

**PHYSICAL
ORGANIC CHEMISTRY**

**REACTION RATES, EQUILIBRIA
AND MECHANISMS**

Second Edition

LOUIS P. HAMMETT

**Mitchill Professor Emeritus of Chemistry
Columbia University**

McGRAW-HILL BOOK COMPANY

*New York St. Louis San Francisco
Düsseldorf London Mexico Panama
Sydney Toronto
1970*

Л. ГАММЕТ

**ОСНОВЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

СКОРОСТИ, РАВНОВЕСИЯ
И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ

Перевод с английского
канд. хим. наук
Ю. Л. КАМИНСКОГО

Под редакцией
проф. Л. С. ЭФРОСА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1972

Эта широко известная книга написана одним из создателей физической органической химии, ставшей в последнее время по существу самостоятельной отраслью науки, основной задачей которой является установление количественной связи между строением и реакционной способностью органических соединений. В книге рассматриваются вопросы классической и статистической термодинамики химических реакций, интерпретации кинетических данных, влияния растворителя на реакционную способность, количественного изучения кислот и оснований. Большое внимание уделено теории переходного состояния, солевым эффектам, кислотно-основному катализу, корреляционным уравнениям и изокинетическим зависимостям.

Книга такого плана издается на русском языке впервые; она предназначена для химиков-органиков — научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов химических вузов.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Автор этой книги, профессор Л. Гаммет, родился в 1894 г. в Уилмингтоне (США). Он окончил Гарвардский университет, где в 1916 г. получил степень бакалавра наук и затем год работал в Цюрихе у Штаудингера. В 1923 г. он защитил диссертацию на степень доктора философии в Колумбийском университете. До 1961 г. преподавал в этом университете, с 1951 по 1957 г. возглавляя кафедру химии. В настоящее время Л. Гаммет — заслуженный профессор в отставке.

Л. Гаммет явился одним из пионеров новой отрасли науки, возникшей в 20—30-е годы нашего века, — физической органической химии. С его именем связаны три фундаментальных открытия: создание функции кислотности, установление связи между скоростью катализируемых кислотами реакций и функцией кислотности, а также введение в химию корреляционных уравнений типа $\lg k - \sigma$ и тем самым принципа линейности свободных энергий. Ныне ясно, что даже одного из этих открытий было бы достаточно для того, чтобы оставить свой след в науке. Естественно, что профессор Гаммет отмечен многочисленными научными премиями и медалями: Никольса (1957), Норриса (1960, 1966), Пристли (1961), Гиббса (1961), Льюиса (1967), Чендлера (1968), Национальной научной медалью (1968). Он является членом Национальной академии наук (США) и почетным членом Химического общества (Лондон).

Предлагаемая вниманию читателей книга Л. Гаммета «Основы физической органической химии» занимает выдающееся место в мировой химической литературе. Ее первое издание, вышедшее в свет в 1940 г., намного опередило свое время и, если воспользоваться сказанными в адрес другой книги словами самого Гаммета, стало «библией

думающих химиков-органиков». Причина этого заключается, во-первых, в глубине многих изложенных в ней оригинальных идей, на десятилетия определивших целые направления научных исследований*. Во-вторых, в книге содержалось большое число логических предсказаний, которые впоследствии блестяще подтвердились**. В-третьих, в течение многих лет эта книга была единственной в мировой литературе, где излагались проблемы новой отрасли науки — физической органической химии. Первое издание книги не переводилось на русский язык, но наверняка известно почти всем советским химикам по многочисленным ссылкам на него, а многим и по английскому оригиналу. Настоящий перевод сделан со второго, полностью переработанного и дополненного издания, выпущенного в США в 1970 г.

В отличие от первого издания эта книга не монография, так как автор не стремился ни к исчерпывающему охвату всей мировой литературы, ни к освещению всей проблематики. Книга представляет собой прекрасно написанное учебное пособие, рассчитанное на глубокое ознакомление с кругом важнейших вопросов физической органической химии. О принципах построения книги и ее конкретном содержании нет нужды писать, поскольку они в полной мере отражены в предисловии автора и подробном оглавлении. Следует лишь отметить, что от имеющихся книг того же назначения*** ее существенно отличает более общий и более строгий «физический» подход к проблемам и их количественной интерпретации.

* См., например: *Арнетт Е.*, в книге «Современные проблемы физической органической химии», изд-во, «Мир», М., 1967, стр. 196.

** См., например: *Цоллингер Г.*, Химия азокрасителей, изд-во «Химия», Л., 1960, стр. 36—37.

*** *Kosower E. M.*, An Introduction to Physical Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1968. *Waters W. A.*, Physical Aspects of Organic Chemistry, Routledge and Sons, London, 1937, 1942, 1953. *Wheeler O. H.*, Physical Organic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam — London — New York, 1966. *Hine J.*, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York, 1956, 1962. *Wiberg K. B.*, Physical Organic Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1964.

Читатель этой книги имеет редкую возможность получить сведения, так сказать, из первых рук: Л. Гаммет был современником и активным участником становления физической органической химии как науки. Имеющиеся в книге «лирические отступления», пронизанные хорошим юмором, позволяют ощутить атмосферу, в которой совершалось то или иное открытие, и почувствовать своеобразие автора как ученого и человека. При этом советские химики не могут не испытывать симпатии к Л. Гаммету, который в споре со своими незримыми противниками утверждает, что целью теоретической химии является умение предвидеть и управлять химическими процессами, или, в другом месте, высказывает убеждение в том, что особенно ценные результаты дают не те исследователи, которые занимаются уточнением уже известного, но те, которые вступают в спор с установившимися взглядами, даже если они и кажутся незыблемыми законами. Однако, шутливо замечает Л. Гаммет, при этом следует ясно представлять себе, о чем можно спорить, а о чем нельзя, чтобы не потерять напрасно свое время и чужие средства.

При работе над русским изданием этой книги мы постарались возможно точнее передать ее содержание, в необходимых случаях сделали примечания и составили небольшие списки дополнительной литературы.

Нет сомнений в том, что превосходная книга Л. Гаммета заслуженно будет пользоваться широкой популярностью в кругах советских химиков, работников вузов, исследовательских институтов и предприятий.

В заключение приведем отрывок из письма Л. Гаммета редактору: «Я рад выходу своей книги на русском языке — одном из основных языков мира. Я настоятельно рекомендую молодым химикам, включая собственного внука, изучать русский язык, для того чтобы читать русскую научную литературу. Хотя мои знания русского языка, к сожалению, не распространяются дальше алфавита, однако можно предполагать, что перевод моей книги на русский язык послужит для меня стимулом к его дальнейшему изучению».

*Л. Эфрос
Ю. Каминский*

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЙ АВТОРА К ПЕРВОМУ И ВТОРОМУ ИЗДАНИЯМ

Одной из общих тенденций развития науки является временное ослабление внимания к явлениям, находящимся на стыке различных областей науки. Рано или поздно этот недостаток становится слишком очевидным, и тогда появляется новая отрасль науки. Нечто подобное произошло в двадцатых-тридцатых годах на стыке физической и органической химии: появилась совокупность фактов, обобщений и теорий, которую было бы правильно называть физической органической химией. Это название подразумевает исследование явлений органической химии количественными и математическими методами.

Одним из основных направлений, в котором развивалась физическая органическая химия, было изучение количественными методами механизмов реакций, а также влияния строения и среды на реакционную способность. Никакое другое направление не дает результатов, имеющих такую непосредственную практическую ценность для основной задачи химии — управления химическими процессами.

Иногда коллеги-физики насмешливо называли такого рода работу «изучением мыловарения». Но мыло играет немаловажную роль в цивилизации человечества, и я совсем не уверен, что об основах мыловарения, которое, как говорят, представляет собой гидролиз сложных эфиров, мы знаем больше, чем о строении атомного ядра.

Как ни стремительно было развитие физической органической химии за тридцать лет, прошедших с момента выхода первого издания этой книги, нынешняя ситуация еще очень далека от мрачного будущего, рисуемого Качальским: «Нравится нам это или нет, но конечная цель каждой науки заключается в том, чтобы стать тривиальной, стать хорошо отрегулированным аппаратом для решения упраж-

нений из учебников или для практического применения в конструировании машин»*. Эта цель все еще далека, если, как это было несколько лет назад, мы способны удивляться открытию, что реакции с участием оснований могут протекать в диметилсульфоксиде в 10^{13} раз быстрее, чем в метаноле. И пока еще далеко то время, когда предсказание катализатора для данной реакции превратится в упражнение для учащихся.

Все же многое из того, что тридцать лет тому назад было предположительным, стало несомненным; грубые приближения сменились более точными; значительно выросла сама физическая органическая химия, а также объем знаний исследователей, работающих в этой области. Повидимому, наступило время для радикального пересмотра тематики, затронутой в первом издании книги.

Как и первое издание, второе издание настоящей книги посвящено скоростям, равновесиям и механизмам реакций. Если быть более точным, то рассмотрение будет ограничено кругом гетеролитических реакций в растворах. Радикальные реакции, а также теория молекулярных орбиталей не рассматриваются, поскольку они стали предметами отдельных монографий.

Даже с этими ограничениями размер книги превысил бы всякие разумные пределы, если бы я пытался, как это было в первом издании, придать ей энциклопедический характер и обсуждать все реакции, для которых имеется информация о механизме, вместо того чтобы отобрать примеры, иллюстрирующие пути исследования механизма.

Однако я надеюсь, что основные принципы, которые могут быть использованы при изучении гетеролитических реакций в растворах, изложены достаточно основательно, глубоко и продуманно. Я также надеюсь, что эта книга принесет пользу как физико-химикам, так и химикам-органикам; поэтому я стремился сделать изложение материала доступным для студентов с прочными (хотя и элементарными) знаниями и физической, и органической химии. Мне остается только извиниться, если в книге имеются места, кажущиеся тривиальными для лиц, уже работающих в какой-либо из этих областей.

* Katchalsky A., Int. Sci. Technol., October 1963, p. 43.

Теории и принципы, о которых идет речь в книге, принадлежат мне лишь в очень небольшой степени. В оправдание ошибок, которые, несомненно, имеются в указаниях на истинных авторов, я могу сослаться только на трудность определения приоритета в идеях.

Я глубоко обязан Э. М. Арнетту, М. М. Дэвису, Г. Л. Гёрингу, Д. Е. Кимбаллу, Р. У. Тафту и Г. Цоллингеру, каждый из которых прочитал часть рукописи и сделал ценные замечания. Я благодарю своих аспирантов, которые учили меня больше, чем я учил их, а более всего — трех великих учителей: Е. П. Колера, Г. Штаудингера и Дж. М. Нельсона, ибо они посеяли семена, из которых выросла эта книга.

Л. Гаммет

Главной задачей химика, как я ее себе представляю, является умение предвидеть и управлять ходом реакций. При этом, как и при всякой другой попытке человека овладеть законами природы, могут быть использованы два подхода. Один заключается в создании общих теорий, из которых дедуктивным путем выводятся следствия, касающиеся частных свойств материи. Второй, опираясь на эмпирические обобщения, строит частные и приближенные теории, способные объяснить наблюдаемые явления или предложить интересное направление экспериментальных исследований. Из-за характера своей науки мы, химики, вынуждены идти главным образом по второму пути. Как я уже однажды заметил, «химики дошли до эффективных рабочих принципов задолго до того, как уравнение Шредингера стало воплощением теоретического ключа ко всем проблемам химии. Даже сегодня количество информации, которое химик может получить непосредственно из этого уравнения, представляет только малую часть того, что ему известно»*.

Некоторые химики, кажется, стыдятся этого и завидуют ученым, работающим в таких областях, где, выражаясь словами Дирака, «красота уравнений важнее их соответствия эксперименту»**. Я же испытываю чувство гордости за науку, которая достигла столь многого благодаря изобретательному использованию каждого средства, будь оно грубым и топорным или изысканным и изящным. Цитирую себя снова***: «На

* *Hammett L. P.*, Int. Sci. Technol., January 1946, p. 62.

** *Dirac P. A. M.*, Sci. Ann., 208, 45 (1963).

*** Willard Gibbs Medal Address, Chicago Section, American Chemical Society, May 19, 1961.

деюсь, ничто из сказанного не приведет вас к мысли, что я пренебрегаю теорией или умаляю ее значение. Но я думаю, что уважение, с которым мы относимся к теории, не должно затмевать, как это иногда бывает, того обстоятельства, что наука равным образом обязана и эмпирическим обобщениям. Вспомним, например, к каким огромным теоретическим последствиям привело открытие швейцарским школьным учителем количественной связи между частотами линий в спектре водорода — связи, выглядевшей странно и неожиданно.

Я думаю, что иногда мы забываем о большой разнице между точной и приближенной теориями. Позвольте остановиться на мсем отношении к последней. Если, например, мой коллега Бреслоу на основании теории молекулярных орбиталей предсказывает стабильность и ароматичность такой экзотической структуры, как циклопропенильный катион, то очевидно, что, несмотря на свой приближенный характер, теория молекулярных орбиталей является могущественным инструментом для открытия неожиданных явлений. Но если теория молекулярных орбиталей предсказывает невозможность какого-то нового явления или зависимости, ее выводы следует рассматривать лишь как несколько (но не полностью) обескураживающие. Если кто-нибудь начнет искать эффект, предсказываемый такого рода теорией, то скорее всего время и деньги не будут потрачены зря. Но если кто-нибудь начнет искать эффект, который подобная теория считает невозможным, то мало будет шансов в пользу благоприятного исхода. К счастью, среди ученых, как и среди игроков в тотализатор, встречаются люди, предпочитающие заключать пари против шансов, в то время как подавляющее большинство всегда ставит на фаворита. Я думаю, что в науке мы должны всячески поддерживать людей, решившихся на риск при подобных неравных шансах.

Это не значит, что мы должны оказывать поддержку глупцам и невеждам, игнорирующим убийственные для них факты, людям, которые хотят потратить свое время и, как правило, чужие деньги на поиски эффекта, не согласующегося, например, с выводами, сделанными Уиллардом Гиббсом. Гиббс исходил из строго доказанных обобщений — первого и второго законов термодинамики,

пользовался точным математическим аппаратом и создал теорию, которая является наилучшим из известных мне примеров точной теории. Против такой теории тщетно бороться.

Однако открытые Гиббсом общие закономерности являются абстрактными, и их превращение в конкретные зависимости, включающие такие прозаические величины, как концентрация растворенных веществ, требует либо точных эмпирических уравнений состояния, либо теорий, которые неминуемо имеют приближенный характер. Поэтому необходимо проявлять осторожность, особенно в тех случаях, когда к приближенному характеру теории примешивается престиж известного ученого. Так, в старости Нернста был период, когда редкий смельчак отваживался опубликовать какие-либо выводы, не согласующиеся с приближенными частными уравнениями состояния, которые позволили Нернсту во времена его молодости совершить много полезного. Те же, кто пытался, сталкивались с гневом Юпитера, который обычно уничтожал обидчика (до тех пор, пока не пришло время Г. Н. Льюиса).

Мораль всего сказанного такова: относитесь с большим уважением к точной теории, но при этом будьте по-настоящему уверены, что теория, которая советует не делать того, что вам хотелось бы, является действительно точной теорией, а не просто любимым детищем признанного авторитета.

2.1. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Основным свойством вещества, определяющим его поведение в химических реакциях, является химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, x} \quad (1)$$

В этом уравнении G — энергия Гиббса данной фазы, т. е. гомогенной части системы, которая содержит вещество i ($G = E - TS + PV$); n_i — число молей i , присутствующих в этой фазе. Индекс n_j указывает, что количества всех остальных компонентов системы, кроме i , постоянны. Индекс x относится к прочим ограничениям, которые необходимо ввести в случае действия электрических, магнитных, поверхностных или гравитационных эффектов.

Гиббс, который ввел функцию μ , назвал ее [1] потенциалом вещества i , хотя, по-видимому, все считают, что он назвал ее химическим потенциалом. Последний более точный термин, вероятно, позволяет избежать некоторой двусмысленности. В основополагающей книге Льюиса и Рендалла «Термодинамика» (1923 г.) [2] химический потенциал назывался мольной свободной энергией F_i , когда вещество i представляло собой чистую фазу, и парциальной мольной свободной энергией ($\bar{F}_i$), когда i находилось в растворе. Химики, которые спорили и беспокоились об определении понятия свободной энергии и подходящем символе для ее обозначения, были прискорбно беспечны в вопросах действительно важных различий между тремя величинами и часто для всех них использовали термин «свободная энергия». Между тем G или F описывают экстенсивные свойства, а μ , F или $\bar{F}$ — интенсивные, которые зависят

от концентрации растворенного вещества. Величины μ° или F° , определяемые как

$$\mu^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} (\mu - RT \ln c) \quad (2)$$

не зависят от концентрации. Несомненно, в значительной степени путаница вызвана тем обстоятельством, что парциальная мольная свободная энергия — довольно громоздкий термин; кроме того, большие и маленькие прописные буквы легко спутать даже в книге, не говоря уже о написанных от руки.

Гиббс назвал потенциалом величину

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_j, x} \quad (3)$$

где E — энергия, S — энтропия, m — масса в произвольных единицах. Оба определения термодинамически эквивалентны, но уравнение (1) удобнее для практического использования. Из этого определения следует, что потенциал данного вещества в данной фазе равен скорости увеличения энергии Гиббса G этой фазы при увеличении количества вещества, если в процессе его добавления не изменяются температура, давление и некоторые другие переменные, а также из фазы не удаляются и к ней не добавляются другие вещества. Это означает, что различие в значениях потенциалов вещества в двух различных состояниях при одинаковых температуре и давлении равно (с обратным знаком) полезной обратимой работе*, затраченной на перенос 1 моля вещества из первого состояния во второе.

Подобно энергии Гиббса, да и энергии вообще, химический потенциал численно может быть охарактеризован только относительно некоторого стандарта. Однако изменению потенциала при переходе вещества из одного состояния в другое или при химической реакции может быть приписано вполне определенное численное значение. Если, как это часто принято, температуру и давление для стандартного состояния выбирать такими же, как и для рассматриваемого состояния, то важно помнить, что коэф-

* Относительно этого понятия см., например, работу [2], стр. 76—78, 140.

фициенты, описывающие влияние температуры и давления на μ , зависят от стандартного и рассматриваемого состояний.

Химический потенциал имеет важное значение. Зная его величину как функцию состава реагирующей системы, температуры и давления для всех веществ, участвующих в реакции, можно при любых условиях рассчитать, на какую глубину пройдет реакция, когда она достигнет состояния равновесия. Кроме того, можно вычислить тепловой эффект реакции, т. е. максимальную величину полезной работы, которую можно получить при протекании реакции до равновесия, или минимальную работу, необходимую для того, чтобы вывести систему из состояния равновесия.

2.2. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Основное уравнение имеет вид

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta \mu \quad (4)$$

где ξ — степень протекания реакции; $d\xi$ равно изменению числа молей любого участвующего в реакции вещества, деленному на стехиометрический множитель ν для этого вещества. ν_i представляет собой коэффициент перед формулой вещества i в уравнении реакции, записанном так, как показано ниже для реакции образования аммиака из азота и водорода



В этой реакции ν_i равно +2 для NH_3 , -1 для N_2 , -3 для H_2 , а

$$d\xi = \frac{1}{2} dn_{\text{NH}_3} = -dn_{\text{N}_2} = -\frac{1}{3} dn_{\text{H}_2} \quad (5)$$

Применительно к химическим реакциям оператор Δ , действующий на любую переменную x , означает, что

$$\Delta x = \sum_i \nu_i x_i \quad (6)$$

Следовательно, для реакции (I)

$$\Delta\mu = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} \quad (7)$$

В принятых обозначениях

$$\Delta l = \sum_i \nu_i \quad (8)$$

Символы ξ и ν были введены де Донде в 1920 г., использовались в книге Пригожина и Дефе [3], а в настоящее время рекомендованы Советом IUPAC. Кирквуд и Оппенгейм [4] применяли обозначение λ вместо ξ .

Справедливость уравнения (4) непосредственно вытекает из определения энергии Гиббса и теоремы Карно*. Для любого бесконечно малого изменения

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_j \mu_j dn_j \quad (9)$$

причем суммирование осуществляется по всем компонентам системы. Если система поддерживается при постоянных температуре и давлении и единственным изменением является протекание данной химической реакции, то уравнение (9) упрощается до

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

Здесь суммирование проводится только по тем веществам, которые участвуют в реакции. Согласно определению ξ ,

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (11)$$

откуда

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta\mu_i \quad (12)$$

* Доказательства этого вывода содержатся в любом учебнике по химической термодинамике. Наглядным примером служит то, что $dG < 0$ для любого самопроизвольного изменения в системе, которая поддерживается при постоянных температуре и давлении.

2.3. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Необходимым и достаточным условием равновесия химической реакции является

$$\Delta\mu=0 \quad (13)$$

В самом деле, когда при фиксированных температуре и давлении система находится в равновесии, ни увеличение, ни уменьшение ξ не могут сопровождаться уменьшением энергии Гиббса. Это возможно только в том случае, если

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}=0 \quad (14)$$

Сопоставление с уравнением (4) приводит к уравнению (13).

