Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. ГОНИКБЕРГ

К ВОПРОСУ О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 11 XII 1954)

Общеизвестно чрезвычайно большое влияние, оказываемое растворителями на скорость реакций в жидких растворах. В то время как физические свойства растворителя влияют на протекание любой реакции, химическая его природа проявляется далеко не всегда. С точки зрения метода переходного состояния вопрос об участии или неучастии растворителя в реакции может быть сформулирован следующим образом: участвует ли данный растворитель в активированном комплексе, т. е. «сольватирован» ли активированный комплекс в изучаемой реакции?

Такая постановка вопроса может оказаться плодотворной лишь при условии, если будут указаны достаточно надежные критерии, позволяющие оценить те свойства активированного комплекса, которые существенно зависят от «сольватации» его растворителем и в то же время могут быть экспериментально определены. Таким свойством является изменение объема при образовании активированного комплекса.

Среди результатов, которые могут быть получены при помощи метода переходного состояния без знания потенциальных поверхностей, важное место принадлежит определению зависимости скорости реакций в растворах от гидростатического давления. Эта зависимость выражается уравнением (1)

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v^{+}}{RT}, \qquad (1)$$

где k — константа скорости; P — давление; Δv^{+} — изменение объема при образовании активированного комплекса (на 1 моль) из исходных компонентов. Таким образом, зная изменение константы скорости реакции с давлением и мольные объемы исходных компонентов, мы получаем возможность определить величину мольного объема активированного комплекса.

При протекании реакции в присутствии растворителя величина Δv^{+} в уравнении (1) зависит и от растворителя; эта зависимость, в свою очередь, определяется ролью растворителя в данной химической реакции. Если растворитель оказывает влияние на константу скорости реакции лишь как среда, обладающая определенными физическими свойствами (диэлектрическая постоянная, внутреннее давление и др.), то изменение константы скорости с давлением в различных растворителях, как правило, мало различается по своей величине (подробнее по этому вопросу см. (2)) *. Если же растворитель «сольватирует» активированный комплекс, то изменение объема при образовании последнего может быть

* Исследования, конечно, необходимо проводить в кинетической области, так как давление уменьшает скорость диффузии в жидкостях.

существенно различным для разных растворителей, а, следовательно, изменение константы скорости реакции с давлением может варьировать в довольно широких пределах в зависимости от примененного растворителя.

В общем случае мы можем написать

$$\Delta v^{\neq} = \Delta v_0^{\neq} + \Delta v_s^{\neq} - \Delta v_{i,\,s}. \qquad (2)$$

Здесь $\Delta v_0^{\neq}$ — изменение объема при образовании одного моля активированного комплекса в отсутствие растворителя; $\Delta v_s^{\neq}$ — дополнительное изменение объема, обусловленное «сольватацией» или растворением активированного комплекса (на моль его); $\Delta v_{is}^{\neq}$ — изменение объема при сольватации (или растворении) в данном растворителе исходных компонентов (в расчете на образование 1 моля активированного комплекса). Из величин, входящих в уравнение (2), последняя может быть непосредственно определена экспериментально; значение $\Delta v^{\neq}$ находят расчетом по уравнению (1) из кинетических данных.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие пиридина с иодистым этилом. Уменьшение объема при реакции между чистыми компонентами (в отсутствие растворителя) при 30° должно составить 20,5 см³ на моль продукта — иодистого N-этилпиридиния ([3]). В ацетоновом же растворе уменьшение объема в 2,1—2,7 раза больше и составляет 43—54 см³/моль ([3, 4]).

Очевидно, что в рассматриваемом случае «сольватация» активированного комплекса ацетоном привела бы к весьма значительному изменению $\Delta v^{\neq}$ по сравнению с тем значением, которое эта величина имела бы в отсутствие «сольватации».

В отсутствие «сольватации» активированного комплекса имеет место приближенное равенство

$$\Delta v^{\neq} \cong \Delta v_0^{\neq} - \Delta v_{i,\,s}.$$

Именно этот случай мы и наблюдаем при реакции пиридина с иодистым этилом. Константа скорости ее при 60° увеличивается в этих растворителях в 7,8—7,9 раза при повышении давления с атмосферного до 3000 атм. Между тем в ацетоновом растворе образуются сольватированные ионы продукта реакции, а в гексане этот продукт нерастворим. Отсюда был сделан вывод ([3]), что в указанной реакции ацетон не участвует в активированном комплексе.

Аналогичные результаты были получены при исследовании реакции образования уксусноэтилового эфира из уксусного ангидрида и этилового спирта под давлением. Кинетика этой реакции изучалась в гексане, толуоле, ацетоне, этиловом спирте и *н*-амиловом эфире ([5]); значение величины $\Delta v^{\neq}$ колебалось в узких пределах (от —10 до —15 см³/моль).

