger}{\rho} - \frac{\Delta G_0'^\ddagger}{\rho'}$$

т. е.

$$\Delta G^\ddagger - \frac{\rho}{\rho'} \Delta G'^\ddagger = \text{const} \quad (\text{VII. 9})$$

Таким образом, мы получили линейную связь между свободными энергиями активации двух реакций. Уравнение (VII. 9) представляет собой запись принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) — для любой реакционной серии значения свободной энергии активации, отражающие изменения в строении реагирующих молекул, линейно связаны со значениями свободной энергии активации любой другой реакционной серии, которая характеризуется изменением того же самого параметра.

Принцип ЛСЭ выходит за рамки проблемы связи реакционной способности со строением. Его использование оказалось, в частности, весьма плодотворным при создании корреляционных уравнений для количественного учета влияния растворителя (см. гл. VI), а также при решении некоторых других принципиальных вопросов физической органической химии [4].

Уравнение Гаммета также выполняется благодаря существованию принципа ЛСЭ, описывая связь между свободными энергиями активации реакции и свободными энергиями ионизации в ряду *мета*- и *пара*-замещенных бензола, т. е. между двумя различными по физико-химической природе процессами. В этом уравнение Гаммета аналогично соотношению Бренстеда [11], устанавливающему связь между каталитической активностью кислоты или основания в той или иной реакции и значениями их констант ионизации:

$$\begin{aligned} k_{\text{HA}} &= G_A K_{\text{HA}}^a \\ k_B &= G_B K_B^b \end{aligned} \quad (\text{VII. 10})$$

Более того, нетрудно показать [1, 12], что соотношение Бренстеда является частным случаем уравнения Гаммета, т. е. тоже является отражением принципа ЛСЭ.

В последние годы ведутся интенсивные работы по теоретической интерпретации принципа ЛСЭ [1, 4, 13—15]. Соблюдение в огромном числе случаев линейных соотношений свободных

энергий не совсем понятно, поскольку свободная энергия, как известно, является при постоянной температуре функцией двух переменных параметров — теплоты и энтропии.

Принцип ЛСЭ должен соблюдаться лишь в тех случаях, когда ΔH или ΔS не изменяется в пределах реакционной серии или в ряду рассматриваемых растворов или же когда между этими параметрами существует пропорциональная зависимость — компенсационный эффект (КЭФ).

Наличие КЭФ и является в большинстве случаев причиной соблюдения уравнения Гаммета и других корреляционных соотношений, связывающих реакционную способность со строением. Следовательно, когда принцип ЛСЭ выполняется благодаря постоянству ΔH или ΔS в реакционной серии, сравнительно редки, однако встречаются [4, 10, 16].

§ 2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ σ -КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Рассмотрим, каков физический смысл σ -констант Гаммета. В соответствии с условием стандартизации $\sigma = 0$ для незамещенной фенильной-группы, т. е., когда $R-H$, а $\rho = 1$, для реакции ионизации бензойных кислот в воде. Константы σ являются, таким образом, количественной мерой влияния заместителя на реакционный центр молекулы: в зависимости от природы заместителя электронная плотность на реакционном центре увеличивается или уменьшается. Влияние заместителя в *мета*- или *пара*-положении осуществляется в результате индукционного и резонансного эффектов, причем электрооакцепторные атомы и группы (Cl , Br , NO_2 и др.), увеличивающие долю положительного заряда на реакционном центре, имеют $\sigma > 0$, а электронодонорные (NH_2 , NR_3 , OR , R и др.), увеличивающие долю отрицательного заряда, имеют $\sigma < 0$. Естественно, что значения σ -констант зависят от того, в *мета*- или *пара*-положении находится заместитель. В табл. VII.1 приведены значения σ -констант заместителей, вычисленные Гамметом.

В 1953 г. Джаффе [6] на основе гамметовских σ -констант рассмотрел количественные данные для большого числа реакционных серий и нашел из графика зависимости $\lg k/k_0 - \sigma$ интерполяцией так называемые «вторичные» σ -константы более чем для 100 заместителей. В работе Мак-Даниэля и Брауна [17] приведены точные данные о термодинамических константах ионизации бензойных кислот, из которых рассчитаны «первичные» σ -константы, не отличающиеся (за редким исключением) от гамметовских. «Вторичные» σ -константы найдены так же, как и в работе Джаффе, однако использовались лишь данные по pK_a бензойных кислот, а кинетические данные о различных реакциях производных бензойных кислот не рассматривались.

Таблица VII. 1. σ -Константы некоторых заместителей [10]

Заместитель	σ		Заместитель	σ	
	<i>пара</i> -	<i>мета</i> -		<i>пара</i> -	<i>мета</i> -
NH ₂	-0,660	-0,161	H	0	0
N(CH ₃) ₂	-0,205	—	C ₆ H ₅	0,009	0,218
OCH ₃	-0,268	-0,115	F	0,062	0,337
OC ₂ H ₅	-0,250	—	Cl	0,227	0,373
CH ₃	-0,170	-0,069	Br	0,232	0,391
C ₂ H ₅	-0,151	-0,150	I	0,276	0,352
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	-0,151	—	β -Нафтил	0,170	0,170
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	-0,197	—	COCH ₃	—	0,306
SCN ₃	-0,047	—	COOH	0,728	0,355
			CN	—	0,678
			NO ₂	0,778	0,710

Константы σ отражают степень изменения электронной плотности на реакционном центре, что видно не только из данных о термодинамических константах ионизации кислот. Действительно, если в реакции нуклеофильного типа вводить электроноакцепторный заместитель в молекулу атакуемого соединения, то при отсутствии стерического эффекта заместителя будет ускорение процесса, в реакциях электрофильного типа, наоборот, будет наблюдаться замедление процесса — все это означает лишь то, что заместитель изменяет (уменьшает или увеличивает) электронную плотность на реакционном центре.

В литературе имеются расчетные работы [18—22], выполненные по методу МО ЛКАО, свидетельствующие о том, что электронная плотность в *мета*- и *пара*-положениях бензольного ядра линейно связана с σ -константами заместителей. Эти данные, а также исследования спектров ЯКР галогенпроизводных бензола [23, 24] доказывают, что влияние заместителя, введенного в бензольное ядро, сводится к изменению δ^+ или δ^- на реакционном центре. На рис. VII. 1 приведена зависимость между расчетными значениями электронной плотности q на различных атомах карбоксильной группы в замещенных бензойных кислотах и σ -константами заместителей. Установлено, что линейная зависимость наблюдается также между изменением энергии локализации электрона и соответствующими σ_m - и σ_p -константами заместителей, находящихся в *мета*- и *пара*-положениях по отношению к реакционному центру [21]. По данным Хупера и Брея [24], резонансная частота ^{81}Br в спектрах ЯКР производных бромбензола, косвенно связанная с величиной электронной плотности у углеродного атома при бrome, линейно меняется с изменением σ -констант заместителей. Для нахождения корреляционной связи между резонансной

частотой и σ исследовалось около 40 моно- и полизамещенных бромбензолов.

Многочисленные линейные зависимости между положением полос поглощения, обусловленных ОН, NH, СО и другими группами, в ИК- и УФ-спектрах соответствующих производных бензола и

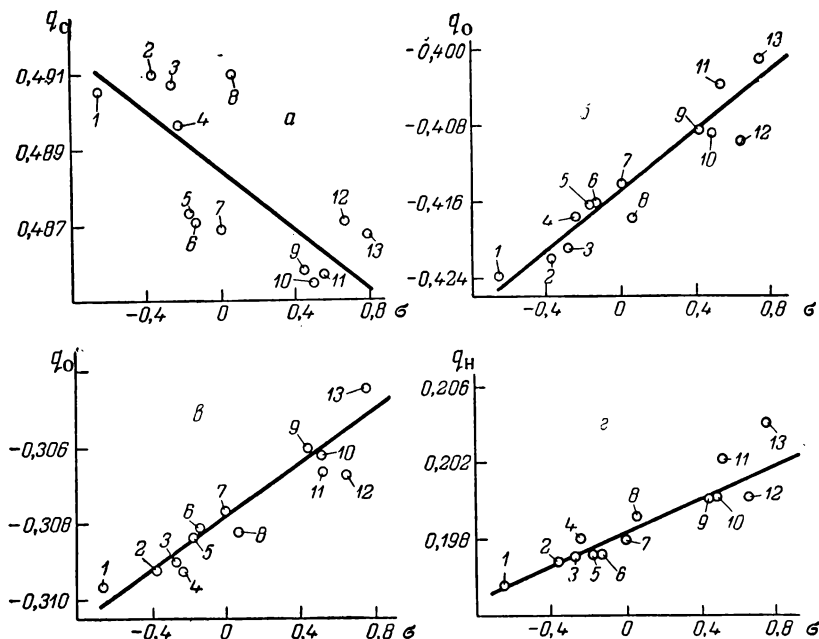


Рис. VII.1. Зависимость электронной плотности q на атомах карбоксильной группы бензойных кислот (а — углеродный атом, б — кислородный атом карбонильной группы, г — кислородный атом гидроксильной группы, з — атом водорода) от σ -констант пара-заместителей [19]:

1 — NH_2 ; 2 — OH ; 3 — OCH_3 ; 4 — OC_2H_5 ; 5 — CH_3 ; 6 — C_2H_5 ; 7 — H ; 8 — F ; 9 — COOH ; 10 — COCH_3 ; 11 — CF_3 ; 12 — CN ; 13 — NO_2 .

σ -константами заместителей также указывают [25—27] на прямую связь между изменением электронной плотности на реакционном центре и σ -константами Гаммета.

При интерпретации связи реакционной способности со строением неоднократно предпринимались попытки разделения σ -констант заместителей на составляющие, обусловленные тем или иным механизмом взаимодействия между заместителем и реакционным центром. В основе такого подхода к разделению лежит идея Тафта [3] об аддитивности влияния заместителей: влияние заместителя на свободную энергию реакции или энергию активации является суммой независимых друг от друга составляющих, связанных с ин-

дукционным $\Delta\Delta G_{\text{инд}}$, резонансным $\Delta\Delta G_{\text{рез}}$ и пространственным $\Delta\Delta G_{\text{стер}}$ факторами. После разделения σ -констант на составляющие, а также при анализе отклонений от уравнения Гаммета появилось множество «новых» констант заместителей и корреляционных соотношений, применимых к тому или иному типу реакционных серий. Не будем останавливаться на этих соотношениях, а отметим лишь, что в результате работ Робертса и Мореленда [28], Тафта и Льюиса [29—31], Экснера [32], Пальма [1, 14, 33] и Чартона [34] удалось выделить чисто индукционную составляющую σ -константы ($\sigma_{\text{инд}}$).

Эта константа характеризует в основном электростатическое влияние заместителя на реакционный центр, а также в некоторой степени изменение электронной плотности, возникающее за счет поляризации σ -связей между заместителем и реакционным центром. Индукционный эффект и $\sigma_{\text{инд}}$ заместителя не зависят от положения заместителя по отношению к реакционному центру в бензольном ядре [29, 35, 36]. Значения $\sigma_{\text{инд}}$ заместителей, полученные разными методами, существенно друг от друга не отличаются.

В соответствии с аддитивностью влияния заместителей на реакционную способность резонансная составляющая $\sigma_{\text{рез}}$, характеризующая эффект полярного сопряжения заместителя с реакционным центром, равна:

$$\sigma_{\text{рез}} = \sigma - \sigma_{\text{инд}} \quad (\text{VII. 11})$$

Тогда связь строения вещества с его реакционной способностью в общем виде (без учета стерического эффекта заместителя) имеет [29, 35] вид:

$$\begin{aligned} \lg k_n &= \lg k_0 + \rho_{\text{инд}}\sigma_{\text{инд}} + R_{\text{рез}} \\ \lg k_m &= \lg k_0 + \rho_{\text{инд}}\sigma_{\text{инд}} + \alpha R_{\text{рез}} \end{aligned} \quad (\text{VII. 12})$$

где k_n , k_m , k_0 — константы скорости или равновесия для пара(мета)-замещенного реагента и незамещенного соединения; $R_{\text{рез}}$ — константа, характеризующая вклад полярного резонанса, причем предполагается, что $\alpha = \rho_m, \text{рез}/\rho_n, \text{рез}$.

Значения α в общем случае различны для каждой реакционной серии.

В результате проведения многочисленных работ по использованию уравнения Гаммета для корреляции строения с реакционной способностью в разнообразных химических реакциях стало ясно, что в зависимости от типа реакции или природы реакционного центра σ -константы Гаммета не всегда правильно отражают влияние заместителя и нуждаются в поправках. Большинство отклонений от уравнения Гаммета наблюдается для тех реакционных серий, для которых, исходя из строения реагентов, легко предположить существенное изменение характера взаимодействия между заместителем и реакционным центром в связи с существованием нескольких резонансных структур. Так, для

электронодонорных заместителей (NH_2 , OR, OH, NH_3 , R и др.) в пара-положении были предложены новые σ^+ -константы, введенные Брауном и Окамото [37], а для электроноакцепторных заместителей — σ -константы. Эти константы получили соответственно названия электрофильных и нуклеофильных констант заместителей*.

В связи с рассмотрением проблемы зависимости реакционной способности соединения от его строения возникает вопрос: в какой мере на степень передачи электронных эффектов заместителя реакционному центру может оказывать влияние природа растворителя, в котором протекает реакция? Без решения этого вопроса невозможно достаточно строгое количественное рассмотрение и интерпретация закономерностей связи реакционной способности со строением.

Не вызывает сомнения, что этот вопрос крайне сложен и в настоящее время не может быть окончательно разрешен, а имеющийся в литературе материал очень ограничен. Исходя из представлений о возможных типах взаимодействия растворенных частиц со средой и используя литературные данные, постараемся по крайней мере выяснить, какие основные сложности возникают при количественном учете влияния растворителя на σ -константы заместителей и какие успехи достигнуты в этой области.

Говорить о зависимости σ -констант заместителей от растворителя можно лишь в том случае, если мы будем придавать σ -константам конкретный физический смысл. Принцип ЛСЭ в известной мере «скрывает» существование зависимости σ от растворителя, так как в соответствии с условиями нормировки при выводе уравнения Гаммета σ -константы представляет собой отношение констант ионизации замещенных и незамещенных бензойных кислот (K/K_0) в воде, т. е. являются раз и навсегда установленными постоянными, присущими тому или иному заместителю. Действие растворителя учитывается лишь параметром ρ данной реакции. Гаммет, собственно говоря, так и считал [10], хотя тот факт, что сольватация заместителя при переходе от одного растворителя к другому может повлиять на электронодонорные или электроноакцепторные свойства заместителя, не мог быть ему неизвестен.

То обстоятельство, что уравнение Гаммета удовлетворительно, а иногда прекрасно соблюдается для различных растворителей при использовании σ -констант, определенных из констант ионизации бензойных кислот в воде, означает, вероятно, что между σ и σ_S (σ_S — константа заместителя в растворителе, отличном от воды)

* Мы не будем рассматривать другие корреляционные соотношения, представляющие собой видоизмененное уравнение Гаммета. Уравнение Брауна — Окамото упоминается лишь потому, что в следующем разделе будет рассмотрена в качестве примера реакция передачи гидрид-иона к триарилкарбоний-катиону, скорость которой в ряду замещенных триарилкарбоний-катионов коррелирует с электрофильными константами заместителей [38—40].

существует линейная связь. В общем это не удивительно, учитывая широкую распространенность линейных соотношений свободных энергий. Если в данном случае принцип ЛСЭ соблюдается, то:

$$\lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_S = \gamma \lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_{\text{H}_2\text{O}}, \quad \text{т. е.} \quad \sigma_S = \delta \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{VII. 13})$$

Естественно, что специфическая сольватация заместителя должна изменить его донорную или акцепторную способность, т. е. по-существу изменить его σ -константу. Количественный учет специфической сольватации здесь значительно сложнее, чем кажется на первый взгляд, так как из-за различных механизмов сольватации разных заместителей может оказаться, что зависимость между $\lg K$ диссоциации бензойных кислот в воде и растворителе S будет нелинейной или будет наблюдаться резкое отклонение точек, относящихся к заместителям, особенно сильно сольватируемым растворителем S . Это можно было бы легко проверить при наличии данных о константах ионизации бензойных кислот в различных органических растворителях, в которых такая ионизация происходит. К сожалению, имеющийся в литературе материал весьма ограничен, относительно полные и достоверные сведения имеются лишь для системы этанол — вода. Используя константы ионизации некоторых замещенных бензойных кислот в 50%-ном этаноле, полученные Робертсом [43], Бордвеллом [44] и Брайтом [45], можно с их помощью рассчитать σ_S -константы соответствующих заместителей и сопоставить их с данными о σ -константах Гаммета в воде.

Рассчитанные нами значения σ_S приведены в табл. VII. 2. В нее включены также значения σ_S для заместителей [17] $m\text{-NH}_2$,

Таблица VII. 2. σ -Константы некоторых заместителей в 50%-ном этаноле и воде при 25 °C

Заместитель	$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	Литература	σ_S	Литература *
H	0,00	[10]	0,00	[43]
<i>n</i> -Br	0,32	[10]	0,40	[43]
<i>m</i> -Br	0,39	[10]	0,53	[43]
<i>m</i> -CH ₃ CO	0,31	[10]	0,54	[44]
<i>n</i> -CH ₃ CO	0,52	[10]	0,65	[44]
<i>n</i> -CH ₃ O	—0,27	[10]	—0,32	[43]
<i>n</i> -CH ₃	—0,17	[10]	—0,19	[43]
<i>m</i> -OH	0,124	[6]	—0,055	[6], [45]
<i>n</i> -OH	—0,323	[6]	—0,335	[6], [45]
<i>m</i> -NH ₂	—0,161	[10]	—0,20	[17]
<i>n</i> -CN	0,678	[10]	0,598	[17]
<i>m</i> -CF ₃	0,551	[6]	0,540	[17]

* Рассчитано по данным указанных работ.

n -CH₃CO, n -CN и n -CF₃, которые являются «вторичными» σ -константами и также относятся к 50%-ному этанолу.

На рис. VII.2 приведена связь между σ_s и σ_{H_2O} , которая, как следует из уравнения (VII.13), должна быть строго линейной. Максимальные отклонения от линейности наблюдаются для m -CH₃CO- и m -OH-замещенных бензойных кислот. Это означает,

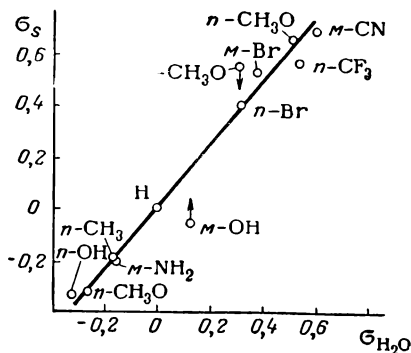


Рис. VII. 2. Зависимость между σ -константами в воде (σ_{H_2O}) и 50%-ном водном этаноле (σ_s).

что при переходе от воды к 50%-ному этанолу сольватация этих заместителей особенно сильно изменяется. В подтверждение можно привести данные Джаффе [6], который, используя данные Брайта [45] о константах ионизации замещенных бензойных кислот в системе этанол — вода различного состава, нашел, что при переходе от воды к 100%-ному этанолу константа гидроксильной группы очень существенно изменяется, причем в случае m -оксибензойной кислоты значение σ -константы m -OH-группы даже меняет знак. Из табл. VII.3 видно, что гидроксильная группа, расположенная в *мета*-положении по отношению к карбоксильной группе, из электроноакцепторного заместителя, каким она является в воде, превращается в довольно сильный электронодонорный заместитель, если реакция протекает в этаноле.

Таблица VII. 3. Влияние растворителя на σ -константу OH-группы [6]

Содержание этанола в воде, об. %	σ_n	σ_m	Содержание этанола в воде, об. %	σ_n	σ_m
0	-0,328	0,124	80	-0,384	-0,111
40	-0,285	-0,014	90	-0,414	-0,126
50	-0,335	-0,055	100	-0,442	-0,134
70	-0,350	-0,102			

Можно привести данные [46], согласно которым σ -константа, например, n -Cl-заместителя также меняется при переходе от одной среды к другой. Так, значения σ -константы для n -Cl-группы, рассчитанные из данных о параметрах ρ реакции замещенных бензойных кислот с диазодифенилметаном в различных растворителях существенно зависят от природы последних; в диоксане, этилацетате,

этаноле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде σ -константы соответственно равны 0,152; 0,170; 0,273; 0,167 и 0,148.

При рассмотрении приведенных выше экспериментальных и расчетных данных возникает вопрос: не в избирательной ли сольватации той или иной группы кроется одна из причин часто встречающихся довольно низких коэффициентов корреляции ($r = 0,9—0,95$), учитывающих степень разброса экспериментальных точек? К сожалению, в большинстве случаев на основании данных различных авторов трудно однозначно утверждать, что разброс точек не является результатом ошибки эксперимента. Между тем, если считать, что экспериментальные ошибки минимальны и одинаковы для реакции в воде и реакции в органическом растворителе (иногда это можно утверждать), то низкие коэффициенты корреляции или выпадение из корреляции одной — двух точек могут свидетельствовать о специфической сольватации того или иного заместителя растворителем, т. е. о том, что σ -константа данного заместителя в рассматриваемой среде существенно иная, чем в воде. Последнее замечание, естественно, справедливо лишь в том случае, если при переходе от одного растворителя к другому не происходит изменения механизма реакции.

Самым правильным, вероятно, было бы найти σ -константы заместителей в каждом растворителе или в определенных классах растворителей (инертные, гидроксилсодержащие, полярные апротонные и т. д.), для чего пришлось бы изучить стандартную реакцию в этих средах. Можно себе представить, учитывая обилие органических растворителей, каким огромным числом констант заместителей пришлось бы пользоваться при корреляции кинетических данных, если вообще осуществимо измерение σ -констант с использованием одной стандартной реакции в различных средах. Отсюда вытекает, что при использовании стандартной реакционной серии найти специфические для каждого растворителя σ -константы заместителей вряд ли реально.

Определенные новые возможности возникли в связи с использованием в последние годы метода ЯМР для количественного определения констант заместителей. Имеется одно довольно существенное преимущество в использовании какого-либо физического метода (в частности, метода ЯМР) для установления σ -констант заместителей: значения σ -констант, найденные из данных о реакционной способности, должны зависеть в определенной мере от электронного строения молекулы в переходном состоянии, а, например, химические сдвиги, или некоторые другие физические характеристики химического строения молекул являются характеристиками молекулы в основном (исходном) состоянии. Если учесть, что растворитель часто влияет на структуру переходного состояния и на разделение зарядов в нем, то для нахождения σ -констант заместителей, являющихся «свободными» от воздействия среды

или, наоборот, учитывающих это воздействие, лучше применять независимые физические методы. Однако, несмотря на обилие данных, показывающих, что между гамметовскими σ -константами или аналогичными параметрами и различными физическими характеристиками строения молекул (например, спектральными сдвигами [27, 47—52], дипольными моментами [53, 54], потенциалами ионизации [55, 56], масс-спектроскопическими характеристиками [57]) имеются определенные корреляции, пока, вероятно, лишь данные

ЯМР могут считаться более или менее надежными для установления количественной характеристики электронного воздействия заместителей на реакционный центр.

Наибольший интерес представляют исследования спектров ЯМР фторпроизводных бензола, выполненные Тафтом с сотр. [58—60]. Обстоятельный обзор по корреляциям химических сдвигов в различных средах с σ -константами содержится в работе Минкина и Жданова [2]; некоторые выводы работы [2] и данные Тафта с сотр. целесообразно рассмотреть.

ЯМР на ядрах ^{19}F оказался очень удобным методом изучения эффектов заместителя. Хотя интенсивность сигналов от ядер фтора несколько мень-

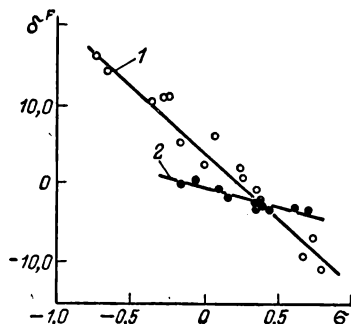


Рис. VII.3. Зависимость между химическим сдвигом ^{19}F производных фторбензола и σ -константами Гаммета [64]: 1 — пара-замещенные; 2 — мета-замещенные.

ше интенсивности протонных сигналов, диапазон химических сдвигов от ^{19}F примерно на порядок больше, чем от протонов. Кроме того, как показал анализ данных ЯМР по химическим сдвигам протонов (δ^H) кольца монозамещенных бензола [61—63], надежную связь между δ^H и σ -константами Гаммета установить не удается.

Впервые зависимость между химическим сдвигом ^{19}F (δ^F) и σ -константами была обнаружена Гутовским с сотр. [64]. Ими было найдено, что связь между δ^F и σ различна для мета- и пара-замещенных фторбензола (рис. VII.3), что было использовано Тафтом [58] для разделения σ -констант Гаммета на составляющие $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{рез}}$ при следующем предположении: σ -константа заместителя в мета-положении характеризует лишь индукционный эффект заместителя, а σ -константа заместителя в пара-положении является суммой $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{рез}}$.

В первых работах по ЯМР на ядрах ^{19}F [64, 65] не отмечалось какого-либо влияния природы растворителя на зависимость δ^F от σ , вероятно, из-за использования небольшого числа растворителей (большинство измерений выполнено в нитробензоле и этаноле),

а также из-за низкого уровня техники ЯМР в начале пятидесятих годов, который не позволял отличить разброс экспериментальных точек от закономерного отклонения δ^F от обнаруженной корреляции между δ^F и σ .

Тафт [59] впервые указал на явную зависимость химических сдвигов ^{19}F для некоторых замещенных фторбензола от природы растворителя, а так как между δ^F и σ можно установить определенную связь, то в качестве меры воздействия среды на электронные эффекты заместителя было предложено использовать величину отклонения δ^F от линейной зависимости между δ^F и σ .

Было найдено [59], что имеются так называемые «химически инертные» заместители, влияние которых на химический сдвиг ^{19}F в замещенных фторбензолах не зависит от среды. Химический сдвиг ^{19}F в спектрах ЯМР замещенных фторбензола, содержащих CH_3 , C_6H_5 , H , Br , CF_3 , F , OCF_3 , SF_5 , был измерен для 20 различных растворителей: для неполярных и относительно инертных циклогексана, тетрахлорметана, бензола ($\epsilon^{25^\circ} = 2 \div 2,3$), эфиров, кетонов; для сильно полярных нитрометана и диметилсульфоксида ($\epsilon^{25^\circ} = 36,7$ и 45); для спиртов и сильно ассоциированных и высокополярных жидкостей, HCONHCH_3 ($\epsilon^{25^\circ} = 182$) и трифторуксусной кислоты. Было показано, что значения δ^F , характерные для каждого заместителя, практически не зависят от природы растворителя.

Ниже приведены значения δ^F в спектрах ЯМР монозамещенных фторбензола, содержащих «химически инертные» заместители в *мета*-положении по отношению к F , с указанием среднего отклонения химических сдвигов для 20 растворителей, в которых проводились измерения [59]:

Заместитель	CH_3	C_6H_5	H	Br	CF_3	F	OCF_3	SF_5
Среднее значение δ^F , м. д.	1,15	0	0	-2,55	-2,3	-3,10	-3,33	-3,40
Среднее отклонение	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$	$\pm 0,08$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,09$

Из результатов измерений δ^F «химически инертных» заместителей удалось найти зависимость между δ^F и σ_m и σ_p , что позволило связать значения химических сдвигов с $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{рез}}$ -константами заместителей [59, 60]:

$$\delta_m^F = -7,1\sigma_{\text{инд}} + 0,6 \quad (\text{VII. 14})$$

$$\sigma_p^F = -7,1\sigma_{\text{инд}} - 29,5\sigma_{\text{рез}} + 0,6 \quad (\text{VII. 15})$$

Уравнения (VII.14) и (VII.15) дают возможность рассчитать так называемые «нормальные» значения δ^F для заместителей, взаимодействующих с растворителем. Эти значения можно сопоставить с экспериментально измеренными. Количественной мерой влияния растворителя на степень электронных эффектов замести-

теля является разница между «нормальными» значениями δ^F и значениями, экспериментально найденными при исследовании химических сдвигов ^{19}F соответствующих производных фторбензола в том или ином растворителе.

В работах Тафта с сопр. [59, 60] приведены многочисленные данные о химических сдвигах ^{19}F различных *мета*- и *пара*-производных фторбензола, из которых рассчитаны значения $\sigma_{\text{инд}}$ и $\sigma_{\text{рез}}$. Вероятно, для того чтобы не вводить σ -константы для каждого растворителя в отдельности, Тафт объединил и усреднил полученные им из химических сдвигов значения $\sigma_{\text{инд}}$ для трех типов растворителей: инертных, слабоэлектрофильных — в основном гидроксилсодержащих и слабых органических кислот — и сильноэлектрофильных — трифторуксусной кислоты. Эти данные для 50 заместителей можно найти в работе [59] и монографии Пальма [1]. Нас же интересуют не усредненные значения, а данные о химических сдвигах и σ -константах, характерные для каждого растворителя в отдельности, поскольку лишь при сравнении значений δ^F , измеренных в инертных и сольватирующих растворителях можно убедиться, насколько существенное влияние оказывает среда на электронодонорные или электроноакцепторные свойства заместителей. Приведем несколько примеров, из которых наиболее отчетливо видно, как образование водородных связей или донорно-акцепторных комплексов между заместителем и молекулами растворителя влияет на δ^F и, следовательно, на σ -константы заместителей.

В табл. VII.4 представлены значения δ^F производных фторбензола, содержащих в *мета*-положении группы CH_3CO , CN или NO_2 [59], и значения $\sigma_{\text{инд}}$, рассчитанные нами по уравнению (VII.14). Все значения δ^F (за исключением δ^F в инертных растворителях)

Таблица VII. 4. Влияние водородной связи между заместителем и растворителем HS на химический сдвиг ^{19}F и $\sigma_{\text{инд}}$ -константы некоторых заместителей

Растворитель	CH_3CO		CN		NO_2	
	δ^F	$\sigma_{\text{инд}}$	δ^F	$\sigma_{\text{инд}}$	δ^F	$\sigma_{\text{инд}}$
Инертные	—	—	—	—	—	—
CH_3OH	—0,68	0,18	—2,78	0,48	—3,38	0,56
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—0,93	0,22	—3,03	0,51	—3,53	0,58
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	—	—3,73	0,61
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—1,08	0,24	—	—	—3,68	0,46
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—1,40	0,28	—3,40	0,56	—3,95	0,64
HCO_2H	—1,45	0,29	—3,28	0,55	—3,65	0,60
75% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	—0,90	0,21	—3,08	0,52	—3,63	0,60
75% CH_3OH	—1,38	0,28	—3,30	0,55	—3,70	0,61
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	—2,65	0,46	—4,63	0,74	—5,10	0,80

измерены в растворителях, способных к образованию водородных связей с данными заместителями.

Как видно, в гидроксилсодержащих растворителях происходит большее смещение сигнала ^{19}F в сторону слабых полей по сравнению со смещением в инертных растворителях.

Это смещение, обусловленное образованием водородной связи типа $\text{Ag}-\text{X}\cdots\text{HS}$, связано с увеличением электроноакцепторной силы заместителей, что находит свое отражение в увеличении σ -константы соответствующей группы.

Образование водородной связи типа $\text{Ag}-\text{XH}\cdots\text{S}$ между протонодонорным заместителем, например, OH-группой, и основным растворителем, наоборот, приводит к смещению сигнала в сторону сильных полей (табл. VII. 5). Такое смещение можно объяснить ослаблением электроноакцепторного влияния заместителя, происходящего вследствие повышения на заместителе электронной плотности. При переходе от инертного (CCl_4) к основным растворителям происходит уменьшение σ -константы OH-группы. Изменение δ^{F} в ряду растворителей симбатно изменению прочности водородной связи между OH-группой и растворителем. В качестве меры прочности этой связи приводят [2] химический сдвиг протонного сигнала δ^{H} гидроксильной группы *o*-изопропилфенола [66, 67].

Таблица VII. 5. Влияние ассоциации *m*-фторбензола с электронодонорными растворителями на химический сдвиг δ^{F} и $\sigma_{\text{инд}}$ -константу гидроксильной группы

Растворитель	$\sigma_{\text{м}}^{\text{F}}$	$\sigma_{\text{инд}}$	δ^{H}
CCl_4	—1,20	0,25	0,00
Диоксан	—0,95	0,22	—3,25
75% CH_3OH	—0,68	0,18	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	—0,57	0,17	—3,86
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	—0,44	0,15	—
CH_3OH	—0,43	0,14	—4,55 *
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—0,22	0,12	—5,34

* Химический сдвиг в этаноле.

На основании данных Тафта с сотр. [59, 60] можно также сделать некоторые качественные выводы о том, какую роль в передаче эффектов заместителя может играть его способность к образованию слабых донорно-акцепторных комплексов с молекулами растворителя. При комплексообразовании между электроноакцепторным заместителем и основным растворителем наблюдается смещение сигнала ^{19}F в спектре ЯМР в сторону более сильных полей, так как электроноакцепторное влияние заместителей

уменьшается в результате частичного перехода электронов неподеленной пары основного атома растворителя S на соответствующую орбиту заместителя. В табл. VII.6 приведены данные о влиянии некоторых растворителей на значения δ^F для заместителей, содержащих карбонильную группу, на углеродном атоме которой — дефицит электронной плотности.

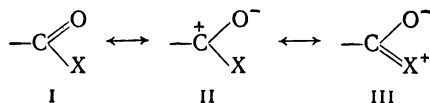
Следует заметить, что величина δ^F при образовании комплексов между заместителем и молекулой растворителя является функцией прочности комплекса и константы равновесия его образования. Поскольку для каждой конкретной пары донор — акцептор в большинстве случаев количественных данных о комплексообразовании не имеется, приведенные в табл. VII.6 значения дают лишь качественное представление об «интенсивности» влияния среды на σ -константу той или иной группы.

Таблица VII.6. Влияние образования комплекса

между заместителем $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—X}$ и основным растворителем на величину химического сдвига ^{19}F в спектре ЯМР [59]

Растворитель	δ^F			
	COCN	COCl	CHO	COF
Инертные	—3,33	—2,10	—1,18	—2,15
CH_3CN	—2,78	—	—1,23	—2,08
$(\text{CH}_2)_4\text{O}$	—	—2,05	—1,08	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	—2,55	—1,93	—1,13	—1,98
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	—	—2,00	—1,03	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	—2,13	—	—1,15	—1,90
Диоксан	—2,35	—1,73	—0,98	—1,83

Кроме образования водородных связей и слабых донорно-акцепторных комплексов между заместителем и растворителем Тафт [59] рассмотрел также роль чисто электростатических взаимодействий между заместителем и средой — континуумом. Чтобы объяснить изменение δ^F при наличии сложно-эфирных и амидных групп, которые характеризуются специфическим распределением электронной плотности, приводящим к существованию различных резонансных структур



Тафт рассмотрел влияние среды на эффекты заместителя. При возрастании полярности среды следует ожидать увеличения доли

полярных структур типа II и III, которые должны обладать несколько большей электроноакцепторной способностью. Чисто электростатическую составляющую из общего эффекта среды выделить трудно, но определенная симбатность между изменением химического сдвига ^{19}F в спектрах ЯМР *мета*-производных фторбензола, содержащих COOR , CONH_2 , $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ и некоторые другие группы, и диэлектрической проницаемостью среды иногда наблюдается. При переходе от инертного и неполярного циклогексана и четыреххлористого углерода к сильно полярному нитробензолу, нитрометану или муравьиной кислоте значение $\sigma_{\text{инд}}$, рассчитанное по химическому сдвигу ^{19}F , изменяется примерно от 0,50 до 0,58. Между δ^{F} и параметром Кирквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ в некоторых случаях имеется линейная связь.

Таким образом, видна необходимость определения индивидуальных для каждого растворителя констант заместителей. Пока очень мало реакционных серий изучено подробно в широком наборе растворителей. До сих пор исследователей устраивали определяемые из данных о реакционной способности σ -константы, но не вызывает сомнения, что это положение в ближайшем будущем изменится. Значения σ -констант Гаммета, $\sigma_{\text{инд}}$ -констант Тафта и других констант заместителей правильно отражают электронные эффекты заместителя, вероятно, лишь в слабоэлектрофильных растворителях. В инертных же или сильноэлектрофильных растворителях эти σ -константы не являются строгой количественной

Таблица VII. 7. Константы $\sigma_{\text{инд}}$ некоторых заместителей в различных растворителях по данным ЯМР-спектров [59] и $\sigma_{\text{инд}}$, рассчитанные из данных по реакционной способности

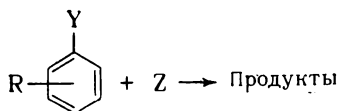
Заместитель	$\sigma_{\text{инд}}$			
	Инертные растворители	Слабоэлектрофильные растворители	CF_3COOH	Расчетная
C_6H_5	0,08	0,08	0,10	0,10
F	0,52	0,52	0,54	0,50
Br	0,44	0,44	0,44	0,45
CF_3	0,41	0,41	0,41	0,42
OH	0,29	0,16	—	0,25
OCH_3	0,25	0,29	0,51	0,25
CHO	0,25	0,31	0,53	0,31
COCH_3	0,18	0,23	0,46	0,27
OC_6H_5	0,37	0,37	0,50	0,39
NH_2	0,01	0,05	—	0,10
CONH_2	—	0,21	0,65	0,27
CN	0,48	0,53	0,74	0,58
NO_2	0,56	0,60	0,80	0,63
SOCH_3	0,49	0,62	1,00	0,63

характеристикой заместителя. В качестве подтверждения этого приведем (табл. VII. 7) значения $\sigma_{\text{инд}}$ некоторых заместителей из данных Тафта по ЯМР-спектрам [59] и значения $\sigma_{\text{инд}}$, найденные по реакционной способности, обычно используемые для корреляции с кинетическими и термодинамическими данными.

Как видно из данных этой таблицы, значения $\sigma_{\text{инд}}$, найденные по реакционной способности, лучше всего соответствуют $\sigma_{\text{инд}}$, рассчитанным из данных о δ^F в слабоэлектрофильных растворителях.

§ 3. КОНСТАНТА ρ КАК КРИТЕРИЙ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

Если для интересующей исследователя реакционной серии справедливо уравнение Гаммета, то по знаку и значению константы ρ можно, как правило, сделать однозначный вывод о типе превращения исходного вещества в лимитирующей стадии процесса. Эта информация не дает возможности установить тонкий механизм реакции, но является весьма полезной. Если реакция типа



ускоряется (по сравнению с реакцией незамещенного реагента), когда R — электронодонорный заместитель, имеющий $\sigma < 0$, то в соответствии с уравнением (VII. 2) $\rho < 0$. И, наоборот, если реакция при наличии этих заместителей замедляется, то $\rho > 0$. Таким образом, уже по одному знаку ρ можно судить о том, является ли данная реакция электрофильного или нуклеофильного типа по отношению к $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$.

Числовое значение ρ количественно характеризует относительную чувствительность* данной реакции к изменению структуры реагирующего соединения. Как следует из § 2 и данных, которые будут рассмотрены ниже, параметр ρ чрезвычайно чувствителен к условиям проведения реакции, в частности к природе растворителя.

Однако, прежде чем перейти к рассмотрению зависимости параметра ρ от природы растворителя, будет целесообразным остановиться на некоторых вопросах, возникающих при использовании

* Мы специально подчеркиваем, что числовое значение ρ характеризует не «чувствительность», а «относительную чувствительность» реакции к электронным эффектам заместителей, так как в соответствии с условием нормировки процесс с $\rho = 1$ (ионизация замещенных бензойных кислот) был выбран Гамметом произвольно.

уравнения Гаммета, в частности при использовании значений ρ для трактовки механизма сложных органических реакций [2].

Чаще всего при изучении сложных органических реакций исследователь имеет дело не с истинной константой скорости, а с «эффективной» константой, являющейся функцией по крайней мере концентрации реагентов или их соотношения и свойств среды. Эффективная или «наблюдаемая» константа скорости часто характеризует скорость протекания лимитирующей стадии. Использование уравнения Гаммета для трактовки механизма реакции правомочно лишь в том случае, если эта стадия является первой стадией реакции и за ней следует одно или несколько равновесных или неравновесных быстрых превращений промежуточного продукта. Такая ситуация на практике встречается далеко не всегда, хотя в очень многих органических реакциях лимитирующей стадией является непосредственная атака реакционного центра нуклеофильным или электрофильным реагентом.

Рассмотрим одну из наиболее типичных схем протекания органических реакций:



(В может быть одним из реагентов или катализатором). Нетрудно показать, используя метод стационарных концентраций, что выражение для эффективной константы скорости реакции имеет следующий вид:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{VII. 17})$$

Если скорость превращения промежуточного продукта в конечный значительно превышает скорость его разложения с образованием А и В, т. е. $k_2 \gg k_{-1}$, то $k_{\text{эфф}} \approx k_1$. В этом случае правомочность использования уравнения Гаммета сомнений не вызывает. Параметр ρ , который можно рассчитать из кинетических данных, будет относиться к первой, лимитирующей стадии реакции.

Более сложным является случай, когда процесс образования промежуточного продукта быстрый и равновесный, т. е. $k_{-1} \gg k_2$, но и для этого процесса уравнение Гаммета, как можно показать, формально должно выполняться. Действительно, если $k_{-1} \gg k_2$, то $k_{\text{эфф}} \approx (k_1/k_{-1})k_2 \approx K \cdot k_2$ (K — константа равновесия). Уравнение Гаммета для $k_{\text{эфф}}$ будет иметь вид:

$$\lg \frac{k_{\text{эфф}}}{k_{0,\text{эфф}}} = \lg \frac{K}{K_0} + \lg \frac{k_2}{k_{0,2}} \quad (\text{VII. 18})$$

где $k_{0,\text{эфф}}$, $k_{0,2}$, K_0 — соответствующие константы скорости и равновесия для незамещенного соединения.

Из уравнения (VII. 18) вытекает, что

$$\rho_{\text{эфф}} \sigma = \rho' \sigma + \rho'' \sigma$$

т. е.

$$\rho_{\text{эфф}} = \rho' + \rho'' \quad (\text{VII. 19})$$

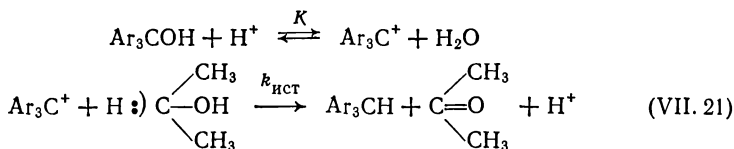
Таким образом, параметр ρ в подобном процессе является эффективной величиной, значение которой зависит от соотношения между ρ' и ρ'' .

В общем случае, когда константы скорости k_1 , k_{-1} и k_2 сравнимы между собой, возможность использования уравнения Гаммета полностью исключается. При рассмотрении этого случая Нойс [68] показал, что связь между $\lg(k_{\text{эфф}}/k_{0, \text{эфф}})$ и σ в принципе не может быть линейной и имеет следующий вид:

$$\lg \frac{k_{\text{эфф}}}{k_{0, \text{эфф}}} = (\rho_1 + \rho_2 - \rho_{-1}) \sigma - \lg \left[\frac{1 + \frac{k_{0, 2}}{k_{0, -1}} \cdot 10^{(\rho_2 - \rho_{-1}) \sigma}}{1 + \frac{k_{0, 2}}{k_{0, -1}}} \right] \quad (\text{VII. 20})$$

Невыполнение уравнения Гаммета для $k_{\text{эфф}}$ еще не означает, что это уравнение несправедливо для отдельных стадий. В качестве примера можно привести данные [38—42] по исследованию реакций передачи гидрид-иона от *изо*-пропилового спирта к триарилкарбоний-ионам, протекающих в концентрированных растворах серной кислоты.