Если систему вынуждают прийти к равновесию при фиксированных температуре и давлении, то ту же степень протекания реакции можно получить, фиксируя другие переменные, например объем или энтропию.

Условие равновесия часто записывают в виде

$$\Delta F=0 \quad (15)$$

где ΔF — изменение F , сопровождающее образование ν_i молей i -го продукта реакции в системе, которая либо состоит только из чистых фаз, либо так велика, что протекание реакции не приводит к заметному изменению состава каждой фазы. Если в символ ΔF вкладывать именно такой смысл, то уравнения (15) и (13) эквивалентны.

Для гетерогенных систем, в которых все фазы имеют постоянный состав, вторая производная $\partial^2 G/\partial \xi^2$ равна нулю, так как при изменениях ξ все μ_i остаются постоянными. Но если по мере протекания реакции изменяется состав хотя бы одной фазы, то одна или несколько величин μ_i будут функциями ξ . Когда система уже находится в равновесии, изменение ξ не может привести к уменьшению G , поэтому в рассматриваемом случае при равновесном составе вторая производная должна быть положительной.

Для того чтобы использовать изящную и общую зависимость, представленную уравнением (13), необходимо определить или предсказать, каким образом потенциалы реагентов зависят от состава системы.

2.4. ПРИБЛИЖЕНИЕ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

Компоненты раствора часто удобно подразделять на растворенные вещества, составляющие относительно малую долю смеси, и на растворитель или смесь растворителей, которые образуют основную долю раствора. Ценность этой классификации заключается в том, что на основании экспериментальных данных, подкреплённых соображениями статистической термодинамики, для растворённого вещества полезным первым приближением является зависимость

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \quad (16)$$

а для растворителя или его компонентов

$$\mu_i = \mu_i^\circ \quad (17)$$

В этих уравнениях c_i — концентрация растворённого вещества в молях на литр. μ_i° определяется как

$$\mu_i^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln c_i) \quad (18)$$

для растворённого вещества и

$$\mu_i^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} \mu_i \quad (19)$$

для растворителя или его компонентов. В обоих случаях пределом является нулевая концентрация всех растворённых веществ и поэтому μ_i° не зависит от их концентрации.

Можно ожидать, что приближенные зависимости (16) и (17) будут соблюдаться с точностью около 1% величины c до концентраций 0,1 М, за исключением растворов ионизированных электролитов и высокомолекулярных полимеров.

Многие химики предпочитают пользоваться другими единицами измерения концентрации. Для газов обычно применяют парциальное давление в атмосферах

$$P_i = c_i RT \quad (20)$$

где $R = 0,08205$ л·атм/(моль·°С). Для жидких растворов распространёнными единицами являются моляльность m (число молей растворённого вещества в 1000 г растворителя)

теля) или мольная доля x . Величины m и x в разбавленных растворах связаны с концентрацией c соотношениями

$$m = \frac{c}{\rho} \quad (21)$$

$$x = \frac{M_1 c}{1000 \rho} \quad (22)$$

где ρ — плотность в г/см³, а M_1 — молекулярный вес растворителя. Следовательно, из уравнения (16)

$$\mu = (\mu^\circ + RT \ln \rho^\circ) + RT \ln m \quad (23)$$

и

$$\mu = \left(\mu^\circ + RT \ln \frac{1000 \rho^\circ}{M_1} \right) + RT \ln x \quad (24)$$

где ρ° — плотность растворителя. Поэтому для разбавленных растворов зависимость μ от m или x такая же, как и от c , хотя величины в скобках и отличаются от μ° в уравнении (16). В любом случае численное значение μ° зависит от единиц, в которых выражена концентрация.

Доводом в пользу выражения концентрации в мольных долях x является то обстоятельство, что для бинарных смесей очень сходных веществ в интервале $0 \leq x \leq 1$ μ линейно зависит от c и угол наклона равен RT . Использование моляльности m имеет то преимущество, что в отличие от использования x не требует допущений о молекулярном весе растворителя в растворе — допущений, которые не могут быть проверены; m в отличие от c не изменяется с температурой. В пользу c можно привести тот аргумент, что отклонения от уравнения (16) определяются средним расстоянием между молекулами растворенного вещества и поэтому являются функцией объема раствора, а не количества растворителя.

2.5. СТАНДАРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Для величины, обозначенной в уравнении (18) μ° , отсутствуют общепринятое название и обозначение. Льюис и Рендалл [2] называли ее стандартной свободной энергией и использовали символ $\bar{F}_i^\circ$. К сожалению, в литературе это название часто сокращали до свободной энергии и вместо $\bar{F}_i^\circ$ применяли символ F . Льюис и Рендалл харак-

теризовали эту величину как парциальную мольную свободную энергию вещества i в гипотетическом идеальном растворе, где $\bar{F}_i = \bar{F}_i^\circ$ и поэтому c_i приблизительно, но не обязательно точно равно единице, но парциальная мольная энтальпия и теплоемкость растворенного вещества имеют те же значения, что и в бесконечно разбавленном растворе.

Кирквуд и Оппенгейм [4] использовали термин «эталонная величина химического потенциала», но вместо слов обычно применяли символ μ_i° . Пригожин и Дефе [3] называли ее *собственным химическим потенциалом* и обозначали ζ_i в отличие от *химического потенциала смеси* $\mu_i - \mu_i^\circ$, который зависит от концентрации. Гёни [5] называл μ° *единичной частью свободной энергии*, а $\mu_i - \mu_i^\circ$ — *смешанной частью свободной энергии*.

В дальнейшем изложении будут использоваться термин «стандартный потенциал» и символ μ° как наиболее приемлемые.

2.6. ЗАКОН РАВНОВЕСИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

Для реакции в гомогенном растворе константа равновесия K определяется выражением

$$K = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (25)$$

где c_i — равновесные концентрации всех растворенных веществ, формулы которых входят в стехиометрическое уравнение. Сомножитель, отвечающий растворителю, обычно опускается, даже если растворитель и входит в стехиометрическое уравнение. Закон равновесия в приближении разбавленного раствора имеет вид

$$K = e^{-\Delta\mu^\circ/RT} \quad (26a)$$

или

$$\Delta\mu^\circ = -RT \ln K \quad (26b)$$

Точность этого приближения тем выше, чем более разбавлен раствор. Так как величины μ° не зависят от концентрации растворенного вещества, от нее не будет зависеть

и K . Однако величина K зависит от температуры и природы растворителя.

Сумма $\Delta\mu^\circ$ включает величину μ° растворителя, даже если сомножитель, отвечающий растворителю, не входит в определение K . Так, для реакции



где A и B — растворенные вещества, а S — растворитель, законом равновесия будет

$$\frac{c_B}{c_A} = \exp \frac{\mu_A^\circ + \mu_S^\circ - \mu_B^\circ}{RT} \quad (27)$$

Уравнения (26) непосредственно вытекают из общих условий равновесия и приближения разбавленного раствора. Согласно уравнению (13), при равновесии

$$0 = \Delta\mu = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_j \nu_j \mu_j + \nu_S \mu_S \quad (28)$$

В этом уравнении символы ν_S и μ_S относятся к растворителю, причем ν_S равно нулю, если растворитель не входит в стехиометрическое уравнение; суммирование по j распространяется только на растворенные вещества. Подставляя значение μ из уравнений (16) и (17), получаем

$$\sum_j \nu_j \mu_j^\circ + \sum_j \nu_j RT \ln c_j + \nu_S \mu_S^\circ = 0 \quad (29)$$

или

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = - \sum_j \nu_j RT \ln c_j^\circ \quad (30)$$

что эквивалентно уравнению (26).

2.7. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Коэффициент активности γ , введенный Льюисом, представляет собой весьма удобную меру отклонения реальных растворов от приближения разбавленного раствора. По определению, для растворенного вещества j

$$\gamma_j = \frac{1}{c} \exp \frac{\mu_j - \mu_j^\circ}{RT} \quad (31a)$$

т. е.

$$RT \ln \gamma_j = (\mu_j - RT \ln c_j) - \mu_j^\circ \quad (316)$$

Для растворителя или его компонентов S условились принимать

$$\gamma_S = \exp \frac{\mu_S - \mu_S^\circ}{RT} \quad (32)$$

Согласно этим определениям, коэффициент активности приближается к единице, когда концентрация растворенного вещества стремится к нулю.

2.8. ТОЧНЫЙ ЗАКОН РАВНОВЕСИЯ

Используя коэффициенты активности, можно записать точную зависимость

$$K = \frac{K^\circ}{\prod_i \gamma_i^{\nu_i}} \quad (33)$$

Как и выше, связь K с равновесными концентрациями растворенных веществ дается уравнением (25). Константа K° , определяемая как

$$K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta \mu^\circ}{RT} \right) \quad (34)$$

является пределом, к которому стремится K , когда концентрации всех растворенных веществ приближаются к нулю. Произведение коэффициентов активности берется по всем стехиометрическим реагентам, включая растворитель, если он входит в стехиометрическое уравнение. Для реакции (II) уравнение (33) будет иметь вид

$$K = K^\circ \frac{\gamma_A \gamma_S}{\gamma_B} \quad (35)$$

Уравнение (33) можно получить из соотношений (13), (31) и (32), если исключить из них μ_i и μ_S .

2.9. ЗНАК ПРОИЗВОДНОЙ $(\partial \mu / \partial c)_T, P$

Необходимо, чтобы для растворенного вещества в стабильном гомогенном растворе соблюдалось неравенство

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \geq 0 \quad (36)$$

и, как следствие, чтобы

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \geq -1 \quad (37)$$

Это означает, что, хотя γ_i может либо уменьшаться, либо увеличиваться при возрастании c_i , скорость уменьшения γ_i не может быть меньше скорости увеличения c_i .

Справедливость этих неравенств вытекает из следующих соображений. Представим себе, что раствор разделен на две части a и b , находящиеся при одинаковых температурах и давлении и идентичные по составу, но отличающиеся тем, что концентрация растворенного вещества i в части a больше, чем в b . Если потенциал вещества i в части a меньше, чем в b , то возможен самопроизвольный перенос i из b в a , поскольку такой перенос уменьшал бы свободную энергию системы. Это было бы справедливо даже при бесконечно малой разности начальных концентраций; перенос происходил бы все время, пока потенциал i в растворе a оставался бы меньше, чем в растворе b . Следовательно, незначительная флуктуация концентрации i в первоначально гомогенном растворе могла бы привести к образованию двух фаз различного состава. Это явление характерно для пересыщенных, т. е. нестабильных, растворов. Тем самым показывается справедливость неравенства (36) для стабильных растворов. В книге Кирквуда и Оппенгейма ([4], стр. 59—67) можно найти более строгое и более изящное обсуждение знака производной $\partial \mu / \partial c$, причем рассматриваются и другие условия, кроме постоянных температуры и давления.

Из уравнения (36) следует, что

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln c_i} \geq 0 \quad (38)$$

Логарифмирование и дифференцирование уравнения (31а) приводят к

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln c_i} = RT + RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \quad (39)$$

Из уравнений (38) и (39) вытекает, что

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \geq 0 \quad (40)$$

откуда и следует неравенство (37).

2.10. АКТИВНОСТЬ И СТАНДАРТНАЯ АКТИВНОСТЬ

В связи с влиянием среды на реакционную способность активность вещества i в среде j удобно определить как

$$a_{ij} = \exp \frac{\mu_{ij} - \mu_i^{\circ}}{RT} \quad (41a)$$

т. е.

$$RT \ln a_{ij} = \mu_{ij} - \mu_i^{\circ} \quad (41b)$$

где μ_{ij} — потенциал вещества i в среде j , а μ_i° — стандартный потенциал i в эталонном (стандартном) растворителе при тех же температуре и давлении. По терминологии Льюиса и Рендалла, эта величина соответствует гипотетическому идеальному раствору в эталонном растворителе.

Стандартную активность вещества i в растворителе j удобно определить соотношением

$$a_{ij}^{\circ} = \exp \frac{\mu_{ij} - \mu_i^{\circ}}{RT} \quad (42a)$$

т. е.

$$RT \ln a_{ij}^{\circ} = \mu_{ij} - \mu_i^{\circ} \quad (42b)$$

Величина $RT \ln a_{ij}^{\circ}$ равна энергии Гиббса, затрачиваемой на перенос 1 моля вещества i из очень разбавленного раствора в эталонном растворителе в раствор той же самой концентрации в растворителе j .

Из данных определений активности и коэффициента активности вытекает, что

$$a_{ij} = a_{ij}^{\circ} \gamma_{ij} c_{ij} \quad (43)$$

для растворенного вещества и

$$a_{ij} = a_i^{\circ} \gamma_{ij} \quad (44)$$

для компонентов растворителя.

Величину a_{ij}° называли также вырожденным коэффициентом активности [6], коэффициентом распределения [7] и коэффициентом активности растворителя [8]. Паркер и другие использовали символ γ_i^S .

2.11. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Пусть K° — константа равновесия реакции в эталонном растворителе при нулевых концентрациях растворенных веществ, а K° — та же константа в растворителе j . Тогда

$$K_j^{\circ} = \frac{K^{\circ}}{\prod_i (a_i^{\circ})^{\nu_i}} \quad (45)$$

Если K_j — константа равновесия в растворителе j при конечных концентрациях растворенных веществ, то

$$K_j = \frac{K^{\circ}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} = \frac{K^{\circ}}{\left(\prod_i \gamma_i^{\nu_i}\right) \left(\prod_i a^{\circ \nu_i}\right)} \quad (46)$$

Эти соотношения прямо вытекают из уравнения (13) и определений a , a° и γ .

2.12. ЧИСЛО И ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ

Гиббс [1] писал: «Если выполнены упомянутые условия, то выбор веществ, которые мы должны рассматривать как компоненты гомогенной системы, может полностью определяться соображениями удобства и не зависеть от любой теории внутреннего строения системы». Согласно этим условиям, число p компонентов должно быть таким, чтобы дифференциалы $dn_1, dn_2, \dots, dn_p$ «были независимыми и выражали любое возможное изменение в составе рассматриваемой гомогенной системы...». В соответствии с этим принципом можно определить потенциал μ_i каждого вещества, относительно которого известно или предполагается, что оно присутствует в рассматриваемой фазе, но некоторые из этих μ_i могут оказаться идентичными, а некоторые — взаимозависимыми.

Что касается числа компонентов, то оно существенно зависит от продолжительности наблюдения. При комнатной температуре и в отсутствие катализатора смесь водоро-

да, кислорода и воды представляет собой трехкомпонентную систему, так как в течение доступного для человека срока наблюдения между этими веществами не происходит никакой реакции. При высоких температурах или в присутствии катализатора та же смесь является двухкомпонентной системой, в которой скорость взаимопревращения столь велика, что доля воды определяется начальным составом системы. При промежуточных условиях система будет вести себя либо как трехкомпонентная, если время наблюдения невелико, либо как двухкомпонентная, если наблюдения будут продолжаться долгое время.

2.13. ФОРМАЛЬНЫЕ И ИСТИННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Быстро развивающаяся техника эксперимента позволяет постоянно убеждаться в существовании ранее неизвестных равновесий. Эти равновесия могут представлять собой взаимопревращения изомеров типа кресло — ванна, образование соединения из растворенного вещества и растворителя или из двух растворенных веществ и т. д.

Пусть вещество А быстро и обратимо превращается в вещество В по реакции



где S — растворитель или компонент смешанного растворителя, а x может иметь положительное или отрицательное значение или быть равен нулю. Исследователь, использующий простые методы эксперимента, может не заметить существования В и будет принимать за концентрацию А величину, которую будем называть формальной концентрацией А и обозначать c_A , в то время как на самом деле

$$c_A = [A] + [B] \quad (47)$$

Величина, которую этот исследователь определит как скорость возрастания энергии Гиббса при добавлении единицы А, на самом деле будет скоростью возрастания энергии Гиббса при добавлении единицы смеси А и В в соотношении $[B]/[A] = K_{AB}$, где K_{AB} — константа равновесия реакции (III); эту величину будем называть формаль-

ным потенциалом А и обозначать $\mu_A^{(p)}$. Сказанное справедливо и в тех случаях, когда о присутствии вещества В известно, но время измерения энергии Гиббса велико по сравнению со временем взаимопревращения $A \rightleftharpoons B$, а также в тех случаях, когда измеряется степень протекания реакции с участием А, но эта реакция является медленной по сравнению с взаимопревращением $A \rightleftharpoons B$.

Другой исследователь, использующий более сложные и быстрые методы эксперимента, окажется в состоянии определить скорость возрастания энергии Гиббса при добавлении единицы А без превращения в В. Определенный таким образом потенциал будем называть истинным и обозначать $\mu_A^{(s)}$.

Оказывается, однако, что

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)} = \mu_B^{(s)} - x\mu^{(s)} \quad (48)$$

т. е. формальный и истинный потенциалы А одинаковы, но формальный стандартный потенциал меньше, чем истинный стандартный потенциал:

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)} - RT \ln(1 + K_{AB}^\circ) \quad (49)$$

Различие велико, если K_{AB}° значительно больше единицы, и пренебрежимо мало, если K_{AB}° много меньше единицы.

Эти соотношения могут быть распространены на систему, включающую несколько равновесий типа



причем

$$c_A = [A] + \sum_i [B_i] \quad (50)$$

Уравнение (48) сохраняет свой вид, а уравнение (49) преобразуется в

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)} - RT \ln\left(1 + \sum_i K_i^\circ\right) \quad (51)$$

где

$$K_i^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{[B_i]}{[A]} \quad (52)$$

Приведенные соотношения доказываются следующим образом. Поскольку

$$\frac{[B_i]}{[A]} = K_i \quad (53)$$

из уравнения (50) вытекает, что

$$c_A = [A] \left(1 + \sum_i K_i \right) \quad (54)$$

и

$$[B_i] = \frac{c_A K_i}{1 + \sum_i K_i} \quad (55)$$

Добавление к системе dn молей A (в формальном смысле) приводит к образованию $dn/(1 + \sum K_i)$ молей A , $(dn K_i)/(1 + \sum K_i)$ молей каждого из B_i и к расходованию $dn(\sum x_i K_i)/(1 + \sum K_i)$ молей S . Поэтому изменение энергии Гиббса при добавлении равно

$$dG = \frac{dn}{1 + \sum_i K_i} \left[\mu_A^{(s)} + \sum_i \left(\mu_{B_i}^{(s)} K_i - x_i \mu_S K_i \right) \right] \quad (56)$$

Так как $\mu_B^{(s)} - x_i \mu_S = \mu_A^{(s)}$, выражение в квадратных скобках упрощается до $\mu_A^{(s)}(1 + \sum K_i)$. По определению $\partial G / \partial n$ равно $\mu_A^{(p)}$; следовательно, $\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)}$.

Из уравнения

$$\mu_A^{(s)} = \mu_A^{\circ(s)} + RT \ln [A] + RT \ln \gamma_A \quad (57)$$

и уравнений (48) и (55) следует, что

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{\circ(s)} + RT \ln c_A + RT \ln \gamma_A - RT \ln \left(1 + \sum_i K_i \right) \quad (58)$$

Найденное отсюда выражение для

$$\mu_A^{(p)} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\mu_A^{(p)} - RT \ln c_A \right) \quad (59)$$

будет совпадать с уравнением (51).

Хотя уравнения (49) и (51) и полезны для расчетов, в них не содержится ничего нового для химиков, изучаю-

щих равновесия. Так как изменение энергии Гиббса при добавлении к системе 1 моля равновесной смеси А и В равно $\mu_A^{(p)}$, условием равновесия А и В с третьим веществом М будет

$$\mu_M - \mu_A^{(p)} = 0 \quad (60)$$

откуда

$$\Delta\mu_M^{(p)} = -RT \ln K_M^{(p)} \quad (61)$$

где при равновесии

$$K_M^{(p)} = \frac{[M]}{[A] + [B]} \quad (62)$$

Следовательно,

$$\Delta\mu_M^{(p)} - \Delta\mu_M^{(s)} = -RT \ln \frac{K_M^{(p)}}{K_M^{(s)}} \quad (63)$$

причем при равновесии

$$\bar{K}_M^{(s)} = \frac{[M]}{[A]} \quad (64)$$

и

$$\Delta\mu_M^{(s)} = -RT \ln K_M^{(s)} \quad (65)$$

Так как

$$\Delta\mu_M^{(p)} - \Delta\mu_M^{(s)} = -\mu_A^{(p)} + \mu_A^{(s)} = RT \ln (1 + K_{AB}^{\circ}) \quad (66)$$

из уравнения (64) вытекает, что

$$K_M^{(p)} = \frac{K_M^{(s)}}{1 + K_{AB}^{\circ}} \quad (67)$$

Но это уравнение может быть получено непосредственной подстановкой $K_M^{(s)} = [M]/[A]$ и $K_{AB} = [B]/[A]$ в выражение (62).