Анализ всех возможных случаев влияния растворителя на изменение константы скорости реакции с давлением для реакций различных типов, протекающих в жидкой фазе, приводит к выводу о том, что вопрос об участии растворителя в реакции, т. е. о «сольватации» активированного комплекса, может быть решен на основании расчета значений величины $(\Delta v^{\neq} + \Delta v_{i,\,s})$ в различных растворителях.

Если эта величина в данном растворителе по своему значению заметно отличается от соответствующей величины для реакции в отсутствие растворителя или в неполярном растворителе, то это означает, что в рассматриваемом случае растворитель участвует в активированном комплексе.

В отдельных случаях самый знак изменения константы скорости реакции с повышением давления уже позволяет сделать вывод о роли растворителя в этой реакции. В реакциях присоединения и обмена образование активированного комплекса обычно сопровождается уменьшением объема; это объясняется тем, что реагирующие частицы в активированном ком-

плексе находятся на меньших расстояниях друг от друга, чем в исходном состоянии. Согласно уравнению (1), отрицательное значение $\Delta v^{\neq}$ приводит к увеличению константы скорости с повышением давления. В реакциях распада, напротив, образование активированного комплекса связано с некоторым увеличением объема за счет растяжения связи, подлежащей разрыву, что приводит к уменьшению константы скорости с давлением. Если же константа скорости реакции распада не уменьшается, а увеличивается с повышением давления, то это свидетельствует о том, что механизм распада сложен и включает в качестве стадии, определяющей скорость процесса, взаимодействие двух или нескольких частиц. Таким взаимодействием может, в частности, являться участие растворителя в образовании активированного комплекса.

Иллюстрацией этого положения могут служить результаты проведенного в 1953 г. исследования сольволиза трет. бутилхлорида и бензотрихлорида в водно-спиртовом растворе при давлениях до 3000 атм. ([6]). Авторы этой работы обнаружили значительное увеличение константы скорости изученных ими реакций с повышением давления. Между тем реакции эти не бимолекулярны, а мономолекулярны; скорость сольволиза названных галоидных алкилов, по данным других исследователей ([7]), определяется скоростью наиболее медленной стадии — ионизации галоидных алкилов. Следовательно, увеличение константы скорости с давлением в рассматриваемом случае свидетельствует об участии растворителя в элементарном акте образования ионов.

Представляется весьма интересным выяснение справедливости этого вывода на других примерах путем исследования кинетики электролитической диссоциации медленно ионизирующихся веществ при высоких давлениях.

В работе ([6]) содержится справедливая критика уравнения Стерна и Эйринга для расчета $\Delta v^{\neq}$ в жидкофазных реакциях ([8]). Следует отметить, что основанный на произвольных предпосылках приближенный метод Стерна и Эйринга был уже критически рассмотрен и отвергнут нами с Г. С. Повхом в 1949 г. ([3]).

Однако авторы ([6]), в свою очередь, ошибочно утверждают, что при «медленных» реакциях, протекающих с образованием ионизированных продуктов из нейтральных молекул, активированный комплекс также должен быть всегда ионизирован. Они пишут: «Большие отрицательные энтропии активации для реакций (1) («медленных» — *М. Г.*). почти несомненно представляют собой потерю энтропии молекулами растворителя, замороженными вокруг частично ионизированных переходных состояний». Но в действительности такие же значения $\Delta S^{\neq}$ (около — 30 кал/моль·град) характерны и для «медленных» реакций, протекающих в отсутствие растворителя, например димеризации циклопентадиена ([9]). Следовательно, большое отрицательное значение $\Delta S^{\neq}$ не является доказательством «сольватации» активированного комплекса.

Дальнейшее изучение влияния растворителей на зависимость скорости реакций от давления, несомненно, окажется полезным для изучения механизма реакций в растворах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **31**, 875 (1935). [2] М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, 1953. [3] М. Г. Гоникберг, Г. С. Повх, ЖФХ, **23**, 383 (1949). [4] M. W. Perrin, Trans. Farad. Soc., **34**, 144 (1938). [5] E. G. Williams, M. W. Perrin, R. O. Gibson, Proc. Roy. Soc., **154**, 684 (1936). [6] J. Buchanen, S. D. Hamann, Trans. Farad. Soc., **49**, 1425 (1953). [7] E. D. Hughes, Trans. Farad. Soc., **37**, 603 (1941). [8] A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev., **29**, 509 (1941). [9] B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Newitt, J. Chem. Soc. (L.), 1761 (1939).