Эта реакция в кислой среде является двухстадийным процессом, включающим предварительную стадию ионизации триарилкарбинола и переход гидрид-иона от α -атома углерода *изо*-пропилового спирта к образующемуся в первой стадии иону карбония:



Наблюдаемая константа скорости реакции сложным образом зависит от концентрации кислоты (рис. VII. 4), и выражение для наблюдаемой константы имеет вид:

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{ист}} \left(\frac{K h_R}{1 + K h_R} \right) \left(\frac{1}{1 + K_{\text{РОН}} h_0} \right) \quad (\text{VII. 22})$$

где K и $K_{\text{РОН}}$ — константы основности триарилкарбинола и *изо*-пропанола; h_R и h_0 — отрицательные антилогарифмы функций кислотности среды Дено [69] и Гаммета [10].

Применение уравнения Гаммета при использовании σ^+ -констант заместителей к описанию зависимости эффективных констант $\sigma_{\text{эфф}}$

рости от строения показало, что линейная корреляция наблюдается только для узкой области концентраций H_2SO_4 [42]. Это свидетельствует, как отмечалось выше, о необходимости в случае сложных реакций оперировать при корреляции кинетических данных истинными константами элементарных стадий.

Зависимость между $\lg K$ для ряда триарилкарбинолов и σ^+ -константами заместителей является линейной; рассчитанное значение $\rho_1 = -3,25$, причем этот параметр не зависит от температуры. Обработка данных Дено и Шришейма [70] о константах ионизации девяти других карбинолов показывает, что в этой реакции $\rho = -3,54$ и мало отличается от значения $\rho = -3,97$ для реакции триарилхлорметанов в жидком SO_2 [6]. Уравнение Гаммета так же хорошо применимо к истинным константам передачи гидрид-иона. Значение ρ_2 положительно и при изменении температуры от 70 до 90°C возрастает от 1,49 до 1,69.

Легко показать, почему уравнение Гаммета при использовании эффективных констант скорости не выполняется во всем диапазоне концентраций H_2SO_4 . Учитывая, что константы ионизации триарилкарбинолов и истинные константы скорости передачи гидрид-иона соответствующим ионам карбония коррелируют по уравнению Гаммета — Брауна, после комбинации его с уравнением (VII. 22) можно получить выражение для отношения эффективных констант скорости:

$$\lg \frac{k_{\text{эфф}}}{k_0, \text{эфф}} = (\rho_1 + \rho_2) \sigma^+ + \lg \frac{1 + K_0 h_R}{1 + K h_0} \quad (\text{VII. 23})$$

где $k_{0, \text{эфф}}$ — эффективная константа скорости реакции с участием трифенилкарбинола; K — константа основности трифенилкарбинола.

Из уравнения (VII. 23) видно, что формально уравнение Гаммета можно применять лишь для очень разбавленных или очень концентрированных растворов H_2SO_4 , когда $K_0 h_R \ll 1$ и $K h_0 \ll 1$ или $K_0 h_R \gg 1$ и $K h_0 \gg 1$. В обоих случаях, однако, ρ будет эффективной величиной, не отражающей по-настоящему механизма реакции,

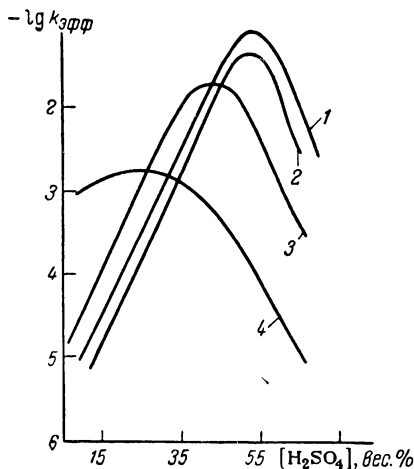
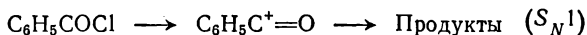
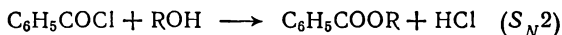


Рис. VII. 4. Зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от концентрации H_2SO_4 при 90°C в реакции перехода гидрид-иона от изопропанола к триарилкарбинолам [42]: 1 — трифенилкарбинол; 2 — дифенилтолилкарбинол; 3 — дитолилфенилкарбинол; 4 — дианизилфенилкарбинол.

Необходимо рассмотреть применимость уравнения Гаммета для корреляции со структурой соединений скоростей таких реакций, при которых в зависимости от типа заместителя или природы растворителя происходит частичное или полное изменение механизма. Классическим примером реакций, протекающих с изменением механизма при замене заместителя в пределах одной реакционной серии, являются реакции нуклеофильного замещения атома галогена в арилгалогенидах. Для этих реакций известны случаи экстремальной зависимости $\lg(k/k_0)$ от σ [71, 72]. Однако для обсуждаемой нами проблемы влияния среды на корреляционные параметры наибольший интерес представляют случаи, при которых изменение механизма реакции происходит при переходе от одного растворителя к другому, что отражается на форме зависимости $\lg(k/k_0)$ от σ . Типичным примером таких реакций является реакция сольволиза хлорангидридов карбоновых кислот, которая в зависимости от полярности среды и ее ионизирующей силы или способности среды к специфической электрофильной сольватации может протекать по механизму S_N1 или S_N2 [73, 74].

При гидролизе или алкоголизе хлорангидридов лимитирующая стадия является либо бимолекулярной реакцией между реагентом и H_2O или RON , либо мономолекулярной ионизацией хлорангидрида с образованием ацилий-иона (см. гл. VIII, § 3):



Для механизма S_N2 характерны положительные значения ρ , для механизма S_N1 — отрицательные. Имеющиеся данные по реакциям сольволиза замещенных бензоилхлорида показывают, что в зависимости от природы растворителя реакция может протекать по тому или иному механизму. Это находит отражение в характере зависимости наблюдаемой константы скорости в изученном ряду производных бензоилхлорида от σ -констант заместителей (рис. VII. 5).

Как видно из рис. VII. 5, сольволиз производных бензоилхлорида в системе 40% C_2H_5OH — 60% $(C_2H_5)_2O$ [75] подчиняется уравнению Гаммета; $\rho > 0$. В $(CH_3)_2CO$, содержащем 5% H_2O [76] и в чистом C_2H_5OH [77] (рис. VII. 5, в, б) линейной зависимости не наблюдается для всей реакционной серии. Наиболее отчетливо переход от S_N1 - к S_N2 -механизму виден из данных о гидролизе в 50%-ном водном $(CH_3)_2CO$ [78] (рис. VII. 5, г). Зависимость $\lg(k/k_0)$ от σ представляет собой параболу, левая ветвь которой (электронодонорные заместители) характеризуются отрицательным значением ρ , а правая ветвь (электроноакцепторные заместители) положительным значением ρ . Проведение реакции в сильно ионизирующем растворителе $HCOOH$, содержащей 1% воды, при-

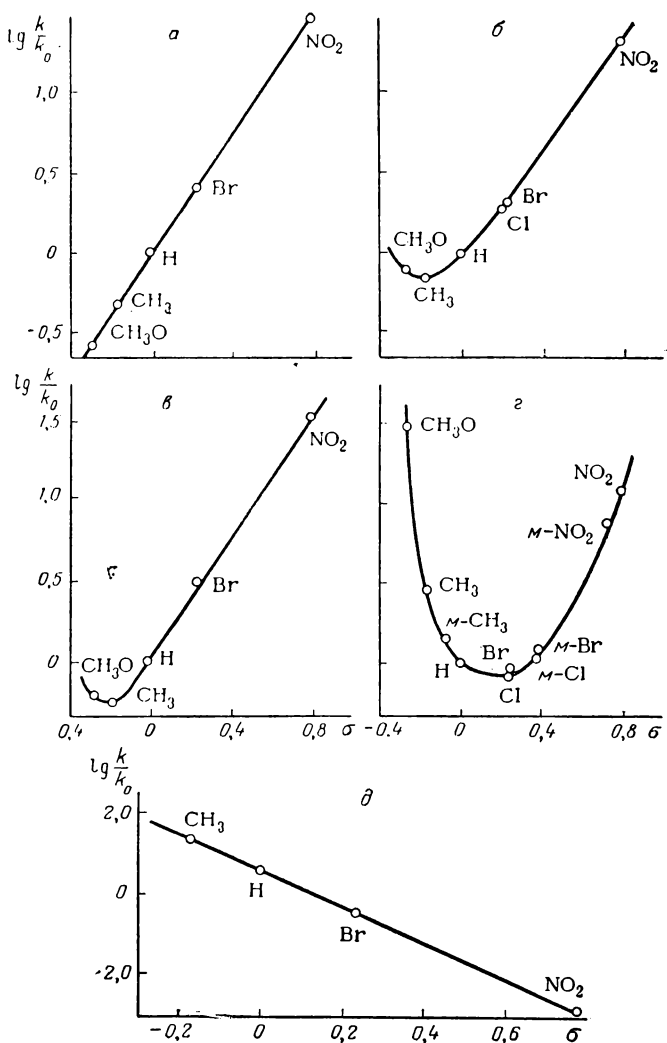


Рис. VII.5. Влияние природы растворителя на зависимость скорости сольволиза *para*-замещенных бензоилхлорида от строения [74]:
 а - 40% C_2H_5OH - 60% $(C_2H_5)_2O$ ($\rho = 1.9$); б - 100% C_2H_5OH ; в - 5% H_2O - 95% $(CH_3)_2CO$;
 г - 50% H_2O - 50% $(CH_3)_2CO$; д - 1% H_2O - 99% $HCOOH$ ($\rho = -4.4$).

водит к инверсии знака ρ и для всех производных бензоилхлорида реакция протекает по S_N1 -механизму с $\rho = -4,4$ [79].

Таким образом, при использовании уравнения Гаммета и, в частности, параметра ρ в качестве критерия механизма реакции всегда следует помнить, что именно природа растворителя часто определяет механизм протекания реакции, а знак и значение ρ представляют лишь относительную ценность для понимания механизма процесса.

§ 4. ЗАВИСИМОСТЬ ρ ОТ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

В течение довольно большого периода времени после появления работы Гаммета [8] и первых исследований связи реакционной способности со строением проблеме зависимости параметра ρ от природы растворителя не уделялось серьезного внимания. До сих пор ни в одной монографии по физической органической химии нет достаточно полного обзора по этой проблеме. Между тем еще Гаммет [9] указывал на зависимость, которая должна существовать между ρ и такой характеристикой растворителя, как диэлектрическая проницаемость, поскольку изменение последней должно отражаться на электростатическом взаимодействии между заместителем и реакционным центром. Предложенное Гамметом уравнение является эмпирическим и имеет вид:

$$\rho = \frac{1}{RTd^2} \left(\frac{B_1}{\epsilon} + B_2 \right) \quad (\text{VII. 24})$$

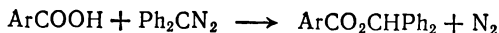
где d — расстояние между заместителем и реакционным центром; B_1 и B_2 — эмпирические константы.

В соответствии с уравнением (VII. 24) при увеличении диэлектрической проницаемости среды значение ρ должно уменьшаться. Этот факт можно понять из общих соображений, учитывая, что с увеличением ϵ электростатическое взаимодействие между заместителем и реакционным центром уменьшается.

Сейчас в литературе имеется большое количество данных, указывающих на то, что количественная связь скорости реакции со строением органических соединений действительно существенно изменяется в зависимости от природы растворителя. Большинство данных относится к эффектам заместителей, находящихся в *мета*- и *пара*-положениях по отношению к реакционному центру. Так, можно указать на самые ранние работы по исследованию основного каталитического гидролиза этилбензоатов в водном ацетоне [80] и водном этаноле [81, 82]. Относительные эффекты алкильных групп в этой реакции [83], а также в реакции сольволиза алкилзамещенных бензгидрилхлоридов [84] зависят от природы растворителя. Позднее появились работы о влиянии заместителей на ос-

новно-каталитический гидролиз этилбензоатов, механизм которого изменяется при варьировании природы и состава бинарного растворителя [85, 86]. Изменение чувствительности реакции к действию заместителя при замене одного растворителя другим наблюдали при изучении щелочного гидролиза метилбензоатов [87], кислотного и щелочного гидролиза фенилацетатов [88], сольволиза бензилгалогенидов [89—91], бензоилгалогенидов [74, 92, 93], хлорангидридов сульфокислот [94], бензилсульфонатов [95], замещенных 1-хлор-2-нитробензолов [96], ацилирования замещенных анилинов хлорангидридами кислот [97—100], реакции диазодифенилметана с карбоновыми кислотами [46, 101] и некоторых других реакций.

Связь между строением соединения и его реакционной способностью изучалась в самых разнообразных по природе растворителях, однако имеется немного примеров, когда одну и ту же реакцию изучали в широком наборе растворителей для выяснения зависимости ρ от диэлектрической проницаемости или химических свойств растворителя. В табл. VII. 8 приведены некоторые данные [6], из которых отчетливо видно, что значение ρ для различных реакций существенно изменяется в зависимости от растворителя. Определенной связи между ρ и диэлектрической проницаемостью среды не прослеживается. На основании этого, правда, не следует делать вывод, что уравнение типа VII. 24 или ему подобные, не учитывающие влияние специфического эффекта среды на параметр ρ , являются неверными. Так, для реакции диазодифенилметана с карбоновыми кислотами



изученной недавно весьма подробно Буклеем и др. [46] в растворителях различной природы, наблюдается монотонная зависимость между ρ и ϵ , которую и следует ожидать в соответствии с уравнением (VII. 24) (рис. VII. 6).

Томмила [102] рассмотрел с позиций электростатики вопрос о влиянии среды на параметр ρ в уравнении Гаммета, основываясь на работе Хиншельвуда, Лейдлера и Тимма [103]. В этой работе авторы на основе электростатической модели впервые рассмотрели вопрос о влиянии заместителя на реакционную способность. В качестве первого приближения в работе [103] реакционные центры в веществе и атакующем его реагенте аппроксимируются

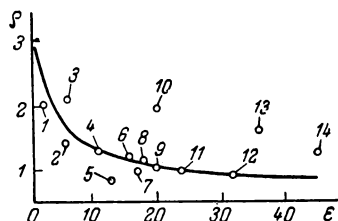


Рис. VII. 6. Зависимость параметра ρ в реакции замещенных бензойных кислот с диазодифенилметаном от диэлектрической проницаемости растворителя [46]:

1 — диоксан; 2 — 2-метилбутанол-2; 3 — этилацетат; 4 — 2-метилпропанол-2; 5 — бензиловый спирт; 6 — 2-метоксизтанол; 7 — 2-метилпропанол-1; 8 — пропанол-2; 9 — пропанол-1; 10 — ацетон; 11 — этанол; 12 — метанол; 13 — диметилформамид; 14 — диметилсульфоксид.

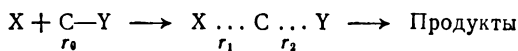
Таблица VII.8. Значения параметров ρ для некоторых реакций в различных средах [6]

Реакция	Растворитель *	t , °C	ρ
$\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArCH}_2\text{OH} + \text{HCl}$	47,7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	30 30,4	-2,178 -1,816
$\text{ArN}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{ArN}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$	CH_3OH $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	65 60	-2,142 -2,710
$\text{ArCOOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{ArCOO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	75% CH_3OH 85% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 87,83% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 60% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 70% Диоксан	25 25 30 25 25	2,193 2,537 2,431 2,265 1,828
$\text{ArCOOC}_2\text{H}_5 + \text{H}^+ \rightarrow \text{ArCOOH}$	60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 60% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	100 100	0,144 0,106
$\text{ArCOCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{ArCOOC}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 40% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0 0	1,542 1,922
$\text{ArSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArSO}_2\text{OH} + \text{HCl}$	H_2O 42,53% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	15 15	-0,281 +0,843
Диссоциация ArOH	H_2O 30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 48,9% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 8% Диоксан	25 25 20—22 20—22 38	2,113 3,197 2,364 2,545 1,819
Диссоциация ArCOOH	H_2O CH_3OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	25 25 25 25	1,000 1,537 1,957 1,476
Диссоциация ArNH_3^+	H_2O CH_3OH $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ CH_3COOH	25 25 25 25	2,767 3,016 3,535 2,009

* Там, где специально не указано, приведено процентное содержание растворителя в воде.

эффективными зарядами. Эти заряды в соответствии с их знаками облегчают или затрудняют взаимное приближение реагентов друг к другу. Изменение значения зарядов, возникающее при введении заместителя, сказывается на энергиях разрыва и образования связей, что отражается в свою очередь на значениях энергии активации.

Остановимся более подробно на выводах работы Томмила [102]. Рассмотрим реакцию:



где С — реакционный центр атакуемой молекулы вещества СУ (обычно атом углерода); Х — чаще всего отрицательно заряженный ион.

Например, если С — атом углерода, то Х может быть анионом или отрицательно заряженным концом дипольной молекулы. Реакция протекает таким образом, что в переходном состоянии происходит замещение Y на X.

Примем, что эффективные заряды Х, С и Y равны e_X , e_C и e_Y и они остаются практически постоянными в течение образования переходного комплекса. Определим работу, которую нужно произвести, чтобы приблизить Х на расстояние r_1 в переходном состоянии, и работу растяжения связи С—Y на расстояние от r_0 до r_2 .

Работа, которую нужно произвести против сил отталкивания, чтобы приблизить Х из бесконечности до его положения в переходном состоянии, равна:

$$\Delta G_1 = \Phi_1 - \int_{\infty}^{r_1} \frac{e_X e_C}{\epsilon r^2} dr = \Phi_1 + \frac{e_X e_C}{\epsilon r_1} \quad (\text{VII. 25})$$

Первый член представляет собой неэлектростатическую часть работы, а второй — электростатическую.

Одновременно с приближением Х к С происходит удаление Y от реакционного центра на расстояние от r_0 до r_2 . Эта работа с учетом неэлектростатического члена Φ_2 , равна:

$$\Delta G_2 = \Phi_2 - \int_{r_0}^{r_2} \frac{e_C e_Y}{\epsilon' r'^2} dr = \Phi_2 - \frac{e_C e_Y}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (\text{VII. 26})$$

В уравнении (VII. 26) ϵ' является эффективной диэлектрической проницаемостью, характеризующей собственную диэлектрическую проницаемость молекулы С—Y и диэлектрическую проницаемость среды, в которую она помещена.

Таким образом, свободная энергия образования переходного комплекса равна:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \frac{e_X e_C}{\epsilon r_1} - \frac{e_C e_Y}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) + \sum \Phi \quad (\text{VII. 27})$$

А ее электростатическая составляющая:

$$\Delta G_{\text{элст}}^\ddagger = \frac{e_X e_C}{\epsilon r_1} - \frac{e_C e_Y}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{VII. 28})$$

Введение заместителя в молекулу вызывает изменение ϵ_C (положительное или отрицательное в зависимости от типа заместителя) на величину $\delta \epsilon_C$. При этом происходит также изменение расстояний r_1 и r_2 , которые меняются соответственно на $r_1 + \delta r_1 = r_1'$

и $r_2 + \delta r_2 = r'_2$. Изменения ΔG_1 и ΔG_2 , вызванные введением заместителя, равны:

$$\Delta \Delta G_1 = \frac{e_X(e_C + \delta e_C)}{e r'_1} - \frac{e_X e_C}{e r_1} + \Delta \Phi_1 \quad (\text{VII. 29})$$

$$\Delta \Delta G_2 = \frac{(e_C + \delta e_C) e_Y}{e'} \left(\frac{1}{r'_2} - \frac{1}{r_0} \right) - \frac{e_C e_Y}{e'} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_0} \right) + \Delta \Phi_2 \quad (\text{VII. 30})$$

Преобразовав уравнения (VII. 29) и (VII. 30) и приняв, что δr_1 и δr_2 малы по сравнению с r_1 и r_2 , а также, что членами $e_X e_C \delta r_1 / e r'_1 r'_1$ и $e_C e_Y \delta r_2 / e' r'_2 r'_2$ можно пренебречь, получим:

$$\Delta \Delta G_1 = \frac{e_X \delta e_C}{e r'_1} + \Delta \Phi_1 \quad (\text{VII. 31})$$

$$\Delta \Delta G_2 = - \frac{e_Y \delta e_C}{e'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r'_2} \right) + \Delta \Phi_2 \quad (\text{VII. 32})$$

Поскольку по теории абсолютных скоростей реакций

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

для логарифма отношения констант скорости реакций замещенного соединения к незамещенному имеем

$$\ln \frac{k}{k_0} = - \frac{(\Delta G^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger)}{RT} = - \frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{RT} \quad (\text{VII. 33})$$

Так как $\Delta \Delta G^\ddagger = \Delta \Delta G_1 + \Delta \Delta G_2$, принимая, что $r_1 \approx r'_1$ и $r_2 \approx r'_2$, получим

$$\ln \frac{k}{k_0} = - \frac{e_X \delta e_C}{R T r_1 e} + \frac{e_Y \delta e_C}{R T e'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) - \frac{\Delta \Phi}{RT} \quad (\text{VII. 34})$$

Если неэлектростатические эффекты не играют существенной роли, то уравнение (VII. 34) превращается в следующее:

$$\ln \frac{k}{k_0} = - \frac{e_X \delta e_C}{R T r_1 e} + \frac{e_Y \delta e_C}{R T e'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{VII. 35})$$

Анализ последнего выражения представляет определенный интерес. Так как r_2 мало отличается от r_0 (увеличение длины связей в переходном состоянии составляет $\sim 20\%$), а r_1 и r_2 — примерно одного порядка, то $1/r_1$ и $(1/r_0 - 1/r_2)$ несущественно отличаются друг от друга, и, следовательно, основной вклад в изменение $\ln(k/k_0)$ при переходе от одного заместителя к другому или от одной реакции к другой будут вносить δe_C , e_X и e_Y .

Если $|e_X| \gg |e_Y|$, то в основном характер влияния заместителя на $\ln(k/k_0)$ определяет первый член в выражении (VII.35). Если заместитель — донор электронов ($\delta e_C < 0$), то, например, в реакции нуклеофильного замещения член $-e_X \delta e_C < 0$ и, следовательно, $\ln(k/k_0) < 0$ или $(k/k_0) < 1$. Таким образом, электронодонорные заместители ($\sigma < 0$) тормозят реакции, в которых реакционный центр атакующего реагента заряжен отрицательно. В случае электроноакцепторных заместителей $\delta e_C > 0$ и $-e_X \delta e_C > 0$, т. е. $\ln(k/k_0) > 0$ и $(k/k_0) > 1$. Примером таких реакций является щелочной гидролиз эфиров бензойных кислот, где $X = OH^-$.

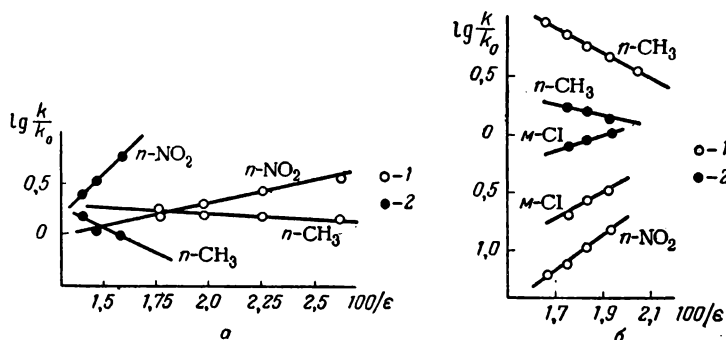


Рис. VII.7. Зависимость $\lg k/k_0$ от $1/\epsilon$ [102]:

а — реакция $RC_6H_4CH_2Cl + S_2O_8^{2-}$ при 50 °С в водном ацетоне (1) и в водном диметилсульфоксиде (2);

б — сольволиз производных бензилхлорида (1) и реакция с OH^- (2) в смесях сульфолан — вода при 25 °С.

Если предположить, что ϵ' не зависит от ϵ (это маловероятно, но для качественных выводов такое приближение годится), то $\ln(k/k_0)$ должен быть линейно связан с $1/\epsilon$. При этом необходимо также предположить, что δe_C не зависит от диэлектрической проницаемости среды. Последнее предположение, по существу, аналогично утверждению, что σ -константа данного заместителя не зависит от природы растворителя, в котором проводится реакция.

Томмила [102] при анализе зависимости $\lg(k/k_0)$ от $1/\epsilon$ отмечает, что имеется множество примеров хорошего соблюдения уравнения (VII.35). В тех случаях, когда заместитель является акцептором электронов, тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg(k/k_0) - 1/\epsilon$ является положительным, а когда заместитель — донор электронов, то тангенс отрицателен. В некоторых случаях линейность не соблюдается, но при этом почти всегда имеется правильная тенденция в изменении $\lg(k/k_0)$ в зависимости от ϵ . Неко-

торые примеры, подтверждающие сказанное выше, приведены на рис. VII.7 и VII.8.

Уравнение (VII.35), таким образом, устанавливает связь между ρ и $1/\epsilon$. Оно может быть представлено в несколько ином виде:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \frac{\delta e_C}{2,3RT} \left[-\frac{e_X}{r_1 \epsilon} + \frac{e_Y}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad (\text{VII. 36})$$

где

$$\frac{\delta e_C}{2,3} \approx \sigma, \quad \frac{1}{RT} \left[-\frac{e_X}{r_1 \epsilon} + \frac{e_Y}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \approx \rho$$

Нетрудно заметить, что множитель, соответствующий параметру ρ в уравнении (VII.36), по смыслу аналогичен предложенному Гамметом выражению (VII.24), связывающему ρ с диэлектрической проницаемостью среды:

$$\rho = \frac{1}{RTd^2} \left(\frac{B_1}{\epsilon} + B_2 \right) \approx \frac{1}{RT} \left[-\frac{e_X}{r_1 \epsilon} + \frac{e_Y}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad (\text{VII. 37})$$

Из уравнения (VII.37) становится ясным физический смысл параметров B_1 и B_2 .

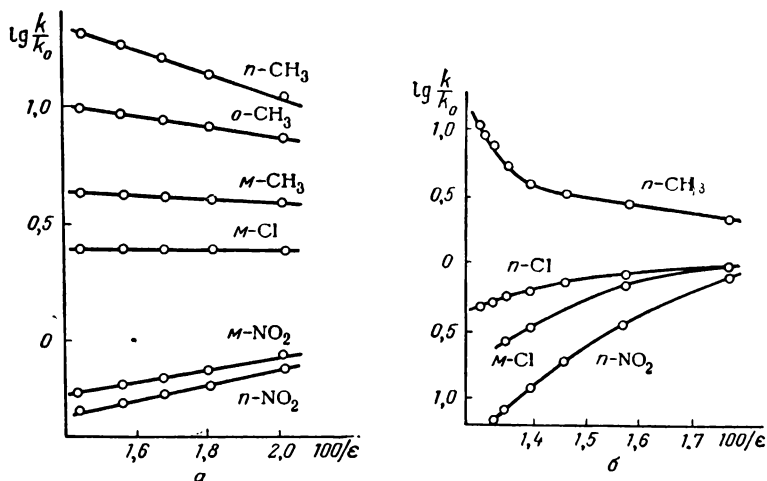


Рис. VII.8. Зависимость $\lg k/k_0$ от $1/\epsilon$ для сольволиза замещенных бензилхлоридов при 50°C в системах этанол — вода (а) и диметилсульфоксид — вода (б) [102].

Следует отметить, что отклонения от линейной зависимости между ρ и $1/\epsilon$ встречаются очень часто. Это не удивительно, так как существует множество типов взаимодействий реагентов в растворе.

Еще в ранних работах по изучению зависимости констант ионизации бензойных кислот от ϵ среды [104, 105] авторы указывали на необходимость учета неэлектростатических эффектов. Так, Эллит и Килпатрик [105] отмечали, что линейная зависимость между логарифмом констант диссоциации бензойных кислот в водном диоксане и $1/\epsilon$ наблюдается лишь в области $\epsilon \geq 25$, а в менее полярных средах становится существенной специфическая сольватация. Наличие специфической сольватации приводит к неудовлетворительной корреляции между ρ и $1/\epsilon$ в реакции замещенных α -хлортолуолов с тиосульфатом [106], изученной весьма основательно в ряде растворителей различной природы и полярности. Описаны также случаи экстремальной зависимости ρ от $1/\epsilon$ [107]. Иногда изменение ρ наблюдается при переходе от одного растворителя к другому, отличающемуся от первого лишь своей донорной или акцепторной способностью, но с такой же ϵ . Такой случай описан в одной из работ авторов [108], посвященной механизму взаимодействия изоцианатов со спиртами.

Из-за трудностей количественного учета эффектов специфической сольватации исследователи пытаются использовать различные полуэмпирические параметры для корреляций ρ со свойствами растворителя. Например, Грюнвальд [109] установил существование линейной связи между ρ в реакции диссоциации анилиний-ионов и ионизирующей силой различных растворителей. Принцип ЛСЭ использован Кондо [110] для корреляции ρ с природой растворителя. В качестве параметра, характеризующего растворитель, в работе [110] предложено использовать величину $\lg [k_0(S)/k_0(C_6H_6)]$, где $k_0(S)$ и $k_0(C_6H_6)$ — константы скорости изучаемой реакции незамещенного реагента в растворителе S и бензоле (стандартный растворитель). Однако между ρ и $\lg [k_0(S)/k_0(C_6H_6)]$ не наблюдается единой для всех растворителей зависимости. В частности, было показано, что данные для ароматических растворителей образуют отдельную прямую в координатах $\rho - \lg [k_0(S)/k_0(C_6H_6)]$, тангенс угла наклона которой имеет противоположный знак по сравнению с тангенсом угла наклона прямой для неароматических растворителей (эфир, кетоны, спирты).

На специфическое влияние ароматических растворителей в реакциях Меншуткина указывал Рейнгеймер с сотр. [111], а недавно было показано [112], что в апротонных, не содержащих гидроксильных групп растворителях, не наблюдается даже качественной корреляции между скоростью реакций Меншуткина и диэлектрической проницаемостью среды. Беард и Плеш [113] показали также, что диэлектрическая проницаемость среды не оказывает существенного влияния на скорость образования четвертичных аммониевых солей вопреки общепризнанному до последнего времени мнению (см. гл. VIII, § 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967.
2. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д, Изд-во Ростовского университета, 1966.
3. Тафт Р. У. в кн. «Пространственные эффекты в органической химии». Издательство, 1960.
4. Leffler J. E., Grunwald E. Rates and equilibria of organic reactions. New York, 1963.
5. Пальм В. А., Усп. хим., **30**, 1069 (1961).
6. Jaffe H. H., Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
7. Wells P. R., Chem. Revs., **63**, 171 (1963).
8. Hammett L. P., Chem. Revs., **17**, 125 (1935).
9. Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **59**, 96 (1937).
10. Hammett L. P. Physical organic chemistry. New York, 1940.
11. Brönsted V. J. N., Pederson K. J., Z. phys. Chem., **108**, 185 (1924).
12. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. Пер. с англ., М., «Мир», 1966. См. с. 278.
13. Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **1**, 7 (1964).
14. Пальм В. А. в кн. «Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии». т. 1, Тарту, 1962. См. с. 3.
15. Истомин Б. И., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **6**, вып. 2 (1969).
16. Koehler K., Sandstrom W., Cordes E. H., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2413 (1964).
17. McDaniel D. H., Brown H. C., J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
18. Jaffe H. H., J. Chem. Phys., **20**, 279, 778 (1952).
19. Kang S., Beveridge D. L., Theoret. Chim. Acta, **22**, 312 (1971).
20. Jaffe H. H., J. Chem. Phys., **20**, 1554 (1952).
21. Jaffe H. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5843 (1954).
22. Peters D., J. Chem. Soc., **1957**, 2654.
23. Семин Г. К., Ж. структ. хим., **3**, 292 (1962).
24. Hooper H. O., Bray P. J., J. Chem. Phys., **33**, 334 (1960).
25. Flett M. S. C., Trans. Faraday Soc., **44**, 767 (1948).
26. Baker A. W., J. Phys. Chem., **62**, 744 (1958).
27. Матсен Ф. Применение спектроскопии в химии. Пер. с англ., М., Издательство, 1959.
28. Roberts J. D., Moreland W. T., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167 (1953).
29. Taft R. W., Lewis I. C., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5343 (1959).
30. Taft R. W., Lewis I. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2436 (1958).
31. Taft R. W., Lewis I. C., Tetrahedron, **8**, 1689 (1959).
32. Экснер О. в кн. «Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии». Т. 1. Тарту, 1962, См. с. 67.
33. Маремьяэ В. М., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **1**, 85 (1964).
34. Charton M., J. Org. Chem., **29**, 1222 (1964).
35. Taft R. W., Ehrenson S., Lewis I. C., Glick R. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5352 (1959).
36. Van Bekkum H., Verkade P. E., Wepster B. M., Rec. trav. chim., **78**, 815 (1959).
37. Okamoto Y., Brown H. C., J. Org. Chem., **22**, 485 (1957).
38. Энтелис С. Г., Эппле Г. В., Чирков Н. М., ДАН СССР, **136**, 667 (1961).
39. Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Эппле Г. В., Чирков Н. М., ДАН СССР, **137**, 1420 (1961).

40. Энтелис С. Г., Эппле Г. В., Чирков Н. М., ДАН СССР, **130**, 826 (1960).
41. Эппле Г. В., Одинцова В. П., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **2**, 821 (1961).
42. Энтелис С. Г., Эппле Г. В., ДАН СССР, **141**, 121 (1961).
43. Roberts J. D., Mc Elhill E. A., Armstrong R., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2923 (1949).
44. Bordwell F. G., Cooper G. D., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1058 (1952).
45. Bright W. L., Briscoe H. T., J. Phys. Chem., **37**, 787 (1933).
46. Buckley A., Chapman N. B., Dack M. R. J., Shorter J., Wall H. M., J. Chem. Soc., B-6, 631 (1968).
47. Puttnam N. A., J. Chem. Soc., **1960**, 5100.
48. Allerhand A., Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 866 (1963).
49. Galdow G. L., Thompson H. W., Proc. Roy. Soc., **A254**, 1 (1960).
50. Рао Ч. Н. Р. Электронные спектры в химии. Пер. с англ., М., «Мир», 1964. См. с. 85.
51. Gowenlock B. G., Morgan K. J., Spectrochim. acta, **17**, 310 (1961).
52. Томчин А. Б., Эфрос Л. С., Реакционная способн. орг. соед., **1**, 59 (1964).
53. Exner O., Collect. Czech. Chem. Commun., **25**, 735 (1960).
54. Sharpe A. H., Walker S., J. Chem. Soc., **1961**, 4522.
55. Crable G. F., Kearns G. L., J. Phys. Chem., **66**, 436 (1962).
56. Harrison A. G., Kebarle P., Lossing F. P., J. Am. Chem. Soc., **83**, 777 (1961).
57. Bentley T. W., Johnstone R. A. W., Payling D. W., J. Am. Chem. Soc., **91**, 3978 (1969).
58. Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1045 (1957).
59. Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T., J. Am. Chem. Soc., **85**, 709 (1963).
60. Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3146 (1963).
61. Spiesecke H., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **35**, 731 (1961).
62. Diehl P., Helv. Chim. acta, **44**, 829 (1961).
63. Yamaguchi T., Hayakawa N., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1128 (1960).
64. Gutowsky H. S., McCall D. W., McGarvey B. R., Meyer L. H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4809 (1952).
65. Meyer L. H., Gutowsky H. S., J. Phys. Chem., **57**, 481 (1953).
66. Быстров В. Ф., Лезина В. П., Опт. и спектр., **16**, 1004 (1964).
67. Somers B. G., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3065 (1963).
68. Noyce D. S., Bottini A. D., Smith S. G., J. Org. Chem., **23**, 752 (1958).
69. Deno N. C., Iaryreliksi J. J., Schriesheim A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955).
70. Deno N. C., Schriesheim A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3051 (1955).
71. Klopman G., Hudson R. F., Helv. Chim. acta, **44**, 1914 (1961).
72. Swain C. G., Langsdorf W. P., Jr., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2812 (1951).
73. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. Пер. с англ., М., «Мир», 1964.
74. Johnson S. L., In «Advances in Physical Organic Chemistry», v. 5, 1967, p. 237.
75. Branch G. E. K., Nixon A. C., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2499 (1936).
76. Hudson R. F., Brown D. A., J. Chem. Soc., **1953**, 883.
77. Norris J. F., Young H. H., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1420 (1935).
78. Hudson R. F., Wardhill J. E., J. Chem. Soc., **1950**, 1729.
79. Crunden E. W., Hudson R. F., J. Chem. Soc., **1956**, 501.
80. Tommila E., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1938**, 1801.
81. Ingold C. K., Nathan W. S., J. Chem. Soc., **1936**, 222.
82. Evans D. P., Gordon J. J., Watson H. B., J. Chem. Soc., **1937**, 1430.

83. Berliner E., Beckett M. C., Blommers E. A., Newmen B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4940 (1952).
84. Shiner V. J., Jr., Verbanic C. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 369, 373 (1957).
85. Tommila E., Nurro A., Muren A., Merenheimo S., Vuorinen E., Suomen Kem., **B32**, 115 (1959).
86. Tommila E., Paasivirta J., Setälä K., Suomen Kem., **B33**, 187 (1960).
87. Chapman N. B., Shorter J., Utley J. H. P., J. Chem. Soc., **1963**, 1291.
88. Tommila E., Sippola M., Suomen Kem., **B27**, 64 (1956).
89. Hyne J. B., Wills R., Wonkka R. E., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2914 (1962).
90. Hyne J. B., Wills R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3650 (1963).
91. Tommila E., Acta Chem. Scand., **20**, 923 (1966).
92. Swain C. G., Moseley R. B., Brown D. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3731 (1955).
93. Kivinen A., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A11**, № 108, 1 (1961).
94. Jenkins F. E., Hambly A. N., Austral. J. Chem., **14**, 190, 205 (1961).
95. Kochi J. K., Hammond G. S., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3445 (1953).
96. Heppollette R. L., Lantzke I. R., Miller J., Austral. J. Chem., **9**, 299 (1956).
97. Tommila E., Vihavainen T., Acta Chem. Scand., **22**, 3224 (1968).
98. Stubbs F. J., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1949**, 71.
99. Bose A. N., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1958**, 4085.
100. Venkataraman H. S., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1960**, 4977, 4986.
101. O'Ferrall M., Kwok W. K., Miller S., J. Am. Chem. Soc., **86**, 5553 (1964).
102. Tommila E., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A11**, № 139, 1 (1967).
103. Hinshelwood C. N., Laidler K. J., Timm E. W., J. Chem. Soc., **1938**, 848.
104. Wynne-Jones W. F. K., Proc. Roy. Soc., **A140**, 440 (1933).
105. Elliott J. H., Kilpatrick M., J. Phys. Chem., **45**, 454 (1941).
106. Fuchs R., Nisbet A., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2371 (1959).
107. Tommila E., Vihavainen T., Acta Chem. Scand., **22**, 3224 (1968).
108. Энтелис С. Г., Нестеров О. В., Тигер Р. П., ДАН СССР, **178**, 661 (1968).
109. Grunwald E., Gutberahl B., J. Am. Chem. Soc., **75**, 559 (1953).
110. Kondo Y., Matsui T., Tokura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1037 (1969).
111. Reinheimer J. P., Harley J. D., Meyers W. W., J. Org. Chem., **28**, 1575 (1963).
112. Hartmann H., Schmidt A. P., Z. phys. Chem., **66**, 183 (1969).
113. Beard J. H., Plesch P. H., J. Chem. Soc., **1964**, 3682.

Реакции, протекающие по гетеролитическому механизму, являются наиболее распространенными процессами в жидкой фазе *. Их число поистине безгранично, и работ по количественному исследованию кинетики и механизма этих реакций с каждым годом появляется все больше и больше. Поэтому практически невозможно в настоящей главе рассмотреть влияние среды на все гетеролитические процессы, не ограничиваясь рамками конкретных реакций. При выборе конкретных реакций мы руководствовались прежде всего тем, насколько распространены и изучены эти процессы в количественном отношении, насколько они типичны для химии вообще и можно ли на основе данных о кинетике этих реакций в жидкой фазе проиллюстрировать основные положения о роли среды, изложенные в первой части монографии.

Основные вопросы, которые мы старались разрешить при анализе литературных данных о влиянии среды в той или иной конкретной реакции: насколько электростатические представления о влиянии растворителя применимы на практике; что может дать для понимания механизма реакции корреляция реакционной способности молекул со свойствами среды; как учитывать специфические эффекты растворителя.

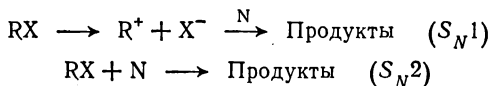
Поскольку эти вопросы стоят обычно перед исследователем, занимающимся изучением механизма и влияния среды на любую жидкофазную реакцию, нам кажется, что знакомство с достигнутыми в этом направлении успехами может оказаться полезным даже в том случае, если данная конкретная реакция, которая здесь будет рассмотрена, не интересует читателя, как таковая.

§ 1. СОЛЬВОЛИЗ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Реакции сольволиза алкилгалогенидов являются классическим примером реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Начиная с работ Ингольда и Хьюза [1], представления о S_N1 - и S_N2 -механизмах реакций с участием

* В последнее время появились исследования, в которых методами радиоспектроскопии установлено наличие радикальных стадий в некоторых реакциях, считавшихся ранее классическими примерами гетеролитических процессов. Они будут рассмотрены в конце главы.

алкилгалогенидов и других соединений прочно вошли в литературу. Лимитирующей стадией реакции при S_N -механизме является ионизация RX с образованием R^+ и X^- , а лимитирующей стадией при S_N2 -механизме — бимолекулярное взаимодействие RX с нуклеофильным реагентом N (например, H_2O , ROH и др.):



Основным доказательством протекания реакций нуклеофильного замещения по S_{N1} - и S_{N2} -механизмам наряду с кинетическими данными (при S_{N1} — первый порядок, при S_{N2} — второй) является относительный выход продуктов реакции, когда она одновременно протекает в присутствии нескольких нуклеофильных реагентов. При S_{N1} -механизме наблюдаемая константа скорости не должна зависеть от типа нуклеофильного реагента (если он не влияет на скорость реакции, изменяя свойства среды), поскольку он не принимает участия в лимитирующей стадии. В этом случае реакцию принято называть, независимо от того, протекает она с водой или спиртом, или амином и другими реагентами, реакцией «сольволиза» (в отличие от терминов «гидролиз», «алкоголиз» и т. д., чаще применяемых для бимолекулярных реакций, если их проводят в одном нуклеофильном растворителе или смеси последнего с инертными растворителями). При реакциях (S_{N1}) в смесях нуклеофильных реагентов судьба образующегося в первой стадии катиона R^+ не оказывает влияния на наблюдаемую скорость реакции.

В предыдущих главах (см. гл. IV—VI) отмечалось, что реакции сольволиза, протекающие по S_{N1} -механизму, неоднократно изучались для проверки применимости теоретических выводов о связи реакционной способности соединения со свойствами среды, а также для получения специальных корреляционных уравнений, позволяющих установить шкалы «ионизирующей способности» растворителей (см. гл. VI). Кроме того, с чисто электростатических позиций изучалось влияние среды на кинетические закономерности реакций сольволиза в различных средах [2—8]. При этом, хотя в ряде случаев и наблюдалась линейная зависимость между $\lg k$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, как это следует из уравнения Кирквуда, в целом такой подход к корреляциям скоростей сольволиза оказался неплототворным. Предпринятая Уинстейном и Грюнвальдом [9, 10] попытка скоррелировать скорости сольволиза различных соединений с помощью параметров Y (см. гл. VI) явилась, безусловно, шагом вперед в понимании закономерностей влияния среды в реакциях сольволиза, однако окончательной ясности в эту проблему не внесла. То же можно сказать и об использовании других корреляционных уравнений, рассмотренных в гл. VI, для корреляций

скоростей сольволиза различных алкилгалогенидов и родственных соединений.