Если протекает реакция



т. е. В представляет собой продукт ассоциации или диссоциации А, аналогичные рассуждения приводят к

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)} - RT \ln (1 + nK_{AB} [A]^{n-1}) + RT \ln \gamma_A \quad (68)$$

При $n > 1$ (ассоциация растворенного вещества) это уравнение упрощается до

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)} \quad (69)$$

что соответствует приближению степени ассоциации к нулю, когда концентрация c_A стремится к нулю. При $n < 1$ (диссоциация растворенного вещества) уравнение (68) упрощается до

$$\mu_A^{(p)} = \infty \quad (70)$$

что соответствует факту полной диссоциации при c_A , приближающейся к нулю.

В любом случае формальный коэффициент активности A равен

$$\gamma_A^{(p)} = \frac{\gamma_A^{(s)}}{1 + nK[A]^{n-1}} \quad (71)$$

Зная изменение экспериментальных величин $\gamma_A^{(p)}$, с помощью уравнения (71) в принципе можно установить факт ассоциации или диссоциации вещества. Но если K мала или если доступный для исследования интервал концентраций узок, влияние таких реакций невозможно отличить от физических влияний, действующих на $\gamma^{(s)}$ при изменении состава системы.

При необходимости могут быть выведены и более сложные уравнения, отвечающие случаю взаимодействия двух различных растворенных веществ.

2.14. ФУНКЦИЯ q°

Из соображений удобства и даже понимания некоторых явлений целесообразно ввести функцию q° , определяемую как

$$q_i^\circ = e^{-\mu_i^\circ/RT} \quad (72)$$

Подобно стандартному потенциалу, q° не зависит от концентрации растворенного вещества, но изменяется от растворителя к растворителю и является функцией температуры и давления. Из уравнения (34) следует, что предельное значение константы равновесия химической

реакции связано с функциями q° веществ, входящих в стехиометрическое уравнение, соотношением

$$K^\circ = \prod_i (q_i^\circ)^{\nu_i} \quad (73)$$

Произведение берется по всем реагентам, включая растворитель, если он входит в стехиометрическое уравнение. Как и μ° , функции q° может быть приписано численное значение только относительно произвольно выбранного стандартного состояния. Однако такие произведения q° , как в уравнении (73), или отношение q° для вещества i в двух различных растворителях при одинаковых температуре и давлении имеют вполне определенную численную величину.

Формальное значение функции q° для растворенного вещества А, участвующего в равновесии с рядом изомеров или растворителей [уравнение (IV)], связано с истинными q° индивидуальных веществ уравнением

$$q_A^{(p)} = q_A^{(s)} + \sum_i \frac{q_{B_i}^{(s)}}{(q_S^\circ)^{x_i}} \quad (74)$$

Для находящихся в равновесии изомеров формальное значение q° равно просто сумме истинных значений q° изомеров. Если эти изомеры отличаются по степени сольватации, в знаменателе каждого члена суммы величина q° растворителя появится с соответствующим показателем степени.

Уравнение (74) можно получить подстановкой

$$K_i = \frac{q_{B_i}^{(s)}}{q_A^{(s)} (q_S^\circ)^{x_i}} \quad (75)$$

в уравнение (51), откуда

$$\mu_A^{(p)} = \mu_A^{(s)} - RT \ln \left[1 + \sum_i \frac{q_{B_i}^{(s)}}{q_A^{(s)} (q_S^\circ)^{x_i}} \right] \quad (76)$$

или

$$q_A^{(p)} = q_A^{(s)} \left[1 + \sum_i \frac{q_{B_i}^{(s)}}{q_A^{(s)} (q_S^\circ)^{x_i}} \right] \quad (77)$$

2.15. УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ДЮГЕМА

Для любой фазы число независимых значений химического потенциала на единицу меньше числа компонентов, так как величины μ_i связаны уравнением Гиббса — Дюгема

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (78)$$

Это уравнение количественно выражает известный факт, что величина интенсивного свойства определяется относительными количествами компонентов гомогенной фазы и не зависит от общего количества фазы, если относительные количества постоянны.

Уравнение Гиббса — Дюгема можно обосновать следующим образом. Экспериментально подтверждено, что энергия Гиббса фазы прямо пропорциональна массе фазы. Например, обратимая работа химической реакции, протекающей в гальванической ячейке, прямо пропорциональна количеству прореагировавших веществ при условии, что состав имеющих значение фаз или не изменяется, как в насыщенном элементе Вестона, или изменяется пренебрежимо мало. Поэтому любую гомогенную фазу в принципе можно представить как сумму инкрементов малого размера, имеющих те же температуру, давление и состав, что и фаза в целом:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (79)$$

При бесконечно большом числе инкрементов

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (80)$$

Дифференцирование этого выражения при постоянных температуре и давлении приводит к

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (81)$$

Но для системы в равновесии при постоянных температуре и давлении

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (82)$$

откуда и вытекает уравнение (78).

2.16. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА В РАСТВОРЕ

На основании закона Авогадро молекулярный вес газособразного вещества равен

$$M = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{wRT}{PV} \quad (83)$$

где w — масса. Для растворенного вещества A молекулярный вес определяется из соотношения

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial \mu_A}{\partial \ln c_A} = RT \quad (84)$$

так как

$$\mu_A = M_A \frac{\partial G}{\partial w_A} \quad (85)$$

где $\partial G / \partial w_A$ можно определить экспериментальным путем. Из уравнения (58) следует, что данное определение является единственным даже в тех случаях, когда растворенное вещество существует в виде сольватов различного молекулярного веса, так как

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\partial \mu_A^{(p)}}{\partial \ln c_A} = RT \quad (86)$$

Потенциал вещества A в растворе должен быть равен его потенциалу в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором; поэтому определенный таким образом молекулярный вес растворенного вещества должен быть равен его молекулярному весу в газовой фазе. Сделанный вывод справедлив, даже если растворенное вещество присутствует главным образом в виде стабильного соединения с растворителем, хотя в этом случае при увеличении концентрации растворенного вещества отклонение от предельной зависимости будет возрастать быстрее.

Обычные методы определения молекулярного веса растворенного вещества опираются на следствие из уравнения Гиббса — Дюгема, а именно

$$\lim_{\chi \rightarrow 0} \frac{d(\mu_1/M_1)}{d\chi} = - \frac{RT}{1000\rho^0} M_2 \quad (87)$$

где индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к растворенному веществу, χ — концентрация растворен-

ного вещества в г/л, M — молекулярный вес, ρ° — плотность растворителя в г/мл. Значение производной в легкой части уравнения может быть найдено экспериментально либо из давления пара растворителя P (так как $d\mu_1 = = RT d \ln P$), либо из температуры замерзания, температуры кипения или осмотического давления раствора. Отношение μ_1/M_1 не зависит от молекулярного веса растворителя M_1 ; следовательно, нет необходимости знать эту величину, для которой к тому же отсутствуют какие-либо практические способы определения.

Уравнение (87) можно вывести, преобразовав выражение (78) к виду

$$\frac{d\mu_1}{dc_2} = -\frac{n_2}{n_1} \frac{d\mu_2}{dc_2} = -\frac{n_2}{n_1 c_2} \frac{d\mu_2}{d \ln c_2} \quad (88)$$

с последующей подстановкой

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_1 c_2}{1000 \rho^\circ} \quad (89)$$

и

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\mu_2}{d \ln c_2} = RT \quad (90)$$

Это приводит к

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\mu_1}{dc_2} = -\frac{M_1 RT}{1000 \rho^\circ} \quad (91)$$

откуда при подстановке $d\chi = M_2 dc_2$ и вытекает уравнение (87).

2.17. УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ДЮГЕМА ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Согласно уравнению (78), увеличение потенциала одного из компонентов двухкомпонентной системы приводит к понижению потенциала другого компонента. Так как потенциал растворенного вещества обязательно увеличивается с увеличением концентрации, это означает, что будет уменьшаться потенциал и, следовательно, парциальное давление пара растворителя. Однако для систем, состоящих более чем из двух компонентов, уравнение

Гиббса — Дюгема не приводит к таким простым следствиям; это обстоятельство иногда оставалось без внимания. В случае трех компонентов уравнение примет вид

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 = 0 \quad (92)$$

откуда

$$n_1 \frac{d\mu_1}{dc_3} + n_2 \frac{d\mu_2}{dc_3} + n_3 \frac{d\mu_3}{dc_3} = 0 \quad (93)$$

Так как производная $d\mu_3/dc_3$ всегда положительна, один из двух других членов, но не обязательно оба, должен быть отрицательным. Поэтому возможно, что при увеличении концентрации растворенного вещества парциальное давление пара одного из компонентов смешанного растворителя будет возрастать.

Если компонент 3 представляет собой растворенное вещество с низкой концентрацией, то, согласно приближению разбавленного раствора, $n_3 d\mu_3 = VRTdc_3$ и уравнение (92) упростится до

$$\frac{n_1}{V} \frac{d\mu_1}{dc_3} + \frac{n_2}{V} \frac{d\mu_2}{dc_3} + RT = 0 \quad (94)$$

Следовательно, если измерено влияние растворенного вещества на потенциал компонента 1, можно рассчитать его влияние на потенциал компонента 2*.

Если компоненты 2 и 3 являются растворенными веществами и применимо приближение разбавленного раствора, то уравнение (93) преобразуется в

$$\frac{n_1}{V} d\mu_1 + RTd(c_2 + c_3) = 0 \quad (95)$$

2.18. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Химический потенциал, как и многие другие свойства сильных электролитов в воде и сходных с нею растворителях, можно представить в виде суммы потенциалов ионов, образующих электролит. Несомненно, было бы весьма

* Пример качественного использования этого вывода см. в работе [9].

рационально свести в таблицу потенциалы индивидуальных ионов, что позволило бы рассчитывать потенциал любой возможной комбинации этих ионов, составляющей электродит.

Для построения такой таблицы необходимо задаться величиной потенциала одного произвольно выбранного иона и полагать, что потенциал любого электролита M_mX_x равен сумме $m\mu_M + x\mu_X$. Если потенциал иона водорода принять равным $\mu_{H^+}^{(a)}$, то потенциал иона хлора составит $(\mu_{HCl} - \mu_{H^+}^{(a)})$, иона натрия $-(\mu_{NaCl} - \mu_{HCl} + \mu_{H^+}^{(a)})$, иона брома $-(\mu_{HBr} - \mu_{H^+}^{(a)})$ или $(\mu_{NaBr} - \mu_{NaCl} + \mu_{HCl} - \mu_{H^+}^{(a)})$. Опытным путем установлено, что свойства раствора, полученного добавлением к воде по x моль/л HCl и $NaBr$, идентичны свойствам раствора, полученного из x моль/л HBr и x моль/л $NaCl$. Следовательно

$$\mu_{HCl} + \mu_{NaBr} = \mu_{HBr} + \mu_{NaCl} \quad (96)$$

оба выражения для $\mu_{H^+}^{(a)}$ идентичны, а принятое допущение справедливо. Безразлично, какое численное значение принято для потенциала водородного иона, однако по эстетическим соображениям оно должно быть таким, чтобы потенциал любого иона не получался отрицательным.

Если, однако, потенциал иона водорода в водном растворе хлористого водорода и хлористого натрия определить как

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{H^+}} \right)_{n_{Cl^-}, n_{Na^+}, Q}$$

то это определение не будет иметь какого-либо физического смысла. По закону Фарадея изменение электрического заряда равно

$$dQ = F(dn_{Cl^-} - dn_{Na^+} - dn_{H^+}) \quad (97)$$

Поэтому невозможно добавить к раствору ионы водорода, сохраняя постоянными и заряд, и количества ионов хлора и натрия.

Физический смысл имеют величины

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{H^+}} \right)_{n_{Na^+}, Q}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_{H^+}} \right)_{n_{Cl^-}, Q} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_{H^+}} \right)_{n_{Na^+}, n_{Cl^-}}$$

Первая идентична μ_{HCl} , поскольку для того, чтобы добавить ионы водорода, сохраняя постоянными заряд и количество ионов натрия, необходимо добавить еще и эквивалентное количество ионов хлора. На основании аналогичных рассуждений вторая величина равна $\mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{NaCl}}$. Поэтому ни одна из этих величин не отвечает добавлению только ионов водорода. Третья величина зависит от электрического потенциала системы, который однозначно не определяется ее составом даже при фиксированном заряде, и вследствие этого не представляет ценности для химии.

Зависимость третьей величины от потенциала вытекает из уравнения

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}^+}} \right)_{n_{\text{Na}^+}, Q} dn_{\text{H}^+} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}^+}} \right)_{n_{\text{H}^+}, Q} dn_{\text{Na}^+} + VdQ = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}^+}} \right)_{n_{\text{Na}^+}, n_{\text{Cl}^-}} dn_{\text{H}^+} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}^+}} \right)_{n_{\text{H}^+}, n_{\text{Cl}^-}} dn_{\text{Na}^+} + \\ &\quad + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Cl}^-}} \right)_{n_{\text{H}^+}, n_{\text{Na}^+}} dn_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (98)$$

где V — электрический потенциал. Это уравнение справедливо во всех случаях, в том числе и при $dn_{\text{Na}^+} = dn_{\text{Cl}^-} = 0$, т. е. при $dQ = -Fdn_{\text{H}^+}$. Так как

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}^+}} \right)_{n_{\text{Na}^+}, Q} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HCl}}} \right)_{n_{\text{NaCl}}, Q} \quad (99)$$

то, следовательно,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}^+}} \right)_{n_{\text{Na}^+}, n_{\text{Cl}^-}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HCl}}} \right)_{n_{\text{NaCl}}, Q} - FV \quad (100)$$

Зависимость химического потенциала сильного бинарного электролита от концентрации, особенно в разбавленных растворах, значительно лучше передается уравнением $\mu = \mu^\circ + 2RT \ln c$, чем $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$. Поэтому имеет смысл ввести понятие среднего коэффициента активности ионов $\gamma_{\pm}$

$$\mu = \mu^\circ + 2RT \ln c + 2RT \ln \gamma_{\pm} \quad (101)$$

и коэффициент активности сильного электролита MX представить в виде

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{X}^-} \quad (102)$$

Тогда можно высказать предположение о функциональной зависимости γ от концентрации для произвольно выбранного иона и получить функциональные зависимости для всех ионов, образующих электролиты, для которых известны экспериментальные кривые $\gamma_{\pm} - c$. Некоторые ограничения на выбираемую функцию накладываются теорией Дебая — Хюккеля (разд. 7.2).

Таким же образом можно приписать индивидуальным ионам полезные, но произвольные значения активности и стандартной активности. Например, для сильного электролита MX

$$a_{MX} = a_M^+ a_X^- \quad (103)$$

2.19. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Из второго закона термодинамики с необходимостью вытекает* выражение для температурного коэффициента химического потенциала компонента i

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n} = -\bar{S}_i \quad (104)$$

где $\bar{S}_i$ — мольная энтропия, равная

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, x} \quad (105)$$

Здесь S — энтропия системы. Это эквивалентно зависимости

$$\left[\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T} \right]_{P, n} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (106)$$

где $\bar{H}_i$ — мольная энтальпия компонента i , равная

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, x} \quad (107)$$

Согласно определению, энтальпия H системы равна $E + PV$; из термодинамики с необходимостью вытекает, что

$$H = G + TS \quad (108)$$

* См., например, работу [4], стр. 53 и 91 или [2], стр. 203.

В уравнениях (104) и (105) индекс i указывает, что количества всех компонентов постоянны: в уравнениях (105) и (107) индекс j обозначает, что постоянными являются количества всех компонентов, кроме i .

2.20. МОЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ И МОЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ КАК ФУНКЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ

Зависимость мольной энтальпии растворенного вещества i от его концентрации выражается формулой

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n} - RT^2 \left[\frac{\partial \ln (\rho/\rho^\circ)}{\partial T} \right]_{P, n} \quad (109)$$

где ρ — плотность раствора, ρ° — плотность растворителя, $\bar{H}^\circ$ — стандартная энтальпия

$$\bar{H}_i = \lim_{c \rightarrow 0} \bar{H}_i \quad (110)$$

Для растворителя или компонента j смешанного растворителя стандартная энтальпия равна мольной энтальпии в отсутствие растворенного вещества

$$\bar{H}_j = \bar{H}_j^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (111)$$

Необходимо отметить, что хотя в уравнении (110) пределом является нулевая концентрация в любых единицах, производные в уравнениях (109) и (111) берутся при постоянном весовом составе, а не при постоянной концентрации.

Величина $\bar{H} - \bar{H}^\circ$ равна тепловому эффекту переноса 1 моля растворенного вещества или растворителя из исследуемого раствора в чистый растворитель, причем она тем меньше, чем меньше разность $\mu - \mu^\circ$. В приближении разбавленного раствора удобно принимать

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ \quad (112)$$

Для растворенного вещества i мольная энтальпия равна

$$\bar{H}_i = -T^2 \frac{\partial (\mu/T)}{\partial T} \quad (113)$$

однако стандартная энтальпия описывается более сложным выражением

$$\bar{H}_i^{\circ} = -T^2 \frac{\partial (\mu^{\circ}/T)}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \ln \rho^{\circ}}{\partial T} \quad (114)$$

Это не очень приятное обстоятельство обусловлено тем, что в качестве характеристики состава используются концентрации в молях на литр. В растворителе с коэффициентом расширения 10^{-3} слагаемое, содержащее ρ° , при 300 К увеличивает стандартную энтальпию на 180 кал/моль; в воде увеличение равно только 37 кал/моль. Однако для растворителя или компонента j смешанного растворителя

$$\bar{H}_j^{\circ} = -T^2 \frac{\partial (u^{\circ}/T)}{\partial T} \quad (115)$$

Молярная энтропия равна

$$S_i = \bar{S}_i^{\circ} - R \ln c_i - \left[\frac{\partial (RT \ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_{p, n} - R \left[\frac{\partial \ln (\rho/\rho^{\circ})}{\partial T} \right]_{p, n} \quad (116)$$

для растворенного вещества i и

$$\bar{S}_j = \bar{S}_j^{\circ} - \left[\frac{\partial (RT \ln \gamma_j)}{\partial T} \right]_{p, n} \quad (117)$$

для растворителя или его компонента j . Стандартная энтропия $\bar{S}^{\circ}$ равна

$$\bar{S}_i^{\circ} = \lim_{c \rightarrow 0} (\bar{S}_i + R \ln c_i) \quad (118)$$

для растворенного вещества и

$$\bar{S}_j^{\circ} = \lim_{c \rightarrow 0} \bar{S}_j \quad (119)$$

для растворителя или его компонента j . В приближении разбавленного раствора

$$\bar{S}_i^{\circ} = \bar{S}_i + R \ln c_i \quad (120)$$

для растворенного вещества i и

$$\bar{S}_j^{\circ} = \bar{S}_j \quad (121)$$

для растворителя или его компонента j .

Приведенные в этом разделе зависимости могут быть выведены из уравнений (31) и (32), определяющих коэф-

фициент активности. После деления на T , дифференцирования и подстановки в уравнение (106) получим

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2} = \left[\frac{\partial (\mu^\circ/T)}{\partial T} \right]_{P,n} + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,n} + R \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (122)$$

Так как

$$c_i = \frac{n_i}{V_i} = \frac{1000 \rho n_i}{\sum_i n_i M_i} \quad (123)$$

то

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (124)$$

Подстановка в уравнение (122) и переход к пределам дают

$$-\frac{\bar{H}_i^\circ}{T^2} = \left[\frac{\partial (\mu^\circ/T)}{\partial T} \right]_{P,n} + R \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (125)$$

Наконец, подстановка уравнений (125) и (124) в (122) приводит к уравнению (109). Тем же путем можно вывести уравнение (111), относящееся к растворителю или его компоненту; при этом в уравнении (122) опускается член, содержащий c_i .

Прямое дифференцирование уравнения (31) и подстановка в уравнение (104) дают следующее выражение для мольной энтропии растворенного вещества:

$$\begin{aligned} \bar{S}_i = & - \left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} - R \ln c_i - R \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_{P,n} - \\ & - \left[\frac{\partial (RT \ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_{P,n} \end{aligned} \quad (126)$$

В соответствующем уравнении для растворителя отсутствует слагаемое, содержащее ρ . Переходя к пределу, получим

$$\bar{S}_i^\circ = - \left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} - RT \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (127)$$

Подстановка этого выражения в (126) и приводит к уравнению (116).

2.21. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость константы равновесия от температуры дается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} + (\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_P \quad (128)$$

при конечной концентрации растворенного вещества и

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{H}^\circ}{RT^2} + (\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial T}\right)_P \quad (129)$$

при его нулевой концентрации. Величина

$$\Delta \bar{H} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i \quad (130)$$

представляет собой теплоту реакции, которую можно измерить калориметрически. В уравнении (130) суммирование осуществляется по всем реагентам, входящим в стехиометрическое уравнение, но в сумму $\Sigma \nu$ в уравнениях (128) и (129) входят только те реагенты, которые находятся в растворе.

Приведенные зависимости могут быть получены следующим образом. Из уравнения (114)

$$\frac{\partial (\Delta \mu^\circ / T)}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{T^2} - R (\Sigma \nu) \frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial T} \quad (131)$$

Подстановка $\Delta \mu^\circ = -RT \ln K^\circ$ приводит к уравнению (129).

