

А. С. СЕЛИВАНОВА и Я. К. СЫРКИН

**О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин<sup>4</sup> 19 II 1939)

1. Вопрос о влиянии растворителя на кинетику имеет обширную литературу. Наиболее многочисленны попытки связать скорость реакции с каким-либо макроскопическим свойством, например с диэлектрической константой растворителя. В последнее время в ряде работ делаются сопоставления скорости с дипольным моментом растворителя. Однако нельзя сказать, чтобы все эти попытки дали какие-либо результаты общего значения. Повидимому в каждом отдельном случае надо учесть механизм, специфичный для данной реакции, и характер возможного взаимодействия с растворителем. Растворимость сама по себе селективна и обусловлена в каждом отдельном случае не просто суммарной величиной Ван-дер-Ваальсовых сил, а значениями отдельных ее компонентов (ориентационные, индукционные и дисперсионные силы). При этом могут играть роль стерические условия, а в ряде случаев и специфическое взаимодействие, связанное со структурой, например водородная связь и т. п. Незнание растворимости активного комплекса в разных растворителях затрудняет интерпретацию кинетических результатов.

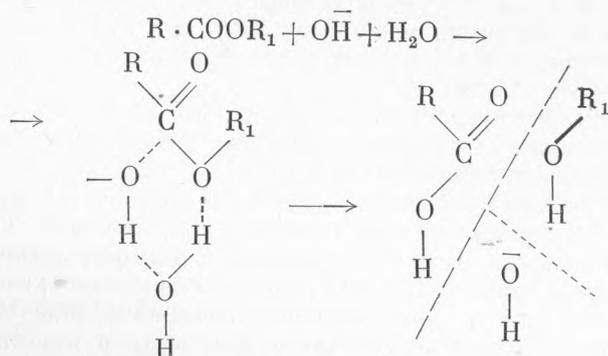
Известный интерес представляют работы, где исследуется одна какая-либо реакция в разных растворителях и ищется зависимость энергии активации и предэкспоненциального фактора в уравнении  $K = Ae^{-E/RT}$  от растворителя. При этом однако надо учесть два обстоятельства. Уравнение Аррениуса выполняется часто лишь в первом приближении. Так, в случае хорошо известной и многократно изучавшейся реакции омыления эфиров энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, заметно падает с ростом температуры в сравнительно небольшом интервале<sup>(1)</sup>. Между тем эта реакция неоднократно приводилась как пример кинетики, хорошо укладывающейся в уравнение Аррениуса. Это показывает, что в ряде случаев при более тщательном изучении кинетики постоянство энергии активации весьма относительно. Выполнение уравнения Аррениуса часто обусловлено не столько положением вещей, сколько доброй волей авторов. Этому вопросу в химической кинетике уделяется слишком мало внимания. Во всяком случае, если изучается одна реакция в нескольких растворителях и оказывается, что энергия активации незначительно меняется, это не должно давать повода к серьезным выводам. Вторым осложняющим обстоятельством является то, что константа скорости зависит очень часто от концентраций исходных веществ. Такая зависимость наблюдалась например в многократно изучавшейся кинетике образования четвертичных

<sup>4</sup> Доклады Акад. Наук СССР, 1939, т. XXIII, № 1.

аммониевых солей<sup>(2)</sup>. Эти обстоятельства снижают значение выводов, сделанных в ряде работ, появившихся вплоть до последнего времени.

Особый интерес представляют работы по кинетике, когда растворителем является бинарная смесь с переменным составом компонентов. В этом случае можно следить за изменением скорости в зависимости от непрерывного изменения состава. Имеющийся материал показывает, что в большинстве случаев константа скорости не является линейной функцией состава. Если в одном растворителе энергия активации равна  $E_1$ , а в другом  $E_2$ , причем  $E_1 > E_2$ , то чаще всего в бинарной смеси реакция идет с энергией активации более близкой к  $E_2$ , чем к  $E_1$ . Таким образом в смеси преобладает действие более активного растворителя, т. е. того, в котором реакция идет с меньшей энергией активации. Реакция стремится идти быстрее, и сильнее влияет тот компонент бинарной смеси, в котором скорость больше<sup>(3)</sup>. Имеющий часто место случайный выбор бинарных смесей затрудняет интерпретацию результатов и попытку их обобщения.