На необходимость отдельного количественного рассмотрения эффектов специфической и неспецифической сольватации в кинетике реакций сольволиза впервые указали Файнберг и Уинштейн в 1957 г. [11, 12]. В настоящее время на основании многочисленных работ можно сделать однозначный вывод о том, что отклонений от простых электростатических зависимостей для реакций сольволиза наблюдается значительно больше, чем фактов соблюдения этих зависимостей. Насколько важно знать природу специфической сольватации в этих реакциях для понимания закономерностей влияния растворителя на скорость процесса, хорошо видно из рис. VIII. 1, заимствованного из работы Коппеля и Пальма [13]. В бинарных растворителях различной природы наблюдается как увеличение, так и уменьшение эффективной константы скорости сольволиза *трет*-C₄H₉Cl с увеличением диэлектрической проницаемости, что указывает на необходимость одновременного учета электростатической и специфической сольватации в общем эффекте среды.

В связи с развитием представлений о роли специфических взаимодействий между реагентом и средой встает вопрос о механизме сольватации. Ускоряющее действие на скорость сольволиза алкилхлоридов электрофильных добавок (спиртов, фенолов и др.), концентрация которых такова, что эти добавки практически не оказывают влияния на свойства среды, доказывает [14, 15], что специфическая сольватация в реакциях сольволиза алкилгалогенидов заключается в основном в образовании водородных связей. Результаты опытов по исследованию влияния малых добавок этанола и *п*- и *о*-нитрофенилов на скорость сольволиза *трет*-C₄H₉Cl в нитробензоле свидетельствует о линейной зависимости наблюдаемой константы скорости первого порядка от концентрации электрофильных добавок [14]. При этом одним из существенных доказательств электрофильного катализа за счет образования водородной связи является тот факт, что добавление *п*-нитрофенола ускоряет реакцию сольволиза *трет*-C₄H₉Cl почти на два порядка

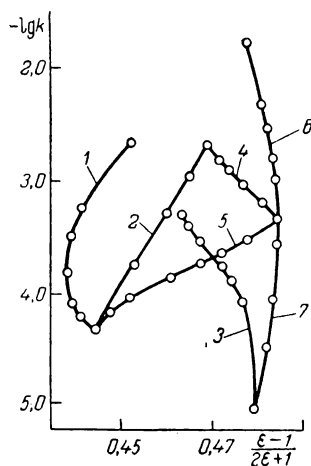
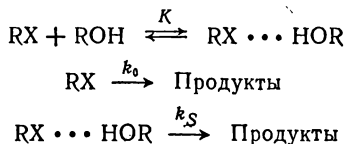


Рис. VIII. 1. Типичные зависимости $\lg k$ сольволиза *трет*-C₄H₉Cl от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ для некоторых бинарных систем [13]: 1 — *трет*-бутанол — *трет*-бутанол — вода (0,4 мол. доли); 2 — *трет*-бутанол — этанол; 3 — нитробензол — изопропанол; 4 — этанол — диметилсульфоксид; 5 — *трет*-бутанол — диметилсульфоксид; 6 — диметилсульфоксид — метанол; 7 — диметилсульфоксид — нитробензол.

сильнее, чем добавление *o*-нитрофенола. Гидроксильная группа *o*-нитрофенола участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи и лишь в незначительной степени способна к образованию межмолекулярной водородной связи с RX .

Механизм сольволиза алкилгалогенидов, отражающий специфический электрофильный катализ за счет возникновения водородной связи, можно представить следующим образом:



Если в бинарных смешанных растворителях реализуется такой механизм, то ожидать линейной связи между $\lg k_{эфф}$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ не следует. Действительно, если реакция протекает при избытке ROH , по сравнению с RX в инертной среде (однако не в таком избытке, чтобы ROH начал влиять на скорость реакции вследствие изменения свойств среды, например ϵ), то для эффективной скорости реакции можно записать:

$$\omega_{эфф} = \omega_0 + \omega_S = k_0 [RX] + k_S [RX \cdots HOR]$$

где ω_0 и ω_S — скорости параллельных реакций превращения RX и $RX \cdots HOR$ в продукты.

Нетрудно показать, что эффективная константа скорости реакции в случае, когда, несмотря на избыток ROH , положение равновесия ассоциации не сдвинуто полностью в сторону образования $RX \cdots HOR$, равна:

$$k_{эфф} = \frac{k_0 + k_S K [ROH]}{1 + K [ROH]} \quad (\text{VIII. 1})$$

Учитывая сложный характер зависимости $k_{эфф}$ от ROH , трудно ожидать, что в растворителях, склонных к ассоциации с RX , и инертных будет наблюдаться единая линейная зависимость между $k_{эфф}$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Идеальным случаем был бы такой, при котором с увеличением содержания электрофильного компонента в смеси с инертным растворителем равновесие ассоциации уже при небольшой концентрации ROH сместилось в сторону образования $RX \cdots HOR$. Тогда при дальнейшем увеличении содержания ROH изменение константы скорости реакции происходило бы только в результате изменения диэлектрической проницаемости среды. Естественно, что возможно аналогичное объяснение изменения скорости реакции в смеси инертных растворителей от их состава, но в этом случае наблюдаемая константа скорости будет равна k_0 .

Таким образом, при корреляции наблюдаемых констант скорости с диэлектрической проницаемостью среды для реакций соль-

волиза, протекающих по механизму S_N1 , не следует стараться «уложить» экспериментальные данные в единую зависимость $\lg k - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ или $\lg k - 1/\epsilon$, как это часто пытаются делать. Существование по крайней мере двух типов растворителей, один из которых очень активен в отношении специфической электрофильной сольватации * позволяет подойти к построению зависимости $\lg k$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ с менее жесткими требованиями.

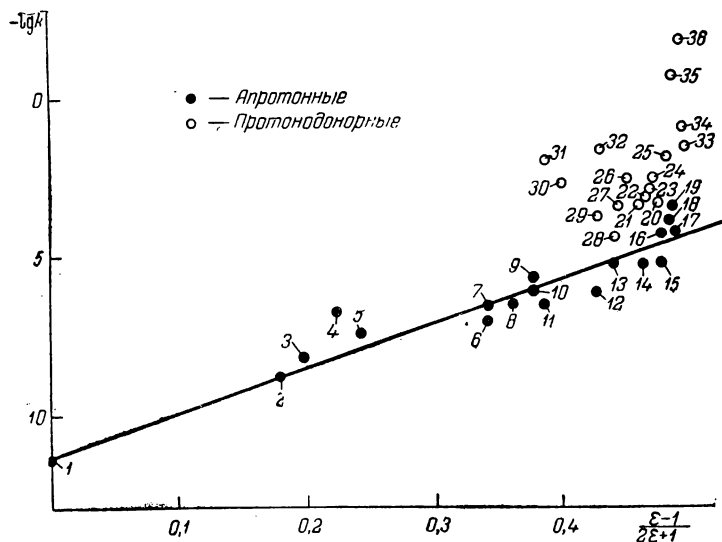


Рис. VIII.2. Зависимость $\lg k$ сольволиза *трет*- C_4H_9Cl при $120^\circ C$. от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ в апротонных и протонодонорных растворителях [16]:

1 — (газовая фаза); 2 — *н*-гептан; 3 — циклогексан; 4 — бензол; 5 — триэтиламин; 6 — диэтиловый эфир; 7 — анизол; 8 — *N,N*-диметиланилин; 9 — пиперидин; 10 — хлорбензол; 11 — этилацетат; 12 — трифенилхорметан; 13 — пиперидин; 14 — ацетон; 15 — нитробензол; 16 — ацетонитрил; 17 — диметилформамид; 18 — нитрометан; 19 — диметилсульфоксид; 20 — *изо*-пропанол; 21 — *н*-бутанол; 22 — *изо*-бутанол; 23 — *н*-пропанол; 24 — этанол; 25 — метанол; 26 — бензиловый спирт; 27 — *н*-гексанол; 28 — *трет*-бутанол; 29 — *н*-октанол; 30 — анилин; 31 — уксусная кислота; 32 — фенол; 33 — *N*-метилформамид; 34 — формамид; 35 — уксусная кислота; 36 — вода.

На рис. VIII.2 приведены данные, собранные Коппелем и Пальмом [16] из разных работ и полученные ими при изучении кинетики сольволиза *трет*- C_4H_9Cl в различных растворителях. Видно, что единая линейная зависимость между $\lg k$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ для

* Наряду с образованием комплексов типа $RX \cdots HOR$ возможно также комплексообразование за счет диполь-дипольного взаимодействия RX с полярным апротонным растворителем. Возможность такого комплексообразования, а тем более влияние его на скорость реакции еще нуждаются в доказательстве. По аналогии с электрофильным катализом за счет образования водородной связи можно предположить, что эти комплексы в реакциях сольволиза обладают большей реакционной способностью, чем свободный RX .

всех растворителей отсутствует: достаточно хорошая линейная корреляция наблюдается для апротонных растворителей, включая газовую фазу. Эта линейная зависимость при 120 °С описывается уравнением

$$\lg k = -(11,42 \pm 0,40) + (14,60 \pm 1,03) \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

что является достаточно убедительным свидетельством возможности применения чисто электростатического подхода при рассмотрении влияния среды в этой реакции, так как линейная зависимость охватывает очень широкий диапазон растворителей, константы скорости реакции в которых изменяются примерно на 8 порядков. Например, $\lg k$ для газовой фазы составляет $-11,5$, в инертном непolarном гептане $-8,8$, в полярном нитробензоле, ацетонитриле и диметилсульфоксиде $-5,06$, $-4,16$ и $-3,36$ соответственно. Во всех протонодонорных растворителях, как видно из рис. VIII.2, вследствие существенной электрофильной сольватации за счет образования водородной связи скорости сольволиза более высокие, чем следует ожидать исходя из их полярности.

Дипольный момент переходного комплекса в реакции сольволиза *трет*-C₄H₉Cl, рассчитанный по наклону прямой на рис. VIII.2 с учетом $\mu_{\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}} = 2,13D$ и $r_{\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}} \approx r_{\text{C-Cl}} = 1,8\text{\AA}$ [17] и $r_{\text{X}^{\ddagger}} = 2,3\text{\AA}$ составляет $9,2D$ [14]. Это вполне правдоподобное значение *. Оно свидетельствует о том, что в переходном состоянии происходит существенное разделение зарядов ($\delta = \mu_{\text{X}^{\ddagger}} 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot r_{\text{X}^{\ddagger}} \approx 0,83$ ед. заряда электрона).

О разделении зарядов в переходном состоянии ($\delta = 0,7-0,9$) свидетельствуют также данные Кларка и Тафта [18], Косовера [19], а также исследования Арнетта [20—22], которые уже рассматривались нами (см. гл. IV) в связи с проблемой энергетики сольватации переходного состояния.

Обработка данных о сольволизе в гидроксилсодержащих растворителях в соответствии с уравнением Кирквуда приводит [16] к аномально большим значениям $\mu_{\text{X}^{\ddagger}}$. Следует отметить, что более полные модели неспецифической сольватации, учитывающие влияние реактивного поля на растворенную частицу (модель Онзагера—Беттчера) также не описывают в целом закономерности реакций сольволиза в различных растворителях [23] (см. гл. IV).

* В работе [16] подробно рассмотрены возможные ошибки в оценке $\mu_{\text{X}^{\ddagger}}$, связанные с тем, что используемые в расчете кинетические данные о сольволизе *трет*-C₄H₉Cl получены при 120 °С, а корреляция их с $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ осуществлена с использованием ϵ , измеренной при 25 °С. Использование уравнения Кирквуда в этом случае вполне правомочно, так как между функциями $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ при 25 и 120 °С для тех растворителей, для которых имеются данные, наблюдается линейная зависимость с наклоном, близким к единице [16].

В работе [16] осуществлен комбинированный расчет сольватационных эффектов в реакции сольволиза *трет*-C₄H₉Cl в гидроксилсодержащих растворителях, основанный на использовании уравнения типа (VI.28). Это уравнение позволяет одновременно учесть изменение ориентационной и электронной поляризации при переходе от растворителя к растворителю и изменение химического строения спирта. Последнее количественно оценивают с помощью σ^* -индукционных констант радикалов R в ROH. Вероятно, в гидроксилсодержащих растворителях равновесие ассоциации RCl...HOR в значительной степени сдвинуто вправо. Об этом свидетельствуют результаты [16] статистической обработки данных о сольволизе *трет*-C₄H₉Cl в алифатических спиртах при 120 °C по уравнению

$$\lg k = C_1 + C_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_4 \sigma^*$$

приведенные ниже:

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	r*
Значение коэффициентов	-6,49 ± 3,64	12,29 ± 6,27	-6,92 ± 5,08	7,05 ± 0,39	0,997
То же (член C ₃ $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$)					
при расчете опущен)	-10,66 ± 2,09	18,58 ± 4,50	—	6,90 ± 0,39	0,996

* r — коэффициент корреляции.

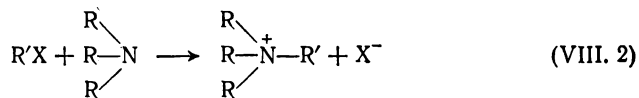
Из этих данных видно, что основной вклад в константу скорости реакции в спиртах вносит член C₄σ*. Скорости сольволиза *трет*-C₄H₉Cl в структурно-подобных растворителях типа ROH и смесях их с инертными растворителями удовлетворительно описываются уравнением (VI.26), в котором члены, характеризующие неспецифическую сольватацию, вообще отсутствуют [13, 24].

Имеются многочисленные примеры (см. гл. VI), когда связь скорости различных реакций сольволиза с природой растворителя удовлетворительно описывается с помощью таких полуэмпирических параметров, как Y, Z, E_T, S и др. Использовать полуэмпирические корреляции скоростей сольволиза имеет смысл тогда, когда необходимо оценить реакционную способность данного соединения в том или ином растворителе, не проводя кинетических исследований.

§ 2. ОБРАЗОВАНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ (РЕАКЦИЯ МЕНШУТКИНА)

Реакции образования четвертичных аммониевых солей уже более полувека привлекают к себе внимание исследователей своей чрезвычайной чувствительностью к влиянию растворителя. Эти реакции, изученные впервые Меншуткиным [25], интересны тем, что в них из нейтральных исходных частиц —

алкилгалогенида и третичного амина образуются заряженные конечные продукты:



Очевидно, что в переходном состоянии реакции имеет место известное разделение зарядов, а сам переходный комплекс достаточно полярен. Последнее обстоятельство явилось причиной широкого использования (иногда без достаточных на то оснований) реакций Меншуткина при выяснении применимости электростатической теории к описанию влияния среды в реакциях между полярными реагентами. Исходя из электростатики, следует ожидать, что реакции данного типа в полярных средах будут протекать быстрее, чем в неполярных.

В ранних работах [26—30] такие закономерности действительно были обнаружены для некоторых реакций Меншуткина в ряде чистых растворителей и водно-спиртовых смесях. Глесстон, Лейдлер и Эйринг [31] впервые обработали кинетические данные о некоторых реакциях образования четвертичных аммониевых солей в соответствии с уравнением Кирквуда и установили, в частности, что линейная зависимость между $\lg k$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ выполняется в системе бензол—спирт, а в системе бензол—нитробензол наблюдается монотонное отклонение от линейной зависимости. В дальнейшем неоднократно отмечалось отсутствие линейной связи между скоростью меншуткинских реакций и полярностью растворителя [32—34], хотя качественно уравнение Кирквуда часто соблюдалось. В некоторых работах было указано на полное отсутствие закономерного влияния изменения диэлектрических свойств растворителя на скорость реакции [33, 35, 36]. Наряду с этими данными следует указать здесь на работу Берда и Плеша [37], в которой авторы, исследовавшие кинетику реакции триэтиламина с иодистым метилом в хлористом метиле, показали, что в интервале температур от 35 до -71°C хорошо соблюдается уравнение Аррениуса. Учитывая, что в этом интервале температур диэлектрическая проницаемость возрастает от 8,5 до 14,3, авторы делают вывод о несущественной роли ϵ растворителя в реакциях Меншуткина.

Данные последних лет о влиянии среды на скорость реакций Меншуткина свидетельствуют о более сложном характере взаимодействия между средой и реагентами (активированным комплексом). Поэтому особый интерес представляют те работы, в которых удалось показать, какую роль в реакциях играют электростатические, дисперсионные и силы межмолекулярного взаимодействия, приводящие к комплексобразованию за счет слабых химических связей.

Учитывая существенные разногласия во мнениях о влиянии среды в этих реакциях, следует вначале рассмотреть вопрос о том, насколько правомочным оказывается применение в данном случае уравнения Кирквуда для нахождения корреляции кинетических данных со свойствами растворителя. На рис. VIII.3 и VIII.4 приведены типичные зависимости $\lg k$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, полученные

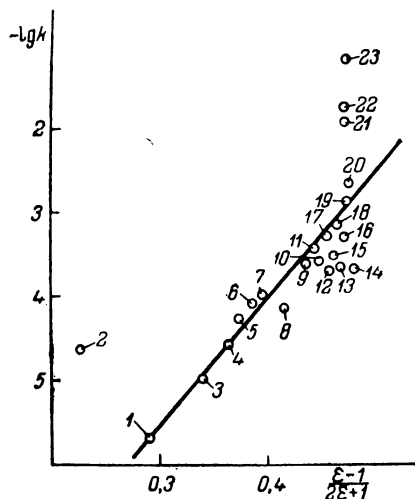


Рис. VIII.3. Зависимость $\lg k$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ для реакции пиперидина с *n*-нитрофторбензолом при 50 °C в различных растворителях [34]:

1 — *n*-бутиловый эфир; 2 — бензол; 3 — анизол; 4 — бутилацетат; 5 — этилацетат; 6 — метилацетат; 7 — тетрагидрофуран; 8 — диметоксиэтан; 9 — *изо*-бутилметилкетон; 10 — диэтилкетон; 11 — метилэтилкетон; 12 — изопропанол; 13 — этанол; 14 — метанол; 15 — нитропропан; 16 — нитроэтан; 17 — ацетон; 18 — бензонитрил; 19 — нитрометан; 20 — ацетонитрил; 21 — диметилацетамид; 22 — диметилформамид; 23 — диметилсульфоксид.

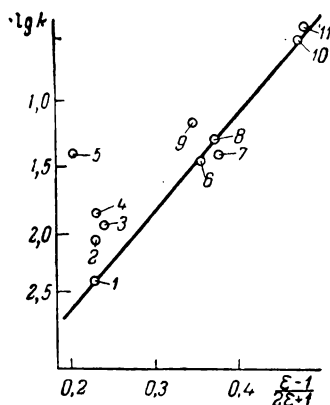


Рис. VIII.4. Зависимость $\lg k$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ для реакции пиридина с иодистым метилом при 100 °C в различных растворителях [34]:

1 — тетрахлорметан; 2 — мезитилен; 3 — толуол; 4 — бензол; 5 — диоксан; 6 — хлороформ; 7 — хлорбензол; 8 — бромбензол; 9 — анизол; 10 — бензонитрил; 11 — нитробензол.

[34] по данным разных авторов [26, 38, 39]. Аналогичные зависимости пытались строить и другие авторы [40, 41], но практически во всех случаях им не удалось уложить в рамки единой корреляционной зависимости все данные о кинетике той или иной реакции Меншуткина в различных растворителях. Обращает на себя внимание тот факт, что от «условной» линейной зависимости отклоняются в основном точки, соответствующие ароматическим и гидроксилсодержащим растворителям. Причина этого будет специально обсуждена ниже. Здесь лишь отметим, что расчет дипольного момента $\mu_{\text{X}\ddagger}$ по «условной» линейной зависимости показывает

Таблица VIII.1. Значения $\mu_{X\ddagger}$ (в D) для некоторых реакций Меншуткина

Реакция	t , °C	Растворитель	μ_{NR_3}	μ_{RX}	$\mu_{X\ddagger}$	Литература
Триэтиламин + иодистый этил	100	1—8	0,8	1,9	11,1	[25, 30, 34]
Триметиламин + <i>n</i> -нитробензилбромид	30	1; 3; 7; 9; 10	0,8	3,6	10,4	[34, 39]
Пиридин + иодистый метил	100	5—8; 11; 12	2,2	1,6	8,1	[26, 34]
Морфолин + <i>n</i> -нитробензилбромид	19,7	9; 12—19	1,5	3,6	14,2	[34, 42]
Пиперидин + <i>n</i> -нитрофторбензол	50	3; 8; 9; 18—26	1,2	2,8	10,9	[38]
α -Пиколин + α -бром-ацетофенон	30	5—9; 14	1,9	3,1	7,8	[40]
Амины (различные) + фенацилбромид	25	1; 7; 12; 27	0,8—1,5	3,2	10,5—11,4	[43]

Примечания. 1. Растворители: 1 — гексан; 2 — гептан; 3 — этилацетат; 4 — ацетофенон; 5 — хлорбензол; 6 — бромбензол; 7 — нитробензол; 8 — бензонитрил; 9 — ацетон; 10 — бензиловый спирт; 11 — тетрагидрофуран; 12 — хлороформ; 13 — диэтиловый эфир; 14 — диэтилометан; 15 — диэтилоэтан; 16 — метилэтилкетон; 17 — пропионитрил; 18 — ацетонитрил; 19 — нитрометан; 20 — *n*-бутиловый эфир; 21 — анизол; 22 — бутил-ацетат; 23 — метилацетат; 24 — тетрагидрофуран; 25 — изобутилметилкетон; 26 — нитроэтан; 27 — циклогексан. Почти каждая из приведенных в таблице реакция изучена в более широком наборе растворителей: здесь указаны лишь те растворители, константы скорости в которых применялись для построения зависимости k от $(e-1)/(2e+1)$.

2. В расчетах использовали значения ϵ при 25 °C. Так как расчеты $\mu_{X\ddagger}$ носят оценочный характер, применение этих значений для корреляции кинетических данных при других температурах вполне правомерно.

3. В таблице приведены усредненные значения дипольных моментов исходных реагентов, взятые из справочных данных; в большинстве работ, результаты которых включены в таблицу, не указано, какие значения μ_A в использовались в расчете $\mu_{X\ddagger}$.

(табл. VIII.1), что во всех реакциях образования четвертичных аммониевых солей переходное состояние действительно более полярно, чем исходные реагенты. Значения $\mu_{\text{х+}}$, приведенные в табл. VIII.2, вполне правдоподобны. В переходном состоянии имеется существенное разделение зарядов и значение δ в зависимости от строения реагентов составляет $0,5 \div 0,9$ ед. заряда электрона.

В связи с тем, что переходное состояние в реакциях Меншуткина чрезвычайно похоже на продукт реакции (соль), т. е. в значительной степени ионизовано, а исходные реагенты являются нейтральными дипольными молекулами, серьезное внимание при рассмотрении эффектов среды следует уделить вопросу о различии в сольватации исходного и переходного состояний в этих реакциях. Необходимая перестройка сольватной оболочки при переходе от нейтральных реагентов к ионизованному переходному состоянию должна включать, в частности, процесс переориентации диполей растворителя (ориентационная поляризация), который (см. гл. IV, § 5), учитывая столь различную структуру исходных реагентов и переходного комплекса, вряд ли успеет произойти. Между тем электронная поляризация среды в данном случае, вероятно, играет важную роль, и индукционная составляющая сольватации ионизованного переходного состояния должна, следовательно, вносить существенный вклад в общий эффект. Отсюда вытекает, что в растворителях, обладающих существенной поляризуемостью, энергия сольватации переходного состояния будет выше, т. е. в таких растворителях реакция будет протекать значительно быстрее, чем в других, имеющих примерно одинаковую с первыми диэлектрическую проницаемость.

Вывод подтверждается кинетическими данными об этих реакциях в ароматических растворителях, обладающих более высокой поляризуемостью по сравнению с алифатическими. В табл. VIII.2 приведены некоторые данные о реакциях триэтиламина с иодистым этилом и пиридина с иодистым метилом в различных растворителях. Значения $\Delta \lg k$, $\Delta \lg A$ и $\Delta E/2,3 RT$ представляют собой разности между значениями соответствующих параметров в бензоле и исследуемом растворителе.

Существенное влияние поляризуемости ароматического растворителя на скорость протекания меншуткинских реакций хорошо видно из данных Рейнгеймера с сотр. [44], изучивших некоторые реакции образования четвертичных аммониевых солей в бензоле и его хлор-, бром- и иодпроизводных. В этих растворителях не происходит существенного изменения ϵ среды, но поляризуемость растворителя при переходе от бензола к иодбензолу существенно возрастает. Как видно из табл. VIII.3 при этом происходит увеличение скорости реакции. В качестве параметров, характеризующих поляризуемость растворителя, в таблице приведены значения

Таблица VIII.2. Значения $\Delta \lg k$, $\Delta \lg A$ и $\Delta E/2,3RT$ в зависимости от природы растворителя для некоторых реакций Меншуткина при 25 °C

Растворитель	ϵ^{25°	$R_3N + C_2H_5I$			$C_5H_5N + CH_3I$		
		$\Delta \lg k$	$\Delta \lg A$	$\Delta E/2,3RT$	$\Delta \lg k$	$\Delta \lg A$	$\Delta E/2,3RT$
Гексан	1,89	—2,6	0,7	3,3	—	—	—
Циклогексан	2,02	—2,3	1,7	4,0	—	—	—
Тетрахлорметан	2,24	—	—	—	—1,2	2,1	3,3
Изопропиловый эфир	3,88	—	—	—	—1,0	—1,0	0,0
Хлороформ	4,06	—	—	—	—0,5	—0,2	—0,7
Толуол	2,38	—0,4	0,7	1,1	—0,1	0,1	0,2
<i>n</i> -Дихлорбензол	2,41	0,2	1,2	1,0	—	—	—
Дифенилметан	2,57	0,1	0,3	0,2	—	—	—
Дифениловый эфир	3,70	0,4	0,6	0,2	—	—	—
Анизол	4,33	—	—	—	0,8	0,1	—0,7
Иодбензол	4,62	0,8	1,1	0,3	1,0	0,7	—0,3
Бромбензол	5,40	0,5	1,3	0,8	0,7	0,3	—0,4
Фторбензол	5,42	0,6	0,8	0,2	—	—	—
Хлорбензол	5,62	0,5	0,8	0,3	0,5	0,3	—0,2

констант атомных рефракций R заместителей при фенильной группе, вычисленных Ингольдом [1].

Таблица VIII.3. Константы скорости [в л/(сек·моль)] некоторых * реакций Меншуткина, протекающих в растворе производных бензола

Растворитель	ϵ^{25°	$R, \text{ см}^3/\text{моль}$	$k \cdot 10^4$ для реакции		
			I	II	III
Бензол	2,27	1,10	4,0	0,4	0,3
Хлорбензол	5,62	6,03	13,8	1,2	1,0
Бромбензол	5,40	8,80	16,0	1,7	1,2
Иодбензол	4,62	13,94	26,5	2,7	1,9

* Реакция I: $C_2H_5I + (C_2H_5)_3N, t = 100^\circ \text{C}$ [27].

Реакция II: $C_2H_5I + C_5H_5N, t = 100^\circ \text{C}$ [44].

Реакция III: $C_2H_5Br + C_5H_5N, t = 99,4^\circ \text{C}$ [44].

Учитывая существенную роль поляризуемости молекул растворителя в поле заряженного переходного комплекса следует предполагать, что в реакциях Меншуткина сольватация переходного комплекса за счет дисперсионных взаимодействий между ним и молекулами растворителя может оказаться весьма существенной. Действительно, расчет энергии дисперсионного взаимодействия между этилбромидом (исходное состояние) и ароматическими рас-

творителями, а также между бром-ионом (переходное состояние) и этими растворителями показывает [44], что в предположении о чисто дисперсионной природе сольватации закономерности изменения скорости реакций Меншуткина в ряду ароматических растворителей поддаются более или менее разумной интерпретации. Не следует, правда, переоценивать возможности такого рода расчетов вследствие приближенности не только расчетных формул, но и всех параметров, входящих в них, не говоря уже о почти произвольном выборе структуры переходного состояния.

Интересные кинетические закономерности реакций Меншуткина наблюдаются в спиртовых растворах. Приведенные в работе Степуховича с сотр. [36] довольно подробные данные о реакции между бромистым этилом и N,N'-диэтиланилином позволяют проследить за изменением кинетических параметров реакции в ряду нормальных алифатических спиртов общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$. Как видно из табл. VIII. 4 при переходе от метанола к октанолу происходит почти десятикратное ускорение реакции, и это несмотря на то, что диэлектрическая проницаемость среды падает от 35,3 до 3,4. Очевидно, в данном случае эффект специфической сольватации переходного комплекса, имеющего ионную структуру, значительно превышает эффект сольватации исходных нейтральных частиц. Данные об энергиях активации в различных спиртах свидетельствуют об увеличении в рассматриваемом ряду степени сольватации переходного состояния, которая качественно может характеризоваться значением разности ($E_{RON} - E_{CH_3OH}$) в предположении, что исходные реагенты одинаково сольватированы в любом спирте независимо от его строения.

Таблица VIII.4. Кинетические характеристики реакции

$C_6H_5N(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br \rightleftharpoons [C_6H_5N(C_2H_5)_3]^+ Br^-$,
протекающей при 70 °С в растворах спиртов [36]

Растворитель	ϵ_{25°	$k \cdot 10^6$, л/(сек·моль)	E , ккал/моль	$E_{RON} - E_{CH_3OH}$, ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, кал/(град·моль)
Метанол	35,3	7,7	6,6	0,0	61
Этанол	26,8	8,7	5,8	0,8	63
Пропанол	22,5	10,2	4,8	1,8	65
Бутанол	19,2	22,5	4,2	2,4	66
Пентанол	16,7	43,5	3,3	3,3	67
Гексанол	12,5	53,1	2,3	4,3	69
Гептанол	6,6	65,1	1,7	4,9	71
Октанол	3,4	71,1	1,2	5,4	72
Бензол	2,3	5,6	9,0	-2,4	59

Кинетические характеристики реакции в спиртовых растворах можно сравнить с характеристиками реакций в бензоле. Строгий оснований утверждать, что сольватация исходных реагентов в

таких двух принципиально различных по природе растворителей одинакова, нет. Но даже при таком предположении очевидно, что теплота сольватации переходного состояния в спиртах значительно выше ($\Delta E = -2,4$ ккал/моль).

Имеются данные, указывающие на то, что переходный комплекс в реакциях образования четвертичных аммониевых солей, протекающих в спиртовых растворах, содержит две молекулы растворителя [45, 46]. Данные получены на основании исследований зависимости скорости реакций от внешнего давления. В этом отношении реакции Меншуткина изучены весьма основательно и могут служить примером использования такого метода в химической кинетике.

Установлено, что все реакции образования четвертичных аммониевых солей ускоряются давлением, причем степень ускорения одной и той же реакции в зависимости от давления в разных растворителях различна. Значения Δv^\ddagger зависят от природы растворителя. Это однозначно свидетельствует о том, что растворитель сольватирует переходный комплекс, причем степень сольватации зависит от свойств растворителя. Так, в реакции между пиридином и иодистым этилом в нитробензоле, этаноле и ацетоне значения Δv^\ddagger равны соответственно $-23,8$, $-27,8$ и $-34,0$ см³/моль [48]. В реакции пиридина с *n*-бутилбромидом при переходе от толуола к этанолу и 50%-ной смеси последнего с водой происходит изменение Δv^\ddagger от -42 до -33 и -26 см³/моль [49]. Данные об активационных объемах в реакциях образования четвертичных аммониевых солей подробно обсуждены в гл. V, § 6. Отметим в заключение, что между изменением Δv^\ddagger в различных средах и сжимаемостью растворителя имеется определенная симбатность [48]. Учитывая ионный характер переходного состояния в реакциях Меншуткина, следует ожидать, что в растворителях, обладающих высокой сжимаемостью, сольватация переходного состояния будет более существенной.

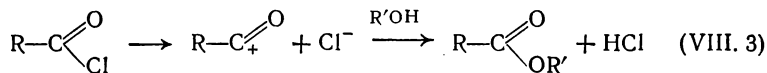
В работе [40] авторы применили теорию Кирквуда для корреляции объемных эффектов активации с ϵ в различных средах, в результате чего удалось полуколичественно связать значения Δv^\ddagger с производной $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ по давлению (см. гл. V).

§ 3. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ПРИ КАРБОНИЛЬНОМ АТОМЕ УГЛЕРОДА

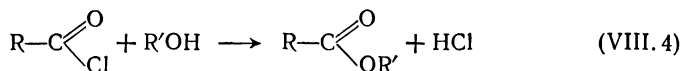
Гидролиз и алкоголиз хлорангидридов карбоновых кислот

Гидролиз и алкоголиз хлорангидридов карбоновых кислот принадлежит к реакциям нуклеофильного замещения, механизм которых в целом изучен достаточно хорошо, но механизм таких реакций с участием производных карбоновых кислот, в част-

ности их галогенангидридов, в значительной мере является дискуссионным [50—53]. Трудность установления механизма возникает из-за того, что существенную роль играют свойства реакционной среды и строение галогенангидрида. Сейчас общепринято, что сольволиз хлорангидридов в зависимости от условий реакции может протекать по двум механизмам — ионизационному (S_N1):

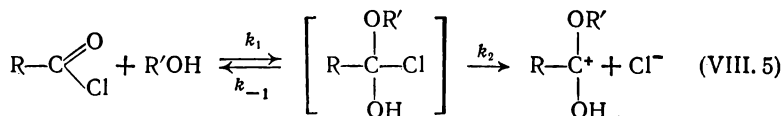


лимитирующей стадией которого является ионизация вещества с образованием ацилий-иона, и по бимолекулярному механизму (S_N2):



Оба механизма были доказаны в серии работ Хадсона с сотр. [54—61] и в дальнейшем подтверждены другими авторами [62, 63].

Бантоном [64, 65], а затем Пилингом [66] был предложен двухстадийный механизм (S_N2) сольволиза, согласно которому в реакции образуется промежуточный продукт присоединения по $C=O$ -связи:



Целесообразно рассмотреть экспериментальные данные, на основании которых был предложен тот или иной механизм реакции.

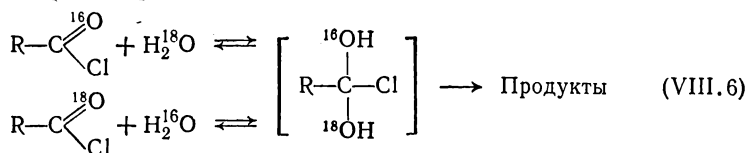
Первое, что характерно для реакций хлорангидридов, также как и для реакций других производных карбоновых кислот [50, 53] — это изменение порядка реакции по нуклеофильному реагенту в зависимости от его концентрации. Например, при гидролизе бензоилхлорида в водном ацетоне порядок реакции по воде равен примерно $1,1 \div 1,5$ при $[H_2O] = 5 \div 16\%$, но при 50%-ном содержании воды порядок реакции уже равен 7. Прекрасно воспроизводимые данные Хадсона [54, 55], Келли и Ватсона [63] и Голда [62] по гидролизу бензоилхлорида в ацетоне свидетельствуют о том, что при $[H_2O] \approx 20$ моль/л наблюдается резкое отклонение от прямолинейной зависимости $k_{набл}$ от $[H_2O]$, что, по мнению авторов, указывает на изменение механизма реакции. При малых концентрациях воды реакция протекает по бимолекулярному S_N2 -механизму, при концентрациях $[H_2O] > 50\%$, т. е. в сильно полярных средах имеет место ионизационный механизм.

Величины энергии активации обоих процессов, рассчитанные по данным различных авторов, составляют 11,0 ккал/моль (S_N2)

и 20 ккал/моль (S_N1). По порядку величин эти значения близки к значениям энергий активации реакций нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода, протекающих по механизмам S_N1 и S_N2 . Результаты исследования реакции в растворителях, обладающих хорошей «ионизирующей способностью», действительно подтверждают возможность протекания гидролиза по механизму S_N1 [60, 67]. В пользу ионизационного механизма свидетельствуют также данные по гидролизу и алкоголизу 2,4,6-триметилбензоилхлорида [66, 68]. Несмотря на значительные стерические препятствия для проникновения нуклеофильного реагента к реакционному центру этого хлорангидрида, скорость его сольволиза намного выше, чем *n*-нитробензоилхлорида.

Для доказательства возможности протекания реакции по ионизационному механизму часто [51, 69] приводят данные о зависимости скорости реакций хлорангидридов с различными заместителями в кольце от полярности среды. Было показано [55], что в малополярном растворителе электронодонорные заместители замедляют реакцию. Это соответствует обычным представлениям о природе бимолекулярного нуклеофильного замещения. Увеличение диэлектрической проницаемости среды ведет к нивелированию зависимости скорости реакции от строения хлорангидрида, а в сильно полярных средах происходит даже частичное обращение зависимости, т. е. меняется механизм реакции. Имеются также работы [70—72], в которых на основании количественных данных о солевых эффектах установлено образование ацилий-ионов в ряде реакций гидролиза и алкоголиза хлорангидридов в определенных условиях, т. е. доказана возможность ионизационного механизма в этих реакциях.

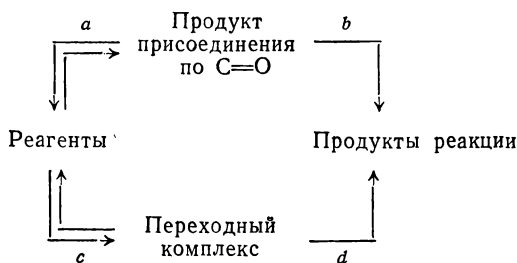
Представления об образовании промежуточного продукта при S_N2 -механизме сольволиза галоидангидридов вытекают из исследований конкурирующих реакций гидролиза и изотопного обмена кислорода ^{18}O между водой и производными карбоновых кислот [50]. Первые исследования в этом направлении были выполнены Бендером [73, 74] с реакциями гидролиза сложных эфиров и амидов кислот. Данные, позволившие предположить наличие промежуточного продукта в реакциях гидролиза хлорангидридов, получены Бантоном и др. [64]. Ими была доказана следующая схема гидролиза хлорангидридов:



однако, когда в качестве растворителя брали 99%-ный ацетонитрил, кислородного обмена обнаружено не было. Эксперименталь-

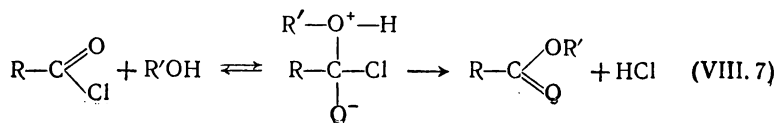
ные доказательства кислородного обмена в реакциях, где нуклеофильным реагентом является спирт, в литературе отсутствуют. В работе [52] предполагается, что перегруппировка, необходимая для образования $RC^{18}OCl$, затруднена, поскольку при алкоголизе хлорангидридов промежуточный продукт должен быть несимметричным (вместо одного атома водорода на схеме (VIII. 6) при алкоголизе должен быть радикал спирта). Бендер отмечает [50], что продукт присоединения по карбонильной группе является неустойчивым, причем в зависимости от условий вклад констант k_1 , k_{-1} и k_2 в наблюдаемую константу скорости может быть различным. В обзорах [50, 53] обсуждены различные структуры переходного состояния при образовании промежуточного продукта присоединения в нуклеофильных реакциях производных карбоновых кислот.

В последнее время в результате сравнения многочисленных экспериментальных данных сформировалась следующая точка зрения: бимолекулярное нуклеофильное замещение с участием хлорангидридов может протекать в зависимости от условий реакции и природы растворителя по двум путям



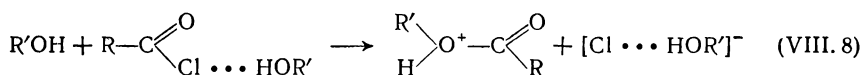
По формально-кинетическим признакам пути ab и cd не различимы, так как наблюдаемая константа скорости в случае cd представляет собой истинную константу, а в случае ab — комбинацию констант k_1 , k_{-1} и k_2 . Такая двойственная природа реакций позволяет понять данные по кислородному обмену не хуже, чем схема (VIII. 5).

В одной из работ [75], посвященных проблеме влияния среды на кинетику сольволиза хлорангидрида, предложен механизм, согласно которому наряду с простым бимолекулярным процессом, происходит образование промежуточного продукта присоединения, цвиттер-ионной структуры по следующей схеме:



После сравнения результатов Свэна [76, 77] и Хадсона [56] по гидролизу бензоилхлорида в водно-ацетоновых смесях с данными работы [75] было показано, что реакция (VIII. 7) в 90%-ном ацетоне протекает в 165 раз быстрее, чем простое нуклеофильное замещение. В 55%-ном ацетоне скорости этих реакций примерно равны, а в 30%-ном ацетоне реакция (VIII. 7) идет в 12 раз быстрее, чем реакция, протекающая через образование простого (см. схему VIII. 6) промежуточного продукта присоединения.

В некоторых работах обсуждается возможность тримолекулярного механизма взаимодействия хлорангидридов с водой и спиртами [69, 78, 79]: такой механизм предполагается на основании наблюдаемого авторами второго порядка реакции по гидроксилсодержащему реагенту. Тримолекулярный механизм реакции может быть представлен схемой:



Роль второй молекулы спирта сводится к электрофильному содействию акту нуклеофильного замещения при углеродном атоме галоидангидрида.

Представления о тримолекулярном механизме реакции вряд ли справедливы, поскольку в них совершенно не принимается во внимание изменение свойств растворителя при изменении концентрации спирта или воды в растворе. Как позднее показали Голд [80] и Кернс [81], кинетические закономерности, на основании которых был постулирован тримолекулярный механизм реакции, на самом деле подтверждают S_N2 -механизм процесса, и увеличение наблюдаемого порядка реакции по нуклеофильному реагенту является лишь следствием изменения полярных свойств системы.

Таким образом, видно, насколько существенную роль играет среда при взаимодействии хлорангидридов кислот с гидроксилсодержащими соединениями. Совершенно естественно, что при количественной интерпретации результатов попытались применить как электростатические представления о влиянии среды, так и представления о специфической сольватации.

Характерно, что в большинстве работ по кинетике гидролиза и алкоголиза хлорангидридов, независимо от того, какой механизм реакции в них предлагался, указывается на ускорение процесса с увеличением полярности среды. Это прежде всего свидетельствует о том, что переходное состояние в этих реакциях является полярным. Согласно электростатической теории, дипольный момент активированного комплекса при сольволизе хлорангидридов больше суммы моментов реагирующих молекул. Линейную зависимость между $\lg k$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ для бинарных смешанных растворителей наблюдали при гидролизе ацетилхлорида в водно-диокси-

новых [80] и водно-ацетоновых смесях [81], при гидролизе бензоилхлорида [78], гликолизе терефталилхлорида [82, 83]. Для некоторых реакций [84] зависимость $\lg k$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ имела *s*-образный характер, а линейная зависимость соблюдалась в координатах $\lg k - \lg \epsilon$ или $\lg k - 1/\epsilon$ [85].

Особый интерес представляют такие реакции, для которых между $\lg k$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ наблюдается единая линейная зависимость в различных растворителях, как индивидуальных, так и бинарных*. Она, в частности, имеет место в реакциях гидролиза терефталилхлорида [86, 87] и в реакциях этого хлорангидрида с этиленгликолем [82, 83]. Дипольные моменты переходных комплексов в реакциях гидролиза терефталилхлорида и фталилхлорида равны соответственно 7,0 и 6,3 *D*, а в реакции терефталилхлорида с этиленгликолем 9,0 *D* [82, 86]. В реакции себацилхлорида с этиленгликолем и пропандиолом значения $\mu_{X\ddagger}$ в системах диоксан — этиленгликоль и диоксан — пропандиол составляют 9,8 *D* и 9,0 *D* [88]**. В реакции гидролиза ацетилхлорида в водном ацетоне $\mu_{X\ddagger} = 16,4D$ [81].