Из уравнения (109)

$$\Delta \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = -\frac{\Delta \bar{H} - \Delta \bar{H}^\circ}{RT^2} - (\Sigma \nu) \frac{\partial \ln (\rho / \rho^\circ)}{\partial T} \quad (132)$$

Из уравнения (33)

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} - \Delta \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \quad (133)$$

Подставляя в уравнение (133) $\partial \ln K^\circ / \partial T$ из (129) и $\Delta \partial \ln \gamma / \partial T$ из (132), приходим к уравнению (128).

2.22. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ

Энтальпию реакции $\Delta \bar{H}$ можно непосредственно определить путем калориметрических измерений. Ее также можно найти из температурной зависимости константы равновесия, но, как правило, со значительно меньшей точностью. В этом случае уравнение (128) удобно преобразовать к виду

$$\Delta \bar{H} = -R \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} + R (\Sigma \nu) \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \quad (134)$$

Зная энтальпию реакции и константу равновесия, можно вычислить стандартную энтропию реакции по уравнению

$$\Delta \bar{S}^\circ = \frac{\Delta \bar{H}^\circ}{T} + R \ln K^\circ \quad (135)$$

или на основании только констант равновесия

$$\Delta \bar{S}^\circ = \left[\frac{\partial (RT \ln K^\circ)}{\partial T} \right]_P - RT (\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln p^\circ}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (136)$$

В последнем случае достаточно знать только константы равновесия.

Уравнения (135) и (136) вытекают из основных соотношений термодинамики. На основании уравнения (108)

$$\bar{H} = \mu + T\bar{S} \quad (137)$$

и

$$\Delta \bar{H}^\circ = \Delta \mu^\circ + T \Delta \bar{S}^\circ \quad (138)$$

Подстановка $\Delta \mu^\circ = -RT \ln K^\circ$ приводит к уравнению (135).

Из уравнения (104) следует, что

$$\Delta \bar{S}^\circ = - \left(\frac{\partial \Delta \mu^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (139)$$

откуда с учетом соотношений (114) и (115) вытекает уравнение (136).

2.23. ПРОБЛЕМА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\Delta \bar{H}$ и $\Delta \bar{S}^\circ$

Как и при любой операции, требующей эмпирического дифференцирования, при нахождении энтальпии и энтропии реакции из температурной зависимости константы равновесия возникает серьезная проблема точности. В принципе график $\ln K - 1/T$ нелинеен, хотя в большинстве случаев (исключение представляют константы кислотности) в пределах доступного интервала температур кривизна экспериментально неразличима. Если значения K измерены при двух температурах, а кривизной можно пренебречь,

$$\Delta \bar{H} = -R \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (140)$$

При этом ошибка ϑK в константе равновесия приводит к ошибке в энтальпии реакции

$$\vartheta \Delta \bar{H} = \sqrt{2} \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \frac{\vartheta K}{K} \quad (141)$$

Если, например, $\vartheta K/K = 0,05$, $T \simeq 300$ К и $T_2 - T_1 = 50$ К, то $\vartheta \Delta \bar{H}$ равно 300. При заметной кривизне графика $\ln K - 1/T$ надежность оценки $\vartheta \Delta \bar{H}$ уменьшается. В таких случаях особенно полезно проводить измерения более чем при двух значениях температуры.

Еще один аспект проблемы точности связан с погрешностью экстраполяции, необходимой для получения $\Delta \bar{H}^\circ$. Слагаемым, содержащим температурный коэффициент плотности, обычно пренебрегают, хотя оно может играть заметную роль во влиянии растворителя на равновесие.

Когда измерения выполнены при двух температурах, $\Delta \bar{S}^\circ$ может быть приближенно вычислено по уравнению

$$\Delta \bar{S}^\circ = R \ln K + RT \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{T_2 - T_1} \quad (142)$$

где T — средняя температура, а K° — константа равновесия при этой температуре. Погрешность первого слагаемого в правой части уравнения (142) меньше, чем второго. Следовательно, с достаточной степенью точности

$$\vartheta \Delta \bar{S}^\circ = \sqrt{2} \frac{RT}{T_2 - T_1} \frac{\vartheta K^\circ}{K^\circ} \quad (143)$$

При $\partial K^\circ/K^\circ = 0,05$, $T \simeq 300$ К, $T_2 - T_1 = 50$ К ошибка $\partial \Delta \bar{S}^\circ$ равна 1 кал/(моль $\cdot$ $^\circ\text{C}$).

Важно отметить, что при данной погрешности $\partial K^\circ/K^\circ$ ошибка $\partial \Delta \bar{H}^\circ$ в T раз больше, чем ошибка $\partial \Delta \bar{S}^\circ$. Поэтому, даже если изменение растворителя или строения реагента не оказывает заметного влияния на константу K° и ее температурный коэффициент, случайные ошибки в K° приведут к линейной зависимости между $\Delta \bar{H}^\circ$ и $\Delta \bar{S}^\circ$ с наклоном, равным T .

2.24. ФОРМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ, ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

Пусть растворенное вещество А находится в равновесии с одним или более изомером или сольватом или с изомером и сольватом одновременно в реакции типа (IV) (разд. 2. 13). Тогда формальное значение стандартной энтальпии, определяемое как предел отношения $\partial H/\partial n_A$ при добавлении или образовании А в условиях равновесия со всеми изомерами и сольватами, будет равно

$$\bar{H}_A^{\circ(p)} = \bar{H}_A^{\circ(s)} + \frac{\sum_i K_i^\circ \Delta \bar{H}_i^\circ}{1 + \sum_i K_i^\circ} \quad (144)$$

где $\bar{H}_A^{\circ(s)}$ — величина, отвечающая случаю отсутствия превращения А в изомеры или сольваты по ходу добавления или образования; $\Delta \bar{H}_i^\circ$ — изменение стандартной энтальпии при превращении А в его i -й изомер или сольват.

Формальное значение стандартной энтропии дается уравнением

$$\bar{S}_A^{\circ(p)} = \bar{S}_A^{\circ(s)} + \frac{1}{T} \frac{\sum_i K_i^\circ \Delta \bar{H}_i^\circ}{1 + \sum_i K_i^\circ} + R \ln \left(1 + \sum_i K_i^\circ \right) \quad (145)$$

Так как значения K° зависят от температуры, $\bar{H}^{\circ(p)}$ и $\bar{S}^{\circ(p)}$, очевидно, могут быть сложными функциями температуры, даже если $\bar{H}^{\circ(s)}$ и $\Delta \bar{H}_i^\circ$ — простые функции.

Когда присутствует только один изомер или сольват В, уравнения (144) и (145) упрощаются до

$$\bar{H}_A^{\circ(p)} = \bar{H}_A^{\circ(s)} + \frac{K_{AB}^{\circ}}{1 + K_{AB}^{\circ}} \Delta \bar{H}_{AB}^{\circ} \quad (146)$$

и

$$\bar{S}_A^{\circ(p)} = \bar{S}_A^{\circ(s)} + \frac{K_{AB}^{\circ}}{1 + K_{AB}^{\circ}} \frac{\Delta \bar{H}_{AB}^{\circ}}{T} + R \ln(1 + K_{AB}^{\circ}) \quad (147)$$

Формальное значение мольной теплоемкости равно

$$\bar{C}_A^{\circ(p)} = \bar{C}_A^{\circ(s)} + \frac{K_{AB}^{\circ}}{1 + K_{AB}^{\circ}} \Delta \bar{C}_{AB}^{\circ} + \frac{K_{AB}^{\circ}}{R(1 + K_{AB}^{\circ})^2} \left(\frac{\Delta \bar{H}_{AB}^{\circ}}{T} \right)^2 \quad (148)$$

В тех случаях, когда В представляет собой комплекс А с растворителем, образованный за счет водородных или иных связей, $\Delta \bar{H}_{AB}^{\circ}$ отрицательно и имеет величину порядка нескольких килокалорий, $\Delta \bar{S}_{AB}^{\circ}$ также отрицательно, а K_{AB}° часто лишь незначительно отличается от единицы. При этих условиях изменения в строении реагента или в реакционной среде влияют на разность $\bar{H}_A^{\circ(p)} - \bar{H}_A^{\circ(s)}$ значительно сильнее, чем на разность $\mu_A^{\circ(p)} - \mu_A^{\circ(s)}$, а разность $\bar{C}_A^{\circ(p)} - \bar{C}_A^{\circ(s)}$ сначала быстро увеличивается и затем уменьшается. Иллюстрацией служит рис. 2.1, где абсцисса $\Delta \mu_{AB}^{\circ}$ отражает влияние строения или среды на K_{AB}° . Кривые построены по уравнениям (146), (147) и (148) при $\Delta \bar{S}_{AB}^{\circ} = -30$, $\Delta \bar{C}_{AB}^{\circ} = -40$, $T = 300$ К, $\Delta \bar{H}_{AB}^{\circ} = -9000 + \Delta \mu_{AB}^{\circ}$.

В подобных случаях изменения структуры или среды влияют на разность $\bar{C}_A^{\circ(p)} - \bar{C}_A^{\circ(s)}$ так же резко, как и изменения температуры. Это иллюстрируется рис. 2.2, который построен при тех же исходных данных, что и рис. 2.1, но структура и среда не изменяются и $K_{AB}^{\circ} = 1$ при 300 К.

Для газов и многих твердых тел мольная теплоемкость в широком интервале температур может быть достаточно точно представлена несколькими членами ряда разложения по степеням T [12], стр. 165). Однако разложение в степен-

ной ряд является плохим способом представления кривых типа кривой теплоемкости на рис. 2.1 или 2.2. Следует отметить, что зависимость, подобная изображенной на рис. 2.2, может наблюдаться даже для кристаллического твердого тела, если происходят переходы между упорядоченными и неупорядоченными состояниями (см., например, [10]).

Уравнение (144) можно получить делением уравнения (51) на T , последующим дифференцированием по T и под-

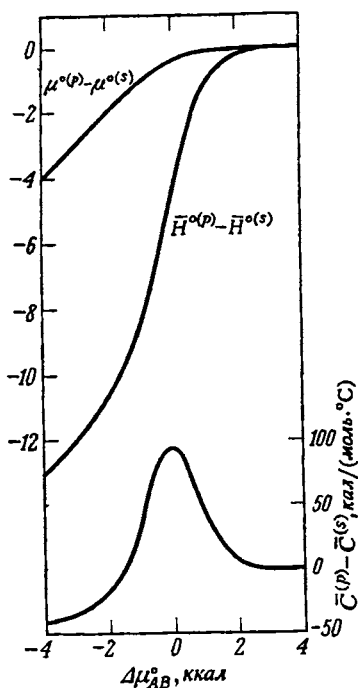


Рис. 2.1.

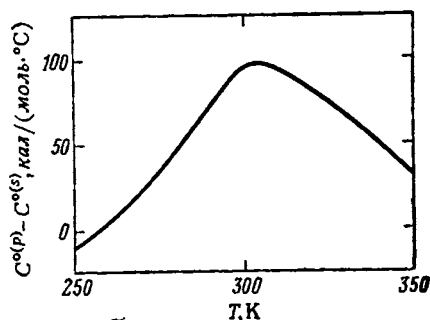


Рис. 2.2.

становками из уравнений (114) и (129), если в них опустить обычно пренебрежимо малые слагаемые, содержащие плотность.

2.25. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Основная термодинамическая зависимость имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n} = \bar{V}_i \quad (149)$$

где $\bar{V}_i$ — мольный объем i , определяемый как

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, x} \quad (150)$$

Он равен скорости увеличения объема фазы при добавлении 1 моля i в условиях постоянства температуры, давления и количеств всех компонентов, кроме i ([2], стр. 203). В растворах, заметно отличающихся от идеальных, $\bar{V}_i$ может значительно отклоняться от мольного объема i в виде чистой жидкости ([2], стр. 209). Применяя методы, аналогичные использованным при обсуждении влияния температуры, можно получить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial P} \right)_{T, c} = \bar{V}_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_{T, n} - RT \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P} \right)_{T, n} \quad (151)$$

$$\left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial P} \right)_{T, c} = \bar{V}_i^\circ - RT \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial P} \right)_{T, n} \quad (152)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta \bar{V}^\circ}{RT} + (\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial P} \right)_T \quad (153)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta \bar{V}}{RT} + (\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P} \right)_T \quad (154)$$

Так как $R = 82,05 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$, при $\Delta V = 50 \text{ см}^3$ и $T = 300 \text{ К}$ относительное изменение K составит только 0,002 на 1 атм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В., Термодинамические работы, Гостехиздат, М., 1950.
2. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, 2nd ed., rev. by Pitzer K. S. and Brewer L., McGraw-Hill Book Company, New York, 1961 (имеется перевод первого издания: Льюис Г. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика, ОНТИ. Химтеорет, 1936).
3. Prigogine I., Defay R., Thermodynamique chimique, Editions Desoer, Liège, 1950 (имеется перевод английского издания 1954 г.: Пригожин И., Дефэй Р., Химическая термодинамика, изд-во «Наука», Новосибирск, 1966).
4. Kirkwood J. G., Oppenheim I., Chemical Thermodynamics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.
5. Gurney R. W., Ionic Processes in Solutions, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.

6. *Grunwald E., Berkowitz B. J.*, J. Am. Chem. Soc., 73, 4939 (1951).
7. *Kolthoff I. M., Bruckenstein S.*, Treatise on Analytical Chemistry, vol. I, pt. I, Kolthoff I. M., Elving P. J. (eds.), chap. 13, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
8. *Alexander R., Parker A. J.*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5549 (1967).
9. *Lucas G. R., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1928 (1942).
10. *Davidson N.*, Statistical Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1962, pp. 377—378.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

11. *Акопян А. А.*, Химическая термодинамика, изд.-во «Высшая школа», М., 1963.
12. *Карпетьянц М. Х.*, Химическая термодинамика, изд.-во «Высшая школа», М., 1953.
13. *Кричевский И. Р.*, Понятия и основы термодинамики, изд.-во «Химия», М., 1970.
14. *Путилов К. А.*, Термодинамика, изд.-во «Наука», М., 1971.
15. *Эверет Д.*, Введение в химическую термодинамику, ИЛ, М., 1963.
16. *Мюнстер А.*, Химическая термодинамика, изд.-во «Мир», М., 1971.
17. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.*, Химическая термодинамика органических соединений, изд.-во «Мир», М., 1971.
18. *Полторак В. М.*, Лекции по химической термодинамике, изд.-во «Высшая школа», М., 1971.

3.1. НЕОБХОДИМОСТЬ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

Сами по себе принципы термодинамики являются логическими следствиями из двух эмпирических законов. Они не опираются на какие-либо молекулярные модели, а скорее, наоборот, образуют рамки, в которые должна укладываться любая удовлетворительная модель. Дополнение другими эмпирическими зависимостями, в частности законом идеальных газов и законом Рауля для разбавленных растворов, позволяет получить большое число выводов, крайне важных для химии. Развитие этих выводов являлось основным занятием физико-химиков в течение двух-трех десятилетий после 1880 г., а в дальнейшем их эффективность была увеличена дополнительным использованием других чисто эмпирических соотношений. Именно таким путем Льюис и Бренстед внесли важный вклад в описание и предсказание свойств растворов электролитов; прогресс в этой области был еще более ускорен применением удачной модели Дебая и Хюккеля (1923 г.). Эту модель иногда используют не по назначению (разд. 7.6), но это не опровергает того принципа, что развитие науки происходит значительно быстрее, когда оно основывается на адекватной модели, а не только на эмпирических обобщениях.

Применительно к химическим реакциям для успешного использования моделей необходимо опираться на статистическую термодинамику и, в частности, на квантовую статистическую термодинамику. Статистическая термодинамика имеет много достижений, но без принципов квантования она наталкивается на безнадежные противоречия: например, она предсказывает, что при всех конечных температурах все реакции диссоциации могли бы доходить до конца.

3.2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Идеальный газ моделируется системой малых частиц, расстояния между которыми велики, а силы взаимодействия незначительны. Квантовая статистическая термодинамика предсказывает, что для такого случая

$$\mu^{\circ} = E_0 - RT \ln \frac{Q}{N_0 V} \quad (1)$$

$$\bar{H}^{\circ} = E_0 + RT^2 \frac{\partial \ln (Q/V)}{\partial T} \quad (2)$$

и

$$\bar{S}^{\circ} = R \ln \frac{Q}{N_0 V} + RT \frac{\partial \ln (Q/V)}{\partial T} \quad (3)$$

где E_0 — энергия, которую имел бы 1 моль вещества, если бы при том же физическом состоянии все молекулы находились на самом низком квантовом энергетическом уровне. Статистическая сумма (сумма по состояниям, функция распределения) Q , равная

$$Q = \sum_i^{\infty} g_i \exp \frac{-(\epsilon_i - \epsilon_0)}{kT} \quad (4)$$

представляет собой сумму так называемых больцмановских членов. ϵ_i отвечают квантованным энергетическим уровням молекулы, а ϵ_0 — самому низкому такому уровню. Множитель g_i равен числу возможных и равновероятных состояний, обладающих одинаковой энергией ϵ_i и отличающихся, например, ориентацией в пространстве; $k = R/N_0$ есть константа Больцмана. Суммирование проводится по всем разрешенным энергетическим уровням молекулы. Уравнения (1), (2) и (3) применимы и для чистых газов, и для компонентов газовых смесей.

Доказательство соотношения

$$\mu = E_0 - RT \ln \frac{Q}{N} \quad (5)$$

где N — число молекул вещества, можно найти в соответствующих учебниках (см., например, [1], гл.

1—7). Там также показывается, что для интересующих химика систем

$$Q = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V Q_{\text{внутр}} \quad (6)$$

где m — масса молекулы, а $Q_{\text{внутр}}$ — внутренняя статистическая сумма, не зависящая от объема V системы. Число молекул в системе равно

$$N = N_0 V c \quad (7)$$

Подставляя это выражение в уравнение (5), получим

$$\mu - RT \ln c = E_0 - RT \ln \frac{Q}{N_0 V} \quad (8)$$

что эквивалентно уравнению (1). На основании уравнения (6) правая часть уравнения (8) не зависит от концентрации и

$$\mu^\circ = E_0 - RT \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_{\text{внутр}}}{N_0} \quad (9)$$

3.3. ПРИРОДА СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ

Статистическая сумма представляет собой сходящийся бесконечный ряд, в котором $i = 0$ для самого нижнего энергетического уровня молекулы, $i = 1$ для следующего уровня и т. д. Если исключить эффекты симметрии, которые иногда существенны, то величина статистической суммы зависит от движения молекулы в пространстве и от движения ее составных частей относительно друг друга, т. е. от кинетических энергий. С другой стороны, величина E_0 зависит главным образом от потенциальных энергий, но не только от них, так как включает нулевую кинетическую энергию (разд. 3.8).

Внутренняя статистическая сумма может быть приближенно представлена как произведение сомножителей, каждый из которых отвечает одному нормальному движению с точки зрения классической механики, т. е.

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вращ}} \prod_i Q_i \quad (10)$$

Здесь каждый сомножитель по-прежнему равен сумме больцмановских членов [см. уравнение (4)]. Применительно к $Q_{\text{пост}}$ g и ε относятся только к поступательному (трансляционному) движению, т. е. к перемещению в пространстве молекулы как целого. За исключением очень низких температур, в соответствии с уравнением (6)

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (11)$$

Применительно к $Q_{\text{вращ}}$ g и ε относятся только к вращению молекулы как целого. $Q_{\text{вращ}}$ возрастает с увеличением момента инерции молекулы и уменьшается с ростом числа симметрии σ . Последнее определяется как число вращательных координат, соответствующих ориентации молекулы при условии, что идентичные атомы неразличимы [2]. В уравнении (10) каждый сомножитель произведения зависит от внутренней формы движения молекулы; эти движения могут быть колебаниями, внутренними вращениями или колебательными вращениями (либрациями). Произведение берется по всем нормальным формам этих внутренних движений.

3.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОСТОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

В уравнении (10) некоторые сомножители Q_j могут быть близки к статистической сумме простого гармонического осциллятора, при колебаниях которого возвращающая сила прямо пропорциональна смещению. Однако даже те сомножители, для которых подобная близость отсутствует, качественно ведут себя сходным образом. На рис. 3.1 показано влияние температуры на некоторые важные термодинамические функции простого гармонического осциллятора. Величина $(\mu^\circ - E_0)/T$, которую обычно называют функцией свободной энергии, равна $-R \ln Q$, а величина $(\bar{H}^\circ - E_0)/T$, которую обычно называют функцией теплосодержания, равна $R T \partial \ln Q / \partial T$.