В настоящей работе изучена кинетика щелочного омыления этилацетата в присутствии едкого натра. В качестве растворителя взята вода, к которой прибавлялись переменные количества одного из следующих спиртов:  $C_2H_5OH$ ;  $C_2H_4(OH)_2$ —этиленгликоль;  $C_3H_5(OH)_3$ —глицерин;  $C_4H_6(OH)_4$ —эритрит и  $C_6H_8(OH)_6$ —маннит. Концентрация глицерина менялась от 5 до 80%, этиленгликоля—от 20 до 40%, эритрита—от 10 до 20% и маннита—от 5 до 15%. Все бинарные смеси составлены по одному признаку. Одним компонентом является вода, другим—одно- или многоатомный спирт, т. е. вещества с одной химической функцией при переменном содержании гидроксильных групп. Задача заключалась в выяснении влияния химической природы растворителя на кинетику. Любопытно выяснить, будет ли одна молекула эритрита эквивалентна действию двух молекул этиленгликоля. Кинетика изучалась при трех температурах—15°, 25° и 35°. Концентрации этилацетата и едкого натра составляли около 0.023 моля в 1 л. Щелочной гидролиз молекулы  $RCOOR_1$  в присутствии иона  $OH^-$  может быть представлен следующим образом:



При этом спирт образуется соединением  $R'O$  из молекулы эфира с водородом из 2-го компонента реакции.

Переходное состояние повидимому представляет сложный комплекс из молекулы эфира, воды и гидроксильного иона. Спирты как одно-, так и многоатомные, отрицательно влияют на кинетику, уменьшая вероятность переходного состояния и замедляя реакцию. Межмолекулярное взаимодействие спиртов с водой в значительной мере обусловлено водородными связями. Это видно между прочим и из измерений вязкости.

Ассоциация спиртов вызвана водородной связью. Аномальный ход ориентационной поляризации вызван большим взаимодействием и тор-

можением свободного вращения молекул в жидкости. В случае поликомпонентного раствора ассоциация осуществляется взаимодействием спиртовых гидроксильных групп с молекулами, принимающими участие в реакции. Это затрудняет образование активного комплекса. Если эти представления отвечают действительности, то торможение реакции должно быть функцией числа гидроксильных групп.

Результаты опытов с примесью этиленгликоля, глицерина и эритрита приведены в табл. 1. В первом столбце указан растворитель, во втором— число молей спирта в литре раствора, в третьем— соответственная концентрация ОН-групп (произведение из атомности спирта на молекулярную концентрацию). Далее даны константы скоростей при 15°, 25° и 35°, вычисленные по уравнению второго порядка. Время выражено в секундах, концентрация— в грамм/молях в л. Наконец в последних столбцах приведены отношения констант скоростей  $K_{25}/K_{15}$  и  $K_{35}/K_{25}$ .

Таблица 1

Растворитель	Молей в л	ОН групп в л	$K_{15}$	$K_{25}$	$K_{35}$	$K_{25}/K_{15}$	$K_{35}/K_{25}$
Вода . . . . .	—	—	0.0450	0.0890	0.160	1.98	1.8
5% глицерин в воде . . . . .	0.543*	1.63	0.0370	0.074	0.134	2.0	1.81
10% » » » . . . . .	1.087	3.26	0.0319	0.062	0.116	1.94	1.87
10% эритрит » » . . . . .	0.82	3.28	0.0320	0.064	0.116	2.0	1.81
20% глицерин » » . . . . .	2.17	6.51	0.025	0.050	0.100	2.0	2.0
20% эритрит . . . . .	1.63	6.52	0.026	0.051	0.096	1.96	1.88
20% этиленгликоль . . . . .	3.22	6.44	0.025	0.051	0.102	2.04	2.0
40% глицерин . . . . .	4.34	13.02	0.0140	0.029	0.059	2.07	2.03
40% этиленгликоль . . . . .	6.45	12.90	0.0145	0.030	0.0579	2.06	1.93
80% глицерин в воде . . . . .	8.69	26.07	0.0038	0.0077	0.0153	2.02	1.98

Из табл. 1 легко увидеть следующую закономерность. Уменьшение скорости в растворе, содержащем многоатомный спирт и воду, однозначно определяется количеством наличных гидроксильных групп. 10% растворы глицерина и эритрита содержат разное количество молекул в л (1.087 и 0.82), но одинаковое число ОН-групп (3.26 и 3.28). В обоих растворах константа скорости имеет одно и то же значение (0.319 и 0.320). То же относится к 20% растворам глицерина, эритрита и этиленгликоля, содержащим соответственно 6.51, 6.52 и 6.44 ОН-групп. Константы скоростей в этих растворах равны 0.025, 0.026 и 0.025. В более крепких растворах (40%) выполняется та же закономерность. Иначе говоря, прибавление к воде 3 молекул эритрита снижает константу скорости в той же мере, как прибавление 4 молекул глицерина и 6 молекул этиленгликоля. На графике, на котором константы скоростей отложены по одной оси, а концентрации ОН-групп по другой, все точки для упомянутых выше многоатомных спиртов ложатся на одну общую кривую. Константы скоростей табл. 1 все могут быть охвачены одним уравнением

$$K = K_0 G_{\text{ОН}}^{-C}$$

где  $K$ —константа скорости в растворе с концентрацией спиртовых гидроксильных групп, равной  $C_{\text{ОН}}$ ,  $K_0$ —константа скорости в воде и  $G$ —некоторая постоянная величина. В табл. 2 даны значения  $G$  для всех растворов при трех температурах.