Данные о дипольных моментах $\mu_{X\ddagger}$ и расстоянии максимального сближения диполей показывают, что степень разделения зарядов в реакции типа S_N2 в известной мере зависит от природы хлорангидрида и нуклеофильного реагента. Например, в реакциях себацилхлорида с этиленгликолем и пропандиолом, а также в реакции терефталилхлорида с этиленгликолем происходит практически полное разделение зарядов в переходном комплексе [$\delta = (0,90 \div 0,98)e$], т. е. образуется ионная пара [82, 88]. При гидролизе хлорангидридов фталевой и терефталевой кислот полного разделения зарядов не происходит [$\delta = (0,63 \div 0,70)e$] и ионная пара не образуется [86].

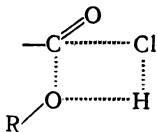
Нуклеофильные реакции с участием хлорангидридов характеризуются довольно большими значениями $\Delta S^\ddagger < 0$. Так, при гидролизе фталилхлорида с изменением $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ от 0,3 до

* Некоторые примеры применения электростатической теории к реакциям с участием хлорангидридов приведены в гл. V, § 4.

** Большинство приведенных выше значений $\mu_{X\ddagger}$ рассчитаны в предположении, что основной вклад в дипольный момент исходного хлорангидрида вносит СОСl-группа. Вероятно, это действительно так, поскольку при переходе, например, от ацетилхлорида к *n*-бутилхлориду значение μ изменяется лишь от 2,45 до 2,65 *D* [89]. Следует также отметить, что на значение $\mu_{X\ddagger}$ часто оказывает влияние изменение температуры. Так, $\mu_{X\ddagger}$ в реакции гидролиза фталилхлорида в интервале температур 25—55 °C изменяется от 6,1 до 6,6 *D* [88]. Однако, учитывая приближенный характер расчета $\mu_{X\ddagger}$ из-за того, что значения μ_A , ν_A , r_A и $r_{X\ddagger}$ часто весьма ориентировочны, зависимости $\mu_{X\ddagger}$ от температуры не стоит придавать большого значения, тем более, что она невелика.

$0,5 \Delta S^\ddagger$ изменяется от $-48,3$ до $-36,3$ э. е. [87]. Величина ΔS^\ddagger в реакциях гликолиза слабо зависит от полярности среды и равна $-46 \div -42$ э. е. [88]. При гидролизе ацетилхлорида значения ΔS^\ddagger изменяются от -49 до -16 э. е. (ϵ изменяется в интервале $23-47$) [79, 81]. Диапазон значений ΔS^\ddagger при этанолизе бензоилхлорида в бензоле несколько меньший, несмотря на больший интервал изменения ϵ [84]. При гликолизе терефталилхлорида ΔS^\ddagger изменяется от -41 до -23 э. е. при изменении $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ от $0,41$ до $0,6$ [82].

Связь энтропии активации реакции диполь-дипольного взаимодействия с полярностью среды уже рассматривалась в гл. V, § 4 на примере реакций гидролиза хлорангидридов. Здесь отметим, что большое отрицательное значение энтропии активации свидетельствует об определенных структурных ограничениях при образовании переходного комплекса. В реакциях гидролиза хлорангидридов такие ограничения могут возникнуть, по-видимому, в результате образования четырехчленного циклического комплекса типа:



Энергия активации реакций с участием хлорангидридов, как правило, возрастает с ростом полярности растворителя. Так, при изменении ϵ от $3,2$ до 20 энергия активации меняется от $8,7$ до 11 ккал/моль при гидролизе фталилхлорида и от $7,3$ до 11 ккал/моль при гидролизе терефталилхлорида [87]. Энергия активации гидролиза ацетилхлорида в ацетоне изменяется от $7,6$ ккал/моль при $[H_2O] < 5\%$ [79] до $14,2$ ккал/моль при $[H_2O] \approx 30\%$ [81]. Энергия активации этанолиза бензоилхлорида [52] при $[H_2O] < 5\%$ равна $10,5$ ккал/моль в бензоле, $11,5$ ккал/моль в ацетоне, $13,7$ ккал/моль в эфире и $15,3$ ккал/моль в чистом спирте. Из зависимости энергии активации от полярности среды была получена существенная информация о природе взаимодействия между хлорангидридами кислот и гидроксилсодержащими реагентами [87, 88], а также о закономерностях влияния неспецифической сольватации в реакциях диполь-дипольного взаимодействия (см. гл. V).

Есть много доказательств того, что диэлектрическая проницаемость не является единственным свойством растворителя, ответственным за изменение скорости гидролиза и алкоголиза хлорангидридов в растворе. Укажем, например, на следующие факты. Несмотря на то что при алкоголизе бензоилхлорида в смеси ацетон — этанол ϵ изменяется лишь от 25 до 21 при изменении содержания спирта от 100 до 50% , а затем остается практически

постоянной, скорость реакции уменьшается на 1,5—2 порядка. Такое же снижение скорости наблюдается, если вместо ацетона взять бензол ($\epsilon = 2,3$). Встречаются даже случаи, когда с ростом полярности среды скорость гидролиза падает [52].

Как видно из рис. VIII. 5, на котором представлена зависимость скорости реакции себацилхлорида с этиленгликолем от полярности среды в бинарных системах, уравнение Кирквуда соблюдается во всех случаях, но наклон прямых различен. Это означает, что при переходе от одной системы к другой происходит изменение параметров активированного комплекса. Так, дипольный момент $\mu_{\text{X}\ddagger}$, рассчитанный по данным, приведенным на рис. VIII. 5, изменяется от 9,8 D в системе диоксан — этиленгликоль и 8,1 D в смесях с добавками дихлорэтана до 7,4 D в смесях, содержащих ацетонитрил. Изменение дипольного момента переходного комплекса может в частности свидетельствовать о том, что комплекс в зависимости от природы растворителя по-разному сольватирован.

Особенно сильно специфическое влияние ацетонитрила наблюдается при гидролизе фталилхлорида [86]: добавление в систему этого растворителя приводит не только к количественному изменению параметров уравнения Кирквуда, но и качественно меняет картину зависимости скорости реакции от полярности среды — скорость реакции уменьшается с увеличением ϵ [86]. В данном случае специфическая сольватация полностью подавляет ускоряющее реакцию влияние полярности среды.

В работах [86, 88] сделана попытка количественно учесть влияние комплексообразования CH_3CN с хлорангидридами на скорость реакции в присутствии ацетонитрила. Наиболее успешной, вероятно, следует считать попытку [88] обработать кинетические данные по бинарным и тройным смесям в предположении о комплексообразовании между хлорангидридом и компонентами смешанного растворителя, одним из которых является вода или гликоль:

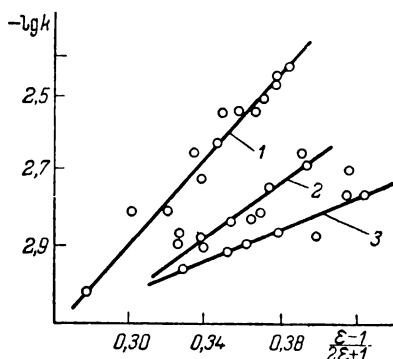
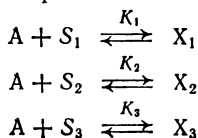


Рис. VIII. 5. Зависимость скорости реакции себацилхлорида с этиленгликолем от полярности среды в системах [88]:

1 — этиленгликоль — диоксан; 2 — этиленгликоль — диоксан — дихлорэтан; 3 — этиленгликоль — диоксан — ацетонитрил.

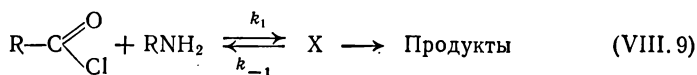
где S_1 , S_2 и S_3 — гликоль (вода), диоксан и ацетонитрил, присутствующие в системе в значительном избытке по сравнению с хлорангидридом А.

Предполагая, что равновесие комплексообразования практически полностью сдвинуто вправо и в реакции с S_1 принимают участие комплексы X_1 , X_2 и X_3 , имеющие разную реакционную способность, удастся количественно описать зависимость скорости реакции от состава смеси, содержащей S_1 , S_2 и S_3 в различных соотношениях.

Количественный учет комплексообразования гидроксилсодержащих реагентов с растворителями в реакциях с участием хлорангидридов пытался осуществить Хадсон [90, 91]. Он показал, что замедление реакций алкоголиза хлорангидридов в присутствии малых добавок растворителей, способных к ассоциации со спиртом, объясняется уменьшением концентрации мономерных и самоассоциированных молекул спирта, которые значительно более активны в реакции, чем соответствующие комплексы спирт — растворитель. На основании количественных данных о степени ассоциации спирта в инертных растворителях Хадсон установил зависимость между скоростью реакции и «реальной» концентрацией не связанного с растворителем спирта в системе. Наблюдаемое в реакциях хлорангидридов увеличение скорости с ростом концентрации спирта в инертной среде объясняется увеличением концентрации самоассоциированного спирта, который способствует сольватации полярного переходного состояния.

Ацилирование аминов

Ацилирование аминов галоидангидридами кислот протекает по механизму нуклеофильного замещения. Так же, как и в случае гидролиза и алкоголиза хлорангидридов, механизм реакции можно изобразить схемой, включающей обратимую стадию образования промежуточного продукта присоединения, который затем мономолекулярно превращается в продукт реакции — амид:



В зависимости от строения реагентов, а иногда от свойств среды лимитирующей является та или иная стадия реакции. В предельных случаях наблюдаемая константа скорости будет характеризовать бимолекулярную стадию образования промежуточного продукта X или мономолекулярную стадию его распада. Прямым экспериментальным доказательством стадийности реакций ацилирования аминов хлорангидридами явилось обнаружение экстремумов на кинетических кривых [92—94]. Ряд авторов, обсуждая природу промежуточного продукта реакции, предполагали, что он

является соединением типа ионной пары [92] или продуктом присоединения амина с разрывом карбонильной связи [50, 95, 96]. В последние годы были получены доказательства образования в этой реакции комплексов с переносом заряда [97, 98].

Работ, посвященных исследованию влияния среды на реакции ацилирования аминов галоидангидридами кислот, немного. Очевидно, что (как и в реакциях сольволиза галоидангидридов) в этих процессах существенную роль играет неспецифическая и специфическая сольватация.

Уже первая попытка найти корреляцию наблюдаемой константы скорости с диэлектрической проницаемостью среды на примере реакции анилина с бензоилхлоридом, выполненная по данным различных авторов [99], показывает неправомочность рассмотрения связи скорости реакции с природой растворителя с чисто электростатических позиций. Расчет показывает, что значение $\mu_{x\ddagger}$ в реакции составляет $9 \div 10 D^*$. Это вполне правдоподобное значение, однако следует отметить, что оно получено из данных для растворителей, которые нельзя отнести к абсолютно инертным по отношению к реагентам. Так, не исключена возможность комплексообразования анилина с галогенобензолами за счет образования слабой связи типа водородной. В некоторых реакциях наблюдаются аномальные значения $\mu_{x\ddagger}$, например дипольный момент переходного комплекса в лимитирующей стадии ацилирования *n*-анизидина *n*-нитробензолсульфобромидом составляет $17 \div 20 D$ [100]. Это значение следует считать весьма и весьма приближенным. От линейной зависимости, построенной в основном по данным для ароматических растворителей (хлорбензол, нитробензол и некоторые смеси с бензолом), по наклону которой рассчитан $\mu_{x\ddagger}$, отклоняются данные для бензола (на 6 порядков!), диоксана (на 6,5 порядка!) и этилацетата (на 4,5 порядка!). В некоторых случаях удается качественно предсказать лишь направление эффекта комплексообразования того или иного растворителя с реагентами и переходным состоянием на скорость ацилирования [100].

При обсуждении влияния среды на скорость реакций ацилирования аминов интересны корреляции реакционной способности с теплотами растворения, рассмотренные нами в гл. VI. На основании данных о теплотах растворения можно показать, что между реагентами и растворителем имеются сильные специфические взаимодействия, обусловленные образованием водородных связей или донорно-акцепторных комплексов. В табл. VIII.5 приведены значения теплот растворения анилина и бензоилхлорида в различных растворителях при бесконечном разбавлении и рассчитанные нами

* Значения $\mu_{x\ddagger}$, о которых идет речь, относятся, скорее всего, к медленной стадии превращения промежуточного продукта реакции в амид и HCl.

значения $\Delta\Delta H_{\text{сольв}}$, представляющие собой разность между $\Delta H_{\text{сольв}}$ в данном растворителе и $\Delta H_{\text{сольв}}$ в CCl_4 , принятом за стандартный.

Таблица VIII.5. Теплоты растворения анилина и бензоилхлорида в различных растворителях при бесконечном разбавлении [101]

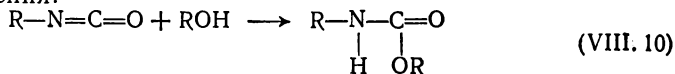
Растворитель	Анилин		Бензоилхлорид	
	$\Delta H_{\text{сольв}}$	$-\Delta\Delta H_{\text{сольв}}$	$\Delta H_{\text{сольв}}$	$-\Delta\Delta H_{\text{сольв}}$
Тетрахлорметан	2,10	0	0,82	0
Бензол	1,16	0,94	0,37	0,45
Толуол	1,35	0,85	0,16	0,66
<i>n</i> -Ксилол	1,60	0,50	0,08	0,74
Хлорбен ол	1,32	0,68	0,05	0,77
Анизол	0,36	0,64	0,08	0,74
Нитробензол	0,48	0,62	0,05	0,77
Хлороформ	0,12	2,22	-0,33	1,15
Ацетонитрил	0,0	2,10	0,83	0,01
Диэтиловый эфир	-1,03	3,13	—	—
Ацетон	-1,30	3,40	0,27	0,55
Этилацетат	-0,71	2,81	—	—
Диоксан	-1,10	3,20	0,20	0,62

Нетрудно заметить, во-первых, что теплота сольватации хлорангидрида в общем ниже, чем амина. Во-вторых, особенно сильное взаимодействие наблюдается между анилином и электронодонорными растворителями, что, без сомнения, является результатом образования водородной связи $\text{RNH}_2 \cdots \text{OR}_2$. Об этом, в частности, свидетельствует линейная связь между $\Delta H_{\text{сольв}}$ и $\Delta\nu_{\text{NH}}$ в ИК-спектре анилина в растворителях разной природы [101].

Предположив, что основной эффект растворителя в изучаемой реакции сводится к сольватации нуклеофильного реагента, авторы работы [102] показали: для многих самых разных растворителей наблюдается удовлетворительная линейная связь между $\lg k$ и теплотой растворения анилина*.

§ 4. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ (РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ)

Реакции изоцианатов со спиртами, приводящие к получению уретанов, являются типичными процессами нуклеофильного присоединения:



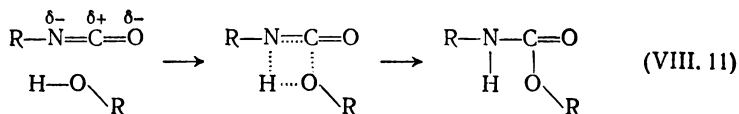
* В общем случае (см. гл. VI, § 4) следует искать связь констант скорости с суммой относительных теплот ($\Sigma\Delta H_{\text{сольв}}$).

Кроме влияния среды как континуума, которое неизбежно имеет место в реакциях между диполями, в данном случае весьма существенны эффекты специфической сольватации за счет образования водородных связей между спиртом и растворителем и возникновения донорно-акцепторных комплексов между изоцианатом и растворителем.

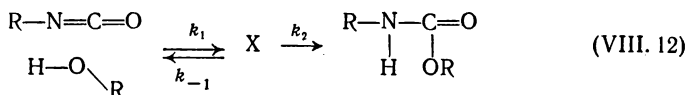
Несмотря на то что кинетика реакций изоцианатов со спиртами и другими соединениями, содержащими так называемый активный атом водорода, изучалась довольно тщательно, нет единой точки зрения на механизм реакции [103, 104]. Установлено, что скорость реакций изоцианатов со спиртами увеличивается с ростом полярности среды [105]. Уравнение Кирквуда хорошо соблюдается и для бинарных (спирт — диоксан, вода — диоксан), и для тройных систем (спирт — дихлорэтан — диоксан) [88, 105, 106]. Анализ зависимости энергии активации от полярности среды в реакциях изоцианатов с водой [106], выполненный в соответствии с изложенной в гл. V теорией, приводит к вполне правдоподобным значениям радиуса активированного комплекса (2—2,2 Å).

На основании многочисленных кинетических данных и активационных параметров реакций с участием изоцианатов можно предположить две вероятные схемы процесса.

1. Реакция является одностадийной и протекает с образованием четырехчленного переходного комплекса:



2. Спирт и изоцианат в первой равновесной стадии образуют промежуточный комплекс X, который мономолекулярно превращается в уретан:



По формально-кинетическим признакам эти схемы неразличимы. В обоих случаях скорость реакции описывается уравнением второго порядка:

$$w = - \frac{d[\text{RNCO}]}{d\tau} = k_{\text{набл}} [\text{RNCO}] [\text{ROH}] \quad (\text{VIII. 13})$$

где $k_{\text{набл}}$ — наблюдаемая константа скорости второго порядка; $[\text{RNCO}]$ и $[\text{ROH}]$ — текущие концентрации изоцианата и спирта.

Для первой схемы $k_{\text{набл}} = k_{\text{ист.}}$. Для второй — при $k_1 [\text{ROH}] \ll k_{-1}$ константа $k_{\text{набл}} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$, а при $k_2 \gg k_{-1}$ константа

$k_{\text{набл}} = k_1$. Если X образуется быстро и равновесно, т. е. $k_1[\text{ROH}] \gg k_2$, то $k_{\text{набл}} = Kk_2$.

Методом изотопного обмена ^{18}O при гидролизе метилизоцианата была установлена [107] принципиальная возможность стадийного протекания реакции с образованием в лимитирующей стадии промежуточного продукта присоединения гидроксилсодержащего реагента по связи $\text{C}=\text{O}$. Вероятно, в зависимости от условий могут реализоваться оба механизма реакции, причем лимитирующая стадия в обоих случаях включает нуклеофильную атаку спирта или воды на карбонильный атом углерода NCO -группы с переносом атома водорода в активированном комплексе к азоту или кислороду.

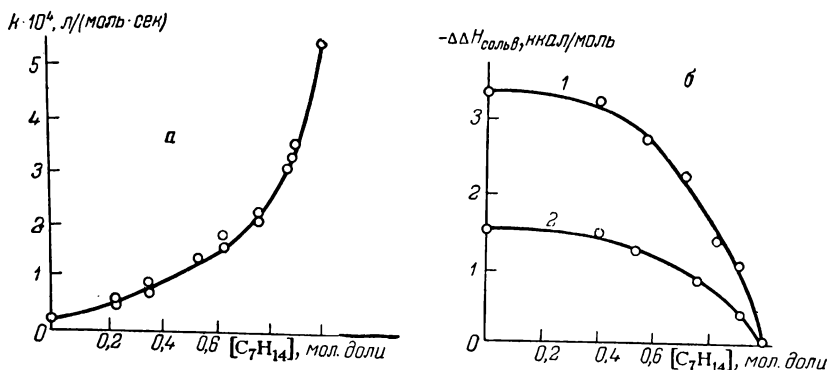


Рис. VIII.6. Зависимость константы скорости реакции фенилизотиоцианата с метанолом (а) и теплот растворения (б) исходных реагентов (1 — спирт; 2 — изоцианат) от мольной доли гептана в диоксане [109].

При исследовании влияния растворителя в реакциях изоцианатов со спиртами найдено, что специфическая нуклеофильная сольватация спирта или изоцианата приводит к замедлению реакции; в инертной среде, не способной к сольватации реагирующих частиц, скорость реакции очень высока [108—110]. Если реакцию проводят в смеси растворителей одинаковой химической природы (например, в смеси простых эфиров), но разной полярности, константа скорости меняется только за счет вариации ϵ в зависимости от состава смешанного растворителя. В бинарной системе, диэлектрическая проницаемость которой не зависит от состава (например, в системе диоксан — гептан), изменение константы скорости обусловлено лишь изменением степени специфической сольватации реагирующих частиц в зависимости от состава смеси.

Насколько существенную роль играет специфическая сольватация в электронодонорной среде, видно при сравнении характера изменения скорости и теплот смешения реагентов при переходе от диоксана к гептану (рис. VIII.6). Нуклеофильная сольватация при-

водит к частичной перемене механизма реакции [88, 110]. Так, при анализе зависимости скорости реакции арилизоцианатов от суммы теплот растворения исходных реагентов [см. уравнение (VI. 27)] было найдено, что линейная зависимость между $\lg k$ и $\sum \Delta H_{\text{сольв}}$ в системе гептан — диоксан, где электростатическая сольватация реагентов сведена к минимуму, наблюдается лишь до 65%-ного содержания диоксана в смеси. В среде, обогащенной диоксаном, наблюдается резкий перелом прямой зависимости. В этой же области нарушается пропорциональность между E и ΔS^\ddagger реакции. Исследования зависимости скорости реакции от строения изоцианата показали, что параметр ρ в уравнении Гаммета, характеризующий чувствительность реакции к действию заместителя, изменяется от 3,3 до 2,6 при переходе от гептана к диоксану, причем изменение ρ происходит в области, соответствующей 65%-ному содержанию диоксана в системе. Наблюдаемые явления обусловлены частичным изменением механизма присоединения спиртов к изоцианатам в связи с наличием нуклеофильной сольватации NCO-группы в основных растворителях. Увеличение основности атома азота приводит к тому, что электрофильное присоединение протона спирта к этому атому играет существенную роль в лимитирующем акте реакции в электронодонорном растворителе [88, 108].

На основании данных по кинетике реакций присоединения спиртов к изоцианатам можно сравнить реакционную способность мономерного и самоассоциированного за счет водородных связей спирта. Как видно из рис. VIII. 7, в реакции фенилизоцианата с этанолом наблюдаемая константа скорости второго порядка изменяется с увеличением концентрации спирта в гептане, причем это изменение происходит в области концентраций ROH , в которой влиянием спирта на диэлектрическую проницаемость среды уже можно пренебречь. Более того, именно в этой области концентраций этанола наблюдается основное изменение соотношения между мономерным и ассоциированным в димеры и более сложные образования спиртом [111]. Наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка в избытке ROH в первом приближении может быть представлена в виде суммы двух членов:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{м}} [\text{ROH}]_{\text{м}} + k_{\text{асс}} [\text{ROH}]_{\text{асс}} \quad (\text{VIII. 14})$$

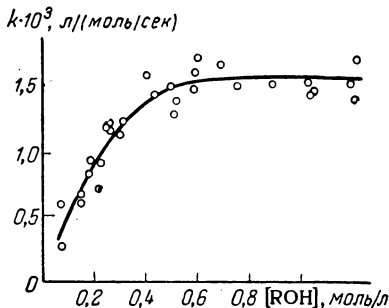


Рис. VIII. 7. Зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка реакции фенилизоцианата с этанолом при 50 °С от концентрации спирта в гептане.

где k_m и k_{acc} — константы скорости реакции мономерного и ассоциированного спирта.

Легко показать, что

$$\frac{k_{набл}}{[ROH]} = k_m + (k_{acc} - k_m) \frac{[ROH]_{acc}}{[ROH]} \quad (VIII. 15)$$

где $[ROH]$ — общая исходная концентрация мономерного и самоассоциированного спирта в системе, а $[ROH]_{acc}/[ROH]$ — доля ассоциатов при данной концентрации $[ROH]$

На основании уравнения (VIII. 15) можно из кинетических данных, приведенных на рис. VIII. 7, найти графически в координатах $k_{набл}/[ROH] — [ROH]_{acc}/[ROH]$ значения k_m и k_{acc} и установить, насколько ассоциированный спирт является более реакционноспособным, чем спирт мономерный. Константу k_{acc} можно представить как сумму k_d , k_t и k_{acc} — констант скорости характерных для димера, тримера и n -мера (с учетом доли каждого типа ассоциатов), считая, что при $n \approx 3$ реакционная способность ассоциатов существенно не изменяется с увеличением числа молекул в ассоциате. Исследование причин различия реакционной способности мономерных и самоассоциированных молекул соединений представляет самостоятельный интерес при количественном изучении роли среды в кинетике жидкофазных реакций.

§ 5. АКТЫ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

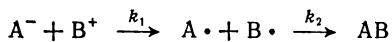
Детальные исследования механизма органических реакций, интенсивно проводимые в последние годы, привели к появлению новых представлений о протекании гетеролитических процессов. Установлено на многочисленных примерах, что ряд считавшихся ранее «классическими» гетеролитических реакций протекает более чем за один акт и включает в качестве одной из стадий перенос электрона [112, 113]. Образование свободных радикалов, а также катион- и анион-радикалов в качестве промежуточных продуктов однозначно зафиксировано путем анализа продуктов реакции и по данным ЭПР- и УФ-спектроскопии. При взаимодействии таких нуклеофильных реагентов, как, например, иона гидроксила, алкокси-аниона, фенолят-аниона и др., с органическими акцепторами электронов образуются анион-радикалы в достаточном для идентификации количестве [113]. В реакции с таким сильным акцептором, как тетрацианэтилен, образование анион-радикалов удается наблюдать и при нейтральных рН среды, т. е. когда нуклеофильным реагентом является не ион гидроксила, а вода.

Имеются многочисленные доказательства (полученные в основном из данных ЭПР) наличия стадий переноса электрона в таких типичных для органической химии процессах, как реакции нуклео-

фильного ароматического замещения, протекающие между нитропроизводными ароматических соединений и анионами RO^- , OH^- и др. [114]. Образование радикалов в молекулярных реакциях наблюдается например, при взаимодействии трифенилхлорметана с этиллитием [115].

Еще до установления одноэлектронного переноса в типичных нерадикальных процессах в некоторых реакциях были обнаружены комплексы с переносом заряда в качестве промежуточных продуктов [116]. То, что такие комплексы могут являться промежуточными продуктами, не вызывает сомнения и доказывает: частичный перенос электрона от донора к акцептору в гетеролитических реакциях явление не такое уж редкое. Существенным для понимания механизма реакции и влияния реакционной среды на скорость процесса является то обстоятельство, что простая гетеролитическая реакция при наличии актов одноэлектронного переноса разбивается по крайней мере на две стадии, а это может сильно сказаться на кинетике.

В самом простом случае реакцию двух ионов A^- и B^+ , можно представить следующей схемой образования молекулы AB , если предположить наличие стадии переноса одного электрона от A^- к B^+ :



Экспериментально наблюдать появление $\text{A} \cdot$ или $\text{B} \cdot$ в системе можно лишь в том случае, когда $k_1 > k_2$, т. е. рекомбинация радикалов является лимитирующей стадией реакции. Более простая ситуация будет, если радикалы $\text{A} \cdot$ и $\text{B} \cdot$ стабильны и не способны к дальнейшему диспропорционированию или рекомбинации, что зависит в первую очередь от химической природы реагентов. Примером могут служить реакции алкоголиза трифенилхлорметана и перхлората трифенилметила под действием трет-бутилата калия или 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолята калия [117]. При смешении растворов реагентов в тетрагидрофуране непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра наблюдается четкий сигнал трифенилметильного радикала (при реакции с *трет*-бутиллатом калия) и 2,4,6-*трет*-бутилфеноксильного радикала (при реакции с 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолятом калия). Как видно из рис. VIII. 8, в первом случае кривая имеет максимум, во втором случае, в связи с тем, что образующиеся в стадии одноэлектронного переноса трифенилметильный и феноксильный радикалы не рекомбинируют, кривая имеет область насыщения. Таким образом, классическая гетеролитическая реакция, протекающая по механизму нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$), оказывается двухстадийной и включает в качестве первой стадии перенос электрона от аниона к реагенту.

Отмечается [113], что реакции, имеющие в качестве одной из стадий перенос электрона, значительно более распространены, чем

это принято считать в настоящее время. Следует, вероятно, предполагать, что в зависимости от условий одна и та же реакция может протекать по типичному гетеролитическому механизму и стадийно, включая перенос одного электрона от донора к акцептору. Это обстоятельство не вносит принципиально новых проблем в количественном учете влияния растворителя. Если будет преодолена сложность разделения эффективной константы скорости на константы скорости элементарных стадий, то существующую теорию,

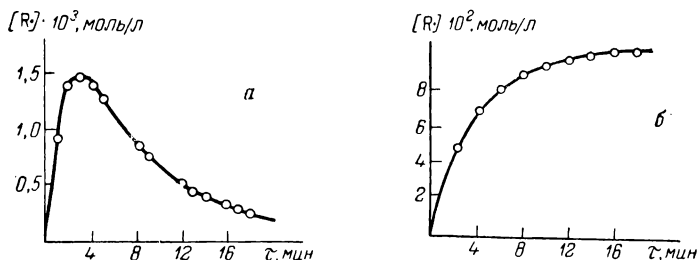


Рис. VIII.8. Характер изменения [117] концентрации радикалов во времени в реакциях алкоголиза Ph_3CCl под действием *трет*-бутилат-аниона (а) и 2, 4, 6-три-*трет*-бутилфенолат-аниона (б).

описывающую изменение скорости в зависимости от природы растворителя, можно применить к этим реакциям. В известной мере такая проблема уже решается в кинетике радикальных цепных реакций и реакций полимеризации, рассматриваемых в следующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ингольд К. К. Механизмы реакций и строение органических соединений. М., Издательство, 1958.
2. Laidler K. J., Eyring H., Ann. N. Y. Acad. Sci., **39**, 303 (1940).
3. Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2770 (1956).
4. Cowan H. D., McCabe C. L., Warner J. C., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1194 (1950).
5. Hackett J. W., Thomas H. C., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4962 (1950).
6. Laidler K. J., Suomen Kem., **A33**, 44 (1960).
7. Shingu H., Okamoto K., Nippon Kagaku Zasshi, **78**, 558 (1957).
8. Streitwieser A., Solvolytic displacement reactions, New York, 1963.
9. Grunwald E., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
10. Winstein S., Grunwald E., Jones H. W., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2700 (1951).
11. Fainberg A., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1602 (1957).
12. Fainberg A., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1668 (1957).
13. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **4**, 892 (1967).
14. Коппель И. А. Канд. дисс., Тарту, 1968.
15. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. М., «Химия», 1967. См. с. 280.

16. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **4**, 862 (1967).
17. Lide D. R., Jr., May Jen, J. Chem. Phys., **38**, 1504 (1963).
18. Clarke G. A., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2295 (1962).
19. Kosower E. M., Реакционная способн. орг. соед., **1**, 238 (1964).
20. Arnett E. M., McKelvey D. R., Rec. Chem. Progr., **26**, 185 (1965).
21. Arnett E. M., McDuggleby P., Burke J. J., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1350 (1963).
22. Arnett E. M., Bentrude W. G., Burke J. J., McDuggleby P., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1541 (1965).
23. Городынский В. А., Бахшиев Н. Г., Теор. и эксперим. химия, **7**, 631 (1971).
24. Коппель И. А., Пальм В. А., Реакционная способн. орг. соед., **4**, 381 (1967).
25. Menshutkin N., Z. phys. Chem., **6**, 41 (1890).
26. Pickles N. T. J., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., **1936**, 1353.
27. Norris J., Prentiss S., J. Am. Chem. Soc., **50**, 3042 (1928).
28. Eagle S., Warner J., J. Am. Chem. Soc., **61**, 488 (1939).
29. Kerr R. N., J. Chem. Soc., **1929**, 239.
30. Grimm H. G., Ruf H., Wolf H., Z. phys. Chem., **13B**, 301 (1931).
31. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ., М., Издательств., 1948. См. с. 405.
32. Watanabe M., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **78**, 527 (1956).
33. Caldin E. F., Peacock J., Trans. Faraday Soc., **51**, 1217 (1955).
34. Литвиненко Л. М., Савелова В. А., Реакционная способн. орг. соед., **5**, 838 (1968).
35. Hartmann H., Schmidt A. P., Z. phys. Chem., **66**, 183 (1969).
36. Степухович А. Д., Лапшова Н. И., Ефимова Т. Д., ЖФХ, **35**, 2532 (1961).
37. Beard J. H., Plesch P. H., J. Chem. Soc., **1965**, 3682.
38. Suhr H., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **67**, 893 (1963).
39. McCombie H., Scarborough H., Smith F., J. Chem. Soc., **1927**, 802.
40. Heydtmann H., Schmidt A., Hartmann H., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **70**, 444 (1966).
41. Eckert C. A., Ind. Eng. Chem., **59**, 20 (1967).
42. Kerfanto M., Bariou B., Compt. Rends. **263C**, 948 (1966); Chem. Abs., **66**, 37059 (1967).
43. Литвиненко Л. М., Савелова В. А., Реакционная способн. орг. соед., **6**, 1111 (1969).
44. Reinheimer J. D., Harley J. D., Meyers W. W., J. Org. Chem., **28**, 1575 (1963).
45. Гоникберг М. Г., Эльянов Б. С., ДАН СССР, **130**, 545 (1960).
46. Гоникберг М. Г., Эльянов Б. С., Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 629.
47. Hartmann H., Kelm H., Rinck G., Z. phys. Chem., **44**, 335 (1965).
48. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., «Химия», 1969.
49. Brower K. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1401 (1963).
50. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. Пер. с англ., М., «Мир», 1964.
51. Minato H., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 316 (1964).
52. Kivinen A., Acta Chem. scand., **10**, 845 (1965).
53. Johnson S. L. in «Advances in Physical Organic Chemistry». v. 5. Academic Press, London — New York, 1967, p. 237.
54. Hudson R. F., Wardill J. E., J. Chem. Soc., **1950**, 1729.
55. Brown D. A., Hudson R. F., J. Chem. Soc., **1953**, 883.
56. Archer B. L., Hudson R. F., Wardill J. E., J. Chem. Soc., **1953**, 888.

57. Brown D. A., Hudson R. F., J. Chem. Soc., 1953, 3352.
58. Hudson R. F., Saville B., J. Chem. Soc., 1955, 4121.
59. Hudson R. F., Saville B., J. Chem. Soc., 1955, 4130.
60. Crundon E. W., Hudson R. F., J. Chem. Soc., 1956, 501.
61. Bevan C. W. L., Hudson R. F., J. Chem. Soc., 1953, 2187.
62. Gold V., Hilton J., Jefferson E. G., J. Chem. Soc., 1954, 2756.
63. Kelly M. J., Watson G. M., J. Phys. Chem., 62, 260 (1958).
64. Bunton C. A., Lewis T. A., Llewellyn D. A., Chem. a. Ind., 1954, 1154.
65. Bunton C. A., Lewis T. A., Chem. a. Ind., 1956, 180.
66. Peeling E. R. A., J. Chem. Soc., 1959, 2307.
67. Hudson R. F., Moss G. E., J. Chem. Soc., 1962, 5157.
68. Norris J. F., Ware V. W., J. Am. Chem. Soc., 61, 1418 (1939).
69. Gould E. S. Mechanism and structure in organic chemistry. New York, 1960.
70. Hall J. H. K., Lueck C. H., J. Org. Chem., 28, 2818 (1963).
71. Bender M. L., J. Am. Chem. Soc., 85, 30 (1965).
72. Hudson R. F., Moss G., J. Chem. Soc., 1964, 2982.
73. Bender M. L., J. Am. Chem. Soc., 73, 1626 (1951).
74. Bender M. L., Ginger R. D., J. Am. Chem. Soc., 77, 348 (1955).
75. Cocivera M., Diss. Abstr., 24, 3110 (1964).
76. Swain C. G., Moseley R. B., Brown D. E., J. Am. Chem. Soc., 77, 3731 (1955).
77. Swain C. G., Scott C. B., J. Am. Chem. Soc., 75, 246 (1953).
78. Archer B. L., Hudson R. F., J. Chem. Soc., 1950, 3259.
79. Zimmerman G., Yuan C., J. Am. Chem. Soc., 77, 332 (1955).
80. Gold V., Hilton J., J. Chem. Soc., 1955, 3303.
81. Cairns E. J., Prausnitz J. M., J. Chem. Phys., 32, 169 (1960).
82. Энтелис С. Г., Кондратьева Г. П., Чирков Н. М., Высокомол. соед., 7, 1044 (1961).
83. Энтелис С. Г., Кондратьева Г. П., Чирков Н. М., Высокомол. соед., 8, 1170 (1961).
84. Kivinen A., Ann. Acad. Sci. Fennicae, A11, No. 108, 1 (1961).
85. Böhm H., Schürhoff W., Chem. Ber., 84, 28 (1951).
86. Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Невельский Э. Я., Эпельбаум И. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 245 (1963).
87. Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Невельский Э. Я., Эпельбаум И. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 429 (1963).
88. Тигер Р. П. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1966.
89. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам, 1965.
90. Hudson R. F., Stelzer I., Trans. Faraday Soc., 54, 213 (1958).
91. Hudson R. F., Ber. Bunsenges, phys. Chem., 68, 215 (1964).
92. Нестеров О. В., Энтелис С. Г., ДАН СССР, 148, 1323 (1963).
93. Бехли Е. Ю., Нестеров О. В., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, 6, 331 (1965).
94. Bechly E. Yu., Nesterov O. V., Entells S. G., J. Polymer, Sci., C16, 209 (1967).
95. Хадсон Р., Усп. хим., 35, 1450 (1966).
96. Литвиненко Л. М., Укр. хим. ж., 30, 317 (1964).
97. Ставрова С. Д., Перегудов Г. В., Гольштейн С. Б., Медведев С. С., ДАН СССР, 169, 630 (1966).
98. Гольштейн С. Б., Ставрова С. Д., Савёлова И. П., Медведев С. С., ДАН СССР, 181, 134 (1968).
99. Савёлова В. А., Литвиненко Л. М., Реакционная способн. орг. соед., 5, 838 (1969).
100. Литвиненко Л. М., Савёлова В. А., Реакционная способн. орг. соед., 5, 862 (1969).
101. Воробьев Н. К., Курицын Л. В., Варенкова О. К., Изв. вузов, Химия и хим. технол., 9, 53 (1966).

102. Воробьев Н. К., Курицын Л. В., Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 274 (1968).
103. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. М., «Химия», 1968.
104. Энтелис С. Г., Нестеров О. В., Усп. хим., **35**, 2178 (1966).
105. Тигер Р. П., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **6**, 544 (1965).
106. Тигер Р. П., Бехли Л. С., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **12**, 318 (1971).
107. Тигер Р. П., Кумпаненко И. В., Энтелис С. Г., Ж. орг. хим., **7**, 63 (1971).
108. Тигер Р. П., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **8**, 54 (1967).
109. Тигер Р. П., Бехли Л. С., Энтелис С. Г., Кинетика и катализ, **9**, 912 (1968).
110. Энтелис С. Г., Нестеров О. В., Тигер Р. П., ДАН СССР, **178**, 661 (1968).
111. Van Ness H. C., Van Winkle J., Richtol H. H., Hollinger H. B., J. Phys. Chem., **71**, 1483 (1967).
112. Билевич К. А., Охлобыстин О. Ю., Усп. хим., **37**, 2162 (1970).
113. Блюменфельд Л. А., Брюховецкая Л. В., Фомин Г. В., Шейн С. М., ЖФХ, **44**, 931 (1970).
114. Шейн С. М., Брюховецкая Л. В., Пишугин Ф. В., Стариченко В. Ф., Панфилов В. Н., Воеводский В. В., Ж. структ. хим., **11**, 243 (1970).
115. Дьячковский Э. Ф., Бубнов Н. Н., Шилов А. Е., ДАН СССР, **123**, 870 (1958).
116. Косовер Э. М. в кн. «Новые проблемы физической органической химии». Пер. с англ., М., «Мир», 1969, стр. 36.
117. Bilevitch K. A., Bubnov N. N., Okhlobystin O. Yu., Tetrahedron Letters, **31**, 3465 (1968).

Еще совсем недавно гомолитические реакции считались процессами, влияние растворителя на которые настолько не существенно, что его не следует принимать во внимание. На необходимость учета в жидкофазных реакциях с участием радикалов роли сольватации впервые указал более 20 лет назад Эмануэль [1] при изучении механизма цепных реакций окисления углеводородов.

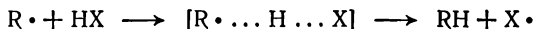
Исследования влияния среды на протекание реакций с участием свободных радикалов начали особенно интенсивно развиваться лишь в последнее десятилетие в связи с развитием и усовершенствованием новых физических методов исследования, позволяющих непосредственно следить за появлением или исчезновением в системе свободных радикалов. В первую очередь, следует указать на радиоспектроскопические и хемилюминесцентные методы исследования кинетики радикальных реакций. Появилась возможность находить константы скорости элементарных реакций весьма сложных химических процессов, протекающих с участием радикалов.

В настоящее время уже достаточно подробно изучена роль растворителя и влияние изменения фазового состояния реагентов [2, 3] на такие процессы, как цепные реакции окисления углеводородов и других органических веществ, механизм протекания которых в газовой фазе был установлен благодаря работам Семенова, Хиншельвуда, Кондратьева и их учеников [4,5]. Работ, в которых содержались бы количественные данные о влиянии растворителя на другие радикальные реакции, имеется меньше; в них нетрудно заметить общую тенденцию к разделению эффектов среды на эффекты электростатической сольватации и эффекты сольватации, обусловленные образованием слабых донорно-акцепторных комплексов между радикалом и растворителем. В соответствии с такой тенденцией, которая совпадает с характером подачи материала в этой части монографии, мы и будем рассматривать в данной главе литературные данные о влиянии растворителя на различные реакции с участием свободных радикалов.

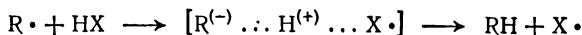
§ 1. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Большинство радикальных реакций, для которых удалось четко установить влияние полярности растворителя на скорость, являются реакциями замещения, протекающими между

радикалом $R\cdot$ и нейтральной молекулой NH . В общем случае переходное состояние в таких реакциях чрезвычайно простое: в поле, создаваемом быстрым движением электрона, происходит медленный переход атома H от NH к $R\cdot$.

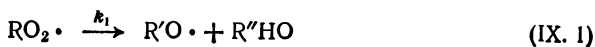


Совершенно естественно, что в таком переходном комплексе не происходит существенного разделения зарядов. Поэтому не следует ожидать в такого типа реакциях ощутимого влияния полярности растворителя на скорость процессов. Эта точка зрения была довольно широко распространена до последнего времени и даже сформулирована в некоторых монографиях, где рассматривалось поведение свободных радикалов в жидкой фазе [6]. Однако появившиеся в последнее время литературные данные свидетельствуют о том, что в реакциях с участием радикалов изменение полярности среды играет немаловажную роль. Это заставило несколько пересмотреть представления о возможной структуре переходного комплекса. Для тех процессов, на скорость которых существенное влияние оказывает изменение ϵ растворителя, следует предположить возможность некоторого разделения зарядов в активированном комплексе [7]:



В соответствии с такой схемой в переходном состоянии образуется R^- и катион-радикал $NH\cdot$. Для того чтобы на скорость этой реакции оказывала влияние полярность среды, достаточно лишь частичного разделения зарядов в переходном комплексе; при этом эффект растворителя будет уже ощутимым. Степень разделения зарядов в переходном комплексе, конечно, зависит от полярности растворителя, но в основном возможность образования такой структуры переходного комплекса зависит от природы и свойств реагентов, в частности, от потенциала ионизации молекулы NH и сродства к электрону радикала $R\cdot$.