При низких температурах все функции равны нулю. По мере увеличения температуры быстрее всего возрастает

стандартная теплоемкость, затем — стандартная энтропия и, наконец, функции теплосодержания и свободной энергии. Однако функции свободной энергии и стандартной энтропии при увеличении температуры стремятся к бесконечности, а функции теплоемкости и теплосодержания —

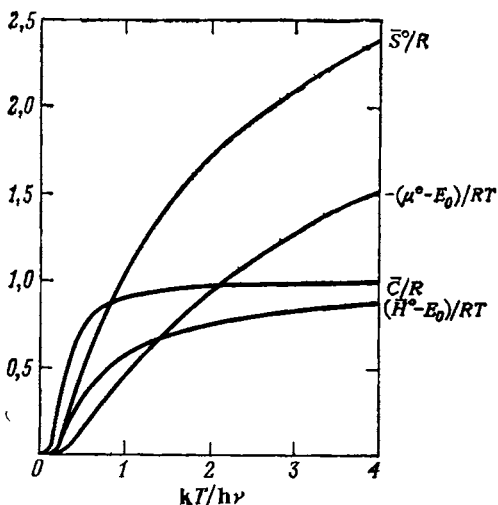


Рис. 3.1.

к некоторому пределу, в котором, как говорят, полностью возбуждены все формы движений. Такой предел характерен не только для колебательных, но и для всех иных видов движения. В случае идеального газа этот предел равен R^* для колебательного, $5/2 R$ для поступательного и R или $3/2 R$ (в зависимости от формы молекулы) для вращательного движения.

Ход обсуждаемых кривых определяется величиной $h\nu/kT$, где ν — классическая колебательная частота, равная

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12)$$

В этом выражении k — константа пропорциональности возвращающей силы, а m — приведенная масса. Поэтому

при любых температурах значения всех термодинамических функций будут тем больше, чем больше сила и меньше масса.

У спектроскопистов границей между средним и дальним инфракрасным излучением обычно считается 200 см^{-1} . При 300 К соответствующее значение абсциссы на рис. 3.1 близко к единице. Следовательно, при этой частоте вклад колебательной составляющей в функцию свободной энергии немного меньше $1\text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{С})$, а в функцию теплосодержания — немного больше этой величины. При волновых числах больше 1000 вклад в функцию теплосодержания меньше, а в функцию свободной энергии значительно меньше $0,1\text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{С})$. При волновых числах меньше 20 вклад в функцию теплосодержания равен предельной величине R с точностью $0,1\text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{С})$; в то же время вклад в функцию свободной энергии становится больше $2,35R$.

3.5. ТИПИЧНЫЕ ЧИСЛОВЫЕ ПРИМЕРЫ

В любом температурном интервале, представляющем интерес для проведения химических реакций, статистическая сумма вещества представляет собой очень большое число. Например, для газообразного изобутана при 300 К $Q/N_0V = 10^{11}$. Статистические суммы возрастают с увеличением как температуры, так и молекулярного веса: для изобутана при 400 К она в 10 раз больше, чем при 300 К , а при 300 К в 310 раз больше, чем для этана. Статистическая сумма для «гибких» молекул больше, чем для «жестких», и уменьшается с возрастанием симметрии. Для гексена-1 она в 1150 раз больше, чем для более «жесткого» изомерного циклогексана, а для несимметричного монодейтеробензола примерно в 6 раз больше, чем для симметричного бензола.

Очень большой вклад в статистическую сумму газообразного вещества вносят поступательная и вращательная составляющие. Вклад различных видов движений в термодинамические функции изобутана иллюстрируется данными, приведенными в табл. 3.1. Можно заметить, что:

Таблица 3.1

Свойства газообразного изобутана^а при 300 К

Функция	Составляющие			Сумма
	поступательная	вращательная	колебательная	
$(\mu^\circ - E_0)/T$	-26,79	-19,46	-3,55	-49,80
$(\bar{H}^\circ - E_0)/T$	4,97	2,98	6,44	14,39
$\bar{S}^\circ$	31,76	22,44	9,99	64,19
$\bar{C}^\circ$	4,97	2,98	15,30	23,25

^а Приведенные данные [кал/(моль·°C)] основаны на расчетах Питцера [3]. μ° определено как $\lim (\mu - RT \ln c)$, следовательно, стандартным состоянием является 1 моль/л, а не 1 атм.

1) абсолютное значение функции свободной энергии значительно больше, чем функции теплосодержания; 2) вклад движений внутреннего характера в функцию свободной энергии невелик (для функции теплосодержания он значителен и по относительной и по абсолютной величине) и 3) поступательные составляющие в функциях теплосодержания и теплоемкости равны $\frac{5}{2}R$, а вращательные составляющие — $\frac{3}{2}R$.

3.6. РАСЧЕТ СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ

Статистическая сумма вещества может быть вычислена, если известен его молекулярный вес, моменты инерции и частоты внутренних движений молекулы. Для большинства веществ межатомные расстояния и углы между связями известны, что позволяет рассчитать моменты инерции. Молекулярный вес также известен для химически индивидуальных веществ. В принципе частоты внутренних движений можно определить из инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния. Величины, приведенные в табл. 3.1, были получены Питцером [3] именно таким путем.

Однако молекула изобутана представляет собой простой случай вследствие высокой симметрии; что касается

статистических сумм сложных органических молекул, то получить их таким образом обычно не удастся. Питцер [4] разработал полуэмпирический метод, который позволил найти статистические суммы широкого круга углеводородов и некоторых других органических соединений.

3.7. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Из уравнений (1), (2) и (3) вытекает, что для химического равновесия

$$\Delta\mu^\circ = \Delta E_0 - \Delta \left(RT \ln \frac{Q}{N_0 V} \right) \quad (13)$$

$$K^\circ = e^{-\Delta E_0/RT} \prod_i \left(\frac{Q_i}{N_0 V} \right)^{\nu_i} \quad (14)$$

$$\Delta \bar{H}^\circ = \Delta E_0 + \Delta \left[RT^2 \frac{\partial \ln (Q/V)}{\partial T} \right] \quad (15)$$

$$\Delta \bar{S}^\circ = \Delta \left(R \ln \frac{Q}{N_0 V} \right) + \Delta \left[RT \frac{\partial \ln (Q/V)}{\partial T} \right] \quad (16)$$

Статистические суммы представляют собой очень большие числа, значительно большие, чем их разность для двух веществ. Поэтому для любой реакции, сопровождающейся увеличением числа молекул, и, в частности, для всех реакций диссоциации величина $\prod (Q_i/N_0 V)^{\nu_i}$ также очень велика. Поэтому на основании уравнения (14) такие реакции должны идти почти до конца, если только влияние произведения статистических сумм не компенсируется малой величиной экспоненциального фактора, т. е. большим значением E_0 , или низкой температурой.

Вклады поступательной и вращательной составляющей в разность $\bar{H}^\circ - E_0$ намного меньше, чем соответствующие вклады в разность $\mu^\circ - E_0$. Следовательно, для реакций, которые не сопровождаются изменением числа молекул, разность $\Delta \bar{H}^\circ - \Delta E_0$ значительно меньше, чем $\Delta \mu^\circ - \Delta E_0$. Однако для реакций сложных молекул разностью $\Delta \bar{H}^\circ - \Delta E_0$ пренебрегать никоим образом нельзя; если число молекул не изменяется, эта разность может быть сравнима по ве-

личине с $\Delta \mu^\circ - \Delta E_0$. Так, для превращения гексена-1 в циклогексан при 300К $\Delta \bar{H}^\circ - \Delta E_0 = -2,16$ ккал, а $\Delta \mu^\circ - \Delta E_0 = 4,14$ ккал [5]. При такой температуре разность 2,16 ккал соответствует различию констант равновесия в 76 раз, что, конечно, нельзя не учитывать. Для реакций подобного типа вклады поступательной и вращательной составляющей в $\bar{H}^\circ - E_0$ одинаковы для реагентов и продуктов реакции. Поэтому разность 2,16 ккал обязана своим происхождением исчезновению или определенному увеличению жесткости вибраций или либраций с волновыми числами от 20 до 1000 (разд. 3.4). В этой области для более высоких частот вклад в $\bar{H}^\circ - E_0$ больше, чем в $\mu^\circ - E_0$; для более низких частот справедливо обратное соотношение.

3.8. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Нередко приходится сталкиваться с ошибочным представлением, что в химической реакции изменение энтальпии близко к изменению потенциальной энергии, т. е. к такому изменению, которое сопровождало бы реакцию, если бы атомы всех веществ, участвующих в ней, были «заморожены» в положениях с минимальной потенциальной энергией. Именно изменения потенциальной энергии рассматриваются в теоретических расчетах по влиянию строения на реакционную способность и именно эту величину хотелось бы использовать при сопоставлении рассчитанных и экспериментальных характеристик. Однако, как было показано выше отождествление $\Delta \bar{H}^\circ$ с ΔE_0 не обосновано. Положение еще больше осложняется тем, что E_0 в уравнениях (1) и (2) не равно потенциальной энергии E_p , так как

$$E_0 = E_p + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i \quad (17)$$

(суммирование осуществляется по всем видам нормальных колебаний молекулы). Величина $\frac{1}{2} h\nu$ называется нулевой энергией колебания; ее присутствие в уравнении (17)

обосновывается квантовой теорией (см., например, [1], стр. 31). Эти колебания имеют высокую частоту и вносят наименьший вклад в $\Delta \bar{H}^\circ - \Delta E$, и наибольший в $E_0 - E_p$.

Сходные ошибочные представления существуют и в отношении изменений энтропий, которые отождествляют с $\Delta (R \ln(Q/N_0 V))$. Однако эти величины отличаются на $\Delta [RT \partial \ln(Q/V) / \partial T]$, т. е. так же, как $\Delta \bar{H}^\circ / T$ и $\Delta E_0 / T$. Сблaзн такого отождествления весьма велик, поскольку изменение энтропии всегда можно определить экспериментально, а достоверно оценить величины $Q/N_0 V$ для реакций в растворах, по-видимому, практически невозможно.

3.9. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

Модель системы частиц, расстояния между которыми велики, а силы взаимодействия незначительны, применима к веществу, находящемуся в разбавленном растворе, в той же мере, что и к разреженному газу. Имеются, однако, два важных отличия. Во-первых, в случае раствора в понятие частица входят не только молекулы растворенного вещества, но и соседние молекулы растворителя, на поведение которых заметно влияют растворенные молекулы. Во-вторых, молекулы растворенного вещества не двигаются так свободно по всему объему фазы, как это делают молекулы газа.

Как следствие первого различия, уравнение (4) необходимо заменить на

$$Q = \sum_i \frac{(N_0 V)^{\nu_i - 1} q_i}{Q_S^{\nu_i}} \quad (18)$$

где Q_i — сумма больцмановских членов для квантованных состояний агрегата растворенное вещество — растворитель, в который входит ν_i молекул растворителя, Q_S — соответствующая сумма для растворителя. Подобная замена является необходимой, поскольку химический потенциал растворенного вещества равен изменению энергии Гиббса при добавлении к раствору 1 моля вещества и поэтому отражает как влияние последнего на движение

соседних молекул растворителя, так и влияние растворителя на движение молекул растворенного вещества.

Как следствие второго различия, $Q_{\text{вращ}}$ и $Q_{\text{по т}}$ для растворенного вещества значительно меньше, чем для того же вещества в газообразном состоянии. Это является выражением общего квантовомеханического принципа, согласно которому уменьшение свободы движения частицы расширяет интервалы между энергетическими уровнями и тем самым уменьшает статистическую сумму. Другими примерами действия этого принципа могут служить пропорциональность поступательной статистической суммы газообразного вещества его объему и влияние силовой константы осциллятора на его статистическую сумму. Можно себе представить, что поступательное и вращательное движение молекулы при переходе от газа к раствору трансформируется в колебательное движение в некотором пространстве, названном Франком и Эвансом [6] «ящиком свободного объема».

Применимость предельного закона химического равновесия к реакциям в растворах показывает, однако, что в пределах приближения разбавленного раствора отношение Q/V все же не зависит от концентрации растворенного вещества.

Более того, изменение состояния вещества от газообразного до жидкого оказывает небольшое влияние на вклад внутренних движений молекулы в статистическую сумму [т. е. PQ , в уравнении (10)]. Как отметили Франк и Эванс [6], тот факт, что положение полос в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах мало изменяется при переходе от паров к жидкому состоянию, означает, что в хорошем приближении частоты колебаний не изменились и колебательные движения возмущены незначительно.

3.10. ПРАВИЛО БАРКЛЕЯ—БАТЛЕРА

Согласно эмпирическому и явно приближенному правилу Барклея и Батлера, величины $\Delta \bar{S}^\circ$ и $\Delta \bar{H}^\circ$ для переноса вещества из жидкой фазы в газовую находятся в линейной зависимости, если в системе отсутствуют сильные взаимодействия типа диполь-дипольного, образования во-

дородных связей, образования комплексов с переносом заряда и т. п. [7]. По мнению Франка [8], для температур около 300К наилучшее значение угла наклона равно 0,00124. Значение свободного члена уравнения несколько неопределенно, так как зависит от стандартного состояния. Если для стандартного состояния концентрация и в жидкой и в газовой фазе равна 1 моль/л, то

$$\Delta \bar{S}^\circ = 1,83 + 0,00124 \Delta \bar{H}^\circ \quad (19)$$

Как следует из уравнений (2) и (3), это выражение эквивалентно зависимости

$$\begin{aligned} \Delta R \ln \frac{Q}{N_0 V} + \Delta R T \frac{\partial \ln(Q/V)}{\partial T} = \\ = 1,83 + 0,00124 \left[\Delta E_0 + \Delta R T^2 \frac{\partial \ln(Q/V)}{\partial T} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Из рис. 3.1 видно, что между функцией свободной энергии

$$(\mu^\circ - E_0)/RT = \ln(Q/N_0 V)$$

и функцией теплосодержания

$$(\bar{H}^\circ - E_0)/RT = T \frac{\partial \ln(Q/V)}{\partial T}$$

не существует линейной зависимости. Следовательно, уравнение (20) может быть линейным лишь в том случае, если в газовой фазе полностью возбуждены поступательные и вращательные движения, а в жидкой — колебания в ящике свободного объема. Тогда для раствора величина $RT \partial \ln(Q/V) / \partial T$ равна целочисленному кратному $R/2$.

Для линейности уравнения (20) также необходимо, чтобы существовала линейная зависимость между ΔE_0 и $\Delta \ln(Q/N_0 V)$. Параллелизм и даже линейная зависимость между этими величинами представляются вполне возможными, так как усиление взаимодействия между растворителем и растворенным веществом понижает E_0 для жидкости и одновременно расширяет интервалы между энергетическими уровнями колебаний, что приводит к уменьшению Q .

3.11. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

При наличии сильных специфических взаимодействий между растворенным веществом и растворителем или между молекулами растворенного вещества наблюдаются значительные отклонения от правила Барклея — Батлера, которые особенно велики в случае водных растворов. Все же для водных растворов инертных газов и некоторых легких углеводородов сохраняется линейная зависимость между величинами $\Delta \bar{H}^\circ$ и $\Delta \bar{S}^\circ$, соответствующими переносу растворенного вещества в газовую фазу. Однако при этом $\Delta \bar{H}^\circ$ на 2—4 ккал более положительно, чем для растворов в бензоле или сходных с ним растворителях, а для $\Delta \bar{S}^\circ$ та же тенденция проявляется в еще большей степени. Соответствующее уравнение имеет вид (6)

$$\Delta \bar{S}^\circ = 14 + 0,0019 \Delta \bar{H}^\circ \quad (21)$$

На основании этих фактов, а также аномальной молярной теплоемкости инертных газов в водных растворах [до 60 кал/(моль · °C)] Франк и Эванс пришли к заключению, что в водных растворах неполярных веществ структура воды изменяется в направлении большей кристалличности: вода образует, так сказать, микроскопические айсберги вокруг молекул растворенного вещества. Такое «замерзание» понижает энергию, ограничивает свободу движения молекул воды и тем самым уменьшает Q .

В противоположность этому молярная энтропия ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах исключительно велика; так, например, вычисленное для гипотетического процесса



значение $\Delta \bar{S}^\circ$ равно 8,5 кал/°C. В то же время величины $\Delta \bar{H}^\circ$ для переноса подобных ионов из водного раствора в газовую фазу составляют 60—120 ккал, а соответствующая величина для аргона равна 3 ккал. Следовательно, введение в воду этих электрически заряженных частиц сопровождается крайне значительным уменьшением энергии; одновременно движения осцилляторов, которые определяют величину статистической суммы, делаются более

свободными по сравнению с растворами электронейтральных веществ. В рамках представлений Франка и Эванса ионы оказывают разрушающее влияние на структуру, а нейтральные молекулы действуют противоположным образом.

Кроме того, ситуация осложняется тем обстоятельством, что $\Delta \bar{S}^\circ$ для ионизации карбоновых кислот в воде



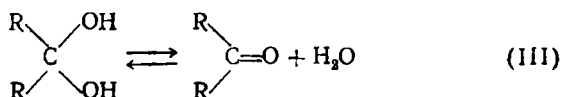
отрицательна и имеет значительную абсолютную величину от 15 до 30 кал/°С.

3.12. ИЗМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

При переходе от газообразного состояния к жидкому понижается не только стандартная энтропия вещества, но и разность стандартных энтропий сходных веществ различного молекулярного веса. В газообразном состоянии стандартная энтропия этана на 10,35 кал/°С больше, чем стандартная энтропия метана [5]; в бензольном растворе эта разность равна 7,55 [9], а в водном растворе составляет 6,7 кал/°С [6].

Следовательно, увеличение стандартной энтропии для реакций диссоциации в растворе будет менее положительным, чем в газовой фазе, и эта тенденция выражена тем сильнее, чем больше молекулярный вес реагентов. Приведенные Леффлером и Грюнвальдом [10] значения $\Delta \bar{S}^\circ$ для диссоциации комплексов с водородной связью или с переносом заряда изменяются от 1,8 кал/°С для комплекса аценафтен — пикриновая кислота в этилендихлориде до 19,8 кал/°С для димера уксусной кислоты в четыреххлористом углероде; большому числу реакций соответствует $\Delta \bar{S}^\circ$ около 10 кал/°С. Процессы диссоциации молекул подобного размера и строения в газовой фазе имеют $\Delta \bar{S}^\circ$ от 30 до 45 кал/°С. В цитированных Леффлером и Грюнвальдом данных не обнаруживается зависимости от молекулярного веса, размера или природы молекул.

Белл и МакДугалл [11] изучили в водном растворе реакцию



Для этой реакции были получены примерно такие же значения $\Delta \bar{S}^\circ$ и так же отсутствовала определенная зависимость от природы реагента. Однако, как видно из данных табл. 3.2, имеется параллелизм между $\Delta \bar{S}^\circ$ и $\Delta \bar{H}^\circ$, а следо-

Таблица 3.2

Диссоциации гидратов альдегидов и кетонов в воде при 25 °C [11]

Соединение	$\Delta \bar{S}^\circ$, кал/°C	$\Delta \bar{H}^\circ$, ккал	$\Delta \mu^\circ$, ккал
Формальдегид	30,8	14,6	5,4
Хлораль	30,2	12,7	3,68
симм.-Дихлорацетон	14,8	5,7	1,27
асимм.-Дихлорацетон	16,4	5,5	0,62
Ацетальдегид	16,4	5,1	0,23
Диацетил	12,7	4,5	0,72
Монохлорацетон	7,7	2,0	-0,28

вательно, между этими двумя величинами и $\Delta \mu^\circ$. Это можно объяснить таким же образом, как и правило Барклея — Батлера.

Для реакций, не сопровождающихся изменением числа молекул, переход от газообразного состояния к раствору, в котором отсутствуют сильные взаимодействия, не должен оказывать значительного влияния на термодинамические характеристики. Блейр и Иост [12] изучили реакцию



Таблица 3.3

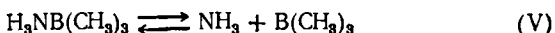
Термодинамические характеристики реакции иода с хлором [12]

Среда	$\Delta \bar{S}^\circ$, кал/°C	$\Delta \bar{H}^\circ$, ккал	$\Delta \mu^\circ$, ккал
Газ	2,7	-6,56	-7,37
CCl_4	0,4	-7,94	-8,04

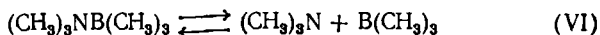
в газовой фазе и в четыреххлористом углероде; оказалось что изменение термодинамических характеристик действительно невелико (табл. 3.3).

3.13. СВЯЗЬ СО СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

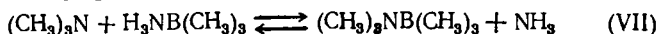
Влияние структурных изменений в реагенте на константу равновесия какой-либо реакции всегда можно свести к влиянию на константу равновесия такой реакции, в которой не происходит изменения числа молекул. Так, если K_V — константа равновесия реакции



а K_{VI} — константа равновесия реакции



то константу равновесия реакции



можно записать в виде

$$K_{VII} = K_V / K_{VI} \quad (22)$$

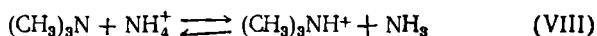
и она будет отражать влияние перехода от аммиака к триметиламину на диссоциацию комплекса с триметилбором.