Таблица 2

Растворитель	G при 15°	G при 25°	G при 35°
5% глицерин . . . . .	1.127	1.120	1.115
10% » . . . . .	1.111	1.117	1.104
10% эритрит . . . . .	1.110	1.106	1.103
20% глицерин . . . . .	1.094	1.092	1.075
20% эритрит . . . . .	1.088	1.089	1.081
20% этиленгликоль . . . . .	1.095	1.090	1.073
40% глицерин . . . . .	1.094	1.090	1.078
40% этиленгликоль . . . . .	1.092	1.088	1.082
80% глицерин . . . . .	1.099	1.098	1.094
Среднее . . . . .	1.101	1.099	1.089

В растворах, содержащих маннит или метиловый спирт, скорости также снижены по сравнению с реакцией в чистой воде. При этом маннит снижает константу в большей мере.

Однако закономерности, хорошо выполняющиеся в растворах, содержащих этиленгликоль, глицерин и эритрит, в этом случае не выполняются. В табл. 3 даны результаты соответствующих опытов.

Таблица 3

Растворитель	Кон-центр. мол. в л	ОН-групп в л	K <sub>15</sub>	K <sub>25</sub>	K <sub>35</sub>	K <sub>25</sub> /K <sub>15</sub>	K <sub>35</sub> /K <sub>25</sub>
5% маннит в воде . . . . .	0.274	1.64	0.0248	0.0494	0.090	1.99	1.82
10% » » » . . . . .	0.549	3.29	0.0202	0.0415	0.0724	2.05	1.74
15% » » » . . . . .	0.824	4.94	0.0159	0.0328	0.0605	2.06	1.84
10% CH <sub>3</sub> OH » » . . . . .	3.12	3.12	0.0420	0.0836	0.152	1.99	1.81
20% CH <sub>3</sub> OH » » . . . . .	6.25	6.25	0.0290	0.058	0.110	2.0	1.89
40% CH <sub>3</sub> OH » » . . . . .	12.5	12.5	0.00885	0.0185	0.0365	2.09	1.97

Из данных табл. 1 и 3 можно видеть, что уравнение Аррениуса, выполняется приближенно. Для реакции в воде энергия активации приблизительно равна 11 200 кал. В многоатомных спиртах энергия активации лежит около 11 800 кал. Таким образом примесь например глицерина повышает энергию активации на 600 калорий, что отвечает уменьшению константы в 3.5 раза. В действительности в крепком растворе константа скорости уменьшена в 12 раз по сравнению с водой. Это значит, что уменьшение скорости вызвано частью повышением энергии активации, частью уменьшением предэкспоненциального фактора.

2. Наряду со скоростями реакции изучались вязкости растворов, в которых шла реакция. Результаты даны в табл. 4.

Полученные результаты позволяют сделать следующий любопытный вывод. Вязкость растворов этиленгликоля, глицерина, эритрита и маннита в воде почти одинакова у всех растворов с одной концентрацией гидроксильных групп.

Одна молекула маннита в растворе повышает вязкость в той же мере, как 1.5 молекулы эритрита, 2 молекулы глицерина или 3 молекулы этиленгликоля, соответственно тому, что все растворы таких молекулярных концентраций содержат одинаковое количество (шесть) гидроксильных групп. Этот эффект повышения вязкости несомненно вызван водородными свя-

Таблица 4

Растворитель	Кон- центр. ОН- групп	Вязкость при 15°	Вязкость при 25°	Вязкость при 35°
Вода . . . . .	—	0.0112	0.00897	0.00724
5% глицерин . . . . .	1.63	0.0128	0.00947	0.00794
5% маннит . . . . .	1.64	0.0126	0.0113	0.00833
10% глицерин . . . . .	3.26	0.0141	0.0114	0.0094
10% эритрит . . . . .	3.28	0.0149	0.0120	0.0091
10% метиловый спирт . . . . .	3.12	0.0147	0.0117	0.0088
10% маннит . . . . .	3.29	0.0150	0.0113	0.0083
20% глицерин . . . . .	6.51	0.0191	0.0153	0.0119
20% эритрит . . . . .	6.52	0.0191	0.0152	0.0117
20% этиленгликоль . . . . .	6.44	0.0194	0.0149	0.0117
20% метиловый спирт . . . . .	6.25	0.0180	0.0140	0.0087
40% глицерин . . . . .	13.02	0.0317	0.0278	0.0209
40% этиленгликоль . . . . .	12.90	0.0340	0.0250	0.0187

зиями. Растворы, составленные по одному типу, имеют одинаковые вязкости, если они содержат равные количества водородных связей.

Лаборатория физической химии  
Института тонкой химической технологии.  
Москва.

Поступило  
26 II 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Hückel, Ber., **129**, 67 (1934). <sup>2</sup> Holzschmidt u. Potapoff, Acta Physico-chim. URSS, **7**, 778 (1937). <sup>3</sup> Grimm u. Walf, ZS. f. phys. Chem., **13**, 301 (1931).