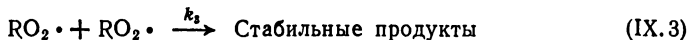
Наиболее подробно роль неспецифической сольватации в реакциях свободных радикалов изучена в работах [8—15], посвященных исследованию кинетики жидкофазного окисления углеводов и других органических соединений. По современным представлениям о радикальных цепных процессах окисления [2] состав образующихся продуктов определяется конкуренцией двух реакций перекисного радикала $RO_2\cdot$, ведущего цепную реакцию: изомеризацией $RO_2\cdot$ с последующим мономолекулярным распадом



и взаимодействием радикала $RO_2\cdot$ и исходного углеводорода с образованием гидроперекиси:



Кроме того, в системе наряду с реакциями продолжения цепи могут протекать процессы обрыва цепи. В жидкой фазе при умеренных температурах основной реакцией обрыва цепи является рекомбинация перекисных радикалов (квадратичный обрыв):



При учете реакции обрыва цепи выражения для скоростей реакций (IX.1) и (IX.2) в простейшем случае имеют вид [16]:

$$\omega_1 = \frac{k_1}{V k_3} V \overline{\omega_{ин}} \quad \text{и} \quad \omega_2 = \frac{k_2}{V k_3} [RH] V \overline{\omega_{ин}} \quad (IX.4)$$

где $\omega_{ин}$ — скорость инициирования, равная произведению константы скорости $k_{ин}$ на концентрацию инициатора $c_{ин}$ и коэффициент β , характеризующий выход радикалов из клетки: $\omega_{ин} = k_{ин}\beta c_{ин}$.

Было установлено [8], что только для реакции окисления неполярных углеводородов (например, *n*-бутана) при переходе из газовой фазы в жидкую сохраняется простое соотношение:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{k_2}{k_1} [RH] \quad (IX.5)$$

При окислении же других соединений (например, метилэтилкетона, этанола) в их смесях с неполярными растворителями — бензолом, CCl_4 , деканом, наблюдается существенное влияние среды на выход продуктов реакции во времени, причем, как было установлено [8, 9, 12, 13], основное влияние растворитель оказывает на скорость ω_2 реакции образования гидроперекиси.

Взаимодействие между $RO_2\cdot$ и RH , а также реакцию рекомбинации радикалов $RO_2\cdot$ в случае окисления полярных органических соединений можно с достаточным основанием рассматривать как взаимодействия между двумя диполями. Тогда для описания зависимости скорости этих реакций от полярности среды можно использовать простое уравнение Кирквуда, справедливость которого для неосложненных специфической сольватацией гетеролитических процессов была неоднократно доказана в ряде работ (см. гл. V и VIII). На рис. IX.1 и IX.2 в координатах уравнения Кирквуда приведены данные о кинетике окисления метилэтилкетона в смесях с бензолом различного состава и при различных температурах [9] и данные о кинетике окисления стирола в растворителях различной химической природы и полярности [16]. В обоих случаях вполне удовлетворительно соблюдается линейная зависимость

между логарифмом наблюдаемой скорости окисления углеводов и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$.

Расчеты дипольных моментов переходных комплексов из кинетических данных, аналогичных приведенным на рис. IX.1 и IX.2, нецелесообразны, так как полученные значения $\mu_{\text{хп}}$ нельзя надежно отнести к той или иной стадии сложного цепного процесса. Действительно, учитывая, что в выражение для скорости любой радикально-цепной реакции в растворе в простейшем случае входят [см. уравнение (IX.4)] константы скорости продолжения цепи

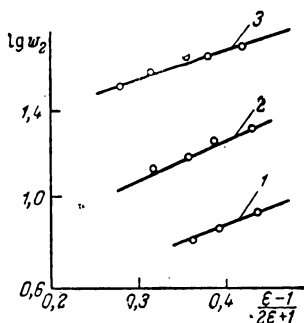


Рис. IX.1. Зависимости скорости окисления метилэтилкетона от полярности среды в смеси метилэтилкетона с бензолом при различных температурах [9]:
1 — 100 °C; 2 — 122 °C; 3 — 145 °C.

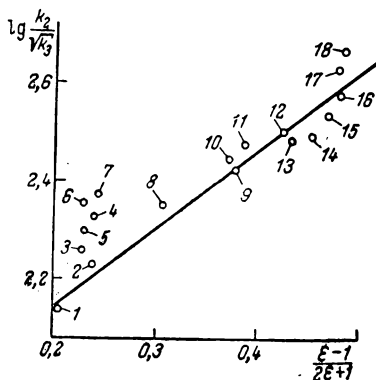


Рис. IX.2. Зависимость $\lg k_2/\sqrt{k_3}$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ в реакции окисления стирола [16]:

1 — н-декан; 2 — *трет*-бутилбензол; 3 — четырехлористый углерод; 4 — толуол; 5 — *п*-кислот; 6 — бензол; 7 — стирол; 8 — пропионовая кислота; 9 — хлорбензол; 10 — бромбензол; 11 — уксусная кислота; 12 — *о*-дихлорбензол; 13 — *трет*-бутанол; 14 — *изо*-пропанол; 15 — этанол; 16 — нитробензол; 17 — нитрометан; 18 — ацетонитрил.

k_2 , скорости обрыва цепи k_3 и инициирования $k_{\text{ин}}$, нетрудно понять: изменение общей скорости цепного процесса в зависимости от свойств среды (в частности, от полярности) может являться результатом влияния этих свойств на любую из рассмотренных стадий. Например, увеличение эффективной скорости реакции можно объяснить как увеличение скорости продолжения цепи с ростом ϵ , так и замедлением реакции обрыва цепи в полярной среде. Часто из-за отсутствия данных об элементарных константах удается лишь по косвенным признакам установить, на скорость какой стадии оказывает основное влияние изменение полярности среды [17]. Поэтому наибольший интерес представляют такие исследования, в которых установлено влияние полярности растворителя не на общую скорость радикально-цепной реакции, а на скорость отдельных ее стадий.

С помощью метода хемилюминесценции удается непосредственно в ходе процесса окисления независимым путем измерять константы скорости рекомбинации некоторых радикалов, обрывающих цепи [12], и при известных скоростях инициирования и общей скорости реакции определить влияние растворителя отдельно на константы k_2 и k_3 . Данные по окислению метилэтилкетона в смесях его с растворителями различной природы и полярности показали [12,13], что с увеличением ϵ среды происходит увеличение одновременно констант скорости роста и обрыва цепи. Для обеих констант хорошо выполняется уравнение Кирквуда.

Значения дипольных моментов активированных комплексов, рассчитанные из кинетических данных о влиянии среды на скорости продолжения и обрыва цепи при окислении метилэтилкетона в смесях его с различными растворителями, равны соответственно $8,0 \div 8,5$ и $11,0 - 12,5 D$. Если предположить, что в переходном комплексе происходит примерно полуторакратное удлинение связей, можно рассчитать $\mu_{x\ddagger}$ векторным сложением по правилу параллелограмма для различных структур переходных комплексов в реакциях продолжения и обрыва цепи [8, 15]. Расчетные значения $\mu_{x\ddagger}$ и значения, полученные из кинетических данных, удовлетворительно совпадают.

Результаты исследования зависимости энергии и энтропии активации от полярности среды при окислении метилэтилкетона показали [14, 15], что теория влияния диэлектрической проницаемости на гетеролитические реакции диполь-дипольного взаимодействия [18] (см. гл. V) может быть применена и для реакций с участием свободных радикалов. На основании кинетических данных удалось, в частности, найти энергетическую и энтропийную составляющие свободной энергии активации и их зависимость от полярности среды, расстояние максимального сближения реагентов в переходном комплексе: радикала с молекулой в реакции продолжения цепи и двух радикалов в реакции квадратичного обрыва цепи, и рассчитать распределение зарядов в нем [14, 15]. Так, найдено, что при окислении метилэтилкетона в переходных комплексах реакций продолжения и обрыва цепи разделение зарядов $\delta = 0,6 \div 0,7$ заряда электрона.

Следует отметить, что случаи, когда удается отчетливо наблюдать влияние полярности среды на радикальные реакции, довольно редки. Часто наряду с качественным соблюдением уравнения Кирквуда наблюдается весьма существенное влияние специфической сольватации. Такое влияние наблюдается, например, при окислении этилового спирта в смесях его с бензолом [8], а также метилэтилкетона в смесях его с нитробензолом [12] и в ряде других реакций, которые мы в дальнейшем рассмотрим. Необходимо всегда иметь в виду возможность образования в результате соль-

ватации более активных или менее активных форм реагирующих частиц (в данном случае радикалов), наличие которых в системе может привести к формальному соблюдению линейной зависимости между $\lg k$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, не отвечающей действительности. Так, при переходе от уксусной кислоты к воде происходит [19] замедление реакции распада гидроперекиси *трет*-бутила в присутствии ацетата кобальта в качестве катализатора. Несмотря на хорошие линейные корреляции между $\lg k$, E и ΔS^\ddagger с параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, эти данные не следует трактовать с чисто электростатических позиций, учитывая, что образование водородной связи между гидроперекисями и кислотами приводит к образованию сольватированной гидроперекиси, реакционная способность которой значительно выше, чем свободной [20, 21].

§ 2. СОЛЬВАТАЦИЯ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Независимо от того, участвует ли растворитель в комплексообразовании с радикалом или молекулой, с которой взаимодействует радикал, влияние среды сводится к образованию новых кинетически активных (или неактивных) частиц. Физико-химическая природа комплексов радикалов с растворителями ничем не отличается от природы молекулярных комплексов. Обычно это комплекс с водородной связью либо другие виды комплексов с переносом заряда (чаще всего π -комплексы). Данных о комплексообразовании радикалов с различными соединениями гораздо меньше, чем данных о комплексообразовании нейтральных молекул. В значительной мере это связано с тем, что свободные радикалы обычно образуются в ходе химических превращений, быстро гибнут на той или иной стадии реакции и об их сольватации можно судить лишь по изменению кинетических закономерностей процесса. Только в последнее десятилетие в связи с бурным развитием химии стабильных радикалов появились реальные возможности для изучения сольватации радикалов и выяснения вопроса об участии неспаренного электрона в образовании слабых донорно-акцепторных связей в комплексах радикалов с растворителем [7, 22].

Вообще реакции стабильных радикалов являются прекрасными модельными системами, на основе которых сравнительно доступными приемами можно выяснить роль сольватации в гомолитических процессах. Одной из особенностей кинетики реакций с участием стабильных радикалов является простота кинетической схемы, что для гомолитических реакций чрезвычайная редкость. Стабильные радикалы либо вообще не вступают в реакции рекомбинации и диспропорционирования между собой, либо скорость этих реакций очень мала. Кроме того, образующиеся в промежуточных стадиях (если такие имеются) короткоживущие свободные

радикалы гибнут при встрече со стабильными радикалами, которые в данном случае выступают в качестве «ловушек». Учитывая, что стабильные радикалы легко идентифицировать физико-химическими методами (наиболее совершенным из них является метод ЭПР), эффекты, вызванные сольватацией радикалов и изменением их реакционной способности при переходе от одного растворителя к другому, можно сравнительно легко измерить. Именно поэтому основные количественные исследования сольватации радикалов в жидкой фазе получены с помощью стабильных радикалов. Используя метод ЭПР для изучения свойств неспаренного электрона в стабильном радикале и наблюдая за изменением этих свойств в результате сольватации радикала, можно достаточно глубоко исследовать физико-химическую природу сольватации.

Большие возможности для исследования механизма сольватации радикалов открывает метод ЯМР [28]. Неспаренный электрон частично локализуется на молекуле растворителя, сольватирующего радикал, и поэтому появляется изотропное сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с магнитными ядрами молекул растворителя. Знак и величина этого взаимодействия являются характеристиками типа сольватации. Сверхтонкое взаимодействие можно обнаружить методом ЯМР либо по парамагнитным сдвигам, либо по изменению времени ядерной релаксации T_1/T_2 . Определенные перспективы при изучении механизма сольватации радикалов дают исследования динамической поляризации ядер (двухчастотный резонанс).

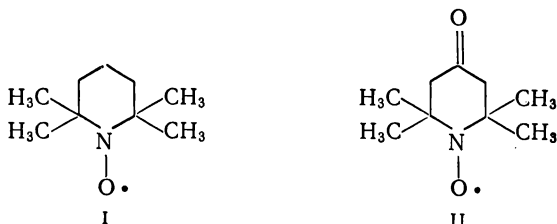
При исследовании методом ЭПР стабильных органических радикалов в жидкой фазе было найдено, что сверхтонкое взаимодействие в этих радикалах существенно зависит от растворителя. Причиной изменения константы СТВ при замене растворителя является дополнительная делокализация неспаренного электрона по радикалу и лиганду, обусловленная сольватацией. Попытки связать изменение констант СТВ с полярностью растворителей в общем следует считать неудачными, хотя неоднократно наблюдались определенные корреляции между константами СТВ и ϵ среды [24] или дипольными моментами растворителя [25]. Для некоторых феноксильных, нитроксильных и других радикалов найдена линейная зависимость между константами СТВ и μ_s , которая не соблюдалась лишь в растворителях, способных к образованию водородной связи с атомом радикала, несущим неспаренный электрон. Можно указать также на попытку связать изменение констант СТВ радикалов с эмпирическими характеристиками полярности растворителей, в частности с параметрами Z Косовера [26].

Обнаруженные линейные зависимости между константами СТВ различных радикалов и потенциалом ионизации растворителя [27, 28] однозначно доказывают донорно-акцепторную природу комплексов, образующихся между радикалом и растворителем,

Так, при сольватации радикалов — производных дифенилпикрил-гидразильного радикала — изменение суммарной константы, характеризующей спиновую плотность на молекуле радикала, в растворах ароматических растворителей (π -доноров), в гидроксилсодержащих растворителях и аминах и эфирах (n -доноров) составляет 6—8%, что указывает на частичный перенос заряда при комплексообразовании между радикалом и молекулой растворителя [27].

Мы не будем детально рассматривать причины изменения сверхтонкой структуры спектров ЭПР радикалов в жидкой фазе. По существующей в настоящее время теории взаимодействия радикалов со средой [29], изменения констант СТВ и ширины линий в спектре ЭПР происходит в результате перераспределения π -электронной спиновой плотности, вызванного присоединением (образование слабой донорно-акцепторной связи) молекулы растворителя к атому, несущему неспаренный электрон. Вследствие комплексообразования с растворителем происходит изменение электроотрицательности парамагнитного атома. Электронная плотность на этих атомах для ряда радикалов — производных семихинона, рассчитанная Генделем [29] по методу Хьюккеля, с учетом изменения кулоновских интегралов кислородного атома (имеющего неспаренный электрон) при взаимодействии его с растворителем (этанол—вода) удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными ЭПР.

Весьма подробно вопрос о комплексообразовании радикалов с гидроксилсодержащими и ароматическими соединениями изучен в работах Бучаченко [7, 23, 30—33]. В табл. IX.1 приведены данные о влиянии растворителя на константы изотропного СТ-взаимодействия с ядрами ^{14}N двух стабильных радикалов



у которых неспаренный электрон делокализован по связи N—O .

Как видно из табл. IX. 1, в некоторых растворителях (метаноле, уксусной кислоте, воде), способных к образованию водородной связи, происходит существенное изменение констант СТВ. Одновременно наблюдается некоторое уменьшение g -фактора в этих растворителях [31]. Оба эффекта, очевидно, не связаны с изменением полярности среды, поскольку значения a^{N} в ряду растворителей с различной ϵ , не являющихся донорами протонов для образования

Таблица IX.1. Константы СТВ радикалов I и II в различных растворителях [31]

Растворитель	ϵ	$a^N, \text{с}^*$	
		I	II
Гептан	2,0	15,6	15,6
Тетрахлорметан	2,2	15,6	—
Бензол	2,3	15,6	—
Тетрагидрофуран	7,4	15,7	—
Ацетон	20,7	15,6	15,6
Хлороформ	4,7	15,6	—
Нитробензол	34,8	15,7	—
Метанол	32,6	16,3	16,3
Уксусная кислота	6,2	16,6	—
Вода	78,5	17,1	17,1

* Точность $\pm 0,2 \text{ с}$.

водородной связи, практически не изменяются. Увеличение констант СТВ, отражающих изменение спиновой плотности на атоме азота, означает, что в образовании водородной связи принимает некоторое участие неспаренный электрон радикала.

Следует отметить: именно водородная связь наиболее сильно влияет на ЭПР-спектры стабильных радикалов. Образование других комплексов (типа КПЗ) труднее заметить по изменению констант СТВ или g -фактора. Однако в общем случае это зависит от типа радикала и степени смещения равновесия в сторону образования комплекса радикал — растворитель. Параметры спектров ЭПР ряда азотнокислых радикалов типа I и II практически не изменяются при замене инертных углеводородных растворителей ароматическими (см. табл. IX.1), хотя не вызывает сомнения, что между радикалом и растворителем образуются π -комплексы, так как происходит изменение реакционной способности радикалов в различных реакциях (см. гл. IX, § 3). Об этом свидетельствуют также данные УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Исследовать комплексообразование радикала с растворителем удобнее всего в смешанных бинарных системах. При этом в ряде случаев удастся наблюдать постепенный переход несольватированной формы радикала в сольватированную по изменению формы и характеристик спектров ЭПР [29, 31]. Особенно отчетливо этот переход прослеживается по спектрам ЭПР радикалов, образующих водородную связь с растворителем. Так, спектр ЭПР стабильного радикала I представляет собой триплет, положение и ширина компонент которого практически не изменяется в таких растворителях, как тетрахлорметан, гептан, ацетон [31]. При сравнении спектров ЭПР радикала I в этих растворителях со спектром его в воде

(рис. IX. 3) нетрудно увидеть, что левая компонента триплета сдвинута во втором случае в сторону сильных солей. Расщепление этой полосы в спектре ЭПР радикала I за счет образования водородной связи. На рис. IX. 3, б представлены сигналы ЭПР, относящиеся к свободным (1, 2) и сольватированным (3—6) радикалам, появляющимся при увеличении доли воды в системе ацетон — вода.

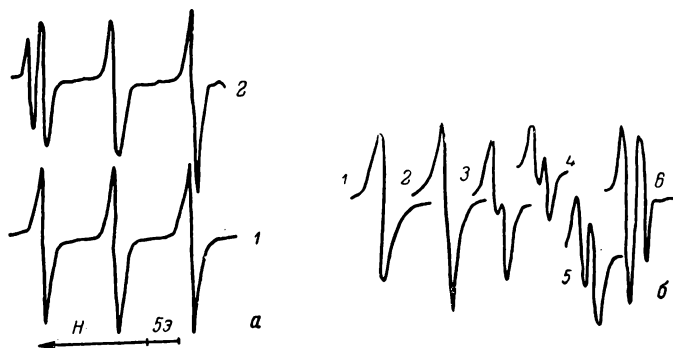


Рис. IX. 3. Спектры ЭПР [31] радикала I:

a — спектр радикала в ацетоне (1) и воде (2); *б* — положение левых компонент спектров радикала в смесях ацетона с водой при различных соотношениях $[H_2O]/[ацетон]$: 1—0,06; 2—0,4; 3—0,5; 4—0,67; 5—1,0; 6—вода без ацетона.

При наличии находящихся в равновесии свободных R_0 и сольватированных радикалов R_S



средняя величина константы СТВ будет тогда суммой констант СТВ радикалов R_0 и R_S с учетом их мольных долей N_0 и N_S в растворе:

$$a = N_0 a_0 + N_S a_S \quad (IX. 7)$$

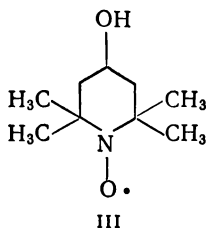
Можно показать, что в избытке растворителя S (по сравнению с концентрацией радикалов) выражение для константы равновесия (IX. 6) с учетом (IX. 7) имеет вид:

$$K[S] = \frac{a - a_0}{a_S - a} \quad (IX. 8)$$

Для расчета константы равновесия K необходимо знать константы СТВ a_0 и a_S . Если предположить, что в чистом растворителе S равновесие (IX. 6) практически полностью сдвинуто вправо, экспериментальную константу СТВ в этом растворителе можно считать равной a_S . Например, при сольватации радикала I водой

в ацетоне значения a_0 и a_s равны 15,6 и 17,1 э [31]. Расчет константы равновесия комплексообразования радикала I с водой дает значение $1,25 \cdot 10^{-22}$ см³/молекула ($7,5 \cdot 10^{-2}$ л/моль) при 19 °С. Энергия водородной связи, найденная из температурной зависимости константы равновесия, составляет $2,4 \pm 1$ ккал/моль. Для радикала II константа равновесия комплексообразования с водой составляет $7 \cdot 10^{-22}$ см³/молекула ($4,2 \cdot 10^{-2}$ л/моль), а с метанолом $2 \cdot 10^{-22}$ см³/молекула ($1,2 \cdot 10^{-1}$ л/моль). Значения энергии водородной связи равны 4—5 ккал/моль [31]. Следовательно, энергия водородной связи при образовании сольватированных растворителем радикалов примерно равна энергии водородной связи, возникающей между двумя частицами, не имеющими неспаренные электроны.

Так же как и нейтральные молекулы, радикалы способны к образованию внутримолекулярной водородной связи. Это происходит, когда в молекуле радикала имеется одна или несколько групп — доноров водородной связи, как, например, в радикале:



Определенную информацию о механизме специфического взаимодействия между радикалом и растворителем можно получить, как уже отмечалось, из данных ЯМР. Так, образование сольватированных за счет водородной связи радикалов легко наблюдать по появлению в спектрах ЯМР парамагнитных сдвигов протонов молекул растворителей [23]. Появление изотропного СТВ неспаренного электрона с ядрами молекул растворителя является результатом делокализации неспаренного электрона радикала при его комплексообразовании с растворителем.

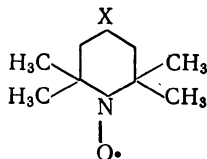
Химический сдвиг ($H - H_0$) сигналов ядер молекул растворителя связан с константой СТВ следующим соотношением:

$$H - H_0 = -a_i f \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_i} \right) \left(\frac{\gamma_e H_0}{4kT} \right) \quad (\text{IX. 9})$$

где a_i — константа СТВ с ядрами типа i ; γ_e и γ_i — гироманнитные отношения электрона и ядра; $f = n(N/N_0)$ — параметр, характерный для данной пары растворитель — радикал (N и N_0 число частиц радикала и растворителя в 1 см³ раствора, n — координационное число комплекса).

Для выяснения механизма делокализации неспаренного электрона данные о константах СТВ с ядрами молекул растворителя

представляют большой интерес. В табл. IX. 2 приведены данные [33] о константах СТВ, полученных из химических сдвигов протонов некоторых растворителей (в основном гидроксилсодержащих). Химические сдвиги наблюдали в присутствии азотокисных радикалов типа:



где X — CH₂, CO CHOH.

Таблица IX.2. Константы СТВ (в э) с протонами различных растворителей, образующих водородную связь с радикалом

Растворитель	$a_{\text{OH(NH)}}^{\text{H}}$	$a_{\alpha\text{-CH}}^{\text{H}}$	$a_{\beta\text{-CH}}^{\text{H}}$
H ₂ O	—0,56		
HOД	—0,56		
CH ₃ ОН	—0,485	0,066	
CH ₃ CH ₂ ОН	—0,363	0,058	0,025
(CH ₃) ₂ СНОН	—0,363	0,044	0,013
(CH ₃) ₃ СОН	—		0,01
(CH ₂ ОН) ₂	—0,264	0,074	
C ₆ H ₅ CH ₂ ОН	—0,52	0,055	
CH ₂ =CH—CH ₂ ОН	—	0,033	0,055
CH ₃ COOH	—0,435		0
HCCl ₃		—0,396	
H ₂ CCl ₂		—0,088	
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	—0,051	0,033	0,018
H ₂ C—CH ₂ \ / NH	—0,3	0,04	

Нетрудно заметить ряд особенностей делокализации неспаренного электрона при образовании водородных связей между радикалом и протонодонорным растворителем. Видно, например, что константы СТВ с протонами, принимающими непосредственное участие в образовании водородной связи, во всех случаях отрицательны. Для протонов углеродного скелета константы СТВ положительны, причем уменьшаются при удалении протона вдоль углеводородной цепи [33]. Отметим, что при изучении комплексообразования радикалов с ароматическими соединениями методом ЯМР не удается отчетливо наблюдать делокализацию неспаренного электрона по молекуле растворителя [34]. При образовании между радикалом и растворителем π -комплекса делокализация неспаренного электрона, вероятно, очень мала [7].

Доказательства локализации спиновой плотности на молекулах, образующих комплексы с радикалом, можно получить не только при измерении химических сдвигов ядер в спектрах ЯМР радикалов в различных растворителях, но и при изучении аномалий в отношении времен ядерной магнитной релаксации T_1/T_2 (T_1 — время спин-решеточной релаксации, T_2 — время спин-спиновой релаксации). В ряде случаев удалось отчетливо наблюдать отклонение T_1/T_2 от единицы при изучении ядерной магнитной релаксации протонов или ядер фтора растворителей в присутствии различных радикалов [34—36]. Так, по данным измерения времен протонной релаксации T_1 и T_2 методом спинового эха в хлороформе, ацетонитриле, 1,1-дихлорэтане, диоксане, бензоле, 1,3,5-трифторбензоле, нитробензоле и нитрометане, содержащих дифенилпикрилгидразильные радикалы, величина T_1/T_2 изменяется от 1,12 до 2,6 [36]. Это вызвано комплексообразованием между радикалом и растворителем, что подтверждается также симбатностью между изменением T_1/T_2 и потенциалом ионизации растворителя: чем ниже потенциал ионизации растворителя, тем больше степень смещения электрона с радикала на лиганд.

§ 3. РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ С РАСТВОРИТЕЛЕМ В КИНЕТИКЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Влияние специфической сольватации на скорости радикальных реакций в жидкой фазе в общем случае возникает благодаря существованию сольватационных равновесий, в результате которых происходит образование более активных или менее активных форм реагентов. При этом автоассоциация частиц тоже может оказать влияние на скорость реакции, причем в связи с различной степенью такой ассоциации в зависимости от природы растворителя ее влияние на скорость может оказаться существенно различным.

Поскольку в гомолитических реакциях принимают участие как свободные радикалы, так и нейтральные молекулы, вопрос о роли среды в таких процессах следует рассматривать, учитывая возможность сольватации тех и других частиц в растворе. Подобное рассмотрение позволяет довольно четко выяснить основные закономерности специфической сольватации в радикальных реакциях [7]. На реакционную способность радикалов в гомолитических реакциях оказывает влияние не только сольватация атома, несущего неспаренный электрон, но и взаимодействие других атомов и функциональных групп радикала с растворителем. Учитывая существенное влияние полярности структуры радикала на его реакционную способность [37], образование комплексов с водородной связью между молекулой растворителя и функциональной группой радикала, расположенной вдали от реакционного центра (например,

радикал типа III), может привести к достаточно серьезному изменению кинетических закономерностей реакции.

Определенное влияние оказывает комплексообразование реагентов с растворителем или их автоассоциация и на реакции (или стадии) образования радикалов при термическом или каталитическом распаде соединений — источников свободных радикалов (перекисей, гидроперекисей, азосоединений и др.). Особенно сильный эффект, связанный с ассоциацией за счет водородных связей, наблюдается при распаде гидроперекисей. Доказано, что в инертной среде гидроперекиси, ассоциированные в димеры, обладают значительно большей реакционной способностью, чем мономерные [38]. В жидкой фазе энергии активации распада гидроперекисей часто на 10—20 ккал/моль ниже, чем в газовой фазе.

Сильное снижение энергии активации и ускорение распада гидроперекисей наблюдается в гидроксилсодержащих растворителях или в присутствии других соединений, образующих с гидроперекисями водородные связи [4, 38—40]. Так, сравнение констант скорости распада гидроперекиси *трет*-бутила в хлорбензоле и бутаноле показывает, что реакционная способность мономерной ROOH и ассоциата



при 115 °C различается примерно в 20 раз [38]. Изменение энергии активации распада этой гидроперекиси при переходе от хлорбензола к бутанолу составляет 13 ккал/моль (в хлорбензоле $E = 33$ ккал/моль, в бутаноле $E = 20$ ккал/моль [38]).

Аналогичные закономерности наблюдаются и при распаде гидроперекисей в присутствии кислот. Например, распад (при 120 °C) комплекса гидроперекиси *n*-декана с двумя молекулами капроновой кислоты протекает в 5 раз быстрее, чем распад несольватированной гидроперекиси, причем энергии активации этих реакций равны 16,1 и 23,8 ккал/моль [21].

Для некоторых реакций образования радикалов, в частности для реакций распада азосоединений, протекающих по схеме



влияние среды обычно трактуется как результат эффекта клетки [5], однако это не означает, что в данном случае вообще не происходит сольватации исходной частицы [41—43]. Так, при переходе от циклогексана к бензолу, хлорбензолу, анизолу, бензонитрилу константа скорости распада фенилазотрифенилметана уменьшается всего на 5—25%. Однако в этом же ряду происходит возрастание энергии активации реакции на $2 \div 4,5$ ккал/моль [43]. Увеличивается также и энтропия активации, причем таким образом, что

между E и ΔS^\ddagger наблюдается компенсационный эффект, благодаря которому среда не оказывает существенного влияния на скорость реакции.

Исследования теплот растворения фенилазотрифенилметана в различных средах показывают, что при переходе от циклогексана к ароматическим растворителям происходит изменение $\Delta H_{\text{сольв}}$ на $2 \div 2,5$ ккал/моль [44], т. е. в этих растворителях происходит сольватация исходного реагента. Рост энергии активации и симбатность между ΔS^\ddagger и энтропией плавления ароматических растворителей, отмеченная в работе [43], указывают на то, что процессу распада комплекса реагент — растворитель предшествует стадия десольватации. Таким образом, при распаде азосоединений процесс комплексообразования с растворителем тормозит реакцию.

Наибольший интерес для выяснения кинетических последствий сольватации реагирующих частиц в радикальных реакциях представляют кинетические данные о влиянии растворителей на бимолекулярные реакции радикалов с молекулами. В кинетике этих реакций сольватационные эффекты являются результатом взаимодействия радикалов с растворителем и ассоциации между растворителем и нейтральной молекулой, которая атакуется свободным радикалом. В обоих случаях, как показывает анализ имеющихся кинетических данных [7], образование комплекса с растворителем приводит к торможению радикальных реакций.

В некотором роде исключением можно считать те реакции, в которых образование комплекса происходит между радикалом и молекулой реагента, выступающего часто в качестве растворителя или компонента бинарной системы. Однако наблюдаемые в таких реакциях закономерности не следует, вероятно, связывать с чисто сольватационными эффектами. Действительно, если между радикалом $R\cdot$ и реагентом (растворителем) RH образуется комплекс за счет водородной связи, то этот комплекс является по существу «заготовкой» переходного состояния. Ускорение реакции в таких системах вполне закономерно. К сожалению, экспериментальных данных для детального исследования этого вопроса совершенно недостаточно.

Влияние сольватации радикалов и молекул растворителем, не являющимся реагентом, изучено значительно более основательно, и в настоящее время главные кинетические закономерности поддаются разумной трактовке с позиций существующих представлений о роли специфической сольватации в кинетике реакций. Типичные примеры радикальных процессов, в которых ощутимы сольватационные эффекты, следует рассмотреть подробнее.

В работах Денисова [45, 46] однозначно доказано снижение реакционной способности радикалов $RO\cdot_2$ в растворителях, сольватирующих радикал за счет водородной связи. При изучении кинетики

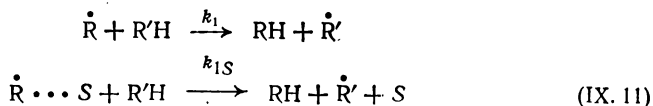
окисления циклогексанола было показано [45], что образующаяся в качестве промежуточного продукта α -кетогидроперекись в присутствии воды значительно медленнее реагирует с исходным углеводородом, чем в отсутствие гидроксилсодержащего компонента. График зависимости эффективной скорости реакции от содержания воды представляет собой кривую с насыщением: при малых концентрациях воды скорость реакции резко падает, а при содержании H_2O 8—10% перестает зависеть от концентрации воды [45]. Эффект торможения реакции за счет образования сольватированных водородной связью радикалов превышает эффект ускорения реакции за счет увеличения диэлектрической проницаемости среды [17, 46].

Есть данные о том, что сольватация радикалов оказывает влияние не только на кинетические параметры реакции, но и приводит также к изменению направления цепной реакции, вследствие чего в системе появляются новые продукты [47], или к изменению так называемой селективности процесса [48]. Последнее фактически означает, что в результате сольватации радикала RO_2^\cdot соотношение констант скорости реакций продолжения цепи и рекомбинации радикалов изменяется. Наиболее ценными поэтому являются те немногочисленные работы, в которых установили влияние сольватации радикалов не на эффективную скорость и состав продуктов цепной реакции, а на кинетику протекания той или иной стадии сложного процесса. Может, в частности, оказаться, что характер зависимости эффективной константы скорости от концентрации комплексообразующего растворителя не будет иметь ничего общего с характером зависимостей соответствующих элементарных констант. В качестве примера на рис. IX. 4 приведены данные по окислению метилэтилкетона в присутствии метанола [49].

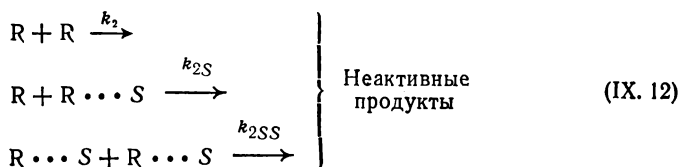
В общем случае в любой радикально-цепной реакции в растворе, когда имеет место равновесие типа



могут протекать две реакции продолжения цепи



и три реакции обрыва цепи



Количественный анализ кинетики столь сложной схемы принципиально возможен, если имеются данные об изменении констант скорости элементарных стадий продолжения и обрыва цепи в зависимости от состава среды. В этом отношении хорошим примером являются данные по окислению метилэтилкетона в присутствии

воды и спиртов, образующих с перекисными радикалами комплексы за счет водородной связи типа $RO_2\cdots HOR$ [49—51].

Типичные зависимости истинных констант скорости продолжения и обрыва цепей от концентрации RON (RON) приведены на рис. IX.5. Характерно то, что при определенном составе кон-

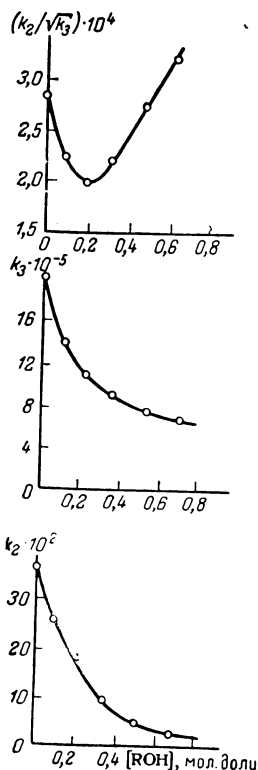


Рис. IX.4. Зависимость скоростей окисления метилэтилкетона при 60 °С от концентрации метанола в системе [49].

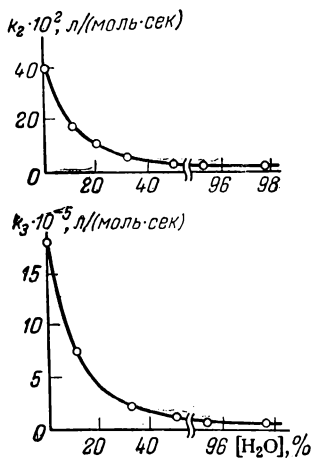


Рис. IX.5. Зависимость констант скорости k_2 и k_3 [в л/(моль · сек)] при окислении метилэтилкетона от содержания воды в смеси при 60 °С [51].

станты скорости стремятся к предельным значениям. Это позволяет оценить реакционную способность сольватированного радикала в соответствующей стадии цепного процесса, если предположить, что в области, где скорость не зависит от концентрации RON , сольватационное равновесие практически полностью сдвинуто вправо. В табл. IX.3 представлены кинетические данные по реакции окисления метилэтилкетона в присутствии воды. Видно, что константы

скорости роста и обрыва цепи с участием несольватированных радикалов в 20—25 раз больше соответствующих констант скорости реакций с участием радикалов типа $\cdot R \cdots S$.

Таблица IX.3. Кинетические параметры процесса окисления метилэтилкетона в смесях его с водой при 60 °C [51]

Реакция	k , л/(моль·сек)	E , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, кал/(град·моль)
$\dot{R}O_2 + RH$ (k_1)	$3,9 \cdot 10^{-1}$	8,4	37,4
$\dot{R}O_2 \cdots S + RH$ (k_{1S})	$2,0 \cdot 10^{-2}$	16,5	19,0
$\dot{R}O_2 + \dot{R}O_2$ (k_2)	$1,8 \cdot 10^6$	1,6	27,3
$\dot{R}O_2 \cdots S + \dot{R}O_2$ (k_{2S})	$7,2 \cdot 10^4$	4,6	24,8
$\dot{R}O_2 \cdots S + \dot{R}O_2 \cdots S$ (k_{2SS})	$4,5 \cdot 10^5$	—	—

* Константа равновесия $\dot{R}O_2 + H_2O \rightleftharpoons \dot{R}O_2 \cdots H_2O$ $K = 7,6 \cdot 10^{-4} \exp. 4800/RT$ л/моль.

В реакциях продолжения и обрыва цепи, протекающих с участием сольватированного водой радикала $\dot{R}O_2$, наблюдается увеличение энергии активации. Это не удивительно, если учесть, что теплота комплексообразования составляет 4,8 ккал/моль. Увеличение энергии активации в некоторой степени компенсируется уменьшением отрицательности энтропии активации. Вероятно, прежде, чем произойдет реакция сольватированных радикалов с RH или между собой, должен произойти процесс десольватации.

В настоящее время нет данных для того, чтобы связать кинетические эффекты, обусловленные образованием водородной связи, со строением радикалов, связанных в комплексы, или природой растворителя, являющегося донором водородной связи. В большинстве случаев, вероятно, следует считать доказанным, что комплекс радикал — растворитель имеет состав 1 : 1, хотя в принципе возможны и более сложные ассоциаты. На основании приведенных ниже результатов исследования окисления при 60 °C метилэтилкетона радикалами — комплексами типа $\dot{R}O_2 \cdots HOR$ в воде, метаноле и бутаноле можно сделать вывод о слабой зависимости реакционной способности радикалов — комплексов от строения комплексообразующего растворителя, если процесс комплексообразования осуществляется за счет водородной связи:

Растворитель	H ₂ O [51]	CH ₃ OH [49]	трет-С ₄ H ₉ OH [49]
K , л/моль	1,10	0,70	0,64
$k_{1S} \cdot 10^2$, л/(моль·сек) .	2,0	6,7	9,0
k_{2S} , л/(моль·сек) . .	4,5	8,0	8,0
k_{2SS} , л/(моль·сек) . .	7,0	7,0	7,0

Теплоты образования водородных связей между RO_2^\cdot и H_2O , метанолом, бутанолом имеют близкие значения, соответствующие обычно наблюдаемым энергиям водородной связи с участием гидроксильной группы.

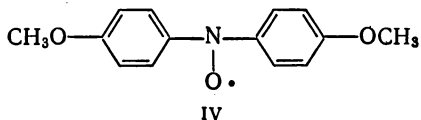
Реакционная способность радикалов существенно падает и в тех случаях, когда сольватация осуществляется не за счет водородных связей, а путем образования π -комплексов или других донорно-акцепторных комплексов с молекулами растворителя. Это подтверждает некоторые работы Рассела [52—54] по фотохимическому хлорированию углеводов (цепная реакция), данные Бучаченко [32] по реакциям отрыва атома водорода гидроксильной группы фенолов под действием азотокисных радикалов (реакция замещения с участием стабильного радикала). Имеются факты, свидетельствующие о снижении реакционной способности алкильных, алкоксильных и других радикалов [55—57] в ароматических растворителях, образующих с радикалами π -комплексы.

Величина эффекта сольватации радикала за счет образования слабой донорно-акцепторной связи радикал — растворитель зависит главным образом от основности среды и электрофильности радикала. Рассел [52] наблюдал хорошую корреляцию между реакционной способностью $\cdot\text{Cl}$ -радикала и относительной основностью целого ряда ароматических растворителей. С уменьшением электроотрицательности заместителей в бензольном ядре растворителей активность $\cdot\text{Cl}$ падает. В работе [52] автор попытался описать наблюдаемые закономерности реакции хлорирования, предположив, что в системе одновременно протекают реакции между углеводородом и свободным $\cdot\text{Cl}$ -радикалом, комплексом $\cdot\text{Cl}$ с ароматическим растворителем состава 1:1 и комплексом состава 1:2. Истинные значения соответствующих констант скорости не получены, однако оценочные расчеты свидетельствуют о том, что и константы равновесия комплексобразования, и соответствующие константы скорости достаточно ощутимо изменяются в зависимости от строения ароматического растворителя.

Отметим, что особенно сильная чувствительность реакционной способности $\cdot\text{Cl}$ -радикала к влиянию электронодонорных растворителей (в данном случае π -доноров) связана, вероятно, со значительным сродством этого радикала к электрону. Например, значения энергии сродства к электрону таких радикалов, как $\cdot\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot$, HO_2^\cdot и $\cdot\text{Cl}$, равны соответственно 25, 27, 70 и 88 ккал/моль. Естественно, что в гомолитических реакциях с участием метильного или феноксильного радикалов влияние электронодонорных растворителей должно сказываться меньше, чем в реакциях хлорирования.

Результаты кинетического исследования реакционной способности стабильных радикалов в системах, содержащих ароматические растворители, указывают на существенную роль π -комплексов

радикалов в кинетике гомолитических реакций. Так, при переходе от гептана к бензолу реакционная способность радикала



в реакции отрыва Н-атома от 2,6-ди-*трет*-бутилфенола снижается на порядок [32]. В ароматических растворителях (бензол, этилбензол) в реакциях ряда стабильных радикалов с фенолами происходит увеличение энергии активации на 4—8 ккал/моль. Измеренные в работе [32] константы скорости гибели радикалов при их реакции с замещенным фенолом являются истинными константами взаимодействия радикала с молекулой, поскольку процессы с участием стабильных радикалов не осложнены побочными реакциями. Путем анализа кинетической схемы с участием несольватированного радикала и его π -комплекса в системе инертный растворитель — бензол была рассчитана константа равновесия комплексообразования радикала IV с бензолом. Теплота комплексообразования составляет $6,4 \pm 2$ ккал/моль [32] и хорошо совпадает со значением ΔH , рассчитанным из спектрофотометрических данных по комплексообразованию радикала IV с бензолом [58].

Отметим, что закономерности протекания радикальных реакций в присутствии электронодонорных растворителей часто оказываются сложнее, чем в присутствии соединений, сольватирующих радикал за счет водородной связи. Укажем, в частности, на ускоряющее действие пиридина в реакции отрыва атома водорода от фенола под действием радикала IV [32]. Этот эффект противоречит представлению о том, что комплексообразование радикалов с электронодонорными растворителями должно резко снижать их реакционную способность.

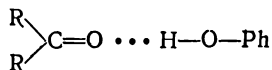
Как уже отмечалось, образование сольватных комплексов между растворителем и молекулами реагента, с которым взаимодействует свободный радикал, также приводит к снижению наблюдаемой константы скорости реакции. Аналогичные эффекты имеют место и при наличии в системе автоассоциатов реагирующих молекул, образующихся обычно за счет водородной связи. В частности, показано [59], что в реакции метильных радикалов со спиртами, протекающей путем отрыва атома водорода от гидроксильной группы, реакционноспособными оказываются только мономерные молекулы спирта. Автоассоциация в инертной среде, зависящая от концентрации спирта в системе, замедляет скорость замещения. При декарбоксилровании карбоновых кислот, протекающем путем отрыва Н• от кислоты с образованием $\text{RCOO}\cdot$, наблюдается снижение скорости реакции с увеличением концентрации кислоты, что связано с увеличением доли димеров, нереакционноспособных в

данной реакции [60]. Причиной уменьшения реакционной способности ассоциатов реагирующих молекул в радикальных реакциях в некоторых случаях может быть пространственное экранирование реакционного центра, однако детального объяснения наблюдаемого явления пока не существует [7].