Браун [13] определил значения K_V и K_{VI} в газовой фазе при 0 и 100 °С. Зная их, можно вычислить, что при 373К $K_{VII} = 9,75$, при 273К $K_{VII} = 67$, а при температуре около 323К $\Delta \bar{S}^\circ$ для реакции (VII) равно $-5,85$ кал/°С. И поступательный и вращательный вклады в $\Delta RT \partial \ln(Q/V) / \partial T$ равны нулю; поступательный вклад в $\Delta R \ln(Q/N_0 V)$, вычисленный по уравнению (11), составляет $-2,34$. Вращательный вклад в $\Delta R \ln(Q/N_0 V)$ также должен быть значительным и иметь тот же знак. Поэтому вклад внутренних движений в сумму $\Delta R \ln(Q/N_0 V) + \Delta RT \partial \ln(Q/V) / \partial T$ должен быть существенно меньше 3,5 кал/°С, а вклад в каждое из слагаемых этой суммы — еще меньше.

Реакция (VII) представляет собой крайний случай, когда поступательный и вращательный вклады в изменение стандартной энтропии весьма велики. В $(\text{CH}_3)_3\text{NB}(\text{CH}_3)_3$

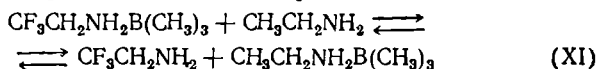
свобода внутренних движений должна быть значительно меньше, чем в любом другом веществе, участвующем в реакции; это может привести к относительно большому отрицательному вкладу внутренних движений.

Противоположная картина наблюдается в газовой фазе для реакции

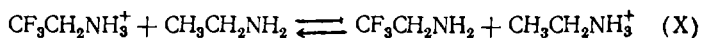


где поступательный вклад в изменение стандартной энтропии равен только $-0,1$ кал/°C, а вклады от вращательных и от внутренних движений должны быть значительно меньше, чем для реакции (VII). В водном растворе изменение стандартной энтропии для реакции (VIII) составляет $-14,7$ кал/°C [14]. Ясно, что такое большое влияние обусловлено сольватационными взаимодействиями, а не свойствами веществ, формально участвующих в реакции.

Лав, Козн и Тафт [15] убедительно показали, что члены, содержащие $\ln(Q/N_0V)$ и $\partial \ln(Q/V)/\partial T$, относительно несутворственны для реакций в газовой фазе, но играют значительную роль для реакций в полярных растворителях. Например, для реакции в газовой фазе



$\Delta \bar{S}^\circ = -0,1$ кал/°C, хотя при 324 К $\Delta \mu^\circ = -3860$ кал. В противоположность этому для реакции в водном растворе



$\Delta \bar{S}^\circ = 5,3$ кал/°C, а при 298 К $\Delta \mu^\circ = -6850$ кал.

3.14. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА q°

Термодинамически функция q° определяется как

$$q_A^\circ = \exp \frac{-\mu_A^\circ}{RT} \quad (23a)$$

[уравнение (72) из разд. 2.14]. Тогда из уравнений (1) и (2) следует, что

$$q_A^\circ = \frac{1}{N_0V} \exp \frac{-E_0}{RT} \sum_i g_i \exp \frac{-(\epsilon_i - \epsilon_0)}{kT} \quad (23б)$$

и, так как $E_0/R = \varepsilon_0/k$,

$$q_A^\circ = \frac{1}{N_0 V} \sum_i g_i \exp \frac{-\varepsilon_i}{kT} \quad (24)$$

Таким образом, q° в $1/N_0 V$ раз отличается от суммы Больцмановских членов по всем существенно занятым энергетическим уровням вещества А. В отличие от статистической суммы, определяемой уравнением (4), в функции q° отсчет энергии для всех веществ, участвующих в реакции, производится от одного и того же опорного значения, а не от специфичного для каждого вещества его нижнего энергетического уровня. Другим отличием является присутствие в уравнении (24) сомножителя $1/N_0 V$.

Если вещество А находится в равновесии со своим изомером В, то на основании уравнений (23а) и (24) формальное значение q° будет равно

$$q_A^{(p)} = q_A^{(s)} + q_B^{(s)} \quad (25)$$

или

$$q_A^{(p)} = \frac{1}{N_0 V} \sum_i g_i \exp \frac{-\varepsilon_i}{kT} \quad (26)$$

где суммирование осуществляется по всем существенно занятым энергетическим уровням как А, так и В.

Такое действие может показаться бессмысленным с точки зрения классической химии, которая имеет дело либо с молекулой А, либо с молекулой В. Однако в уравнении (26) величина $q_A^{(p)}$, которая определяет термодинамические свойства равновесной смеси А и В, просто не отражает разницы между парой состояний, которые относятся к веществу А, и парой состояний, одно из которых относится к веществу А, а другое к веществу В. Разница, конечно, существует, но она не сказывается на равновесии. Если имеется два набора А и В квантованных состояний одного и того же числа и вида атомов и переходы из одного состояния в другое внутри данного набора имеют высокую частоту, а переходы между состояниями разных наборов — низкую частоту, то, несомненно, А и В относятся к двум химическим веществам. Но, когда частота перехода между состояниями разных наборов увеличи-

вается, различие между А и В как химическими веществами становится все меньше и в конце концов исчезает.

Если вещество А находится в равновесии с одним или несколькими сольватами



то

$$q^{\circ(p)} = \sum_i \frac{q_i^{\circ(s)}}{(q_S^{\circ})^{x_i}} \quad (27)$$

где q_S° относится к растворителю. Это просто другой вид записи уравнения (74) (разд. 2.14), эквивалентный

$$q^{\circ(p)} = \sum_i \frac{(N_0 V)^{x_i-1} g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\left[\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT) \right]^{x_i}} \quad (28)$$

где ε_i — энергии всех существенно занятых состояний и А, и его сольватов, а ε_j — энергия молекул растворителя в отсутствие растворенного вещества. Другими эквивалентными формами уравнения (27) являются

$$q^{\circ(p)} = e^{-E_0/RT} \sum_i \frac{(N_0 V)^{x_i-1} Q_i}{Q_S^{x_i}} \quad (29)$$

и

$$Q^{(p)} = \sum_i \frac{(N_0 V)^{x_i-1} Q_i}{Q_S^{x_i}} \quad (30)$$

Приведенные здесь аргументы подтверждают общую применимость уравнения (18) (разд. 3.9). Соединение растворенного вещества и x_i молей растворителя представляет собой лишь агрегат из молекулы растворенного вещества и тех молекул растворителя, чьи движения существенно модифицированы молекулой растворенного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davidson N., Statistical Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
2. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, London, 1940, p. 195.

3. *Pitzer K. S.*, J. Chem. Phys., **5**, 474 (1937); Chem. Rev., **27**, 39 (1940).
4. *Pitzer K. S.*, J. Chem. Phys., **6**, 68 (1938).
5. *Rossini F. D. et al.*, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953, and supplements.
6. *Frank H. S.*, *Evans M. W.*, J. Chem. Phys., **13**, 507 (1945).
7. *Barclay I. M.*, *Butler J. A. V.*, Trans. Faraday Soc., **34**, 1445 (1938).
8. *Frank H. S.*, J. Chem. Phys., **13**, 493 (1945).
9. *Bell R. P.*, Trans. Faraday Soc., **33**, 496 (1937).
10. *Leffler J. E.*, *Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1963.
11. *Bell R. P.*, *McDougall A. O.*, Trans. Faraday Soc., **56**, 1280 (1960).
12. *Blair C. M.*, *Yost D. M.*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4489 (1933).
13. *Brown H. C.*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 378 (1945).
14. *Everett D. H.*, *Wynne-Jones W. F. K.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A177**, 499 (1941).
15. *Love P.*, *Cohen R. B.*, *Taft R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2455 (1968).

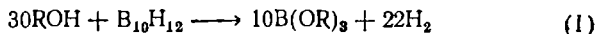
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

16. *Мелвин-Хьюз Э. А.*, Физическая химия, ИЛ, М., 1962, гл. 8.
17. *Френкель Я. И.*, Статистическая физика, изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
18. *Майер Дж.*, *Генперт-Майер М.*, Статистическая механика, ИЛ, М., 1952.
19. *Толпыго К. Б.*, Термодинамика и статистическая физика, изд-во Киевского университета, Киев, 1966.
20. *Уленбек Дж.*, *Форд Дж.*, Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», М., 1965.
21. *Полторак В. М.*, Лекции по химической термодинамике, изд-во «Высшая школа», М., 1971.

4.1. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

Фундаментом химической кинетики является закон действия масс, при идеальном соблюдении которого в разбавленных растворах скорость любой химической реакции пропорциональна произведению концентраций веществ, действительно участвующих в реакции. Она не зависит ни от концентраций других веществ, ни от наличия или отсутствия других реакций. Если вещество может реагировать само с собой, то, согласно этому закону, скорость реакции будет пропорциональна квадрату, кубу или даже более высоким степеням концентрации такого вещества. В частности, прямая и обратная реакции обратимого процесса являются независимыми, а суммарная скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакции. При этом для каждой реакции зависимость скорости от концентраций реагентов будет такой же, как и в отсутствие противоположного процесса.

Наблюдаемые на опыте скорости часто отличаются от тех, которые можно было бы предсказать на основании непосредственного приложения закона действия масс к стехиометрии рассматриваемой реакции. Как крайний случай, можно привести в пример реакцию



скорость которой [1] пропорциональна произведению $[\text{ROH}] [\text{B}_{10}\text{H}_{12}]$. Иногда скорость не зависит от концентрации вещества, которое в действительности расходуется в реакции. В некоторых случаях скорость пропорциональна концентрации катализатора, который даже не входит в стехиометрическое уравнение. Иногда отсутствует простая пропорциональная связь с любой концентрацией, и скорость

реакции описывается сложными уравнениями, включающими два или три параметра. Из закона действия масс с необходимостью следует, что во всех таких случаях реакция в целом протекает через несколько элементарных стадий, каждая из которых подчиняется закону. Последовательность этих стадий называется механизмом реакции. Всегда можно предложить механизм, согласующийся с любой наблюдаемой на опыте зависимостью скорости от концентраций; число таких механизмов для конкретной реакции часто обескураживающе велико.

4.2. СИСТЕМАТИКА И ТЕРМИНОЛОГИЯ

Скорость реакции определяется выражением

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

где V — объем, n — число молей реагента или продукта (знак плюс относится к продукту, знак минус — к реагенту). В растворе, но не всегда в газе, сопровождающее реакцию изменение объема столь невелико, что данное определение практически идентично уравнению

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

где величина $c = n/V$ представляет собой концентрацию. Концентрацию обычно выражают в молях на литр; крайне желательно, чтобы время всегда измерялось в секундах (ср. [2]).

В последующем изложении термин «кинетически простая необратимая реакция» будет означать такую реакцию, скорость которой в пределах точности приближения разбавленных растворов пропорциональна произведению концентраций в некоторых степенях. Эти степени могут быть положительными, отрицательными, равными нулю или даже дробными. Сумма показателей степеней, входящих в кинетическое уравнение, называется порядком реакции. Так, если A , B и C представляют собой три различных

вещества, все реакции, которые описываются приведенными ниже уравнениями, будут реакциями третьего порядка:

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

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[B][A]^2 \quad (4)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B][C] \quad (5)$$

Говорят также, что первая из этих реакций имеет третий порядок по веществу А, вторая — второй порядок по А и первый порядок по В, а третья — первый порядок по каждому из трех веществ. Коэффициент пропорциональности k в уравнениях такого типа называют удельной скоростью или константой скорости. Первый термин предпочтительнее и отражает тот факт, что k равна скорости реакции при условии, что все концентрации, входящие в кинетическое уравнение, равны единице. Термин «удельная скорость первого порядка» следует относить к величине

$$-\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt}$$

даже в тех случаях, когда скорость не строго пропорциональна концентрации А или зависит от концентраций других веществ. Соответствующий смысл вкладывается и в выражение «удельная скорость второго порядка».

Если кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$v = k[A][B] \quad (6)$$

но $[B]$ практически не зависит от времени, то такую реакцию называют реакцией псевдопервого порядка. Подобная ситуация может возникать в тех случаях, когда реакционная смесь с самого начала содержит В настолько больше, чем А, что на превращение всего А расходуется лишь небольшая доля В. Та же картина будет наблюдаться, если В является катализатором, т. е. веществом, которое регенерируется с той же скоростью, что и расходуется (разд. 5.26).

Термин «кинетически простая обратимая реакция» ниже будет использоваться для реакций, суммарная ско-

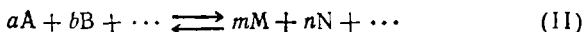
рость которых описывается разностью двух выражений, причем каждое из этих выражений соответствует кинетически простому необратимому превращению.

4.3. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТЕЙ И РАВНОВЕСИЙ

Кинетическое уравнение обратимой реакции независимо от своей формы должно удовлетворять следующему условию: скорость равна нулю при концентрациях реагентов, соответствующих состоянию равновесия. Применительно к кинетически простой реакции это означает, что с точностью приближения разбавленных растворов

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K^x \quad (7)$$

где k_1 — удельная скорость прямой реакции, k_{-1} — удельная скорость обратной реакции, K — термодинамически определенная константа равновесия, x — любое число. Однако всегда можно записать выражение для константы равновесия в такой форме, где $x = 1$. Далее необходимо, чтобы для реакции



при скорости прямого процесса

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b \dots \quad (8)$$

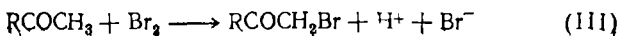
суммарная скорость определялась выражением

$$v = k_1 [A]^a [B]^b \dots - k_{-1} [M]^m [N]^n [A]^{a-x} [B]^{b-x} \quad (9)$$

Этот вывод легко проверить, если в уравнении (9) принять $v = 0$, подставить k_1/k_{-1} из уравнения (7) и сравнить с выражением для константы равновесия

$$\frac{[M]^m [N]^n \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K \quad (10)$$

Например, экспериментально найдено, что в разбавленных растворах сильных кислот скорость бромирования кетонов



равна

$$v_1 = k_1 [\text{RCOCH}_3] [\text{H}^+] \quad (11)$$

Поэтому скорость обратного процесса v_{-1} должна следовать зависимости

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{RCOCH}_2\text{Br}] \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Br}^-]}{[\text{Br}_2]} \quad (12)$$

Требование согласованности между выражениями для констант скорости и равновесия приводит к важным выводам, касающимся отклонений от идеального соблюдения закона действия масс. Для реакции



в одном растворителе условие равновесия имеет вид (см. разд. 2.8)

$$\frac{[\text{M}] [\text{N}]}{[\text{A}] [\text{B}]} = K^\circ \frac{\gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{N}}} \quad (13)$$

где все коэффициенты γ являются функциями концентраций всех веществ, присутствующих в растворе. Поэтому невозможно, чтобы оба уравнения:

$$v_1 = k_1 [\text{A}] [\text{B}] \quad (14)$$

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{M}] [\text{N}] \quad (15)$$

где k_1 и k_{-1} не зависят от состава, были бы точными; очень маловероятно, чтобы даже одно из них было точным. Уравнение Бренстеда (разд. 7.1), которое для этого случая приобретает вид

$$v_1 = k_1 [\text{A}] [\text{B}] \frac{\gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\neq}} \quad (16)$$

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{M}] [\text{N}] \frac{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{N}}}{\gamma_{\neq}} \quad (17)$$

удовлетворяет требованию согласованности и было подтверждено изучением реакций между ионами; зависимость $\gamma_{\neq}$ от природы растворителя рассчитывалась для комплекса электрический заряд которого равен алгебраической сумме зарядов А и В или, что то же самое, сумме зарядов М и N.

4.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ

Существует несколько причин, обуславливающих необходимость экспериментального изучения кинетики реакции или группы родственных реакций. С практической точки зрения может появиться необходимость знать время протекания реакции в различных условиях, с тем чтобы использовать его при проектировании промышленного процесса. С теоретической точки зрения кинетические исследования представляют собой инструмент, необходимый для превращения расплывчатых качественных представлений, которыми так богата химия, в систематические количественные зависимости. Эта задача систематизации и понимания механизмов реакций весьма существенна, а интерпретация механизма начинается со знания кинетики процесса. Наконец, успешное распутывание сложного механизма доставляет эстетическое удовлетворение, и оно всегда привлекало химиков, даже если иногда они отрицали это.

Как бы то ни было, первой задачей кинетического исследования является получение четких представлений о реакции, второй — установление функциональной связи между скоростью и составом реагирующей системы, а третьей — определение с соответствующей точностью параметров, входящих в эту функцию. Первая из этих трех задач требует выяснения, в какой степени исследуемая реакция сопровождается конкурирующими процессами (последние приводят к образованию веществ, не связанных стехиометрическими отношениями с продуктами изучаемой реакции). Она требует также определения степени обратимости реакции и идентификации промежуточных соединений, которые могут возникать в заметных количествах в процессе реакции. Наличие информации некинетического характера является совершенно необходимым условием для полноценного кинетического исследования. В последнее время значительную помощь в этом направлении оказало развитие таких аналитических методов, как спектрофотометрия и газожидкостная хроматография.

Вторая задача включает исследование влияния катализаторов и ингибиторов, изменения концентраций реа-

гентов и, если это существенно, поверхности реактора и интенсивности освещения.

Характер третьей задачи зависит от природы исследуемой реакции и требуемой степени точности. Для кинетически простых и близких к ним реакций, проводимых в настолько разбавленных растворах, что отклонениями от идеальности можно пренебречь, удельную скорость легко определить с точностью до нескольких процентов путем измерения глубины протекания реакции за последовательные промежутки времени и оценки наклона подходящей линейной функции концентраций. Спектрофотометрические методы часто дают возможность работать в достаточно разбавленных растворах, где отклонения от идеальности незначительны.

4.5. ЛИНЕЙНЫЕ ФОРМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКИ ПРОСТЫХ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции первого порядка распространены весьма широко; для таких реакций

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (18)$$

где c — единственная зависящая от времени концентрация. Разделение переменных и интегрирование приводят к уравнению

$$\ln c_0 - \ln c = kt \quad (19)$$

Здесь $\ln c_0$ — постоянная интегрирования, а c_0 — концентрация при некотором произвольно выбранном моменте времени, от которого начат отсчет величины t . Для реакций такого типа зависимость $\ln c - t$ представляет собой прямую линию, наклон которой равен удельной скорости k^* .

* Бренстед использовал символ k для обозначения наклона зависимости $\lg c$ от t , который в 2,3026 раза меньше k из уравнений (18) и (19). Эта символика применялась в статье Бренстеда, Килпатрика и Килпатрик [3] по отношению к константам первого порядка, обозначенным k_1 и k_2 . Константы второго порядка, обозначенные k_3 и k_4 , как любезно информировала меня д-р Мери Килпатрик, являются истинными удельными скоростями.

Часто встречаются реакции второго порядка по одному веществу. Примером может служить димеризация циклопентадиена как в газовой [4], так и в жидкой [5] фазе. Кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 \quad (20)$$

Это уравнение применимо и в более общем случае реакций второго порядка ($A + B \rightarrow \text{продукты}$), если равны начальные концентрации A и B . Тогда в течение всей реакции $[A] = [B] = c$ и уравнение

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \quad (21)$$

эквивалентно уравнению (20). После разделения переменных и интегрирования получаем

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (22)$$

Для таких реакций график $1/c - t$ линеен, причем наклон прямой равен удельной скорости k .

Если в подобных случаях стехиометрия отличается от 1:1, следует ввести соответствующий целочисленный множитель. Так, для реакции хлористого бензила (RCl) с ионом ртути [6]



найден кинетическое уравнение

$$\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = 2 \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = -k[\text{RCl}][\text{Hg}^{2+}] \quad (23)$$

Если начальная концентрация хлористого бензила в 2 раза больше, чем концентрация ионов ртути, то соотношение $[\text{RCl}] = 2[\text{Hg}^{2+}]$ будет соблюдаться в течение всего времени протекания реакции и интегральная форма кинетического уравнения может быть записана в виде

$$\frac{1}{[\text{RCl}]} - \frac{1}{[\text{RCl}]_0} = \frac{1}{2} kt \quad (24)$$

или

$$\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]_0} = kt \quad (25)$$

Когда в реакции второго порядка при стехиометрии 1:1 начальные концентрации двух реагентов неодинаковы,

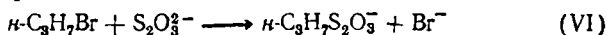
не зависящей от времени величиной будет разность двух концентраций. Если эту разность обозначить Δ , а концентрацию одного из реагентов — c , то кинетическим уравнением будет

$$\frac{dc}{dt} = -kc(c + \Delta) \quad (26)$$

Его интегрирование приводит к

$$\ln \frac{c + \Delta}{c} - \ln \frac{c_0 + \Delta}{c_0} = \Delta kt \quad (27)$$

Для реакций такого рода график $\ln[(c + \Delta)/c] - t$ линеен, а его наклон равен произведению удельной скорости на разность Δ . На рис. 4.1 показана подобная зависимость для следующей реакции [7]:



где c — концентрация бромистого пропила, а $(c + \Delta)$ — концентрация тиосульфата. Линейность хорошо соблюдается даже до 75%-ной глубины протекания реакции.