Весьма убедительные данные о влиянии ассоциации реагирующих молекул с растворителем получены при изучении эффективности действия ингибиторов на цепные радикальные реакции окисления. Тормозящее действие ингибиторов, в качестве которых очень часто используют замещенные фенолы, вызвано обрывом цепей при взаимодействии радикалов RO_2^\bullet с фенолом:



Интересно, что при переходе от неполярных углеводородов к кетонам эффективность действия ингибиторов (константа скорости $k_{\text{инг}}$) в реакции окисления уменьшается примерно на 2 порядка [61]. Это объясняется образованием комплекса с водородной связью типа



Константы равновесия образования такого комплекса и значения констант скорости взаимодействия его и несольватированного фенола с RO_2^\bullet можно вычислить из экспериментальных данных [62]. Константы равновесия, рассчитанные из кинетических данных по ингибированному окислению метилэтилкетона в присутствии различных фенолов, и константы, измеренные независимым образом методом ЯМР [62], — одного порядка.

При исследовании кинетики взаимодействия три-*трет*-бутилфенокисьного радикала с нитрофенолами установили, что существенное влияние на скорость реакции оказывает межмолекулярная ассоциация нитрофенол — растворитель [63, 64]. Важным обстоятельством является то, что в случае реакции с участием *о*-нитрофенола в ацетоне, бензоле и метаноле не происходит изменения скорости реакции в зависимости от растворителя. Это указывает на несущественную роль в реакции электростатической сольватации и комплексообразования радикала с растворителем. На скорость реакции в данном случае не влияет среда, но именно этот факт как раз и подчеркивает существенную роль комплексообразования реагента с растворителем за счет водородных связей: поскольку гидроксильная группа *о*-нитрофенола связана с NO_2 -группой прочной внутримолекулярной связью, при замене бензола ацетоном или метанолом не происходит образования межмолекулярных ассоциатов реагент — растворитель. Энергия активации в таких средах одинакова и равна 12 ккал/моль.

Иная картина наблюдается в реакции с участием *m*-нитрофенола, способного образовывать водородные связи с растворителем. Реакционная способность ассоциированного фенола в сольватирующих растворителях резко снижается. При переходе от бензола к ацетону и метанолу энергия активации существенно возрастает от 10,2 до 14,7 и 17,3 ккал/моль [64]. В данном случае, так же как и в реакциях с участием сольватированных радикалов, наблюдается компенсационный эффект между ΔS^\ddagger и E . Можно предположить, что при реакции с участием сольватированных молекул (аналогично процессам с участием радикалов — комплексов) увеличение энергии активации вызвано необходимостью разрыва ассоциатов реагент — растворитель. Такая десольватация, предшествующая образованию переходного комплекса, приводит к разупорядочиванию системы, результатом чего является увеличение энтропии активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. в сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд-во АН СССР, 1950. См. с. 185.
2. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
3. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., «Наука», 1972.
4. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1958.
5. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1958.
6. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. Пер. с англ., М., Издательский центр, 1960. См. с. 35.
7. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Усп. хим., **36**, 475 (1967).
8. Заиков Г. Е., Майзус З. К., Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1175 (1962).
9. Заиков Г. Е., Нефтехимия **3**, 381 (1963).
10. Заиков Г. Е., Майзус З. К. ДАН СССР, **150**, 116 (1963).
11. Заиков Г. Е., Майзус З. К., Эмануэль Н. М., Кинетика и катализ, **7**, 401 (1966).
12. Заиков Г. Е., Вичутинский А. А., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. ДАН СССР, **168**, 1096 (1966).
13. Заиков Г. Е., Майзус З. К., ЖФХ **43**, 115 (1969).
14. Заиков Г. Е., Кинетика и катализ, **9**, 511 (1968).
15. Заиков Г. Е., Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1692 (1967).
16. Howard J., Ingold K., Can. J. Chem., **42**, 1044 (1964).
17. Hendry D. G., Russell G. A., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2368 (1964).
18. Энтелес С. Г., Тигер Р. П., Невельский Э. Я., Эпельбаум И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., № 3, 429 (1963).
19. Кузьмина Э. А., Щенникова М. К. Труды по химии и хим. технологии (г. Горький) **2** (10), 194 (1964).
20. Майзус З. К., Привалова Л. Г., Изв. АН СССР. Сер. хим., № 4 **628** (1963).
21. Привалова Л. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **161** 1135 (1965).
22. Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы. М., «Наука», 1963.
23. Бучаченко А. Л., Сысоева Н. А., Усп. хим., **37**, 1852 (1968).

24. Deguchi Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 260 (1962).
25. Mukai K., Nishiguchi H., Ishizu K., Deguchi Y., Takaki H. Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2731 (1967).
26. Briere R., Lemaire H., Rassat A., Bull. Soc. chim. France, **11**, 3273 (1965).
27. Рыжманов Ю. М., Егорова А. А., ДАН СССР, **191**, 148 (1970).
28. Oishi J., Mukai K., Nishiguchi H., Deguchi Y., Takaki H. Tetrahedron Letters, **46**, 4773 (1968).
29. Gendell J., Freed J. H., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., **37**, 2832 (1962).
30. Бучаченко А. Л. ДАН СССР, **158**, 932 (1964).
31. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Ж. структ. хим., **6**, 32 (1965).
32. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Калашникова Л. А., Нейман М. Б. Кинетика и катализ, **6**, 601 (1965).
33. Сысоева Н. А., Степанянц А. У., Бучаченко А. Л., Ж. структ. хим., **9**, 311 (1968).
34. Gutowsky H. S., Tai J. C., J. Chem. Phys., **39**, 208 (1963).
35. Самитов Ю. Ю., Ибраимов Д., Теор. и эксперим. химия, **1**, 387 (1965).
36. Сагдеев Р. З., Молин Ю. Н. Ж. структ. хим., **7**, 38 (1966).
37. Спирин Ю. Л. Усп. хим., **38**, 1201 (1969).
38. Денисов Е. Т., ЖФХ, **38**, 2085 (1964).
39. Stannett V., Mesrobian R. S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4125 (1950).
40. Заиков Г. Е., Майзус З. К., Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 256 (1968).
41. Arnett L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2027 (1952).
42. Morou A. F., Makromol. Chem., **105**, 43 (1967).
43. Alder M. G., Leffler J. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1425 (1954).
44. Bentrude N. G., Masknight A. K., Tetrahedron Letters, **27**, 3147 (1966).
45. Денисов Е. Т., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 53 (1960).
46. Соляников В. М., Денисов Е. Т., Нефтехимия, **5**, 230 (1965).
47. Rust F. F., Youngman E. A., J. Org. Chem., **27**, 3778 (1962).
48. Заиков Г. Е., Казанчева С. Д., Майзус З. К., Теор. и эксперим. химия, **2**, 60 (1966).
49. Заиков Г. Е., Майзус З. К., Эмануэль Н. М., Нефтехимия, **5**, 217 (1968).
50. Заиков Г. Е., Андронов Л. М., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. ДАН СССР, **174**, 127 (1967).
51. Андронов Л. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К., ЖФХ, **41**, 1122 (1967).
52. Russell G. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4987 (1958).
53. Russell G. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4997 (1958).
54. Russell G. A., Ito A., Hendry D. G., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2976 (1963).
55. Антоновский В. Л., Березин И. В., ДАН СССР, **134**, 621 (1960).
56. Ingold K., Can. J. Chem., **41**, 2816 (1963).
57. Russell G. A., J. Org. Chem., **24**, 300 (1959).
58. Калашникова А. Л., Нейман М. Б., Бучаченко А. Л., ЖФХ, **42**, 1144, 1968.
59. Березин И. В., Вацек К., Казанская Н. Ф., ДАН СССР, **144**, 139 (1962).
60. Березин И. В., Рагимова А. М., ЖФХ, **36**, 581 (1962).
61. Андронов Л. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. ЖФХ **41**, 2002 (1967).
62. Заиков Г. Е., Лезина В. П., Майзус З. К., ЖФХ, **42**, 1273 (1968).
63. Суханова О. П., Бучаченко А. Л., ЖФХ, **39**, 2413 (1965).
64. Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Суханова О. П., Мамедова Ю. Г. ЖФХ, **37**, 221 (1963).

В основе процессов образования макромолекул лежат обычные реакции низкомолекулярных соединений — ионные, радикальные, молекулярные реакции замещения, присоединения и т. д. Поэтому при изучении влияния среды на реакции полимеризации почти не возникает принципиально новых по сравнению с химией мономерных соединений задач, за исключением необходимости учета влияния растворителя не на эффективную константу скорости, а на константы элементарных стадий: инициирования, роста, обрыва, передачи цепи. Несмотря на определенную специфику реакций образования высокомолекулярных соединений, связанную, в частности, с увеличением молекулярного веса в ходе процесса, наличие указанных выше стадий в кинетическом отношении аналогично существованию в сложной реакции между низкомолекулярными соединениями ряда равновесных или неравновесных стадий и актов образования активных или неактивных промежуточных частиц, или новых (в зависимости от условий) конечных продуктов.

Так же, как и в реакциях низкомолекулярных соединений, наибольшую сложность здесь представляет проблема выделения из эффективной скорости реакции констант скорости элементарных стадий. Далеко не всегда удается получить константы скорости роста полимерной цепи, в связи с чем количественная оценка роли растворителя в процессах полимеризации весьма затруднена. В некоторых случаях в процессах полимеризации при замене растворителя удается очень резко изменить скорость протекания реакции, причем иногда до изменения механизма реакции роста цепи. Укажем, в частности, на резкое изменение скорости ионной полимеризации в полярных и сильно сольватирующих противоион средах, когда рост цепи, осуществлявшийся на ионных парах или более сложных ассоциатах, под действием растворителя происходит уже на более активных в кинетическом отношении центрах — свободных ионах. При радикальной полимеризации известны случаи изменения констант скорости роста цепи на несколько порядков при введении в систему специальных добавок, образующих комплексы с мономером, способные к специфической координации с активным центром растущей цепи. Последнее явление чрезвычайно распространено также при ионно-координационной полимеризации.

Влияние растворителя на полимеризацию еще далеко не ясно, но сейчас уже можно заметить основные направления и тенденции в исследованиях, которые ведутся в этой области химии. Обсуждение в данной главе проблемы влияния среды в реакциях полимеризации и поликонденсации будет основано на характерных для полимерной химии представлениях и на изложенных в первой части монографии общих представлениях о механизме сольватации частиц в жидкой фазе. При обсуждении влияния растворителя на реакции поликонденсации, в частности на реакции с участием олигомеров, отдельно будет рассмотрена связь реакционной способности полимерной цепи с ее длиной, т. е. молекулярным весом полимера. Это особенно важно в тех случаях, когда полимеризацию проводят в массе мономера (или мономеров), так как образующийся полимер выступает в качестве растворителя, взаимодействие которого с реакционным центром, осуществляющееся по любому механизму сольватации, может оказать существенное влияние на скорость процесса.

§ 1. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Рассмотреть количественно вопрос о влиянии среды на скорость радикальной полимеризации в настоящее время практически нереально. В значительной мере это связано с отсутствием достаточного количества убедительных экспериментальных данных об элементарных константах скорости. Как видно из уравнения для скорости полимеризации [1]

$$w = w_{\text{ин}}^{1/2} \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] \quad (\text{X. 1})$$

где $[M]$ — концентрация мономера.

Даже при постоянной скорости инициирования изменение эффективной скорости полимеризации в зависимости от растворителя может быть результатом изменения констант скорости роста (k_p), обрыва цепи (k_0) или одновременного изменения этих параметров. В этом отношении реакции полимеризации не отличаются от обычных цепных реакций, основные закономерности влияния среды на которые были рассмотрены в гл. IX.

Дополнительная сложность возникает, когда в результате изучения молекулярно-весовых закономерностей полимеризации выясняется необходимость принимать во внимание реакции передачи цепи на мономер или растворитель. В общем случае средняя длина полимерных цепей P равна скорости полимеризации, деленной на сумму скоростей образования различных полимерных молекул:

$$P = \frac{k_p [R \cdot] [M]}{k_0 [R \cdot]^2 [M] + k_m [R \cdot] [M] + k_s [R \cdot] [S]} \quad (\text{X. 2})$$

где $[R\cdot]$ — концентрация растущих полимерных радикалов; k_m и k_s — соответствующие константы скорости передачи цепи на мономер М или растворитель S.

Вопрос о передаче цепи на мономер или растворитель мы рассматривать не будем. Отметим лишь, что при наличии в системе реакций передачи цепи становится трудно, а иногда и невозможно установить влияние среды отдельно на константы скорости роста и обрыва.

В настоящее время не существует принципиальных сложностей в определении констант скорости реакций роста и обрыва цепи независимыми методами [1, 2], хотя на практике подчас трудно найти k_p и k_o по той или другой методике измерения в каждом конкретном случае. Поэтому данных об элементарных константах k_p и k_o полимеризации различных мономеров в растворах явно недостаточно.

На основании данных о константах k_p и k_o для различных систем можно с уверенностью утверждать, что характер изменения эффективной скорости полимеризации в зависимости от природы растворителя часто не имеет ничего общего с характером изменения элементарных констант скорости роста и обрыва полимерной цепи. В качестве примера в табл. X. 1 приведены данные одной из недавних работ [3] по радикальной полимеризации метилметакрилата, протекающей при постоянной скорости иницирования в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора. Значения $k_p/k_o^{1/2}$, приведенные в таблице, получены из кинетических данных о степени полимеризации, значения k_p/k_o измерены методом вращающегося сектора.

Таблица X.1. Влияние растворителя на скорость полимеризации метилметакрилата при 25 °С

(концентрация мономера 4,69 моль/л, концентрация инициатора $6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Растворитель	$w \cdot 10^4$, (моль/л·сек)	$k_p/k_o^{1/2}$, л ^{1/2} /(моль ^{1/2} ·сек ^{1/2})	$w_{ин} \cdot 10^7$, (моль/л·сек)	$\frac{k_p}{k_o} \cdot 10^6$	$k_p \cdot 10^{-2}$, л/(моль·сек)	$k_o \cdot 10^{-7}$, л/(моль·сек)
Бензол	0,54	0,057	0,41	12,3	2,6	2,1
Фторбензол	0,57	0,059	0,42	12,9	2,7	2,1
Хлорбензол	0,62	0,064	0,42	14,5	2,8	2,0
Анизол	0,65	0,068	0,41	16,2	2,9	1,8
Бромбензол	0,73	0,075	0,43	18,2	3,1	1,7
Бензонитрил	0,79	0,080	0,43	19,5	3,3	1,7

Видно, что в ряду ароматических растворителей при переходе от бензола к бензонитрилу наблюдается постепенное увеличение скорости полимеризации. Константа скорости роста цепи изменяется в том же направлении, чего нельзя сказать о константе скорости

обрыва цепи, которая закономерно снижается при переходе от бензола к бензонитрилу.

Не исключено, что широко распространенное мнение об отсутствии существенных изменений скорости радикальной полимеризации в зависимости от природы растворителя основано именно на данных об эффективных скоростях реакций, представляющих собой комбинацию скоростей инициирования, роста и обрыва цепи. Кроме того, техника определения элементарных констант скорости такова, что в настоящее время считается вполне удовлетворительным, когда константы скорости роста (или обрыва) цепи при полимеризации какого-либо мономера, измеренные разными авторами в различных условиях, отличаются друг от друга в 2—3 раза. При таких расхождениях влияние среды на соответствующие кинетические параметры вполне может быть «скрыто». Так, состав сополимера стирола с метилметакрилатом практически не меняется при переходе от бензола к ацетону и метанолу [4], т. е. из этих данных можно сделать вывод о независимости реакционной способности углеводородных радикалов от свойств среды. Спирин [5] отмечает при рассмотрении экспериментальных данных о константах сополимеризации на основании схемы $Q - e$ Алфрея — Прайса, что экспериментальные ошибки в определении состава сополимеров при винильной сополимеризации настолько велики, что влияние растворителя вполне может быть скрыто. Вероятно именно поэтому схема $Q - e$ вполне удовлетворительно отражает связь реакционной способности виниловых мономеров с их строением в реакциях сополимеризации без учета влияния среды на параметры Q и e [6].

Однако было бы неверным вообще исключить из рассмотрения вопрос о влиянии среды на скорость радикальной полимеризации. Из данных о некоторых реакциях, в экспериментальной точности которых не приходится сомневаться, можно легко заметить влияние среды на $k_{ин}$, k_p и k_o . Если скорость инициирования изменяется в зависимости от природы и полярности растворителя, то наблюдается и существенное изменение общей скорости полимеризации. При этом о скоростях роста и обрыва цепи в различных растворителях можно судить лишь после того, как они будут непосредственно измерены или вычислены с учетом скорости инициирования. Характерным примером реакций, протекающих с увеличением скорости полимеризации в полярных средах, является радикальная полимеризация, иницируемая комплексами с переносом заряда [7].

Принято считать, что скорость распада инициаторов мало зависит от природы растворителя. Обычно распад инициаторов — это термическая мономолекулярная реакция. Константы скорости термического распада такого широко распространенного инициатора, как азо-бис-изобутиронитрил, отличаются не более чем на 40% в ряду растворителей: диоксан, ксилол, диметилформамид, 1,2-дихлорэтан, циклогексанол, метилметакрилат, сложные эфиры [8].

Небольшое изменение скорости реакции в зависимости от природы растворителя при мономолекулярном распаде инициаторов является следствием компенсационного эффекта между ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger [8]. Скорость распада перекиси бензоила также несущественно изменяется при переходе от одного растворителя к другому, хотя в зависимости от концентрации инициатора в некоторых случаях происходит сильное изменение константы скорости реакции, обусловленное цепным механизмом разложения перекиси.

В ряде случаев при замене растворителя наблюдается изменение скорости иницирования. Наиболее простыми являются такие случаи, когда изменение скорости иницирования и общей скорости полимеризации происходит в разных направлениях. При этом легко наблюдать влияние растворителя на константы скорости роста и обрыва цепи. Например, константы скорости иницирования полимеризации акриламида под действием азо-бис-изобутиронитрила в воде, диметилсульфоксиде и тетрагидрофуране при 40°C равны соответственно $3,4 \cdot 10^{-7}$, $1,6 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·сек) [9]. Несмотря на возрастание константы скорости иницирования, эффективная константа скорости полимеризации в этом ряду растворителей снижается от $1,9 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$ л^{1/2}/(моль^{1/2}·сек), что связано с уменьшением соотношения $k_p/k_o^{1/2}$ от 3,3 до 0,05. Изменение энергии активации полимеризации от 20 в воде до 25 ккал/моль в тетрагидрофуране [9] не поддается простой интерпретации, поскольку эффективная энергия активации полимеризации является сложной величиной.

Основной причиной изменения скорости радикальной полимеризации в зависимости от природы растворителя является специфическая сольватация за счет комплексообразования мономера или полимерного радикала с растворителем. Именно такая сольватация оказывает основное влияние на протекание гомолитических реакций в растворах (см. гл. IX, § 3). Наиболее распространенным типом этой сольватации является образование комплексов с помощью водородной связи. Комплексы мономер — растворитель обычно получают за счет атомов, не находящихся в непосредственной близости к реакционному центру. Так же как и в низкомолекулярных гомолитических реакциях, образование водородной связи чаще всего снижает реакционную способность молекул по отношению к радикалу, однако это не является общей закономерностью [5]. Характерный пример — реакции сополимеризации мономеров, один из которых способен к образованию водородной связи с растворителем [10—14].

Интересно, что зависимость состава сополимера от природы растворителя существенно связана со способностью последнего к образованию водородной связи с одним из мономеров. Например, при сополимеризации стирола и метилметакрилата с акриловой или

матакриловой кислотами [11, 14], легко образующими водородные связи с такими растворителями, как эфиры, спирты, амиды, кетоны, наблюдается уменьшение содержания этих мономеров в сополимере с увеличением доли растворителя в смеси. Аналогичные закономерности наблюдали при сополимеризации 2-винилпиридина со стиролом в гидроксилсодержащих растворителях, образующих водородную связь с атомом азота 2-винилпиридина [10]. Форма зависимости содержания комплексообразующего мономера в сополи-

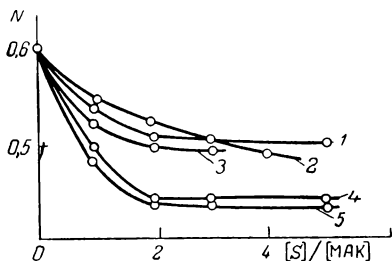


Рис. X. 1. Зависимость состава сополимера, полученного при 45°C из эквимолекулярной смеси метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) от соотношения концентраций растворитель $[S]/[МАК]$ (N — мольная доля МАК в сополимере в различных растворителях): 1 — диоксан; 2 — этиленгликоль; 3 — этанол; 4 — диметилформамид; 5 — пиридин.

связи мономер или полимерный радикал сильно отличаются по реакционной способности от соответствующих свободных частиц [5, 13, 14]. Именно благодаря существенному влиянию растворителя на реакционную способность некоторых мономеров удается путем варьирования свойств среды получать сополимеры нужного состава [14]. О возрастании реакционной способности мономера в результате образования водородной связи свидетельствуют данные по полимеризации акриламида в воде и диметилсульфоксиде [15]. Константа скорости роста цепи снижается примерно в 40 раз при переходе от сольватированного за счет водородной связи мономера в воде [$k_p = 8,2 \cdot 10^3$ л/(моль·сек)] к мономеру, слабо сольватированному таким апротонным растворителем, как диметилсульфоксид [$k_p = 2,2 \cdot 10^2$ л/(моль·сек)]. Константа скорости обрыва также снижается, но значительно меньше: от $5,5 \cdot 10^6$ до $1,10^6$ л/(моль·сек).

Плодотворной следует считать попытку учесть комплексообразование растущего полимерного радикала с мономером и растворителем с помощью соответствующих равновесий, предположив, что активными в полимеризации являются лишь комплексы радикала с мономером [16—18].

Форма зависимости содержания комплексообразующего мономера в сополимере от концентрации растворителя однозначно указывает на существование равновесия между этим мономером и растворителем: начиная с определенного соотношения мономер — растворитель, состав сополимера не изменяется, что является результатом практически полного перехода свободного мономера в сольватированный (рис. X. 1).

Данные об относительных активностях мономеров, r_1 и r_2 , которые отражают истинную реакционную способность сомономеров по отношению к «своему» или «чужому» радикалу, лишние раз свидетельствуют о том, что сольватированные за счет водородной

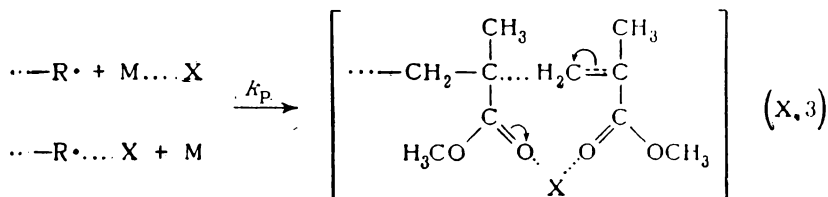
В литературе практически отсутствуют данные об изменении констант скорости роста и обрыва цепи реакций полимеризации в бинарных смешанных растворителях. В большинстве случаев бинарной системой является система мономер — растворитель, которая для получения максимально полной информации о влиянии среды на k_p и k_o безусловно не лучшая. Исследования кинетики полимеризации при низких концентрациях мономера в большом избытке бинарного смешанного растворителя, состав которого можно легко варьировать, изменяя при этом концентрацию различных сольватированных форм мономера или растущего полимерного радикала, являются крайне необходимыми для понимания причин изменения реакционной способности мономеров в зависимости от свойств растворителя.

Определенный интерес в свете рассматриваемой проблемы представляют исследования кинетики радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии различных комплексообразователей электроноакцепторной природы, в частности солей металлов. Ускорение полимеризации при добавлении комплексообразователей происходит вследствие образования более реакционноспособных форм мономера [5, 19], наличие которых приводит к увеличению константы скорости роста, а также вследствие координации мономера с растущим полимерным радикалом [20].

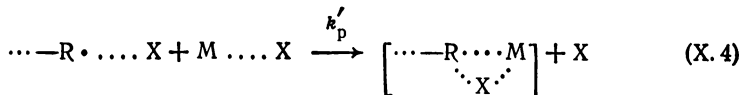
В ряде работ не только было установлено, что реакции полимеризации ускоряются в присутствии неорганических акцепторов электронов, но и прямыми опытами доказано образование комплексов с мономером. Показано, в частности: при полимеризации винилпиридинов в присутствии $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $Zn(SCN)_2$ происходит ускорение полимеризации [21, 22], причем методом ИК-спектроскопии установлено наличие реакционноспособных комплексов, содержащих две молекулы мономера и одну молекулу соли. Важно, что в процессе комплексообразования, вероятно, практически не принимает участия двойная связь мономера: при весьма существенном сдвиге полосы поглощения пиридинового кольца (иногда до 30 см^{-1}) положение полосы поглощения $C=C$ -связи практически не изменяется [22]. При комплексообразовании другого мономера — метилметакрилата с $Al(C_2H_5)_2Cl$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и $AlBr_3$ также почти не происходит смещения полосы валентных колебаний $C=C$, в то время как полоса $C=O$ -связи, принимающей прямое участие в комплексообразовании, изменяется на $100\text{—}145\text{ см}^{-1}$ в зависимости от природы акцептора [23]. Исследования спектров ЭПР растущих радикалов полиметилметакрилата в присутствии хлоридов металлов [23, 24] показали, что между ядром металла и неспаренным электроном полимерного радикала осуществляется контактное взаимодействие. В присутствии комплексообразователей происходит ошутимое уширение спектра ЭПР на $7\text{—}10\text{ э}$. Это означает, что спиновая плотность на атоме металла увеличивается. Расчет показывает:

на атоме алюминия при комплексообразовании галогенидов алюминия с радикалом полиметилметакрилата плотность неспаренного электрона составляет $0,4 \div 0,6\%$ [23].

Несмотря на снижение спиновой плотности на растущем радикале, ускорение реакции роста цепи наблюдается весьма существенное, что объясняется координационным механизмом роста цепи в радикальной полимеризации с участием неорганических комплексообразователей. При полимеризации метилметакрилата такая координация осуществляется в переходном состоянии, образующемся либо при реакции свободного полимерного радикала $\cdots\text{—R}\cdot$ с комплексом мономер — соль X, либо при реакции комплексно-связанного радикала $\cdots\text{—R}\cdot \cdots \text{X}$ со свободным мономером:



По данным Бэмфорда с сотр. [25], реакционная способность комплекса метилметакрилата с ZnCl_2 в стадии роста цепи в 3 раза выше, чем реакционная способность свободного мономера. Константы скорости обрыва цепи существенно не изменяются. В общем случае может иметь место ситуация, когда в стадии роста будет происходить взаимодействие комплексно-связанного радикала и мономера:



При этом, вероятно, $k'_p < k_p$, так как для образования замкнутой структуры переходного состояния требуется разрушение одной из координационных связей между X и донором электронов. Наблюдаемая авторами работы [26] экстремальная зависимость k_p от соотношения $[\text{AlBr}_3]/[\text{M}]$ (табл. X. 2) качественно подтверждает возможность одновременной реализации рассмотренных выше схем роста полимерной цепи. При достаточно большой концентрации AlBr_3 в метилметакрилате ($[\text{AlBr}_3]/[\text{M}] = 0,55$) происходит резкое уменьшение k_p . Как видно из табл. X. 2, это уменьшение формально не сказывается на общей скорости полимеризации вследствие увеличения константы скорости обрыва цепи даже при весьма большой концентрации AlBr_3 .

Аналогичное влияние на скорость радикальной полимеризации может оказывать комплексообразование мономеров или растущих

Таблица X. 2. Основные кинетические параметры радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии AlBr_3 при 20 °C

$\frac{[\text{AlBr}_3]}{[\text{ММА}]}$	$\omega \cdot 10^5,$ моль/(л·сек)	k_p/k_o	$k_p/k_o^{1/2},$ л ^{1/2} ·моль ^{-1/2} ·сек ^{-1/2}	$k_p,$ л/(моль·сек)	$k_o,$ л/(моль·сек)
0	1,10±0,10	$(9,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	0,042±0,002	190±60	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^7$
0,20	4,40±0,80	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,144±0,035	590±220	$(2,2 \pm 0,9) \cdot 10^7$
0,35	5,60±0,70	$(12,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$	0,310±0,078	800±310	$(0,66 \pm 0,2) \cdot 10^7$
0,55	10,6±2,50	$(10,5 \pm 2,9) \cdot 10^{-4}$	0,470±0,050	215±67	$(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^5$

цепей с растворителем. В приведенных выше примерах иногда концентрация комплексообразователей в растворе мономера была сравнима с концентрацией последнего, т. е. соли металлов в известной мере играли роль полимеризационной среды. Несомненно, исследуя влияние растворителя на скорость элементарных стадий радикальной полимеризации, можно вскрыть многочисленные детали тонкого механизма процесса, научиться изменять, если это необходимо, реакционную способность одних и тех же мономеров, что весьма важно при решении ряда технических задач химии полимеров.

§ 2. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

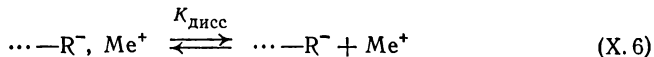
Активным центром ионной полимеризации является заряженный положительно или отрицательно конец растущей полимерной цепи — макрокатион или макроанион. Но, поскольку полимеризующаяся система в целом электронейтральна, в ней содержится соответствующее количество противоионов. Существование в системе при ионной полимеризации таких пар, как ион — противоион, определяет сильную зависимость кинетики реакции от свойств среды. В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью и сильной сольватирующей способностью макроионы, ведущие полимеризацию, могут быть свободными и находиться вдали от противоиона. Если раствор достаточно разбавлен и невозможна ионная ассоциация, то процесс полимеризации мономера в таких средах протекает на свободных ионах. В случае полимеризации углеводородных мономеров это карбанионы или карбкатионы; в случае полимеризации соединений с гетероатомами, например с атомами кислорода, азота, это оксанионы, ионы оксония, аммония и др.

В средах с низкой диэлектрической проницаемостью противоположно заряженные ионы объединены в ионные пары и полимеризация, таким образом, протекает с их участием. В общем случае эффективная константа скорости роста цепи складывается из констант скорости полимеризации на ионных парах k_p' и на свободных ионах k_p''

$$k_p = \alpha k_p' + (1 - \alpha) k_p'' \quad (\text{X. 5})$$

где α — доля свободных ионов в общей концентрации активных центров роста цепи.

В соответствии с существованием равновесия между свободными ионами и ионными парами



из константы диссоциации $K_{\text{дисс}}$ можно найти долю тех или иных активных центров в системе:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (\text{X.7})$$

При $\alpha \ll 1$:

$$\alpha = \frac{K_{\text{дисс}}^{1/2}}{c^{1/2}} \quad (\text{X.8})$$

где c — суммарная концентрация активных центров.

Наблюдаемая константа роста, таким образом, имеет вид:

$$k_p = k_p'' + (k_p' - k_p'') K_{\text{дисс}}^{1/2} c^{-1/2} \quad (\text{X.9})$$

Если известны константы скорости роста цепи при различных концентрациях активных центров, константы k_p' и k_p'' легко найти из графика зависимости $k_p - c^{-1/2}$ при известной $K_{\text{дисс}}$.

Следовательно, вопрос о влиянии среды на ионную полимеризацию сводится к рассмотрению закономерностей этого влияния отдельно на константы скорости роста цепи на свободных ионах и ионных парах, а также на константу диссоциации ионных пар*. Кроме того, надо учитывать, что возможна ассоциация ионных пар в более крупные образования, реакционная способность которых намного ниже, чем ионных пар. В большинстве случаев ассоциаты ионных пар вообще не ведут полимеризацию. Ассоциация активных центров полимеризации обычно происходит в инертных неполярных растворителях и при достаточно высоких концентрациях растущих цепей. Роль ассоциации ионных пар в кинетике различных реакций, в том числе и реакций полимеризации, подробно рассмотрена [27, 28] для процессов с участием Li-органических соединений. Введение полярных или электронодонорных растворителей в инертную среду смещает равновесие в сторону образования ионных пар и свободных ионов.

Наиболее подробно влияние среды на реакционную способность ионов и ионных пар в процессах полимеризации изучено на примере анионной полимеризации стирола. Благодаря исследованиям Шварца с сотр. [29], наиболее подробно изучивших полимеризацию

* Влияние растворителя на равновесие диссоциации ионных пар на свободные ионы рассмотрено в гл. III, § 3.

стирола в различных системах, протекающую с образованием живущих радикалов, удалось найти истинные константы k'_p и k''_p и проследить за основными закономерностями влияния растворителя на скорость роста цепи в анионной полимеризации.

Таблица X.3. Абсолютные константы скорости роста цепи [в л/(моль·сек)] на свободных полистириланионах в различных растворителях при 25 °C

Растворитель	k'_p	Литература
Тетрагидрофуран	$(6,3 \div 6,5) \cdot 10^4$	[30]
Диметоксизтан	$\sim (4 \cdot 10^4)$	[31]
2-Метилтетрагидрофуран	$(2,7 \div 3,0) \cdot 10^4$	[32]
Тетрагидропиран	$(5,9 \div 7,2) \cdot 10^4$	[32]
Тетрагидрофуран — диоксан	$\sim (6 \cdot 10^4)$	[33]
Тетрагидрофуран — бензол	$(4,0 \div 7,0) \cdot 10^4$	[34]

В табл. X.3 приведены константы скорости роста цепи при полимеризации стирола на свободных полистириланионах в различных средах. Обращает на себя внимание большое значение константы скорости роста цепи, имеющей порядок 10^4 л/(моль·сек). Судя по этим данным, растворитель существенно не влияет на константу скорости роста цепи на свободных ионах. Если основываться на представлениях о ион-дипольном механизме роста цепи, то это не удивительно, так как дипольный момент стирола очень мал ($\mu < 0,5 D$). В общем случае при полимеризации полярных мономеров на свободных анионах можно наблюдать зависимость k'_p от диэлектрической проницаемости среды.

Энергия активации роста цепи на свободных ионах составляет, как правило, $5 \div 6$ ккал/моль и практически не зависит от природы растворителя [29, 32].

Поведение ионных пар в стадии роста цепи очень сильно зависит как от растворителя, так и от противоиона. Из табл. X.4 видно, что k'_p на несколько порядков меньше k'_p и изменяется в диапазоне трех порядков. Например, константа скорости роста цепи на ионной паре полистириланион — натрий при 25 °C возрастает от $3 \div 7$ л/(моль·сек) в диоксане до 3600 л/(моль·сек) в диметоксизтане.

Характерной особенностью для изученного ряда ионных пар является существенно различное влияние растворителя на их реакционную способность в зависимости от природы противоиона. Из табл. X.4 видно, например, что при полимеризации стирола полистириллитий в 25 раз менее активен в диоксане, чем полистирилцезий. Однако при переходе к тетрагидрофурану происходит

Таблица X.4. Константы скорости роста цепи [в л/(моль · сек)] при полимеризации стирола на ионных парах полистирилантрон — катион щелочного металла в различных растворителях при 25 °С

Растворитель	k_p'' для катионов					Литература
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Pb ⁺	Cs	
Диоксан	0,9	3,4	20	21,5	24,6	[35]
	—	6,5	28	34	15	[36]
Бензол	—	—	47	24	18	[36, 37]
Тетрагидропиран	< 10	14,1	73	83	53	[38]
2-Метилтетрагидрофуран	57	11	7,5	—	22	[32]
Тетрагидрофуран	~ 160	80	~ 100	~ 50	25	[39, 40]
Диметоксизтан	—	3600	—	—	~ 150	[31]

обращение ряда активности ионных пар в зависимости от природы катиона: полистириллитий обладает в 8 раз большей реакционной способностью, чем полистирилцезий.

Влияние среды на скорость полимеризации на ионных парах можно рассматривать с позиции электростатики, но надо учитывать специфическую нуклеофильную сольватацию катиона за счет комплексобразования. Имеется ряд примеров [34, 41—43] хорошей линейной корреляции логарифма константы скорости роста на ионных парах с параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ в бинарных смешанных растворителях. Так, при полимеризации стирола с образованием «живущих» активных центров линейные зависимости в координатах $\lg k_p'' - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ наблюдаются для систем бензол—тетрагидрофуран [34, 41], бензол—диметоксизтан [42], диоксан—тетрагидрофуран [43]. Во всех случаях с увеличением диэлектрической проницаемости происходит увеличение скорости полимеризации, что свидетельствует о полярной природе переходного состояния в стадии роста цепи, но следует принимать во внимание возможность существования, в зависимости от природы среды, двух типов ионных пар — контактной и сольватно-разделенной (см. гл. III, § 3), реакционная способность которых может быть различной [44]. Доля тех или иных ионных пар в системе зависит от конкретных свойств системы, в частности от природы противоиона и растворителя. Нужно весьма осторожно относиться к формальному соблюдению корреляционных зависимостей между скоростью полимеризации на ионных парах в бинарных растворителях и ϵ среды или ее основностью, так как бывают случаи, когда изменение скорости реакции (при линейной корреляции) происходит в результате частичного или полного (в соответствии с константой равновесия) перехода контактных ионных пар в сольватно-разделенные.

В электронодонорных средах, способных к нуклеофильной сольватации катиона, существование сольватно-разделенных ионных пар доказано различными физическими методами; реакционная способность таких ионных пар, которая в некоторых случаях приближается к реакционной способности свободных ионов, установлена из кинетических измерений.

Существование в системе различного типа ионных пар доказано данными электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой частях спектра и данными ИК-спектроскопии. По наличию bathochromного сдвига полосы поглощения, обусловленной контактной ионной парой в присутствии сильно сольватирующего растворителя, можно обнаружить факт сольватации ионной пары, и рассчитать соответствующую константу равновесия [45]. Доказано (см. гл. III, § 3), что способность растворителя к образованию в растворе сольватированных ионных пар зависит от диэлектрической проницаемости среды, стерических факторов, основности растворителя и т. д. [45, 46]. При отсутствии стерических эффектов способность эфиров к сольватации ионов щелочных металлов удовлетворительно коррелирует с основностью растворителя, однако в общем случае установить строгие закономерности влияния среды пока не представляется возможным. Определенные перспективы в отношении выяснения строения сольватно-разделенных ионных пар и причин изменения их реакционной способности по сравнению с контактными ионными парами открываются при использовании метода ЭПР [47—50].

ЭПР-спектроскопия может быть использована для исследования ионных пар, если один из ионов является парамагнитным, а другой содержит атом, ядро которого имеет спин, отличный от нуля. Эти признаки не обуславливают специфические свойства у данной ионной пары, и закономерности ее поведения в различных средах, отражающиеся в спектре ЭПР, можно вполне корректно распространить на ионные пары иной природы. Наиболее подробно изучены спектры ЭПР ионных пар, состоящих из иона щелочного металла и ион-радикала ароматического углеводорода. Такие системы весьма распространены как инициаторы ионной полимеризации. Например, анион-радикал нафталина (нафталинид-анион), имеющий неспаренный электрон, дает весьма насыщенный спектр ЭПР, состоящий из 25 линий сверхтонкой структуры. Наличие этого спектра обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя α -протонами и четырьмя β -протонами нафталинового ядра. При ассоциации нафталинид-аниона с катионом натрия происходит резкое изменение спектра: каждая из 25 линий сверхтонкой структуры расщепляется еще на 4 линии, так как неспаренный электрон теперь может взаимодействовать с натрием, ядро которого имеет спин $3/2$ [51]. Значение новой константы сверхтонкого взаимодействия a^{Na} может служить мерой вероятности

нахождения неспаренного электрона на ионе натрия, т. е. косвенно указывать на месторасположение натрия по отношению к нафталинид-аниону. Поскольку при нуклеофильной сольватации катиона изменяется расстояние между партнерами в ионной паре и рядом с парамагнитной частицей может оказаться не противоион, а молекула растворителя, параметры спектра ЭПР тоже изменяются, в частности изменяется ширина линий.

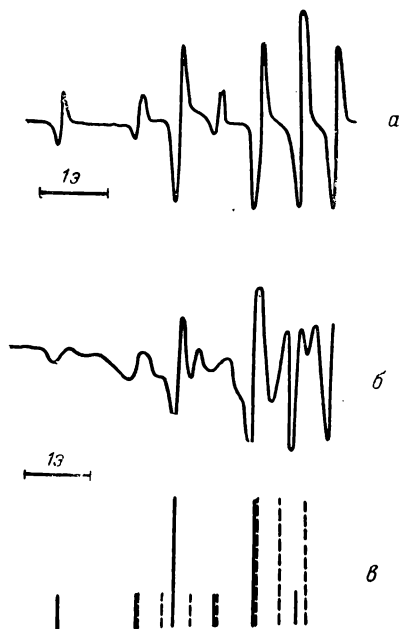
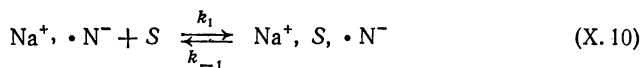


Рис. X.2. Фрагмент спектра ЭПР комплекса натрийнафталина в тетрагидрофуране при 27 °С [50]:

а — в отсутствие тетраглима; *б* — в присутствии 0,006 моль/л тетраглима; *в* — положение линий от контактных ионных пар (сплошная линия) и от ионных пар, сольватированных тетраглимом (пунктир).

($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) концентрации тетраглима оба типа ионных пар отчетливо наблюдаются в спектре ЭПР. Константу равновесия превращения



легко найти при разных концентрациях растворителя *S*. Если принимать во внимание, что одна молекула тетраглима сольватирует ионную пару, значение *K* при 25 °С равно $200 \div 300$ л/моль [50]. Данные о ширине линий в спектре позволяют оценивать константы

Существование двух типов ионных пар очень легко фиксируются по изменению величины a^{Na} . Характерными примерами являются исследования ЭПР натрийнафталинового комплекса в тетрагидрофуране, содержащем добавки диметоксиэтана [49] и тетраглима [50]. На рис. X.2 приведена часть спектра ЭПР (в области слабых полей) натрийнафталинового комплекса в тетрагидрофуране без и в присутствии тетраглима. Константа СТВ, a^{Na} , равная в отсутствие тетраглима 1,2 э, уменьшается в присутствии всего лишь 0,2 моль/л тетраглима до 0,4 э [50]. Этого количества сольватирующего агента достаточно, чтобы все (исходная концентрация ионных пар составляет $\sim 10^{-4}$ моль/л) контактные ионные пары $\text{Na}^+, \cdot\text{N}^-$ превратились в сольватно-разделенные $\text{Na}^+, \text{S}, \cdot\text{N}^-$. Из рис. X.2 видно, что при достаточно низкой

скорости сольватации k_1 и десольватации k_1 , которые в этом случае составляют $\sim 10^8$ и $\sim 10^6 \text{ сек}^{-1}$, соответственно.

Возможность регулировать соотношение между концентрациями контактных и сольватно-разделенных ионных пар, а также свободных ионов позволяет в широких пределах изменять скорость ионной полимеризации в растворе. Интересные эффекты, связанные с существованием сольватно-разделенных ионных пар в растворе, были обнаружены [30] при исследовании анионной полимеризации стирола при различных температурах в тетрагидрофуране. Константа роста при образовании «живущих» полимеров стирола на контактных ионных парах типа $\cdots-(R)HC-H_2C^-, Na^+$ меньше, чем на сольватно-разделенных $\cdots-(R)HC-H_2C^-, (TGF)_n, Na^+$. В наблюдаемую константу скорости роста k_p'' в отсутствие свободных ионов в тетрагидрофуране входят константы скорости $k_{p, \text{конт}}''$ и $k_{p, \text{сольв}}''$ с соответствующими коэффициентами, отражающими долю контактных (β) и долю сольватно-разделенных ($1 - \beta$) ионных пар в системе при данных условиях:

$$k_p'' = \beta k_{p, \text{конт}}'' + (1 - \beta) k_{p, \text{сольв}}'' \quad (\text{X. 11})$$

Так как при снижении температуры доля сольватированных ионных пар возрастает, эффективная скорость роста полимерной цепи при охлаждении системы может увеличиваться. Отклонения от уравнения Аррениуса настолько существенны, что иногда наблюдаются экстремальные кривые в координатах $\lg k_p$ от $1/T$ или полная инверсия зависимости скорости полимеризации от температуры (рис. X.3) [30, 31]. Отрицательная энергия активации означает, что теплота превращения менее реакционной формы растущего макроаниона в более реакционную выше, чем истинная энергия активации роста на сольватированной ионной паре типа $\cdots-(R)HC-H_2C^-, (TGF)_n, Na^+$.