Для реакции иона ртути с бромистым бензилом (концентрации равны c и $2c + \Delta$ соответственно) интегральная форма уравнения имеет вид

$$\ln \frac{2c + \Delta}{2c} - \ln \frac{2c_0 + \Delta}{2c_0} = \Delta kt \quad (28)$$

Если в течение почти всего времени реакции Δ мало по сравнению с c , то $\ln[(c + \Delta)/c]$ представляет собой малую разность двух больших величин: $\ln(c + \Delta)$ и $\ln c$. Для достижения соответствующей точности расчета k проще всего преобразовать уравнение (27), разложив логарифмическую функцию в степенной ряд

$$\left(\frac{1}{c} - \frac{\Delta}{2c^2} + \frac{\Delta^2}{3c^3} + \dots \right) - \left(\frac{1}{c_0} - \frac{\Delta}{2c_0^2} + \frac{\Delta^2}{3c_0^3} + \dots \right) = kt \quad (29)$$

Первое слагаемое, заключенное в скобки в левой части, линейно зависит от времени; при этом наклон равен удель-

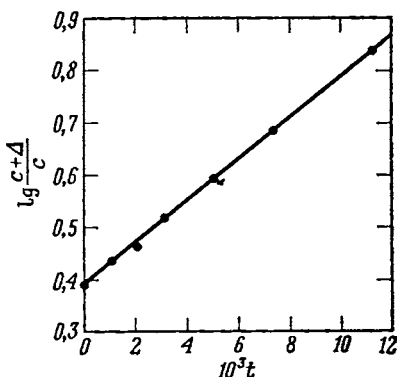


Рис. 4.1. Реакция *n*-пропилбромид с тиосульфатом [7].

ной скорости. Для достижения желаемой степени точности следует использовать соответствующее число членов степенного ряда.

Скорость нитрования бензола в среде нитрометана при большом избытке азотной кислоты (около 5 М кислоты на 0,1 М бензола) не зависит от концентрации бензола и одинакова как для самого бензола, так и для его производных [8]. Скорость все же зависит от концентрации азотной кислоты, но в использованных условиях концентрация кислоты уменьшается лишь на 2% при полном превращении всего бензола. О таких реакциях говорят, что они имеют нулевой порядок или, более правильно, временную зависимость нулевого порядка. Согласно закону действия масс, такая ситуация возможна лишь потому, что относительно медленная реакция с участием только азотной кислоты приводит к образованию промежуточного соединения, которое относительно быстро реагирует с самим бензолом или с его производным. Для реакций такого типа зависимость концентрации бензола от времени линейна.

В растворах не являются редкими реакции третьего и даже более высоких порядков. Однако обычно один из реагентов служит катализатором и его концентрация практически постоянна; временная зависимость в этом случае становится такой же, как и для реакций второго порядка. Интегральную форму кинетических уравнений можно легко получить и для реакций третьего порядка, однако такая необходимость появляется редко.

Если реакция дробного порядка, т. е.

$$\frac{dc}{dt} = -kc^{1/n} \quad (30)$$

при $n > 1$, то интегральная форма уравнения имеет вид

$$c^{(n+1)/n} - c_0^{(n+1)/n} = \frac{n+1}{n} kt \quad (31)$$

Реакции дробного порядка по одному из реагентов встречаются довольно часто; например, реакция винилилтиия с 1,1-дифенилэтиленом в среде тетрагидрофурана имеет первый порядок по дифенилэтилену и порядок $1/3$ по винилилтиию [9]. Такая картина может быть объяснена обрати-

мой диссоциацией полимерных молекул винилития с образованием мономера, который и вступает в медленную реакцию с дифенилэтиленом. В общем случае математическая обработка подобных реакций очень сложна, но если концентрация дифенилэтилена значительно больше, чем концентрация винилития, то можно использовать уравнения (30) и (31). Однако обычно исследователи предпочитают оценивать наклон зависимости концентрация — время при широком диапазоне концентраций.

4.6. ПРОБЛЕМА ТОЧНОСТИ

Вопрос точности становится решающим при обсуждении влияния температуры, природы растворителя или изменений в строении реагента. Как отметил Коллинз ([10], стр. 63), из-за отсутствия точности многие выводы, касающиеся величины, направления и значимости малых различий в скоростях изотопных реакций, следует рассматривать как сомнительные. Это же пессимистическое заключение относится к большому числу данных по энтропиям и энтальпиям активации, полученным из температурной зависимости констант скорости.

Определение скорости реакции исходя из данных о количестве вещества, прореагировавшем за последовательные промежутки времени, требует использования процесса дифференцирования, т. е. оценки наклона кривой концентрация—время. К сожалению, дифференцирование экспериментальных зависимостей обязательно приводит к потере точности, даже тогда, когда результаты измерений подвержены только случайным ошибкам, и в еще большей степени, когда действуют и систематические, и случайные ошибки. Задача оценки наклона облегчается, если зависимость «спрямить» одним из способов, изложенных в предыдущем разделе, но это может сопровождаться определенным уменьшением потенциальной точности. Само «спрямление» вносит отклонения, поскольку предполагается, что скорость реакции точно пропорциональна произведению концентраций в соответствующих степенях. Это предположение может быть ошибочным вследствие отклонения раствора от идеального или наличия едва заметных равновесий, в которых участ-

вуют реагенты (разд. 4.20). Кроме того, реакция может протекать через две или больше стадий сравнимой скорости (разд. 4.14) или сопровождаться невыясненными побочными процессами.

Далее, «спрямление» приводит к изменению статистического веса экспериментальных данных. В этой связи важно рассмотреть действительно измеряемую величину, каковой никогда не бывает сама концентрация реагента; в лучшем случае эта величина пропорциональна концентрации. Так обстоит дело при измерении коэффициента экстинкции на такой длине волны, где поглощает реагент и не поглощает продукт реакции, или при измерении объема титранта, расходуемого на титрование реагента. В таких случаях

$$x = bc \quad (32)$$

где x — измеряемая величина, а b — коэффициент пропорциональности. Записанной через x интегральной формой уравнения реакции первого порядка будет

$$\ln x_0 - \ln x = kt \quad (33)$$

а реакции второго порядка

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = \frac{k}{b} t \quad (34)$$

и

$$\ln \left(1 + \frac{b\Delta}{x} \right) - \ln \left(1 + \frac{b\Delta}{x_0} \right) = \Delta kt \quad (35)$$

Для реакций первого порядка, и только для них, удельную скорость можно определить, не зная коэффициента пропорциональности b .

При графической обработке зависимости $\ln x - t$, относящейся к реакции первого порядка, стараются провести прямую так, чтобы была минимальной суммированная по всем экспериментальным точкам величина

$$|\delta \ln x| = |\ln x_{\text{изм}} - \ln x_{\text{выч}}| = \ln \left| \frac{x_{\text{изм}}}{x_{\text{выч}}} \right|$$

где $x_{\text{изм}}$ — значение, измеренное при данном времени t , а $x_{\text{выч}}$ — значение, даваемое прямой линией при том же времени t . При использовании метода наименьших квад-

ратов минимизируют сумму квадратов тех же самых величин. Это эквивалентно допущению, что вероятность экспериментальной ошибки $\ln x$ не зависит от величины x , однако в большинстве случаев более правдоподобно, что от величины x не зависит вероятная ошибка самого x . Так как для малых значений ϑ

$$\vartheta \ln x = -\frac{\vartheta x}{x} \quad (36)$$

при данной ошибке в x ошибка в $\ln x$ тем больше, чем меньше величина x . Следовательно, и графический метод, и метод наименьших квадратов приписывают точкам с большими ошибками тот же вес, что и точкам с малыми ошибками. Этого можно избежать, если использовать метод наименьших квадратов с учетом статистических весов. Можно также записать уравнение (33) в виде

$$x = x_0 e^{-kt} \quad (37)$$

и получать, по крайней мере с помощью современных вычислительных машин, значения x_0 и k , стандартные отклонения которых будут минимальны ([10], стр. 66—71).

Для реакций второго порядка ошибки, возникающие из-за неправильно приписанных весов, еще больше, чем для реакций первого порядка. Для величины $1/x$ в уравнении (34) ошибка равна

$$\vartheta \frac{1}{x} = -\frac{1}{x^2} \vartheta x \quad (38)$$

где ϑx — ошибка в измеряемой величине x ; для реакций, описываемых уравнением (35),

$$\vartheta \ln \left(1 - \frac{b\Delta}{x} \right) = -\frac{1}{x^2/b\Delta + x} \vartheta x \quad (39)$$

Несмотря на достигнутые в последние годы значительные успехи аналитической химии, экспериментаторы часто вынуждены прибегать к измерениям таких свойств, которые линейно связаны с концентрацией реагента, но не пропорциональны ей. Примерами подобных свойств могут служить следующие: концентрация продукта реакции или пропорциональная ей величина; коэффициент экстинкции при такой длине волны, где поглощают и продукт и реагент; электропроводность; вращение плоскости поля-

ризации; высота столба жидкости в дилатометре. В таких случаях линейная зависимость может быть представлена в виде

$$y = y_{\infty} + bc \quad (40)$$

где y — измеряемая величина, а y_{∞} — ее значение при $c = 0$, что соответствует протеканию реакции нацело. Интегральные формы уравнений, записанные через y , будут иметь вид

$$\ln |y_0 - y_{\infty}| - \ln |y - y_{\infty}| = kt \quad (41)$$

для реакций первого порядка и

$$\frac{1}{y - y_{\infty}} - \frac{1}{y_0 - y_{\infty}} = \frac{k}{b} t \quad (42)$$

$$\ln \left(1 + \frac{b\Delta}{y - y_{\infty}} \right) - \ln \left(1 + \frac{b\Delta}{y_0 - y_{\infty}} \right) = \Delta kt \quad (43)$$

для реакций второго порядка; y_0 равно y при $t = 0$.

Неприятной особенностью этих уравнений является то, что значение y_{∞} , которое известно с точностью не большей, а часто даже меньшей, чем любое другое значение y , входит в расчет ординаты каждой точки графика. При определении величины k методом наименьших квадратов без учета статистических весов или при графической обработке значению y_{∞} тем самым приписывается вес, в n раз больший, чем любому другому значению y , где n — число величин y (кроме y_{∞}). Гуггенгейм [11] привел данные 24 наблюдений, относящихся к последовательным промежуткам времени, и показал, что небольшие изменения в используемом значении y_{∞} приводят к значительным изменениям в получаемой удельной скорости реакции первого порядка. Используя возможности современных вычислительных машин, Коллинз и Литцке ([10], стр. 66) обработали данные Гуггенгейма методом наименьших квадратов с учетом статистических весов и получили следующие пары величин y_{∞} и $k (\times 10^2)$: 6,448 и 1,5222; 6,492 и 1,5084; 6,497 и 1,4917. Стандартные отклонения k равны 0,0031, 0,0030 и 0,0032 соответственно. Поэтому возможно, изменяя только величины y_{∞} на 0,15%, что не превышает вероятной ошибки экспериментального определения, получать значения удельной скорости, отличающиеся в интервале 2%, при той же самой кажущейся

достоверности. Коллинз и Литцке использовали также линейный вариант метода наименьших квадратов, в котором каждой точке приписывался вес, равный числу измерений, и нелинейный вариант, в котором минимизировались стандартные отклонения y_∞ , k и t в уравнении

$$\frac{y}{y_\infty} = 1 - e^{-k \cdot (t - t_0)} \quad (44)$$

Результаты мало отличаются от полученных методом наименьших квадратов без учета статистических весов. При любой паре значений y_∞ и k данные Гуггенгейма отличаются от вычисленных не более чем на 0,1%; но даже при такой высокой согласованности измерений надежность определения удельной скорости не превышает 2%.

Гуггенгейм [11] предложил метод обработки, при котором без трудоемких вычислений в качестве результирующих параметров получаются k и y_∞ . Неудобством метода является необходимость точного планирования моментов времени, при которых измеряется y , так что в настоящее время наиболее рационально обращаться к помощи вычислительных машин.

Дополнительным источником возможных ошибок может быть то обстоятельство, что линейная зависимость между измеряемой величиной и количеством реагента является приближенной. Так, уровень жидкости в dilatометре пропорционален объему раствора V . В приближении разбавленных растворов для реакции $A \rightarrow B + C$

$$V = V_0 + a[A] + b[B] + c[C] \quad (45)$$

где a , b , c и V_0 не зависят от концентрации. Материальный баланс требует, чтобы

$$[A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 = [C] - [C]_0$$

где индекс 0 относится к нулю времени. Отсюда

$$V = \{b([B]_0 + [A]_0) + c([C]_0 + [A]_0) + V_0\} + (a - b - c)[A] \quad (46)$$

Эта линейная зависимость между V и $[A]$ приводит к линейной зависимости между показаниями dilatометра и $[A]$, но она справедлива только в приближении разбавленных растворов.

4.7. ВЛИЯНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ЛИНЕЙНОСТИ

На рис. 4.2 показана зависимость $\lg(y_\infty - y)$ от t для реакции гидролиза этилового эфира толуолсульфокислоты в смеси воды и диоксана при начальной концентрации эфира 0,1628 М [12]. Величина y — это количество щелочи (см^3), идущее на титрование кислоты, получаемой при гидролизе; y_∞ вычислено исходя из начальной концентрации эфира. График выглядит линейным, и данные могут быть представлены уравнением

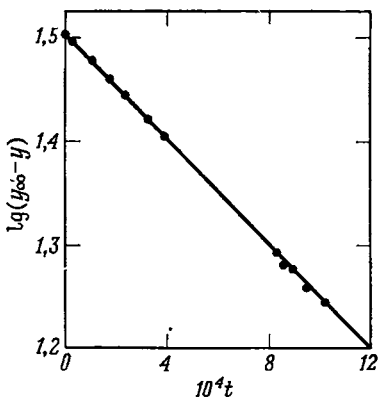


Рис. 4.2. Обработка кинетических данных по гидролизу этилового эфира толуолсульфокислоты в предположении первого порядка реакции [12].

гидролизе; y_∞ вычислено исходя из начальной концентрации эфира. График выглядит линейным, и данные могут быть представлены уравнением

$$\ln(y_\infty - y) = 1,5021 - 2,526 \cdot 10^{-6} t \quad (47)$$

со стандартным отклонением 0,0009. Однако график большего масштаба обнаруживает небольшую кривизну, и уравнение

$$\lg(y_\infty - y) = 1,5012 - 2,470 \cdot 10^{-6} t - 5 \cdot 10^{-13} t^2 \quad (48)$$

соответствует экспериментальным данным с отклонением 0,0007. Наличие

кривизны подтверждается тем, что около 20 других экспериментов (при различных начальных концентрациях эфира, при наличии или отсутствии добавок электролитов) обнаруживают такой же характер зависимости. Другим подтверждением является уменьшение начальной удельной скорости, т. е. величины $(d\ln c/dt)_{t=0}$, при увеличении концентрации эфира; уменьшение достигает 8,5% в интервале концентрации от 0,1 до 0,2 М. При такой картине начальная удельная скорость, которая равна умноженным на 2,303 коэффициентам при t в уравнениях (47) и (48), будет различаться на 2% в зависимости от того, учтена или не учтена кривизна графика.

4.8. ДОСТОВЕРНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Для реакций второго порядка с одним реагентом график $1/c - t$ линеен. Если этим способом обработать данные по гидролизу этилового эфира толуолсульфокислоты (рис. 4.3), то первые семь точек лежат так близко к прямой линии,

что совершенно не очевидно, являются ли отклонения случайными или отражают реальную кривизну. Однако более подробное исследование позволяет обнаружить систематическое искривление зависимости при стандартных отклонениях в 3 раза больших, чем на рис. 4.2. Тем не менее, если экспериментатор удовлетворится данными, которые он получил за 11 ч наблюдения, когда реакция прошла на 20%, у него не возникнет серьезных сомнений в том, что она протекает по второму порядку. Но если

на второй день он захочет получить следующие точки, то несомненно убедится, что реакция не описывается уравнением второго порядка. С еще большей уверенностью к этому выводу можно прийти на основании того факта, что в серии экспериментов с различными значениями c_0 начальный наклон графика $1/c - t$ изменяется обратно пропорционально c_0 , вместо того чтобы оставаться постоянным, как это должно быть для реакции второго порядка. В самом деле, если

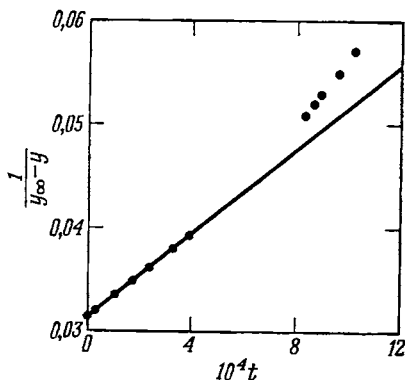


Рис. 4.3. Обработка кинетических данных по гидролизу этилового эфира толуолсульфокислоты в предположении второго порядка реакции.

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (49)$$

то

$$\frac{d(1/c)}{dt} = -\frac{1}{c^2} \frac{dc}{dt} = \frac{k}{c} \quad (50)$$

4.9. ПРОТОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Повышение точности примерно на порядок может быть достигнуто путем использования проточных реакторов с перемешиванием, так как в этом случае определяется сама скорость, а не количества прореагировавших веществ. Хотя в промышленности принцип таких реакторов известен уже много лет, его использование для определения скоростей реакций было впервые осуществлено Денбаем [13] в 1944 г.

Реактор представляет собой сосуд фиксированного объема, снабженный двумя или более вводами и одним отводом (все малого диаметра) и эффективным перемешивающим устройством. Через каждый ввод подается раствор реагента при тщательно контролируемой скорости потока, которая либо постоянна, либо быстро осциллирует около постоянного значения [14]. Так как в растворе изменение объема, сопровождающее реакцию, невелико, жидкость вытекает со скоростью, равной сумме скоростей ввода. Для таких систем из простых соображений материального баланса следует, что

$$\frac{dc}{dt} = \frac{u}{V} (c_0 - c) + v \quad (51)$$

где c — концентрация вещества в реакторе, v — скорость его образования при тех условиях, которые существуют в реакторе, u — скорость потока на выходе, V — объем реактора, c_0 — концентрация, которая была бы в отсутствие реакции. Концентрация c_0 равна нулю для промежуточных и конечных продуктов реакции, если только они не добавляются специально. Скорость v отрицательна для реагентов, положительна для продуктов реакции и может быть положительной, отрицательной или равной нулю для промежуточных продуктов. Если в некоторый момент времени dc/dt положительна, правая часть уравнения (51) с течением времени будет уменьшаться и dc/dt будет становиться менее положительной. Аналогично, если dc/dt отрицательна, с течением времени она будет

становиться менее отрицательной, а если она равна нулю, то не будет изменяться. В самоподдерживающемся стационарном состоянии, к которому неизбежно стремится система,

$$v = \frac{u}{V} (c - c_0) \quad (52)$$

Следовательно, если через реактор пропускать раствор до достижения (с любой желаемой степенью точности) стационарного состояния и измерить u , V , c_0 и c , то из уравнения (52) можно получить скорость реакции v . Концентрация c может быть измерена либо в реакторе физическими методами [15], либо на выходе методами быстрого обрыва реакции или непрерывного титрования [16]. Достижение стационарного состояния можно проверить, убедившись в том, что c перестала зависеть от времени. Варьируя скорость потока и концентрации вводимых реагентов, можно изменять концентрации различных веществ, присутствующих в реакторе при стационарном состоянии, и, таким образом, определить функциональную зависимость скорости от состава раствора, в котором происходит реакция.

Недостатком проточного реактора с перемешиванием является бесполезная потеря раствора, который должен протечь через реактор, чтобы установилось стационарное состояние. Нет необходимости, чтобы объем этого раствора превышал объем реактора более чем в 7 раз [17]. Расход веществ для получения одного значения скорости сравним с необходимым для получения семи или немногим меньшего числа точек на графике зависимости степени протекания реакции от времени. Однако точность определения скорости в проточном реакторе с перемешиванием намного превосходит точность, достигаемую при дифференцировании экспериментальных зависимостей концентраций от времени.

4.10. КИНЕТИЧЕСКИ ПРОСТЫЕ ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Определить константу равновесия измеримо обратимой реакции значительно легче, чем определить ее скорость, поэтому при рассмотрении кинетики таких реакций мы будем полагать, что константа равновесия известна.

Для реакции $A \rightleftharpoons B$, реакции первого порядка в обоих направлениях,

$$\ln |[A]_p - [A]_0| - \ln |[A]_p - [A]| = (k_1 + k_{-1}) t \quad (53)$$

где индекс 0 относится к концентрациям при $t = 0$, а индекс p — к равновесным концентрациям. Для измеряемой величины y , линейно связанной с $[A]$,

$$\ln |y_p - y_0| - \ln |y_p - y| = (k_1 + k_{-1}) t \quad (54)$$

Следовательно, наклон зависимости $(\ln |y_p - y|)$ от t равен сумме $k_1 + k_{-1}$. Так как отношение двух удельных скоростей равно константе равновесия, то можно вычислить обе удельные скорости. Уравнения (53) и (54) справедливы как для случая увеличения концентрации A со временем, даже если вначале присутствует только B , так и для случая, когда суммарная реакция идет слева направо.