Роль сольватно-разделенных ионных пар в анионной полимеризации отчетливо видна при исследовании реакций в присутствии электронодонорных добавок, способных лучше сольватировать катион, чем сольватирует его основной растворитель. Такой способностью обладают, например, эфиры полиэтиленгликолей (глимы), сольватирующие катион по механизму координационной нуклеофильной сольватации (см. гл. III, § 4). Исследование зависимости констант скорости роста k_p' и k_p'' от содержания глимов в растворе позволяет рассчитать из кинетических данных реакцию

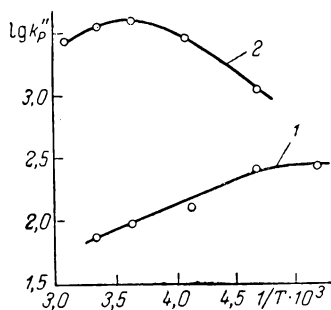
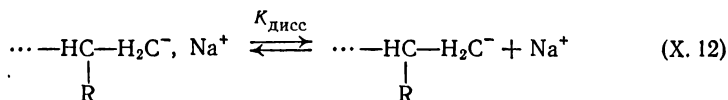


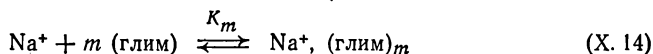
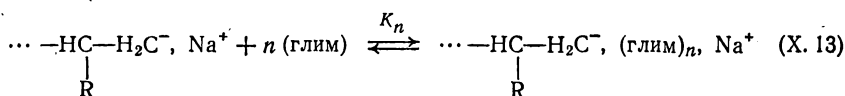
Рис. X.3. Температурная зависимость констант скорости образования «живущих» полимеров стирола на ионных парах в сольватирующих средах (противоион $-Na^+$) [30]:

1 — тетрагидрофуран; 2 — диметоксигексан.

способность соответствующих сольватно-разделенных ионных пар и сопоставить ее с реакционной способностью контактных ионных пар. Так, при изучении реакции роста на полистирилнатрии в тетрагидрофуране было установлено, что скорость полимеризации существенно возрастает при введении в систему небольших ($\sim 10^{-3}$ моль/л) количеств триглима и тетраглима [52]. В присутствии этих добавок наряду с обычным равновесием



наличие которого в системе позволяет применить к расчету k'_p и k''_p уравнение (X. 9), имеют место также следующие равновесия сольватации:



Учет этих равновесий приводит к следующему выражению для наблюдаемой константы скорости роста [52]:

$$k_p = \{k''_p + k''_{p, \text{сольв}} \cdot K_n [\text{глим}]^n\} + \{k'_p K_{\text{дисс}}^{1/2} (1 + K_m [\text{глим}]^m)^{1/2}\} [c^*]^{-1/2} \quad (\text{X. 15})$$

где $k''_{p, \text{сольв}}$ — константа скорости роста на сольватно-разделенной глимом ионной паре; $[c^*]$ — концентрация «живущих» полимеров.

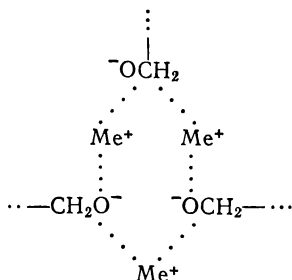
При постоянной концентрации глима между k_p и $[c^*]^{-1/2}$ наблюдается линейная зависимость:

$$k_p = A + B [c^*]^{-1/2} \quad (\text{X. 16})$$

из угла наклона которой и длины отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, можно рассчитать произведение $k''_{p, \text{сольв}} \cdot K_n$ и K_m . Установлено, в частности, что значения n в случае триглима и тетраглима равны 1, а m в случае тетраглима равно 1, а в случае триглима 2. Константы равновесия K_n для триглима и тетраглима при 25°C составляют 0,4 л/моль и 15 л/моль, т. е. координация последнего глима с $\cdots\text{—(R)HC—H}_2\text{C}^-, \text{Na}^+$ осуществляется в ~ 40 раз лучше, чем первого.

Представления о существовании роли равновесия диссоциации ионных пар в кинетике анионной полимеризации подтвердили не только данные об образовании «живущих» полимеров стирола, наиболее полно представленные в литературе. В некоторых случаях, как например при полимеризации α -метилстирола [36] или пропиленсульфида [53, 54] наблюдаются практически те же закономерности влияния ионов, ионных пар и среды на скорость

анионной полимеризации. Между тем совершенно естественно, что в зависимости от конкретных свойств аниона и относительной прочности ионных пар важную, а часто даже основную роль в полимеризации могут играть другие типы ассоциации, в частности ассоциация ионных пар. В этом отношении очень характерна реакция образования «живущих» полимеров окиси этилена [55—57]. Специфика такой полимеризации по сравнению с полимеризацией углеводородных мономеров связана со значительно более высокой степенью локализации отрицательного заряда и обусловленной этим повышенной нуклеофильной способностью растущего оксаниона, из-за чего даже в электронодонорных средах активные центры роста ассоциированы. Последнее обстоятельство легко установить кинетически: в области достаточно высоких концентраций активных центров ($10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л) при полимеризации окиси этилена на комплексах K, Na и Cs с нафталином наблюдаются дробные порядки реакции по концентрации инициатора (0,33 для K^+ , Cs^+ и 0,25 для Na^+ [52]). В случае K^+ и Cs^+ можно представить следующую структуру ассоциата:



Анализ кинетических данных позволяет найти теплоты и энтропии ассоциации ионных пар: в тетрагидрофуране, например, значения $\Delta H_{\text{асс}}$ в случае K^+ и Cs^+ в качестве противоионов составляют 21,0 и 2,7 ккал/моль, а $\Delta S_{\text{асс}}$ 92 и 38 э. е. Положительные и весьма значительные изменения теплоты и энтропии при ассоциации активных центров (особенно в случае K^+) свидетельствуют о существенной трансформации сольватной оболочки ионных пар при образовании ассоциата. В предположении, что ассоциат представляет собой правильный шестичленный цикл с размерами граней, равными межионному расстоянию в ионных парах, проведена оценка чисто электростатического вклада в наблюдаемую теплоту и энтропию ассоциации в тетрагидрофуране [56]. При ассоциации ионных пар полиэтиленоксидцезия оказалось: расчетное значение $\Delta H_{\text{асс}}$ практически совпадает с экспериментальным, следовательно, ионные пары этого типа в тетрагидрофуране практически не сольватированы специфически. Поскольку сольватация ионных пар

определяется главным образом сольватацией катиона, подобные данные подтверждают представления о слабой сольватации Cs^+ в электронодонорных средах [29].

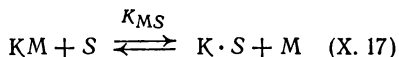
Расчет теплоты ассоциации полиэтиленоксидкалия показал — в данном случае эффект специфической сольватации очень велик и составляет -17 ккал/моль. Если полагать, что для отрыва одной молекулы растворителя, специфически сольватирующего катион, необходимо затратить $3 \div 4$ ккал/моль, то в процессе ассоциации полиэтиленоксидкалия происходит десольватация участвующих в ассоциации частиц с выделением $1 \div 2$ молекул тетрагидрофурана из координационной сферы каждой ионной пары.

Сольватационные эффекты сопровождают также переход ионных пар в свободные ионы. Это отражается, в частности, в наблюдаемых отрицательных значениях теплот и энтропий диссоциации, рассчитанных из данных об электропроводности. Так, в тетрагидрофуране значения $\Delta H_{\text{дисс}}$ «живущих» полиэтиленоксидкалия и полиэтиленоксидцезия составляют $-6,7$ и $-2,8$ ккал/моль; соответствующие значения $\Delta S_{\text{дисс}}$ равны $-67,7$ и $-53,6$ э.е. Константы диссоциации в диапазоне температур $0-40^\circ\text{C}$ равны $10^{-10} \div 10^{-11}$ моль/л [56]. При столь низких значениях констант диссоциации ионных пар в электронодонорных средах доля свободных ионов при концентрации активных центров $\sim 10^{-5}$ моль/л составляет не более 0,3%, что практически не сказывается на кинетике полимеризации окиси этилена. Лишь в сильно полярных средах — диметилсульфоксиде [57] и гексаметилфосфортриамиде [29] наблюдается ощутимый вклад от свободных ионов в скорость роста, причем характерно, что в этой системе, в отличие от стирола, между константами скорости роста на свободных ионах и ионных парах сильного различия нет. Этот факт крайне интересен и требует пристального изучения.

Закономерности влияния растворителя в реакциях катионной полимеризации изучены значительно хуже, чем в анионной. До последнего времени считалось, что в большинстве реакций катионной полимеризации активный центр растущей цепи представляет собой ионную пару [58, 59] и роль растворителя в основном сводится к изменению скорости полимеризации за счет изменения полярности среды. На самом деле проблема значительно сложнее: данные об иницировании катионной полимеризации свободными ионами, полученные на модельных системах — стабильных ионах карбония, показывают, что возможно блокирование активного центра за счет сольватации его в электронодонорных растворителях, нуклеофильная способность которых часто оказывается близкой к нуклеофильной способности мономеров, полимеризующихся по катионному механизму [60—62].

Конкуренция между мономером и растворителем при комплексообразовании с активным центром роста цепи сильно сказывается

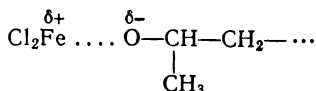
и на протекании ионно-координационной полимеризации, включающей стадию образования координационного комплекса мономер — катализатор. В общем случае при сравнимых концентрациях мономера и растворителя (иногда специальных добавок) рост цепи может осуществляться как на комплексах катализатор — мономер ($K \cdot M$), так и на комплексах катализатор — растворитель ($K \cdot S$). Между этими комплексами в растворе устанавливается равновесие



положение которого зависит от основности конкурирующих соединений, т. е. от значений константы обменного равновесия и концентраций M и S :

$$\frac{K \cdot S}{K \cdot M} = K_{MS} \frac{[S]}{[M]} \quad (X. 18)$$

Каталитическая активность комплексов $K \cdot S$ может быть и меньше, и больше активности $K \cdot M$. В каждом конкретном случае при наличии обменного равновесия между этими формами катализатора скорость реакции зависит от химической природы S и M . На примере ионно-координационной полимеризации окиси пропилена на комплексе мономера с безводным хлорным железом



протекающая по механизму внедрения мономера по связи $Fe \dots O$, хорошо видна роль конкуренции между основным мономером и электронодонорными добавками за комплексообразование с катализатором [63]. Как видно из рис. X. 4, в присутствии различных растворителей наблюдается как замедление, так и ускорение реакции по сравнению с полимеризацией в относительно инертном метилendioхлориде, в котором имеются только комплексы $K \cdot M$. Кинетические данные описываются схемой, в соответствии с которой рост цепи осуществляется на центрах типа $K \cdot M$ и $K \cdot S$, имеющих различную активность по отношению к мономеру.

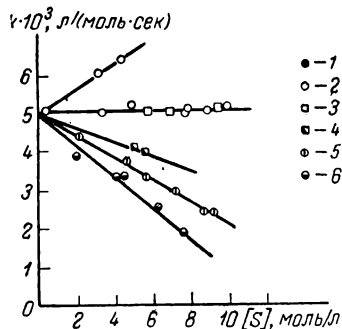


Рис. X. 4. Зависимость константы скорости роста при ионно-координационной полимеризации окиси пропилена при 80 °С от содержания в мономере электронодонорной добавки S [63]:

1 — диэтиловый эфир; 2 — метилendioхлорид; 3 — анизол; 4 — диоксан; 5 — тетрагидрофуран; 6 — α -метилтетрагидрофуран.

§ 3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Рост цепи в реакциях поликонденсации происходит в результате взаимодействия между концевыми группами, имеющими, как правило, полярную природу. В связи с этим влияние диэлектрической проницаемости среды в процессах поликонденсации должно проявляться довольно отчетливо, и если специфические эффекты растворителя не столь велики, то должна существовать корреляция между скоростью поликонденсации и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$.

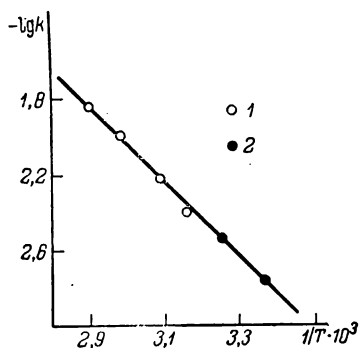


Рис. X.5. Температурная зависимость скорости реакции себацилхлорида с пропандиолом в изодиэлектрических условиях [66]:

1 — поликонденсация при эквимолекулярном соотношении реагентов; 2 — начальная стадия реакции в избытке диола.

реляция между скоростью поликонденсации и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$.

В ряде работ [64—66] по кинетике начальной стадии поликонденсации дихлорангидридов карбоновых кислот с гликолями и диолами в избытке последних установлены линейные зависимости между логарифмом константы скорости реакции и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$.

На основе чисто электростатического подхода к рассмотрению влияния растворителя в реакциях поликонденсации терефталилхлорида и себацилхлорида с гликолями удалось связать данные о кинетике самой поликонденсации, в ходе которой происходит рост полимерной цепи, с данными о начальной стадии реакции. Так, показано [66], что проводить сравнение скоростей реакций поликонденсации и начальной стадии следует лишь

при одинаковых значениях ϵ среды. Установлено, что в изодиэлектрических условиях константы скорости поликонденсации и начальной стадии реакции равны.

На рис. X.5 приведена общая температурная зависимость скорости поликонденсации и начальной стадии реакции себацилхлорида с пропандиолом при одинаковых значениях диэлектрической проницаемости среды ($\epsilon = 3,3$). В процессе поликонденсации, протекающей при эквимолекулярном соотношении реагентов, среднечисловой молекулярный вес M_n образующегося полимера равен ~ 900 , что соответствует в среднем $4 \div 5$ мономерным звеньям в цепи*.

Ускорение некоторых реакций поликонденсации различных мономеров в средах с высокой диэлектрической проницаемостью от-

* В данном случае под мономерным звеном понимается отрезок цепи, состоящий из одной молекулы себацилхлорида и одной молекулы пропандиола без молекулы выделяющегося при поликонденсации этих мономеров хлористого водорода.

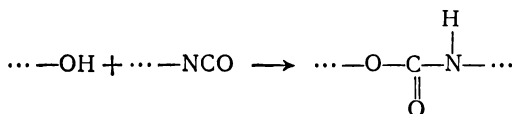
метил Соколов [67] на основании данных различных авторов по исследованию вязкости и молекулярного веса поликонденсационных полимеров. Однако во многих случаях происходит инверсия зависимости скорости реакции от полярности среды, несмотря на то что, исходя из представлений о механизме элементарного акта роста цепи в этих процессах, переходное состояние является более полярным, чем исходные реагенты. Так, при поликонденсации оксалилхлорида с дифенилолпропаном в смеси тетрачлорэтана ($\epsilon = 8,2$) с β, β' -дихлордиэтиловым эфиром ($\epsilon = 21,2$) наблюдается уменьшение молекулярного веса образующегося полимера с ростом ϵ среды [68]. Этот эффект не связан со специфическим действием полярного компонента растворителя [67, 69], а является результатом повышения кислотности диола в полярной среде, снижающей его реакционную способность при взаимодействии с хлорангидридом.

Особенно важно знать влияние среды в поликонденсационных процессах при рассмотрении закономерностей реакций с участием олигомерных исходных продуктов различного молекулярного веса. Полимеризация таких соединений, осуществляемая по реакции с участием концевых функциональных групп, обычно протекает не в растворе, а в массе олигомера, который является в данном случае своеобразным растворителем. Следовательно, в первую очередь нужно найти связь скорости реакции с молекулярным весом олигомера, так как соотношение между концентрацией концевых групп и количеством мономерных звеньев в олигомере, ответственном за свойства среды, является функцией длины цепи олигомера.

В поликонденсационных процессах с участием олигомерных продуктов часто наблюдается зависимость скорости реакции от молекулярного веса исходного олигомера. Такие зависимости не являются, вероятно, следствием индукционного эффекта заместителя, вследствие того, что этот эффект должен резко затухать вдоль цепи макромолекулы. Наиболее вероятными причинами существования зависимости реакционной способности концевых групп от длины цепи является либо изменение свойств среды при переходе от одного олигомера к другому, либо влияние внутримолекулярных специфических взаимодействий между концевой группой и полимерной цепью, обусловленных конформационными свойствами полимера.

Для реакций одних и тех же функциональных групп, присоединенных к олигомерным цепям различной химической природы, может наблюдаться рост, снижение, независимость и даже экстремальная зависимость скорости реакции от молекулярного веса. В качестве иллюстрации приведем данные [70—72] о реакциях образования уретанов из гидроксилсодержащих полиэфирдиолов различной природы и диизоцианатов. Рост цепи в этой реакции осуществляется за счет присоединения NCO-группы к гидроксиль-

ной:



На рис. X. 6 приведены зависимости констант скорости образования уретанов от молекулярного веса различных полиэфирдиолов.

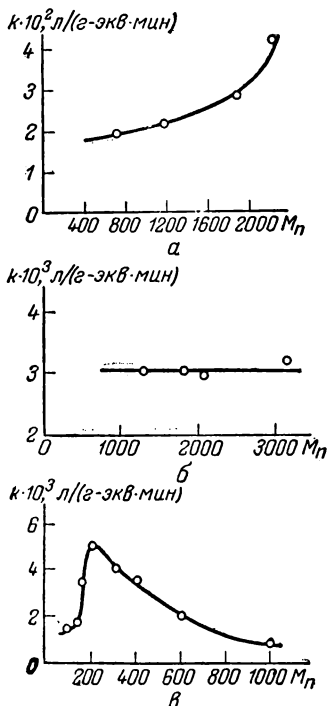


Рис. X. 6. Зависимость константы скорости образования уретанов от молекулярного веса гидроксилсодержащего олигомерного полиэфира [70—72]:

а — реакция фенилизотиоаната с полиэтиленгликольадипинатом (50 °С); б — реакция α -нафтилизотиоаната с сополимером окиси пропилена и тетрагидрофурана (25 °С); в — реакция α -нафтилизотиоаната с полиэтиленгликолем в растворе диэтилового эфира диэтиленгликоля (25 °С).

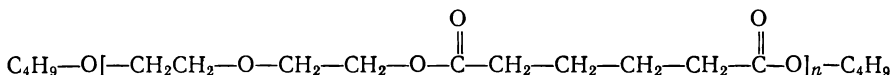
Установить, влияет ли изменение вязкости или полярности среды в ряду олигомерных полиэфиров на их реакционную способность, обычно несложно. В реакциях образования уретанов, например, роль вязкости несущественна. В ряду олигомеров полидиэтиленгликольадипината от $M_n = 400$ до $M_n = 2500$ вязкость возрастает незначительно (от 3 до 60 цз). Этим нельзя объяснить зависимость скорости реакции этих олигомеров с фенилизотиоанатом от M_n , так как даже при изменении вязкости до $500 \div 1500 \text{ цз}$, которое происходит в процессе полимеризации, константа скорости остается постоянной [71]. Рост молекулярного веса олигомеров происходит симбатно с уменьшением концентрации концевых гидроксильных групп, в основном ответственных за диэлектрическую проницаемость полигликолей. В случае полидиэтиленгликольадипината в ряду олигомеров с $M_n = 200 \div 2500$ ϵ меняется от 11 до 6,2, поэтому константа скорости с увеличением длины цепи должна не увеличиваться, а уменьшаться.

Отдельно следует рассмотреть вопрос о возможности влияния межмолекулярных взаимодействий концевых групп олигомеров с электронодонорными кислородными атомами олигомерной цепи на зависимость скорости реакции от длины цепи. Укажем на экспериментальный прием, с помощью

которого при исследовании реакций с участием олигомеров с реакционноспособными концевыми группами можно установить, влияет

ли на реакционную способность этих групп специфическое комплексобразование их с полимерной цепью.

Проводя реакцию в модельном растворителе, представляющем собой олигомер с блокированными группами и имеющем одинаковую с реагирующим олигомером структуру цепи, можно изменять соотношение между концентрацией концевых групп и концентрацией групп, способных к специфическому комплексобразованию с концевыми группами. Реакция фенилизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с полиэтиленгликольадипинатом различного молекулярного веса изучены [71] в модельном растворителе — дибутиловом эфире полидиэтиленгликольадипината с $M_n = 700$:



Ниже приведены константы скорости реакции [в л/(г-экв·мин)] полиэтиленгликольадипината с фенилизоцианатом ([ОН]-0,5 г-экв) и 4,4-дифенилметандиизоцианатом ([ОН]-0,7 г-экв/л) в массе полиэфира и модельном растворителе* при [ОН]=[NCO] и 50 °C:

M_n полиэфира	740	1200	1950	2250
$k \cdot 10^2$ реакции с фенилизоцианатом				
в массе	1,9	2,2	2,9	4,1
в растворителе	2,1	2,3	3,2	4,0
с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом				
в массе	1,6	2,2	2,7	3,7
в растворителе	2,0	2,0	2,6	3,8

Совпадение кинетических данных о реакционной способности гидроксильных групп в массе и модельном растворителе указывает на несущественную роль межмолекулярной ассоциации ОН-групп с эфирными группами, которая может изменяться с увеличением молекулярного веса олигомера.

Таким образом, истинная зависимость скорости реакции от длины цепи олигомера не связана с изменением свойств среды, а вызвана, вероятно, изменением реакционной способности концевых групп, обусловленным другими причинами. Существенную роль, по-видимому, играет конформация полимерной цепи, которая различна в зависимости от размера молекул олигомеров. В связи с этим в первую очередь необходимо знать молекулярно-весовое распределение олигомеров в реакциях.

Рассмотренные выше примеры демонстрируют некоторые возможности исследования связи между скоростью реакции и молекулярным весом посредством изучения влияния среды на скорость

* Введением в систему этого растворителя можно при поддержании постоянной концентрации реагирующих гидроксильных групп изменять соотношение последних с концентрацией групп, содержащих атомы кислорода сложного и простого эфира, которые имеются в цепи олигомера.

реакции. Естественно, что при таком подходе реакции поликонденсации с участием олигомерных исходных продуктов ничем не отличаются от реакций полимеризации, например от полимеризации по концевым двойным связям и др.

Процессы с участием олигомерных исходных продуктов являются важнейшими в полимерной химии последних лет, поэтому к исследованиям роли среды в процессах, протекающих непосредственно в массе олигомера, обращено столь пристальное внимание исследователей. Для окончательных выводов о роли среды в реакциях с участием олигомеров еще, однако, недостаточно экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», 1966.
2. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Пер. с англ., М., Издательство, 1961.
3. Bamford C. H., Brumby S., Makromol. Chem., **105**, 122 (1967).
4. Lewis F. M., Walling C., Cummings W., Briggs E., Mayo E. R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1519 (1948).
5. Спирин Ю. Л., Усп. хим., **38**, 1201 (1969).
6. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. Пер. с англ., М., Издательство, 1953.
7. Ставрова С. Д., Чихачева И. П., Мягчилова Н. И., Медведев С. С., ДАН СССР, **188**, 852 (1969).
8. Mogani A. F., Makromol. Chem., **105**, 43 (1967).
9. Громов В. Ф., Матвеева А. В., Абкин А. Д., Хомиковский П. М., Мирохина Е. И., ДАН СССР, **179**, 374 (1968).
10. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славническая Н. Н., Вахрушева В. Н., ДАН СССР, **154**, 1135 (1964).
11. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славническая Н. Н., ДАН СССР, **145**, 822 (1962).
12. Kerber R., Makromol. Chem., **96**, 30 (1966).
13. Kerber R., Ilamapp H., Makromol. Chem., **100**, 290 (1967).
14. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славническая Н. Н., Высокомолекулярное соединение, **A-12**, 553 (1970).
15. Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Розанова Н. А., Высокомолекулярное соединение, **B-10**, 754 (1968).
16. Henrici-Olive G., Olive S., Makromol. Chem., **68**, 219 (1963).
17. Henrici-Olive G., Olive S., Z. phys. Chem., **48**, 35 (1966).
18. Henrici-Olive G., Olive S., Makromol. Chem., **96**, 221 (1966).
19. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R., Proc. Roy. Soc., **A241**, 364 (1957).
20. Зубов В. П., Лачинов М. Б., Валуев Л. И., Голубев В. Д., Кабанов В. А., Каргин В. А., Высокомолекулярное соединение, **B-9**, 667 (1967).
21. Tazuke S., Sato N., Okamura S., J. Polymer. Sci., **A-4**, 2461 (1966).
22. Tazuke S., Okamura S., J. Polymer. Sci., **5A**, 1083 (1967).
23. Голубев В. Б., Зубов В. П., Валуев Л. И., Наумов Г. С., Кабанов В. А., Каргин В. А., Высокомолекулярное соединение, **A-9**, 2689 (1969).
24. Zubov V. P., Lachinov M. V., Golubev V. B., Kulikova V. F., Kabanov V. A., Polak L. S., Kargin V. A., J. Polymer. Sci., **C-23**, 147 (1968).
25. Bamford C. H., Brumby S., Wayne R. P., Nature, **209**, 292 (1966).

26. Лачинов М. Б. Канд. дисс. МГУ им. Ломоносова, 1970.
27. Коврижных Е. А., Шатенштейн А. И., Усп. хим., **38**, 1836 (1969).
28. Bywater S., Adv. Polymer. Sci., **4**, 66 (1965).
29. Szwarc M. Carbanions, living polymers and electron transfer processes. New York, 1969.
30. Shimomura T., Tölle K. J., Smid J., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., **89**, 796 (1967).
31. Shimomura T., Smid J., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., **89**, 5743 (1967).
32. Szwarc M. in «Addition and Condensation Polymerisation Processes» (Advances in Chemistry Series, vol. 91). Washington, 1969, p. 236.
33. Van Beylen M., Bhattacharyya D. N., Smid J., Szwarc M., J. Phys. Chem., **70**, 157 (1966).
34. Worsfold D. J., Bywater S., J. Phys. Chem., **70**, 162 (1966).
35. Bhattacharyya D. N., Smid J., Szwarc M., J. Phys. Chem., **69**, 624 (1965).
36. Dainton F. S., East G. C., Harpell G. A., Hurworth N. R., Ivin K. J., La Flair R. T., Pallen R. H., Hui K. M., Makromol. Chem., **89**, 257 (1965).
37. Böhm L., Barnikol W. K. R., Schulz G. V., Makromol. Chem., **110**, 222 (1967).
38. Roovers J. E. L., Bywater S., Trans. Faraday Soc., **62**, 701 (1966).
39. Bhattacharyya D. N., Lee C. L., Smid J., Szwarc M., Polymer, **5**, 54 (1964).
40. Bhattacharyya D. N., Smid J., Szwarc M., J. Phys. Chem., **69**, 612 (1965).
41. Ise N., Hrohava H., Makino T., Sakurada I., J. Phys. Chem., **72**, 4543 (1968).
42. Ise N., Hrohava H., Makino T., Takaya K., Nakayama M., J. Phys. Chem., **74**, 606 (1970).
43. Ворсфолд Д., Химия и технол. полимеров, **1**, 40 (1967).
44. Szwarc M., Accounts of Chem. Res. **2**, 87 (1969).
45. Hogen-Esch T. E., Smid J., J. Am. Chem. Soc., **88**, 307 (1966).
46. Chan L. L., Smid J., **90**, 4654 (1968).
47. Crowley A., Hirota N., Krelick R., J. Chem. Phys., **46**, 4815 (1967).
48. Hirota N., J. Am. Chem. Soc., **90**, 3603 (1968).
49. Hirota N., Carraway R., Schook W., J. Am. Chem. Soc., **90**, 3611 (1968).
50. Höfelmann K., Iagur-Grodzinski J., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., **91**, 4645 (1969).
51. Atherton N. M., Weissman S. I., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1330 (1961).
52. Shinohara M., Smid J., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., **90**, 2175 (1968).
53. Boileau S., Sigwalt P., Europ. Polymer. J., **3**, 57 (1967).
54. Favier J. C., Boileau S., Sigwalt P., Europ. Polymer J., **4**, 3 (1968).
55. Казанский К. С., Соловьянов А. А., Энтелес С. Г. in «Preprints of the International Symposium on Macromolecular Chemistry», v. 2, Budapest, 1969, p. 103.
56. Соловьянов А. А., Казанский К. С., Высокомол. соед., **A-12**, 2114 (1970).
57. Соловьянов А. А., Казанский К. С., Высокомол. соед., **A-14**, 1063 (1972).
58. Арест-Якубович А. А. в кн. «Успехи химии полимеров», М., «Химия», 1966. См. с. 3.
59. Катионная полимеризация. Пер. с англ., под ред. П. Плеша, М., «Мир», 1966.
60. Sakai S., Asai Y., Ishii Y., Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.), **70**, 2036 (1967).
61. Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 773 (1968).
62. Kagiya T., Kondo T., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3514 (1969).

63. Птицина Н. В., Казанский К. С., Кумпаненко И. В., Банцырев Г. И., Высокомол. соед., А-14, 403, (1972).
64. Энтелис С. Г., Кондратьева Г. П., Чирков Н. М., Высокомол. соед., 3, 1044 (1961).
65. Энтелис С. Г., Тигер Р. П., Невельский Э. Я., Эпельбаум И. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 245 (1963).
66. Тигер Р. П., Евреинов В. В., Энтелис С. Г., Высокомол. соед., 8, 2000 (1966).
67. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., «Химия», 1966. См. с. 129.
68. Савинов В. М., Соколов Л. Б., Пластмассы, № 11, 65 (1963).
69. Eagerckson V. M., J. Polymer. Sci., 15, 399 (1959).
70. Entelis S. G. IUPAC Intern. Symposium on Macromolecular Chemistry. Akademiai Kiado, Budapest, 1969, p. 89.
71. Сарынина Л. И., Евреинов В. В. in Preprints of the International Symposium on Macromolecular Chemistry, v. 5, Akademiai Kiado, Budapest, 1969, p. 49.
72. Энтелис С. Г. в сб. «Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям ИХФ АН СССР. 1970. См. с. 3.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА *

Природа межмолекулярных взаимодействий, структура растворов и методы исследования сольватационных явлений

1. Андрианова И. С., Фишер И. З., Ж. структ. химии, 11, 1110 (1970).
О положении молекул в пустотах квазикристаллической структуры воды.
2. Бродский А. И., Походенко В. Д., Куц В. С., Усп. химии, 39, 753 (1970).
Исследование ассоциации спиртов и фенолов методом ЯМР. (Обзор.)
3. Бучаченко А. Л., Жидомиров Г. М., Усп. хим., 40, 1729 (1971).
Химическая поляризация электронов и ядер. (Обзор.)
4. Вукс М. Ф., Ж. структ. химии, 12, 3 (1971).
Диэлектрическая поляризация неассоциированных и ассоциированных жидкостей.
5. Голишникова Л. Я., Карякин А. В., ЖФХ, 44, 1878 (1970).
Исследование межмолекулярных взаимодействий воды с ионами в пиридине методом ИК-спектроскопии.
6. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Перепелкина Т. И., Теор. и эксперим. химия, 6, 410 (1970).
Исследования слабых межмолекулярных взаимодействий методом калориметрии.
7. Гольдштейн И. П., Щербакова Э. С., Гурьянова Е. Н., Музыченко Л. А., Теор. и эксперим. химия, 6, 634 (1970).
Изучение ступенчатых реакций комплексообразования и слабых межмолекулярных взаимодействий методом диэлькометрии.
8. Гуриков Ю. В., Теор. и эксперим. химия, 7, 595 (1971).
Эффективный потенциал растворителя в растворе.
9. Даин Б. Я., Еременко С. М., Калибачук В. А., Теор. и эксперим. химия, 8, 49 (1972).

* Список содержит литературу по основным проблемам кинетики реакций в растворах, появившуюся в 1970—71 гг. в период подготовки монографии к печати. Авторы благодарят И. А. Коппеля за помощь при подготовке этого раздела книги.

- О донорно-акцепторных взаимодействиях возбужденных молекул с растворителем.
10. Евсеев А. М., Шахпаронов М. И., Мисюрина Г. П., ЖФХ, **44**, 2999 (1970).
Исследование полярных жидкостей методом молекулярной динамики.
 11. Ефимов Ю. Я., Наберухин Ю. И., Ж. структ. химии, **12**, 591 (1971).
О корреляции между длиной водородного мостика и частотой валентного колебания ОН-группы в системах с водородными связями.
 12. Евсеев А. М., Человский А. В., Вестн. МГУ, Сер. хим., **12**, 279 (1971).
Исследование структуры жидких растворов методом молекулярной динамики.
 13. Зацепин Г. Н., Ж. структ. химии, **12**, 969 (1971).
Состояние иона гидроксила в воде и водных растворах.
 14. Иогансен А. В., Розенберг М. Ш., ДАН СССР, **197**, 117 (1971).
Упругости растяжения и изгиба водородных связей в зависимости от их энергии.
 15. Калниньш К. К., Згонник В. Н., Николаев Н. И., Артамонова И. А., Высокомол. соед., **13-A**, 2121 (1971).
Спектроскопическое изучение комплексообразования бутиллития с простыми эфирами.
 16. Каневский И. М., Грибанов В. А., Черняковский Ф. П., Блюменфельд Л. А., ЖФХ, **45**, 869 (1971).
Метод изучения вращательных движений молекул в растворах по спектрам электрохромизма.
 17. Крумгальз Б. С., Мищенко К. П., Трабер Д. Г., Теор. и эксперим. химия, **7**, 98 (1971).
О некоторых поправках к закону Стокса для расчета радиусов сольватированных ионов.
 18. Кузьмин В. Л., Куни Ф. М., Русанов А. И., Ж. структ. химии, **11**, 983 (1970).
Молекулярная структура жидкости, возмущенной посторонними частицами. I. Жидкость с ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул.
 19. Лабарр Ж. Ф., Галлэ Ф., Усп. химии, **40**, 654 (1971).
Эффект Фарадея в области прозрачности — особый метод изучения молекулярной структуры. (Обзор.)
 20. Лиснянский Л. И., ЖФХ, **45**, 1059 (1971).
О возможности изучения ассоциации в жидкостях методом светорассеяния.
 21. Наберухин Ю. И., Рогов В. А., Усп. хим., **40**, 369 (1971).
Строение водных растворов неэлектролитов.
 22. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Юдович Е. Е., ДАН СССР, **196**, 869 (1971).
Исследование межмолекулярных взаимодействий в водных растворах методом электронной абсорбционной спектроскопии.
 23. Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л., Ж. структ. химии, **13**, 42 (1972).
ЯМР в парамагнитных комплексах радикалов с органическими лигандами.
 24. Шаулов А. Ю., Вассерман А. М., Бродский А. М., Ениколопан Н. С., ДАН СССР, **196**, 888 (1971).
Исследование молекулярных движений в критической точке растворимости бинарной жидкости методом парамагнитного зонда.
 25. Юльметьев Р. М., Ж. структ. химии, **12**, 554 (1971).
О связи между структурой жидкости и температурной зависимостью времен ядерной магнитной релаксации. (Обзор.)
 26. Agnett E. M., Carter J. N., J. Am. Chem. Soc., **93**, 1516 (1971).
Вклад дисперсионных сил в теплоты протонизации.
 27. Agnett E. M., Joris L., Mitchell E., Murty T. S. S. R., Goric T., Schleyer P. V. R., J. Am. Chem. Soc., **92**, 2365 (1970).

- Исследование комплексообразования за счет водородной связи. III. Термодинамика комплексообразования, изученная методами ИКС и калориметрии.
28. Arnett E. M., Phillips W. D., Rupley J. A., J. Am. Chem. Soc., **93**, 4031 (1971).
Водородные связи. VI. Различие между переходом протона и образованием водородной связи.
29. Barker J. A., Henderson D., Acc. Chem. Res., **4**, 303 (1971).
Некоторые аспекты теории жидкостей.
30. Bates R. G., J. Electroanal. Chem., **29**, 1 (1971).
Взаимодействие между растворителем и растворенным веществом и кислотно-основная диссоциация в смешанных растворителях. (Обзор.)
31. Battino R., Chem. Rev., **71**, 5 (1971).
Изменение объема при смешении бинарных жидкостей. (Обзор.)
32. Ben-Reuven A., Zamir E., J. Chem. Phys., **55**, 475 (1971).
Сравнение времен релаксации, полученных из диэлектрических данных, и измерений светорассеяния ароматических жидкостей.
33. Blondamer M. J., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **24**, 169 (1970).
Структура и свойства водных растворов солей. (Обзор.)
34. Bonaccorsi R., Petrongolo C., Scrocco E., Tomasi J., Theoret. Chim. Acta, **20**, 331 (1971).
Теоретические исследования процесса сольватации. 1. Простая модель димерного ассоциата воды.
35. Card D. N., Valleau J. P., J. Chem. Phys., **52**, 6232 (1970).
Исследование термодинамики растворов электролитов методом Монте-Карло.
36. Christian S. D., Taha A. A., Gash B. W., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **24**, 20 (1970).
Молекулярные комплексы воды в органических растворителях и газовой фазе.
37. Clossley J., J. Phys. Chem., **75**, 1790 (1971).
Диэлектрическая релаксация 1-бутанола и 1-деканола в некоторых растворителях.
38. Coetzee J. F., Ritchie C. D. (ed.). Solute — Solvent Interactions. Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
Взаимодействия в растворе. (Монография.)
39. Cogley D. R., Butler J. N., Grunwald E., J. Phys. Chem., **75**, 1977 (1971).
Избирательная сольватация ионов водой в пропиленкарбонате.
40. Combs L. L., McMahon W. H. jr., Farish S. H., J. Phys. Chem., **75**, 2133 (1971).
Исследование молекулярной ассоциации в смесях полярных веществ с помощью измерения диэлектрической проницаемости.
41. Duclaux J., Cohn C., J. chim. phys., **68**, 458 (1971).
Новые методы измерения активности водных растворов.
42. Frensdorff H. K., J. Am. Chem. Soc., **93**, 600 (1971).
Константы устойчивости комплексов однозарядных катионов с циклическими полиэфирами.
43. Goldammer E. V., Hertz H. G., J. Phys. Chem., **74**, 3734 (1970).
Молекулярное движение и структура водных смесей неэлектролитов. Исследование методом ЯМР.
44. Hall C., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **25**, 87 (1971).
Применение ЯМР-спектроскопии на ядрах хлора, брома и иода при изучении физико-химических процессов в жидкостях.
45. Hall D. G., Trans. Faraday Soc., **67**, 2516 (1971).
Теория растворов Кирквуда — Буффа.
46. Hasa A., Pal A., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 322 (1971).
Диэлектрическая релаксация 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана в жидком состоянии.

47. Haskell R. W., J. Phys. Chem., **73**, 2916 (1969).
Термодинамическая модель взаимодействия типа диполь — диполь и диполь-индуцированный диполь в полярных смесях.
48. Ikada E., J. Phys. Chem., **75**, 1240 (1971).
Диэлектрические свойства некоторых диолов.
49. Kagita T., Sumida Y., Tachi T., Bull. Chem. Soc., Japan, **43**, 3716 (1970).
ИК-спектроскопическое исследование взаимодействий путем образования водородной связи. Структурное исследование протондонорной и акцепторной силы.
50. Kiyohara O., Okakawa K., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1224 (1971).
Ультразвуковые и термодинамические исследования взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Бинарные смеси *трет*-бутилхлорида, *трет*-бутилбромид и 1,1,1-трихлорэтана с CCl_4 , бензолом и *n*-ксилолом.
51. Lassigne C., Baine P., J. Phys. Chem., **75**, 3188 (1971).
Изучение сольватации литиевых солей в диметилформамиде.
52. Luck W. A. P., Ditter W., J. Phys. Chem., **74**, 3687 (1970).
Методы определения структуры воды и HOD с использованием ближней ИК-спектроскопии.
53. Mc Devitt N. T., Fateley W. G., J. Molec. Struct., **5**, 477 (1970).
Характер низкочастотных ($250\text{--}40\text{ см}^{-1}$) раман-полос органических жидкостей и сопоставление его с ближним ИК-поглощением.
54. Madec C., Lauransan J., Saumagne P., J. Phys. Chem., **75**, 3149 (1971).
Калориметрическое определение теплот ассоциации первичных ароматических аминов с диметилсульфоксидом и гексаметилфосфотриамидом.
55. Millero F. J., Chem. Rev., **71**, 147 (1971).
Молярные объемы электролитов. (Обзор.)
56. Morawitz H., Eiseenthal R. R., J. Chem. Phys., **55**, 887 (1971).
Релаксационные процессы и молекулярное движение в жидкостях и газах.
57. Morf W., Simon W., Helv. Chim. acta, **54**, 794 (1971).
Вычисление теплот гидратации и координационных чисел катионов по легко доступным параметрам.
58. Murthy A. S. N., Rao C. N. R., J. Molec. Struct., **6**, 253 (1970).
Последние теоретические исследования водородной связи. (Обзор.)
59. Packer K. J., Tomlinson D. J., Trans. Faraday Soc., **67**, 1302 (1971).
Ядерно-спиновая релаксация и самодиффузия в бинарной системе диметилсульфоксид — вода.
60. Pascual J. P., Gole J., J. chim. phys., **68**, 442, 449, 453 (1971).
Процессы сольватации в протонных и апротонных растворителях. (Спектральные исследования.)
61. Ray A., J. Am. Chem. Soc., **93**, 7146 (1971).
Влияние температуры и полярности среды на межмолекулярные взаимодействия путем переноса заряда в алкилпиридинийбромиде.
62. Reeves L. W., Yue C. P., Canad. J. Chem., **48**, 3307 (1970).
Ядерная спин-решеточная релаксация и молекулярная ассоциация в смесях ацетон — вода.
63. Rothschild W. G., Chem. Phys. Letters, **9**, 149 (1971).
Межмолекулярные силы и молекулярные движения в жидкостях: комплексы хлороформ — бензол.
64. Rothschild W. G., J. Chem. Phys., **55**, 1402 (1971).
Молекулярное движение в жидкостях: вращательная и поступательная диффузия в слабо ассоциированных системах.
65. Rowlinson J. S., Disc. Faraday Soc., **49**, 30 (1971).
Структура и свойства простых жидкостей и растворов. (Обзор.)
66. Sato K., Nishioka A., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1506 (1971).

Исследование межмолекулярных взаимодействий методом протонной спин-решеточной релаксации в смесях хлороформа с протоноакцепторными растворителями.

67. Shchori E., Jagur-Gradzinski J., Luz Z., Shporer M., J. Am. Chem. Soc., **93**, 1133 (1971).
Кинетика комплексобразования макроциклических полиэфиров с ионами щелочных металлов.
68. Sherry A. D., Purcell K. F., J. Am. Chem. Soc., **92**, 6386 (1970).
Стерические препятствия и сольватационные эффекты при образовании аддуктов с Н-связью.
69. Stillinger F. H. jr., J. Phys. Chem., **74**, 3677 (1970).
Эффективные парные взаимодействия в жидкости. Вода.
70. Tamamushi R., Goto S., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 3420 (1970).
Определение коэффициентов активности ионов путём измерения мембранного концентрационного потенциала.
71. Taylor R. P., Kuntz I. D. jr., J. Phys. Chem., **74**, 4573 (1970).
Ионные взаимодействия в растворах. ИК-исследования.
72. Tsu-Wei-Nee, Zwanzig R., J. Chem. Phys., **55**, 6553 (1970).
Теория диэлектрической релаксации полярных жидкостей.

Теория кинетики реакций в растворах

73. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., ДАН СССР, **198**, 130 (1971).
К теории простых реакций замещения в жидкости.
74. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Электрохимия, **7**, 763 (1971).
Кинетика электрохимических процессов. Квантово-механическая теория. Модель полярного растворителя.
75. Bell R. P., Trans. Faraday Soc., **66**, 2770 (1970).
Вывод основного уравнения теории переходного состояния.
76. Bell R. P., Sachs W. H., Tranter R. L., Trans. Faraday Soc., **67**, 1995 (1971).
Модельные расчеты изотопных эффектов в реакциях передачи протона.
77. Bertran J., Chalret O., Daudel R., Mc Killop T. F. W., Schmid G. H., Tetrahedron, **26**, 339 (1970).
Общий теоретический расчёт переходных состояний в реакциях ненасыщенных молекул. I. Общая теория.
78. Blandamer M. J., Fox M. F., Chem. Ber., **70**, 59 (1970).
Теория переноса заряда и ее применение к спектрам в растворах. (Обзор.)
79. Dogonadze R. R., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **75**, 628 (1971).
Теоретическое исследование процесса переноса заряда в полярной среде.
80. Rahari M., Bask R., J. Indian Chem. Soc., **47**, 364 (1971).
Теоретический расчёт энергий активации некоторых S_N2 -реакций.
81. Perrin C. L., Pressing J., J. Am. Chem. Soc., **93**, 5705 (1971).
Простая модель линейных солевых эффектов в реакциях сольволиза.
82. Wright M. R., Wright P. G., J. Phys. Chem., **74**, 4394, 4398 (1970).
Формулировка теории переходного состояния для реакций, протекающих одновременно по двум механизмам с общим переходным состоянием.

Количественный учет и закономерности влияния среды на равновесия и кинетику реакций различных типов

83. Авилова Т. В., Лихтенштейн Г. И., Власов Б. Н., ЖФХ, **46**, 281 (1972).
О природе компенсационного эффекта в жидкофазных процессах. III. Исследование вращательной диффузии иминоксильных радикалов в водно-глицириновых системах.

84. Андронов Л. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, 328.
Роль специфической и неспецифической сольватации в процессе ингибированного окисления циклогексана.
85. Беликов В. М., Белоконы Ю. Н., Фалеев Н. Г., Максаков В. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 297.
Специфическая сольватация карбанионов нитросоединений как причина их аномальной нуклеофильности в воде.
86. Генкин А. Н., Богуславская Б. И., ДАН СССР, 200, 874 (1971).
Комплексообразование литийалкилов с диэтиловым эфиром.
87. Иогансен А. В., Теор. и эксперим. химия, 6, 302, 312 (1971).
Оценка влияния среды на свойства водородных связей по правилу произведения кислотно-основных функций молекул.
88. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Славгородская М. В., ЖПХ, 44, 820 (1971).
Протяженность и положение относительных шкал кислотности смешанных растворителей.
89. Куприк А. В., Терешкевич М. О., Лысенко Г. И., Яценко В. С., Храмцова Н. Я., Привен Я. А., Валенчук М. И., ЖОХ, 41, 3 (1971).
Об особенностях влияния электролитов на скорость некоторых процессов в растворах.
90. Лаговский Д. Ж., Усп. хим., 40, 1814 (1971).
Титрование в среде неводных растворителей. (Обзор.)
91. Лихтенштейн Г. И., ЖФХ, 44, 1908, 1913 (1970).
О природе компенсационного эффекта в жидкофазных реакциях. I. Сольватационные явления в жидкостях. II. Кинетические модели сольватационных процессов.
92. Маремяз В. М., Пальм В. А., Реакцион. способн. орг. соед., 8, 591 (1971).
Кинетика щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров *n*-толуолсульфокислоты. VII. Неприменимость теории Дебая — Хюккеля для описания влияния ионной силы на скорость щелочного гидролиза О-фенилтозилатов в воде.
93. Пономарчук М. П., Касухин Л. Ф., Походенко В. Д., ЖФХ, 41, 43 (1971).
Перенос одного электрона в элементарных актах реакций трифенилметилнатрия и трифенилметилмагнийхлорида с акцепторами.
94. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славинская Н. Н., Высокомол. соед., 12, 553 (1970).
Роль среды при гомогенной радикальной сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот с винильными мономерами.
95. Семенова Г. К., Синев В. В., Гинзбург О. Ф., Ж. орг. химии, 8, 301 (1972).
Изучение кинетики образования триарилкарбинолов моноантипиринового ряда в водном диоксане и тетрагидрофуране.
96. Сергучев Ю. А., Шилов Е. А., Теор. и эксперим. химия, 8, 44 (1972).
Реактивность π - и n -донорных комплексов брома в реакции с 1-гексеном в бензоле.
97. Серебрянская А. И., Шатенштейн А. И., Вестн. МГУ, сер. хим., 12, 1351 (1971).
Влияние инертного растворителя на кинетику дейтерообмена между ароматическими аминами и карбоновыми кислотами.
98. Синев В. В., Лившиц М. М., Реакцион. способн. орг. соед., 8, 557, 567 (1971).
Изучение влияния диэлектрической проницаемости на кинетику и параметры активации реакции образования триарилкарбинолов моноантипиринового ряда в системе растворителей вода — ацетон.

99. Соловьянов А. А., Казанский К. С., Высокомол. соед., А-12, 2114 (1970).
Анионная полимеризация окиси этилена в тетрагидрофуране.
100. Сосунов А. А., Килимов А. П., Смирнов В. В., Ж. орг. химии, 40, 2688 (1970).
Влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость разложения триалкилсульфонийгидроксидов.
101. Тальвик А. И., Тенно Т. А., Реакцион. способн. орг. соед., 8, 579 (1971).
Исследование кинетики ионизации нитроалканов в смешанных растворителях. IV. Механизм нуклеофильного катализа.
102. Темникова Т. И. В кн. «Реакционная способность и механизмы органических реакций» Л., изд-во ЛГУ, 1971. См. с. 26.
Современные представления об органических растворителях и их роли в процессах замещения в алифатическом ряду.
103. Филалков Ю. Я., Лигус В. И., ДАН СССР, 197, 1353 (1971).
О протоноакцепторной функции серной кислоты.
104. Шатенштейн А. И., Гвоздева Е. А., Раннева Ю. И., ЖОХ, 41, 1818 (1971).
Изучение влияния растворителей на кинетику изомеризации с перемещением двойной связи при катализе *трет*-бутилатом калия.
105. Шейн С. М., Штерншис М. В., Ж. орг. химии, 7, 1240 (1971).
Влияние среды на скорости реакций 1-хлор- и 1-фторантрахинонов с пиперидином.
106. Шилов Е. А., Сергучев Ю. А., Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Кофман В. А., ДАН СССР, 197, 1096 (1971).
Влияние растворителей на скорость присоединения брома к олефинам.
107. Abraham M. H., Tetrahedron Letters, № 60, 5233 (1970).
Влияние растворителя на свободную энергию ионных пар и переходных состояний в S_N1 - и S_N2 -реакциях.
108. Abraham M. H., J. Chem. Soc. (B), 1971, 299.
Влияние растворителя на свободную энергию триметиламина, нитробензилхлорида и переходного состояния.
109. Aihara I., Tsuda M., Tnokuchi H., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1824 (1970).
Влияние растворителя на образование комплексов с переносом заряда.
110. Arnett E. M., Quirk R. P., Burke J. J., J. Am. Chem. Soc., 92, 1260 (1970).
Слабые основания в сильных кислотах. III. Теплоты ионизации аминов в HFSO_3 и H_2SO_4 . Новая шкала основности.
111. Arnett E. M., Quirk R. P., Larsen J. W., J. Am. Chem. Soc., 92, 3977 (1970).
Шкала основности карбонильных соединений по теплотам ионизации их в фторсерной кислоте.
112. Asami R., J. Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.), 73, 2272 (1970).
Влияние растворителя на ионную полимеризацию. (Обзор.)
113. Barnett J. W., O'Connor C. J., J. Chem. Soc. (B), 1971, 1163.
Влияние растворителя на кислотно-каталитическую инверсию сахарозы.
114. Bennetto H. P., Caldin E. F., J. Chem. Soc. (A), 1971, 2198.
Кинетика реакций обмена растворителя и замещения лиганда при ионах металла и связь со структурными свойствами растворителя.
115. Buntun C. A., Del Pesco T. W., Dunlop A. M., Yang K.-U., J. Org. Chem., 36, 887 (1971).
Специфические солевые эффекты в реакциях сольволиза, протекающих по S_N1 -механизму.
116. Buntun C. A., Reinheimer J. D., J. Phys. Chem., 74, 4457 (1970).
Влияние электролитов на гидролиз ацеталей и орто-эфиров.
117. Chapman N. B., Dack M. R. J., Shorter J., J. Chem. Soc. (B), 1971, 834.

- Разделение полярных и стерических эффектов. Влияние протонных и апротонных растворителей на кинетику реакции бензойной кислоты с диазодифенилметаном.
118. Chatterjee A. M., Burns C. M., Canad. J. Chem., **49**, 3249 (1971).
Влияние растворителя на радикальную сополимеризацию.
119. Christian S. D., Kwang ok Yeo, Tucker E. E., J. Phys. Chem., **75**, 2413 (1971).
Влияние растворителя на равновесие образования молекулярных комплексов.
120. Cordes E. H., Dunlap R. B., Acc. Chem. Res., **2**, 329 (1969).
Кинетика органических реакций в мицеллярных системах. (Обзор.)
121. Dack M. R. J., Chem. in Britain, **6**, 347 (1970).
Органические растворители и их влияние на реакционную способность химических соединений. (Краткий обзор.)
122. Dautzenberg H., Philipp B., Z. phys. Chem. (DDR), **246**, 379 (1971).
Влияние реакционной среды на скорость реакции нуклеофильного присоединения к сероуглероду.
123. Dearden J. C., J. Chem. Soc. (B), **1971**, 2251.
Спектроскопическое исследование влияния растворителя на кинетику отрыва атома водорода от 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола при взаимодействии с дифенилкрилгидразильным свободным радикалом.
124. Dickson S. J., Hynes J. B., Canad. J. Chem., **49**, 2394 (1971).
Детальное изучение влияния давления и температуры на скорость сольволиза бензилхлорида в смесях *tert*-бутиловый спирт — вода.
125. Drago R. S., Vogel G. C., Needham T. E., J. Am. Chem. Soc., **93**, 6014 (1971).
Четырехпараметровое уравнение для предсказания теплот образования продуктов присоединения.
126. Euranen E. K., Suom. tiedekat. toimituks., **A11**, № 152, 35 (1970).
Общесной и нуклеофильный катализ гидролиза α -хлоралкиловых эфиров.
127. Exner O. In «Advances in Linear Free Energy Relationships», New York, London, Plenum Press, 1972.
Уравнение Гаммета. Современное состояние вопроса.
128. Fowler F. W., Katritzky A. R., Rutherford R. J. D., J. Chem. Soc. (B), **1971**, 460.
Корреляция эффектов растворителя на физические и химические свойства.
129. Gay D. L., Canad. J. Chem., **49**, 3231 (1971).
Зависимость активационного объема от давления.
130. Gelsema W. J., Vink M. H. A., Rec. trav. chim., **90**, 165 (1971).
Причина влияния среды на скорость электронного обмена между Fe^{2+} и Fe^{3+} .
131. Grunwald E., Ralph E. K., Accounts Chem. Res., **4**, 107 (1971).
Кинетические исследования образования сольватационных комплексов аминов за счет водородной связи в воде и гидроксилсодержащих растворителях.
132. Gutman V., Angew. Chem., **82**, 858 (1970).
Ионизация (гетеролиз) ковалентносвязанных соединений как координационнохимический процесс. (Обзор.)
133. Gutmann V., Chem. in Britain, **7**, 102 (1971).
Ионизирующие растворители. (Обзор.)
134. Haberfield P., Friedman J., Pinkston M. F., J. Am. Chem. Soc., **94**, 71 (1972).
Ускорение реакций омыления в водных полярных растворителях. Сопоставление сольватации гидроксил-иона и переходного состояния.
135. Haberfield P., Nudelman A., Bloom A., Romm R., Ginsberg H., J. Org. Chem., **36**, 1792 (1971).

- Энтальпии перехода активированных комплексов реакций Меншуткина из полярного протонного в полярный апротонный растворитель.
136. Nepler L. G., *Canad. J. Chem.*, **49**, 2803 (1971).
Термодинамический анализ уравнения Гаммета, температурная зависимость ρ и изокинетическое соотношение.
137. Ivin K. J., McGarrey J. J., Simmons E. L., Small R., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 104 (1971).
Влияние температуры и вязкости среды на скорость протонного переноса между 2,4-динитрофенолом и три-*n*-бутиламином.
138. Iwaoaka T., Kokubun H., Koizumi M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3466 (1971).
Влияние растворителя на фотохимическое окисление фенотиазина кислородом.
139. Kagiya T., Hagiwara M., *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, **73**, 2261 (1970).
Влияние растворителя на радиационно-индуцируемые химические реакции. (Обзор.)
140. Kagiya T., Kondo T., *J. Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.)*, **73**, 2359, 2362 (1970).
Изучение влияния среды на ионную полимеризацию.
141. Kalfus K., Vecera M., Exner O., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **35**, 1195 (1970).
Зависимость эффекта заместителя при диссоциации производных карбоновых кислот от растворителя.
142. Kamiya Y., *J. Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.)*, **73**, 2256 (1970).
Влияние растворителя в реакциях автоокисления. (Обзор.)
143. Kazanskii K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G., *Europ. Polymer J.*, **7**, 1421 (1971).
Полимеризация окиси этилена под влиянием комплексов щелочных металлов с нафталином в тетрагидрофуране.
144. Kerber R., Glaman H., *Makromol. Chem.*, **144**, 1 (1971).
Влияние растворителя на соотношение реакционной способности мономеров в сополимеризации акриловой кислоты.
145. Khalil F. Y., Sadek H., *Z. phys. Chem. (BRD)*, **75**, 308 (1971).
Кинетика кислотного гидролиза бензилацетата в водно-ацетоновых смесях.
146. Kondo Y., Uosaki K., Tokura N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2548 (1971).
Скорости реакций в бинарных смешанных растворителях. У1. Реакция S_NAr в смесях метанол — ацетонитрил.
147. Koppel I. A., Palm V. A. In «Advances in Linear Free Energy Relationships». New York, London, Plenum Press, 1972.
Влияние растворителя на реакционную способность органических соединений. (Обзор.)
148. Lendner E., *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **9** (1970).
Поведение хлорангидридов по отношению к льонсовым кислотам и основаниям.
149. Liao S. C., Chan R. K., *Canad. J. Chem.*, **49**, 2700 (1971).
Термодинамические константы комплексообразования тетрацианэтилена с метилированными производными бензола.
150. Loury A., Seyden-Penne J., *Bull. Soc. chim. France*, **1971**, 2306.
Влияние растворителя на одновременное протекание реакций нуклеофильного замещения и элиминирования. I. Реакция циануратов натрия и калия с фенил-2-пропилтозилатом.
151. Mackellar W. J., Rorabacher D. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4379 (1971).
Влияние растворителя в кинетике координации. I. Внутрисферные эффекты в реакции сольватированного двухвалентного иона никеля с аммиаком в смесях метанол — вода.

152. Malinowski E. R., Weiner P. H., J. Am. Chem. Soc., **92**, 4193 (1970).
Природа влияния растворителя на протонные химические сдвиги неполярных соединений.
153. Martino G., Jungers J. C., Bull. Soc. chim. France, **1970**, 3392.
Влияние растворителя на химические реакции. Взаимодействие иода с тетрабутилэтаном.
154. Matsui T., Tokura N., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 756 (1971).
Влияние растворителя на значения ρ в уравнении Гаммета.
155. Matsuoka H., J. Nucl. Sci. a. Technol., **8**, 23 (1971).
Реакционная способность моноклорбензола и его производных по отношению к сольватированным электронам в низших алифатических спиртах.
156. Nayak P. L., Rout M. K., J. Indian Chem. Soc., **48**, 141 (1971).
Влияние состава растворителя на скорость основного гидролиза эфиров коричной кислоты.
157. Nieboer E., Mc Bride W. A. E., Canad. J. Chem., **48**, 2549, 2569 (1970).
Линейное соотношение свободных энергий в координационной химии. I, II.
158. Noble W. J. Le, Ogo Y., Tetrahedron, **26**, 4119 (1970).
Влияние давления на стерически затрудненные реакции Меншуткина.
159. Oda R., J. Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.), **73**, 2286 (1970).
Влияние растворителя на реакции органического синтеза. (Обзор.)
160. Ogata N., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **73**, 2279 (1970).
Влияние растворителя на реакции поликонденсации. (Обзор.)
161. Ohashi K., Yamamoto K., Suzuki T., Kurimura Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 3363 (1971).
Влияние растворителя на реакции электронного обмена в комплексах кобальта. Влияние растворителя в реакции комплексов Co^{3+} и Fe^{2+} .
162. Penton J. R., Zollinger H., Helv. chim. acta, **54**, 573 (1971).
Роль растворителя в электрофильном ароматическом замещении. Образование диазосоединений в воде и апротонных полярных средах.
163. Pocker Y., Buchholz R. F., J. Am. Chem. Soc., **93**, 2905 (1971).
Электростатический катализ. III. Изомеризация ментона.
164. Raber D. J., Bingham R. C., Harris J. M., Fry J. L., Schleyer P. V. R., J. Am. Chem. Soc., **92**, 5977 (1970).
Роль растворителя в сольволизе трет-алкилгалогенидов.
165. Radhakrishnamurti P. S., Patro P. C., Tetrahedron, **26**, 5503 (1970).
Влияние растворителя на гидролиз диэтилмалоната.
166. Rakshit S. C., Bhattacharyya D. P., Sarkar M., J. Indian Chem. Soc., **47**, 783 (1970).
Влияние ионной силы на скорость реакций.
167. Rakshit S. C., Sarkar M. K., J. Indian Chem. Soc., **48**, 605 (1971).
Влияние растворителя на кислотный гидролиз этилового эфира пировиноградной кислоты.
168. Ray A. K., Das M. N., J. Chem. Soc., (A), **1971**, 1831.
Влияние среды на активационные параметры щелочного гидролиза ацетилманделат-иона.
169. Rochester C. H. Acidity Functions. New-York — London, Acad. Press, 1971. (Монография.)
Функция кислотности.
170. Rochester C. H., in «Progress in Reaction Kinetics» V. 6. 1971. p. 143.
Солевые эффекты и эффекты среды на скорость реакций в концентрированных растворах кислот и оснований. (Обзор.)
171. Sainti G., Leoni A., Franco S., Makromol. Chem., **144**, 235 (1971); **146**, 165 (1971).
Влияние растворителя на радикальную сополимеризацию. I, II.
172. Satchell D. P. N., Satchell R. S., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **25**, 171 (1971).
Количественные аспекты lyonсовской кислотности. (Обзор.).

173. Shorter J., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), **24**, 433, (1970). (Перевод в: Усп. химии, **40**, 2081, 1971.)
Разделение полярных и стерических эффектов в органических реакциях на основе линейности свободных энергий. (Обзор.)
174. Shorter J. In «Linear Free Energy Relationships». New York, London, Plenum Press, 1972.
Разделение полярных и стерических эффектов на основе линейности свободных энергий. (Обзор.)
175. Stewart R., Van Duke J. D., Canad. J. Chem., **48**, 3961 (1970).
Шкала гидратации кетонов в полярных апротонных растворителях.
176. Takaya H., Todo N., Hosoya T., Minegishi T., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1179 (1971).
Природа связи между молекулой воды и протонизованной молекулой пропилена в активированном комплексе реакции кислотно-каталитической гидратации пропилена.
177. Tanaka N., J. Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.), **73**, 2231 (1970).
Влияние растворителя на реакции передачи электрона в комплексах металлов. (Обзор.)
178. Tanaka Y., Ise N., J. Macromol. Sci., **A4**, 825, 851 (1970).
Реакционная способность свободных ионов и ионных пар. I, II.
179. Tanaka Y., Okada A., Suzuki M., Canad. J. Chem., **48**, 3258 (1970).
Реакционная способность ионов и ионных пар в основно-каталитической реакции фенилглицидилового эфира и бензойной кислоты в различных растворителях.
180. Thomassen L. M., Ellingsen T., Ugelstad J., Acta Chem. Scand., **25**, 3024 (1971).
Влияние растворителя на реакционную способность фенолята натрия при нуклеофильном замещении. IV. Добавки циклических полиэфигов.
181. Tokuga N., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), **73**, 2238 (1970).
Влияние растворителя на реакции нуклеофильного замещения. (Обзор.)
182. Wada G., Yoshihara R., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), **73**, 2309 (1970).
Механизм реакции передачи электрона между Fe^{2+} и Fe^{3+} в смеси воды с N-монометилацетамидом и N,N-диметилацетамидом.
183. White W. N., Wolforth E. F., J. Org. Chem., **35**, 2196 (1970).
Влияние растворителя на орто-кляйзеновскую перегруппировку.
184. Wong K. F., Eckert C. A., Trans. Faraday Soc., **66**, 2313 (1970).
Термодинамика растворов и кинетические эффекты растворителя в реакциях Дильса — Альдера.
185. Yamada A., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), **73**, 2266 (1970).
Влияние растворителя на стереохимическое протекание реакций радикальной полимеризации. (Обзор.)
186. Yano Y., Oae S. J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), **73**, 2251 (1970).
Влияние растворителя на реакции карбанионов. (Обзор.)

Влияние среды на спектральные (УФ, ИК, ЯМР, ЭПР) характеристики молекул

187. Архангельская О. И., Бахшиев Н. Г., Опт. и спектр., **31**, 53 (1971).
Влияние межмолекулярных взаимодействий на колебательные спектры молекул. IX.
188. Архангельская О. И., Бахшиев Н. Г., Опт. и спектр., **31**, 311 (1971).
О влиянии вандерваальсовых взаимодействий на инфракрасные спектры комплексов с водородной связью.
189. Городыский В. А., Бахшиев Н. Г., Опт. и спектр., **31**, 218 (1971).
Межмолекулярное взаимодействие и спектры молекул в многокомпонентных растворах. III.

190. Лакхарст Дж., Усп. химии, **40**, 572 (1971).
ЭПР в анизотропных растворителях. (Обзор.)
191. Луцкий А. Е., Врачова С. Н., Опт. и спектр., **31**, 212 (1971).
Диполь-дипольное взаимодействие и влияние растворителей на колебательные спектры молекул.
192. Мейстер Т. Г., Неманов В. М., Опт. и спектр., **30**, 220, 684 (1971).
О разделении вкладов универсальных межмолекулярных взаимодействий и межмолекулярной водородной связи в наблюдаемые сдвиги электронных полос. I, II.
193. Перов А. Н., Питерская И. В., Бахшиев Н. Г., Опт. и спектр., **30**, 872 (1971).
О совместном влиянии универсальных и специфических взаимодействий на электронные спектры молекул в растворах.
194. Bermani M. F. El, Woodward A. J., Jonathan N., J. Am. Chem. Soc., **92**, 6750 (1970).
Природа влияния взаимодействия с растворителем на колебательные спектры вращательных изомеров.
195. Davidson R. S., Santhanam M., J. Chem. Soc. (B), **1971**, 1151.
Влияние растворителя и температуры на эмиссионные спектры ароматических аминов.
196. Figueras J., J. Am. Chem. Soc., **93**, 3255 (1971).
Влияние полярности среды и водородных связей на спектры фенолового — голубого.
197. Horak M., Moravec J., Coll. Czech. Chem. Comm., **36**, 544 (1971).
Исследование взаимодействий в растворах. IV. Влияние растворителя на полуширину и интенсивность полосы ОН-колебаний в ИК-спектрах.
198. Horak M., Moravec J., Coll. Czech. Chem. Comm. **36**, 2757 (1971).
Исследования взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. V. Влияние растворителя на положение ИК-полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$.
199. Johnston M. D., jr., Barfield M., J. Chem. Phys., **55**, 3483 (1971).
Теоретическое исследование влияния растворителя на константы ядерного спин-спинового взаимодействия. II. Модель плотно упакованного кластера.
200. Linder B., Abdalnur S., J. Chem. Phys., **54**, 1807 (1971).
Влияние растворителя на интенсивность электронных спектров поглощения.
201. Radulescu N., Revista de Chim. (Romania), **2**, 269 (1970).
Влияние растворителей на электронные спектры поглощения органических соединений. (Обзор.)
202. Sato K., Nishioka A., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2931 (1971).
Влияние среды на времена спин-решеточной релаксации и химические сдвиги N-ацетилацетамида и N,N-диметилацетамида в растворителях, образующих водородные связи.
203. Yoshida Z., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **73**, 2225 (1970).
Влияние растворителя на ИК-, УФ- и ЯМР-спектры. (Обзор.)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоассоциаты 133, 134
 Активационный объем 244, 245
 зависимость от природы растворителя 245, 332
 — — энтропии активации 252
 составляющие 243, 246, 247, 249 сл.
 Активированный комплекс 146 (см. Теория переходного состояния)
 дипольный момент 251, 324, 328, 329, 337, 341, 356
 радиус в реакции изоцианатов со спиртами 343
 сольватация 154 сл., 331
 сольватная оболочка 161 сл.
 структура 233, 237
 Ассоциация
 гидроперекисей, влияние на скорость распада 365
 ионных пар 384, 391, 392
 ионов 116, 121—124
 кислот 371
 молекул спирта 345, 346
 реагентов 365, 371, 372
 Борна уравнение 99, 100
 усовершенствованное 106
 Бренстеда
 кинетический фактор активности 154
 соотношения 191, 287
 Бренстеда — Христиансена — Скэтчарда уравнение 201
 Броунштейна эмпирическое уравнение 264, 265
 Бьеррума концепция ионных пар 118
 Взаимодействие
 двух жестких диполей 54—56
 — ионов 51
 дисперсионные 68 сл., 164
 — влияние растворителя 69—74
 индукционные 57, 58, 164
 иона с диполем 52—54
 — с индуцированным диполем 57, 58
 между частицами в растворе 43 сл.
 ориентационные 54—56, 164
 физические 44
 химические 44
 частиц с растворителем, электростатическое 58 сл.
 электростатические 45 сл., 51 сл.
 Влияние среды на эффекты заместителей 285 сл.
 Водородная связь 75 сл., 125
 анионов со спиртами 125, 126
 влияние на скорость радикальной полимеризации 379, 380
 — — радикальных реакций 366 сл., 372
 — — спектры ЭПР 359 сл.
 — — химический сдвиг ^{19}F 298
 в реакциях сольволиза 260
 зависимость от основности 79
 — энергии от частоты валентных колебаний ОН-связи 77
 между радикалом и растворителем 362, 363
 мера прочности 78
 энергия 75, 77, 114, 365
 Время
 внутримолекулярных колебаний жидкости 67
 деформации электронных оболочек 67
 жизни комплекса АН...В 163
 — переходного состояния 159, 160, 162
 Время
 ориентационных колебаний молекул среды 67
 поступательно-вращательной релаксации диполей 162
 релаксации поляризации жидкости 67
 — ядерной магнитной 364
 Вязкость, влияние на скорость реакции 18
 Гаммета уравнение 286
 использование для трактовки механизма реакции 303 сл.
 применимость для корреляции скорости реакции со структурой соединений при изменении механизма реакции 306 сл.
 Гидратация ионов 88 сл.
 положительная и отрицательная 97—99
 Глимы 130
 Давление жидкости внутреннее 239
 Двухцентровая система координат 71
 Дебая уравнение 24
 Дебая — Хюккеля
 предельный закон 61, 63, 202
 уравнения 61
 Диполь
 индуцированный 57
 напряженность поля 47
 электростатическое взаимодействие с ионом 52—54
 Дипольный момент
 активированного комплекса 251, 324, 337, 341, 356
 молекулы 52
 переходного комплекса в реакции ацилирования 341
 — — — сольволиза 324
 — — — гидролиза и алкоголиза 337—339
 — состояния в реакции Меншуткина 328, 329
 растворителей 128
 системы зарядов 46
 Диссоциация
 в неводных средах 116, 117, 120, 121
 Диффузионная пара 18
 превращение 34, 35
 равновесная концентрация 35 сл.
 реакции с участием 33 сл.
 число соударений между частицами 41
 Диффузия
 предельная скорость 32
 роль в кинетике жидкофазных реакций 17 сл.
 «структурная» 29
 Диэлектрическая проницаемость
 влияние давления 249
 — на ИК-спектры 272, 281
 — параметр ρ 308, 310, 314
 — реакции сольволиза 323
 — химический сдвиг ^{19}F в ЯМР 301
 воды, зависимость от концентрации электролита 65
 дифференциальная 101
 зависимость от напряженности внешнего электрического поля 101
 комплексная 66
 оптическая 102
 предельная 102
 среды вблизи иона 100—103
 статическая 102
 эффективная 311
 Диэлектрический континуум 66 сл.
 Донорно-акцепторные комплексы в растворе 80 сл., 370

n-Доноры 81, 359
π-Доноры 359

Жидкость, структурно-диффузионная модель 28 сл.

Изоэлектрические условия 222

Ионизирующая сила растворителя *Y* 257

Ионная

атмосфера 60

— связь с ионной силой раствора 61

пара, влияние ϵ 117 сл.

— сольватации 124 сл.

— контактная 130

— роль в полимеризации 384 сл.

— спектры ЭПР 387, 388

сила раствора 60, 200 сл.

Ионогены 117

Ионофоры 117

Ионы карбония 136—139

Кирквуда формула 208, 209

π-Кислоты 81

Клетка 18

время пребывания частиц 34

Компенсационный эффект 226, 288, 366

Комплекс

активированный (см. Активированный комплекс)

катализатор — растворитель 398

мономеров с акцепторами 381, 383

с переносом заряда (КПЗ) 81 сл.

Константа

ассоциации 78

— ионов 119, 121

— — зависимость от ϵ 122, 124

— — роль специфической сольватации 120, 121, 124

диссоциации ионных пар 117, 119, 392

— — влияние специфической сольватации 120, 121

диффузионного равновесия 35 сл.

равновесия комплексообразования 83

— — зависимость от растворителя 84

— — ионных пар с растворителем 126

— образования сольватно-разделенных ионных пар 132

скорости бимолекулярной реакции 17, 18, 20, 21

— наблюдаемая 303

— «развала» гидратной оболочки иона 162

— реакции в клетке 40

— — иона с диполем 228, 229

— — лимитируемой диффузией 22 сл.

— — Меншуткина 330

— — по теории переходного состояния 152, 153

— — — Левича — Догонадзе — Кузнецова 190

— — — — — роста цепи ионной полимеризации 383, 385, 389

— — — — — на свободных ионах и ионных парах 383 сл.

— — — — — связь с коэффициентом диффузии 20 сл.

— — — — — сольволиза, зависимость от ϵ 321, 323, 324

— — — — — элементарной реакции в растворе 195

— — — — — эффективная 303

— — — — — сольватационного равновесия 274

СТВ, зависимость от природы растворителя, сольватирующего радикал 359, 360, 363

Константа

— связь с константой комплексообразования 361

— — с химическим сдвигом 362

Константы

роста и обрыва цепи, влияние среды 369, 377 сл., 381

Естер Тафта 277

σ_S -Константы 292

σ -Константы Гаммета 276, 277, 289

зависимость от природы растворителя 292 сл., 301, 302

— от химического сдвига δF 296, 297

интерпретация 288 сл.

разделение на составляющие 291

связь с электронной плотностью на реакционном центре 290

— с σ_S -константами 294

σ^+ - и σ^- -Константы заместителей 292

σ^* -Константы Тафта 276, 277, 281

Континуум 13

Координата реакции 144, 149, 150

Координационное число

жидкости 30 сл., 95

иона в растворе 98

функция распределения 31

Координация с растворителем 124 сл.

Корреляция поляризации в жидкости 66

Коэффициент

активности 59 сл.

— в реакции неполярных молекул 239 сл.

— зависимость от концентрации электролита 66

— от химической природы растворителя 63

— от ϵ 209, 211, 213

— — связь с ионной силой 202

— — сольватационный 65, 66

— — электростатический 64

диффузии 22

— «структурной» 29

Лондона 72

самодиффузии 32

температурный $\partial \ln \epsilon / \partial T$ 220

термодинамической активности 59 сл.

трансмиссионный 147

Кулона закон 50

Левича — Догонадзе — Кузнецова теория химических реакций в полярных средах 182 сл.

основные положения 182—187

отличия от теории абсолютных скоростей реакций 183, 184

энергия реорганизации растворителя 183, 184

Либрационные колебания 67

Лондона формула 68, 72

Меншуткина реакция 325 сл.

влияние давления 248, 332

— поляризуемости растворителя на скорость 329, 330

зависимость активационного объема от природы растворителя 245, 332

— константы скорости от ϵ 326 сл.

кинетические закономерности в спиртовых растворах 331

степень сольватации переходного состояния 331

энтропия активации 331

- Меры полярности
растворителя 261 сл.
 E_T 263
— зависимость от ϵ 264
- Модель(и) для количественного учета влияния среды 194 сл.
Кирквуда 206—210
Лейдлера и Ландскронера 210 сл., 231, 232
«сближенных» шаров 196, 197
сферического дипольного иона 214
— иона по Кирквуду 207
- Хироми 212 сл.
— применение к реакциям гидролиза 231 сл.
— — — — двух ионов 236 сл.
— — — — сольволиза алкилгалогенидов 234, 235
электростатические, применение к реакциям гидролиза 230 сл.
— для реакции двух ионов 196 сл.
— недостатки 204—206
— примеры использования 223 сл.
— учитывающие распределение зарядов 206 сл.
- Мольный объем 104
- Нуклеофильные константы заместителей 292
- Объем молекул
свободный 247
собственный 247, 248
- Параметр(ы)
активационные, применение электростатических представлений 219 сл.
растворимости δ 239, 241
 E_T 278—280
 F 270, 280
 G 272, 278—280
— корреляция с S 271
 R 264—266
 S 264, 278—280
 x 263
 Y_0 261
 Y 257, 280
зависимость от состава бинарных растворителей 257
— от Z для бинарных смесей 262
 Z 261 сл., 278—280
— корреляция с χ_B и χ_R 269
 δ 278—280
 ρ 302 сл.
— зависимость от ϵ и химической природы растворителя 308
— критерий механизма реакции 302 сл.
— реактив в разных средах 310
— эффективный 304, 305
 χ_B и χ_R 269, 278—280
 Ω 267, 280
- «Первые встречи» 18
- Плотность
средняя атомная 27
энергии когезии 239, 241
- Поверхность
потенциальной энергии 150
свободной энергии 148—151
— изменение в результате сольватации 155
- Поликонденсация 394 сл.
влияние ϵ 394, 395
с участием олигомеров 395—398
- Полимеризация
анионная 384—392
— роль сольватно-разделенных ионных пар 389, 390
ионная 383 сл.
— влияние ϵ 383, 386
— среды 384 сл.
ионно-координационная, влияние среды 393
катионная 392 сл.
радикальная 376 сл.
— влияние среды 377
— средняя длина полимерных цепей 376
- «Поляризационные волны» 67
- Поляризация жидкости, виды 67
- Потенциал
дипольный 48
ионизации растворителя, связь с ν по лосы переноса заряда 82
ионизационный 69
квадрупольный 48
химический 153
- Принцип линейности свободных энергий 287, 288
- Работа заряжения 60, 206
иона в растворе 106
- Радиус
иона в растворе 103—105
— кристаллический 105
— стоксовый 104, 105
молекулы растворителя, ван-дер-ваальсовый 74
первично сольватированного иона 109
растворенной молекулы, онзагеровский 74
сольватированного иона 104, 105
- Расстояние
максимального сближения ионов в ионной паре 119, 121, 122, 124
- Реакция(и)
ацилирования аминов 340 сл.
гетеролитические 317 сл.
— акты одноэлектронного переноса 346 сл.
гидролиза и алкоголиза 332 сл.
гомолитические 352 сл.
— влияние ϵ среды 355 сл.
— методы исследования 358
— роль η -комплексов радикалов 371
— комплекссообразования с растворителем 364 сл.
— сольватации исходных реагентов 364 сл.
— сольватация радикалов 357 сл.
двух диполей 223 сл.
— ионов 24, 236 сл.
изоцианатов со спиртами 342 сл.
иона с диполем 228 сл.
неполярных молекул 238 сл.
— зависимость скорости от давления 243 сл.
нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода 332 сл.
— у насыщенного атома углерода 317 сл.
— присоединения 342 сл.
образования четвертичных аммониевых солей (см. *Меншуткина реакция*)
обрыва цепи 354, 367
окисления углеводородов 367 сл.
переноса электрона 172, 346 сл.
продолжения цепи 367

- Реакция**
 радикально-цепная в растворе, схема 367
 радикальные (см. гомолитические)
 сольволиза 306, 307, 320
 — влияние среды 259
- Реакционная способность**
 ионных пар в ионной полимеризации 385
 радикалов 364 сл.
 связь со строением вещества 291
- Свободная энергия**
 активации 147
 — в стандартном растворителе 152
 гидратации 113
 иона в среде электролита 59—66
 нуклеофильной сольватации 274
 переноса иона из вакуума в раствор 99
 перехода диффузионной пары в активированный комплекс 199, 200
 сольватации ионов 95, 106, 107, 109, 115
 — активированного комплекса, зависимость от растворителя 153
 — диполя 164, 165
- Связь эмпирическое уравнение** 266
- Сиботактические области** 26
- Скорость**
 бимолекулярной реакции, удельная 20
 жидкофазных реакций, влияние давления 242 сл.
 инициирования 354
 — влияние среды 379
 перемещения частиц в жидкость 32, 34
 полимеризации 376
 — на ионных парах, влияние среды 386 сл.
 радикальной полимеризации 377—383
 реакции A + B 20
 сольволиза 307
 элементарной реакции 195
- Сольватация** 13
 активированного комплекса 154 сл.
 — виды реорганизации сольватной оболочки 161 сл.
 — вклад разных видов взаимодействий 164
 — оценка по экспериментальным данным 155—159
 — равновесная, неравновесная 159 сл.
 в неводных средах 116 сл.
 избирательная катиона и аниона 124 сл.
 ионов 88 сл.
 — и молекул в растворе 87 сл.
 — карбония 137—139
 — комбинированные методы расчета 108 сл.
 — положительная и отрицательная 97
 — свободные энергии 95
 — эндо- и экзотермические эффекты 111
 исходного и переходного состояний в реакции Меншуткина 329—331
 исходных реагентов в гомолитических реакциях 365, 366
 координационная 130 сл.
 модели расчета 111—116
 неспецифическая 13, 14
 радикалов 357 сл.
 — влияние среды на константы СТВ 360—363
 — за счет образования донорно-акцепторной связи 370
 — методы исследования 358
 сложных органических ионов 136 сл.
- Сольватация**
 специфическая 13, 75 сл., 124 сл., 366 сл., 370
 — влияние на диссоциацию ионных пар 120, 121, 124 сл.
 — на константы СТВ 360, 363
 — на корреляцию ρ с ϵ 315
 — в реакциях изоцианатов со спиртами 344
 — — Меншуткина 331
 — — сольволиза 321 сл.
 — — хлорангидридов 339
- Сольватная оболочка** 93
 активированного комплекса, реорганизация 160 сл.
 — предварительная 166 сл.
 строение 95—99
 трансформация при взаимодействии двух частиц 71, 72
- Сольволиз** 320
 алкилгалогенидов 317 сл.
 — зависимость скорости от ϵ 321, 323
 — механизм 321, 322
- Спектры ЭПР**
 азотокисного радикала 361
 ионных пар 387, 388
- Среда** как диэлектрический континуум 66 сл.
- Степени свободы классические и квантовые** 184
- Стерический фактор** 17
- Столкновения (соударения)**
 вероятность (частота) 17
 в клетке 18
 продолжительность 17
 типы 18
- Структура**
 воды 29 сл.
 жидкости 25 сл.
 виды 32 сл.
 — координационные числа 30 сл.
 — перемещение частиц 31 сл.
 функция распределения частиц, радиальная 26—28
 — атомный плотности 27
- Теория**
 переходного состояния 143 сл.
 — вывод основного уравнения 145—148
 — зависимость скорости реакции от давления 243 сл.
 — применение к жидкофазным реакциям 151 сл.
 — реорганизация сольватной оболочки 166 сл.
 — с учетом образования диффузионных пар 177 сл.
 регулярных растворов 238 сл.
- Теплота**
 ассоциации ионных пар 391
 гидратации протона 114
 образования ионных пар 131
 растворения как мера сольватационных эффектов 281, 342
 сольватации активированного комплекса 157
 — алкилкарбониевых ионов 138, 139
 — и гидратации солей 89—92
 — иона 99, 109, 110
- Уинштейна — Грюнвальда уравнение** 256 сл.,
- Фактор полярности** 240
- Фика закон** 19, 22

- Флуктуации**
 координационных чисел жидкостей 30 сл.
 поляризации растворителя 182, 183
Франка — Кондона принцип 167
Френкеля уравнение 32
- Функция**
 конфигурации заряда 213 сл.
 распределения частиц в газе 27
 — в жидкости 26 сл., 71
 — в кристаллах 27
 — связь с функцией распределения атомной плотности 27
- Химический сдвиг**
 связь с константой СТВ 362
 $^{19}\text{F}(\delta\text{F})$, влияние образования комплекса между заместителем и растворителем 300
 — «нормальные» значения 297, 298
 — производных фторбензола 296, 298
 — связь с σ -константами 297
 — — влияние водородной связи 298, 299
 — с параметром Кирквуда 301
Хиром метод 212 сл.
Христиансена метод 202
- Число (а)**
 гидратации 114
 — зависимость от температуры 98
 молекул, сольватирующих активированный комплекс 252
 сольватации, зависимость от типа MO 94
 — и гидратации ионов 93—95
 соударений (столкновений) 17, 18
- «Штотскомплекс»** 34
- Эйнштейна — Смолуховского* уравнение 18
 Электрон гидратированный 204
 Электрострикция 93, 104, 105, 249
 Электрофильные константы заместителей 292
- Энергия**
 активации гомолитических реакций 365
 — изодиэлектрическая 226
 — наблюдаемая 148
 — расчет по электростатическим моделям 220, 221
- Энергия**
 — реакции двух диполей 222, 223
 — Меншуткина 331
 по теории Левича — Догонадзе — Кузнецова 187
 — сольволиза 258
 взаимодействия двух ионов 51
 — молекул CCl_4 в газовой фазе и бензоле 73
 — дисперсионного, неполярных молекул 68, 69
 — растворенной частицы со средой 74, 75
 — — эффективная 71—74
 — индукционного 57, 58
 — кулоновского, частиц в растворе 227
 — между ионом и растворителем 109
 — ориентационного, двух диполей 54—56
 — электростатического, иона с диполем 52—54
 — — системы зарядов 48, 50
 водородной связи 75, 77, 114, 365
 вторичной сольватации 95
 — зависимость от радиуса 98
 гидратации ионов 110
 диполь-дипольного взаимодействия 55, 56
 образования первичного сольватированного иона 109
 отталкивания 51
 реорганизации классических степеней свободы 188
 — среды 67, 68
 сольбления двух точечных зарядов 197
 сольватации 113—115
 — ионов 99 сл.
 — — электростатической 59
- Энтальпия активации** 147
 реакции двух диполей 225, 226
 — сольволиза 157, 158
- Энтропия**
 активации 147—149
 — в реакциях гидролиза и алкоголиза 338
 — — — двух диполей 223—225
 — — Меншуткина 331
 — расчет по электростатическим моделям 220, 221
 ассоциации ионных пар 391
 сольватации иона 107
- Эффект(ы)**
 диэлектрического насыщения 100, 106
 первичный солевой 203
 сжатия (см. Электрострикция) структурные и сольватационные 242 сл.

СЕРГЕЙ ГЕНРИХОВИЧ ЭНТЕЛИС
РОАЛЬД ПАВЛОВИЧ ТИГЕР

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