Для реакции $A \rightleftharpoons B + C$ с уравнением скорости

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_{-1} [B] [C] \quad (55)$$

удобно ввести обозначения

$$m = 2[A] + [B] + [C] \quad (56)$$

$$n = [(K + [C] - [B])^2 + 4K([A] + [B])]^{1/2} \quad (57)$$

С этими обозначениями интегральная форма уравнения примет вид

$$\ln \frac{2[A] - m - n}{2[A] - m + n} = k_{-1} n t + C \quad (58)$$

где C — константа интегрирования. Величины m и n не зависят от времени; они определяются стехиометрией реакции и могут быть вычислены из состава реакционной смеси, если известна K . Если левая часть уравнения (58) линейно зависит от времени в достаточно широком интервале, то тем самым подтверждается применимость уравнения (55) и удельные скорости могут быть вычислены из наклона этой линейной зависимости, величин K , m и n . Уравнение (58) применимо и в тех случаях, когда суммарная реакция идет справа налево, и в тех случаях, когда она идет слева направо.

Для реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ (реакции второго порядка в обоих направлениях) интегральной формой кинети-

ческого уравнения будет

$$\frac{1}{a(p-q)} \ln \frac{x-p}{x-q} = k_{-1}t + C \quad (59)$$

где p и q — корни квадратного уравнения $ax^2 + bx + c = 0$, в котором

$$\begin{aligned} x &= [A]_0 - [A] \\ a &= K - 1 \end{aligned} \quad (60)$$

$$b = -\{K([A]_0 + [B]_0) + [C]_0 + [D]_0\} \quad (61)$$

$$c = K[A]_0[B]_0 - [C]_0[D]_0 \quad (62)$$

Если $K = 1$, то $a = 0$ и уравнение (59) упрощается до

$$\frac{1}{b} \ln(bx + c) = k_{-1}t + C \quad (63)$$

При значениях K , близких к единице, левую часть уравнения (59) целесообразно разложить в ряд по степеням a . Уравнение (59) применимо и к реакции $2A \rightleftharpoons C + D$, но в этом случае

$$a = K - 1/4 \quad (64)$$

$$b = -\{K[A]_0 + 1/2([C]_0 + [D]_0)\} \quad (65)$$

$$c = K[A]_0^2 - [C]_0[D]_0 \quad (66)$$

Все интегральные формы кинетических уравнений, приведенные в настоящем разделе, могут быть получены при подстановке соответствующих соотношений материального баланса в уравнения скорости и использовании табличных интегралов.

4.11. КИНЕТИЧЕСКИ СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Конкретные кинетические осложнения дают ключ к пониманию механизма изучаемой реакции. Так, Боденштейн и Линд [18] показали, что скорость реакции водорода с бромом в газовой фазе описывается двухпараметрическим уравнением

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_a [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_b [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (67)$$

а тринадцатью годами позже Христиансен, Герцфельд и Поляни [19] независимо и почти одновременно пред-

ложили механизм, который полностью объяснил это уравнение. Выдвинутая ими идея свободнорадикального механизма легла в основу важных областей современной химической науки и технологии.

Интерпретацию сложных кинетических соотношений обычно начинают с того, что представляют себе некий механизм и пишут соответствующие ему дифференциальные уравнения. Однако дальнейшее продвижение вперед представляется более трудным; это было бы не так, если бы методы аналитической химии всегда позволяли определять временную зависимость концентраций реагентов, продуктов реакции и тех промежуточных соединений, которые образуются в ощутимых количествах.

Изыщным примером завершенного кинетического исследования является работа Жуве и Чью [20] по метанолизу диэтилацетата. Концентрации диэтилацетата, диметилацетата и промежуточного метилэтилацетата можно определить методом газовой хроматографии. На рис. 4.4 показано, как изменяются со временем высоты пиков на хроматограмме при некоторых условиях опыта. Зная наклон двух любых кривых при данном времени, независимо определенные константы равновесия и калибровку хроматографа, можно вычислить все четыре удельные скорости в двухстадийной обратимой реакции.

До недавнего времени такого рода исследования были вообще немыслимы, и даже сейчас они возможны далеко не всегда. Значительная часть имеющихся данных по кинетике сложных реакций относится к реакциям типа образования кислоты при двухстадийном гидролизе



когда ни [A], ни [B] не удастся измерить экспериментально. Для такой реакции уравнение скорости имеет вид

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_1[A] + k_2[B] \quad (68)$$

Если это уравнение дополнить соотношениями

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (69)$$

и

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (70)$$

то при заданных начальных концентрациях система уравнений становится разрешимой. Ее можно проинтегрировать в конечном виде, если все реакции протекают по первому порядку; когда хотя бы одна стадия имеет другой порядок, такое интегрирование возможно только в редких случаях.

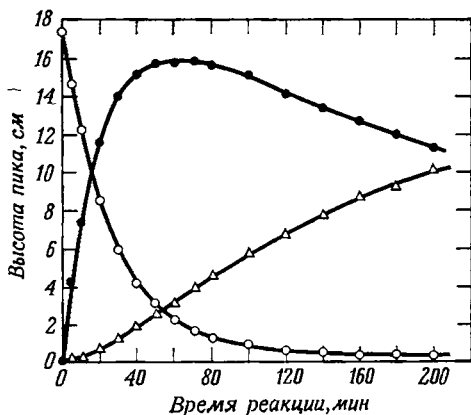


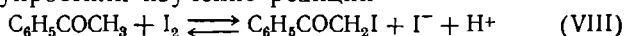
Рис. 4.4. Метанолиз диэтилацетата [20].

● метилэтилацетат; ○ диэтилацетат; △ диметилацетат.

Современные цифровые и аналоговые вычислительные машины позволяют провести сравнение с экспериментом, не прибегая к интегрированию (см., например, [21]).

Независимо от методов, применяемых при анализе данных по кинетически сложным реакциям, следует помнить о чрезвычайно легкой «приспособляемости» многопараметрических функций к данным, имеющим разброс, а именно таковыми являются все экспериментальные величины. Поэтому не следует легко верить в то, что какая-то функция и отвечающий ей механизм являются единственно соответствующими экспериментальным данным. Трудно ожидать высокой точности расчета параметров, если их больше, чем два; обычно одинаково пригодными являются пары параметров, расположенные в широком интервале значений (разд. 4.6).

Для описания реакций, не проявляющих заметной обратимости, требуются менее сложные функции и меньше параметров, чем для реакций, имеющих сравнимые скорости в обоих направлениях. Иногда реакцию удается сделать практически необратимой путем добавления реагента, быстро и необратимо связывающего продукт, который иначе вступает в обратную реакцию. Так, Бартлет и Винсент [22] упростили изучение реакции



добавляя нитрат или иодат, каждый из которых быстро и необратимо реагирует с иодид-ионом и тем самым подавляет реакцию, идущую справа налево.

4.12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РЕАКЦИИ ТОЛЬКО ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Иногда полезно знать, все ли стадии в данной системе реакций имеют первый порядок. Любая система реакций — последовательных, параллельных, обратимых или необратимых, каждая стадия которой имеет первый порядок, может быть представлена системой дифференциальных уравнений первой степени. Если a , b , c и т. д. — концентрации в данный момент, а a_0 , b_0 , c_0 и т. д. — концентрации при $t = 0$, то уравнения будут иметь вид

$$\frac{da}{dt} = k_1 a + k_2 b + k_3 c + \dots \quad (71)$$

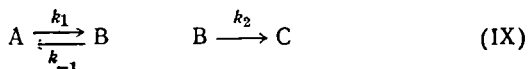
откуда

$$\frac{d(a/a_0)}{dt} = k_1 \frac{a}{a_0} + k_2 \frac{b_0}{a_0} \frac{b}{b_0} + k_3 \frac{c_0}{a_0} \frac{c}{c_0} + \dots \quad (72)$$

Поэтому, если поставить серию опытов с различными начальными концентрациями, но с теми же значениями величин b_0/a_0 , c_0/a_0 и т. д., то отношения a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 и т. д. должны быть одинаковой функцией времени во всех экспериментах. Например, зависимость от времени величины a/a_0 должна включать точки всех опытов. Такой картины не наблюдалось бы, если хотя бы в одном из уравнений присутствовали нелинейные члены, т. е. любая из стадий имела порядок, отличный от первого или нулевого.

4.13. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ СИСТЕМ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Интегрирование кинетических уравнений в целях сравнения предполагаемого механизма с экспериментальными данными перестало быть необходимостью благодаря доступности быстродействующих вычислительных машин и превратилось в вопрос экономичности. Интегрирования также можно избежать, применяя проточный реактор с перемешиванием. Однако имеются вопросы, при решении которых интегральная форма может быть источником значительной информации. Интегрирование всегда возможно, если все реакции в системе имеют первый порядок [23, 24]. Проиллюстрируем общий метод на примере системы реакций



уравнениями скорости которых будут

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_{-1} [B] \quad (73)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B] - k_2 [B] \quad (74)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (75)$$

Только два из этих уравнений независимы, так как по условию материального баланса

$$d[A] + d[B] + d[C] = 0 \quad (76)$$

Дифференцирование уравнения (74) по t приводит к

$$\frac{d^2[B]}{dt^2} = k_1 \frac{d[A]}{dt} - (k_{-1} + k_2) \frac{d[B]}{dt} \quad (77)$$

После подстановки в уравнение (77) значений $d[A]/dt$ и $[A]$ из соотношений (73) и (74) получаем однородное дифференциальное уравнение второго порядка и первой степени с одним зависимым переменным

$$\frac{d^2[B]}{dt^2} + (k_1 + k_{-1} + k_2) \frac{d[B]}{dt} + k_1 k_2 [B] = 0 \quad (78)$$

Решение таких уравнений обычно ищут в виде

$$[B] = e^{-\rho t} \quad (79)$$

В самом деле, оно удовлетворяет уравнению (78) при

$$\rho = \frac{1}{2} [k_1 + k_{-1} + k_2 \pm \sqrt{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2 - 4k_1k_2}] \quad (80)$$

Поэтому общее решение уравнения второго порядка имеет вид

$$[B] = \lambda_1 e^{-\rho_1 t} + \lambda_2 e^{-\rho_2 t} \quad (81)$$

где значение ρ_1 дается уравнением (80) со знаком плюс, а значение ρ_2 — тем же уравнением со знаком минус. λ_1 и λ_2 следует определить из граничных условий.

Если, например, при $t = 0$ присутствует только А, то из уравнения (81) следует, что

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad (82)$$

Далее, дифференцируя уравнение (81), получаем

$$\frac{d[B]}{dt} = -\lambda_1 \rho_1 e^{-\rho_1 t} - \lambda_2 \rho_2 e^{-\rho_2 t} \quad (83)$$

Так как при $t = 0$ вещество В отсутствует, из уравнения (74) вытекает, что

$$\left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{t=0} = k_1 [A]_0 \quad (84)$$

С учетом уравнения (83) это приводит к

$$k_1 [A]_0 = -\lambda_1 \rho_1 - \lambda_2 \rho_2 \quad (85)$$

Из уравнений (85) и (82) получаем

$$\lambda_2 = -\lambda_1 = \frac{k_1 [A]_0}{\rho_1 - \rho_2} \quad (86)$$

Следовательно,

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1}{\rho_1 - \rho_2} (e^{-\rho_1 t} + e^{-\rho_2 t}) \quad (87)$$

Дифференцируя уравнение (87), находим $d[B]/dt$ и $d^2[B]/dt^2$, подставляем их в выражение (77). В результате интегрирования получаем

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{\rho_1 - k_{-1} - k_2}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_1 t} - \frac{\rho_2 - k_{-1} - k_2}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_2 t} \quad (88)$$

Наконец, из уравнений (87), (88) и (76)

$$\frac{[C]}{[A]_0} = 1 + \frac{\rho_2}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_1 t} - \frac{\rho_1}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_2 t} \quad (89)$$

Даже в этом случае, когда присутствуют три параметра, было бы не просто определить, подчиняется ли зависимость концентраций А, В или С от времени найденным уравнениям (87)—(89), и вычислить k_1 , k_{-1} и k_2 из таких экспериментальных данных.

4.14. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВА ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ ЧЛЕНА

Если логарифм величин $[A]/[A]_0$ или $1 - [C]/[A]_0$ линейно зависит от времени, то отрицательный корень уравнения (80) должен быть значительно меньше, чем положительный. При этом наклон графика равен ρ_1 , т. е. $k_1 + k_{-1} + k_2$, так как $k_1 k_2 \ll (k_1 + k_{-1} + k_2)^2$. Это возможно либо при $k_{-1} \gg k_1 + k_2$, либо при k_1 и k_2 , значительно отличающихся по порядку величин*.

Если первая стадия практически необратима, т. е. если $k_{-1} \ll k_1 + k_2$, то уравнения (87)—(89) упрощаются, переходя в

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k_1 t} \quad (90)$$

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (91)$$

$$1 - \frac{[C]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \quad (92)$$

Дифференцируя уравнение (92), можно показать, что наклон зависимости $\ln(1 - [C]/[A]_0)$ от t равен

$$s = -k_1 k_2 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}} \quad (93)$$

или, используя обозначение $\Delta = k_2 - k_1$,

$$s = \frac{k_1 (k_1 + \Delta)}{k_1 + \Delta / (1 - e^{-\Delta t})} \quad (94)$$

* Пример использования этого аргумента см. в работе [25].

Этот наклон равен нулю при $t = 0$ и с увеличением времени становится отрицательным, причем тем быстрее, чем больше величина Δ . Предельное значение наклона равно $-k_1$ (если $k_2 > k_1$) или $-k_2$ (если $k_2 < k_1$). При $k_2 \gg k_1$ уравнение (94) упрощается до

$$s = -k_1(1 - e^{-k_2 t}) \quad (95)$$

за исключением очень небольшого начального периода реакции. В частности, при $k_2 = 100 k_1$ за время, требующееся для достижения предельного наклона ($-k_1$) с точностью 1%, успеет прореагировать только около 2% первоначальных количеств реагентов. Поэтому в течение почти всего времени наблюдения измеряемая удельная скорость первого порядка будет практически постоянна и равна k_1 . Аналогично, если $k_2 \ll k_1$, то измеряемая удельная скорость первого порядка равна k_2 , за исключением небольшого начального периода. При малых значениях Δ уравнение (94) превращается в

$$s = \frac{k_1 k_2}{k_1 + 1/t} \quad (96)$$

Концентрация ионов водорода (h), образующихся при гидролизе бифункционального сложного эфира, определяется выражением

$$\frac{h}{[A]_0} = \frac{[B]}{[A]_0} + 2 \frac{[C]}{[A]_0} \quad (97)$$

где А — диэфир, В — моноэфир, С — кислота. Из уравнений (91) и (92) следует, что

$$\frac{h}{[A]_0} = 2 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \quad (98)$$

Так как имеется два реакционных центра для превращения А в В и только один реакционный центр для превращения В в С, то в таких случаях часто $k_1 \cong 2k_2$. При $k_1 = 2k_2$ уравнение (98) упрощается:

$$2 - \frac{h}{[A]_0} = 2e^{-k_2 t} \quad (99)$$

В более общем случае наклон изменяется от $-1/2 k_1$ при малых t до $-k_2$ при больших t .

Кинетические уравнения, содержащие сумму экспоненциальных членов, могут страдать наличием как парал-

лельных, так и последовательных реакций. Концентрация кислоты, получающейся при сольволизе смеси двух алкилгалогенидов А и В по реакции первого порядка, описывается уравнением

$$1 - \frac{h}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} e^{-k_A t} + \frac{[B]_0}{[A]_0 + [B]_0} e^{-k_B t} \quad (100)$$

Логарифм левой части уравнения будет иметь наклон, не зависящий от времени, если $k_A = k_B$. Если удельные

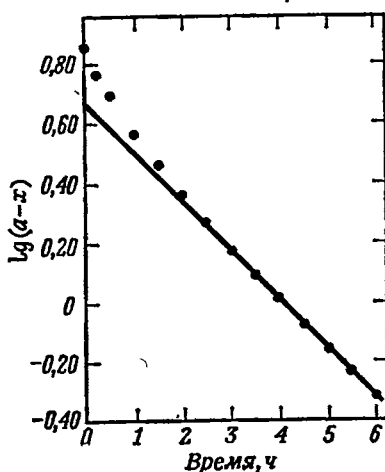


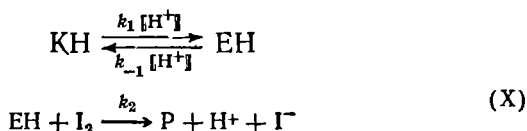
Рис. 4.5. Гидролиз 3-хлор-3-трет-бутилпентана [26].

скорости отличаются друг от друга, могут иметься области постоянного наклона, особенно если различие достигает значительной величины. На рис. 4.5 представлены данные Брауна и Флетчера [26] по сольволизу, предполагаемого 3-хлор-3-трет-бутилпентана, которые указывают на гидролиз смеси двух хлоридов. Из значений наклона и отрезка на оси, отсекаемого линейной частью графика, были вычислены значения k_B и $[B]_0/([A]_0 + [B]_0)$. Таким образом, результаты кинетического исследования явились указанием

на то, что реагирует смесь продуктов, а не одно вещество, и позволили определить относительные количества компонентов в смеси.

4.15. МЕТОД БОДЕНШТЕЙНА (МЕТОД СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ)

Когда концентрация промежуточного соединения В в течение всего времени реакции мала по сравнению с суммой концентраций реагентов и конечных продуктов, в качестве полезного приближения имеет смысл приравнять нулю производную $d[B]/dt$. Так, в реакции превращения ацетофенона (КН) в иодацетофенон (Р) через енольную форму (ЕН)



концентрация енола слишком мала для непосредственного наблюдения. Уравнение скорости

$$\frac{d[\text{ЕН}]}{dt} = k_1[\text{H}^+][\text{КН}] - (k_{-1}[\text{H}^+] + k_2)[\text{ЕН}] \quad (101)$$

с удовлетворительной точностью может быть заменено уравнением

$$0 = k_1[\text{H}^+][\text{КН}] - (k_{-1}[\text{H}^+] + k_2)[\text{ЕН}] \quad (102)$$

Находя отсюда $[\text{ЕН}]$ и подставляя ее в

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -k_2[\text{ЕН}][\text{I}_2] \quad (103)$$

получаем

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{H}^+] + k_2} [\text{КН}][\text{I}_2] \quad [(104)]$$

Если $[\text{H}^+]$ не зависит от времени, уравнение (104) можно сопоставить с экспериментом, используя вычисленные значения наклона зависимости $[\text{I}_2] - t$ или интегрируя для получения доступной проверке зависимости $[\text{I}_2]$ от t .

Использованное приближение справедливо не потому, что производная $d[\text{ЕН}]/d$ в точности равна нулю, а потому что она представляет собой небольшую разность двух относительно больших величин. Если бы это было не так, концентрация ЕН могла вырасти до измеримого значения. При $t = 0$ скорость увеличения концентрации ЕН равна скорости уменьшения концентрации КН. Концентрация ЕН может оставаться небольшой только потому, что член $(k_{-1}[\text{Н}^+] + k_2)[\text{ЕН}]$ становится почти равным члену $k_1[\text{Н}^+][\text{КН}]$. Если $k_1[\text{Н}^+] + k_2 \gg k_{-1}[\text{Н}^+]$, это произойдет при низких значениях $[\text{ЕН}]$ и раньше, чем прореагирует заметное количество КН. После достижения максимума концентрация ЕН будет уменьшаться, оставаясь при этом малой разностью больших величин в правой части уравнения (101).

Изложенный метод был впервые использован Боденштейном [27] в 1913 г. и оказал глубокое и благотворное влияние на исследование кинетики и механизмов реакций. Без достаточных оснований его обычно называют методом стационарных концентраций; более правильно называть его методом Боденштейна.

Пределы применимости метода можно оценить на примере системы реакций (IX), где все стадии имеют первый порядок и $k_{-1} + k_2 \gg k_1$. Уравнение (80) перепишем в виде

$$\rho = \frac{1}{2} (k_{-1} + k_2) \left[1 \pm \sqrt{\left(1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right)^2 - \frac{4k_1k_2}{(k_{-1} + k_2)^2}} \right] + \frac{1}{2} k_1 \quad (105)$$

откуда ясно, что в первом приближении

$$\rho_1 = k_{-1} + k_2 + \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \quad (106)$$

и

$$\rho_2 = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (107)$$

Согласно уравнениям (87) и (88),

$$\frac{[\text{В}]}{[\text{А}]_0} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} (e^{-\rho_1 t} + e^{-\rho_2 t}) \quad (108)$$

$$\frac{[\text{А}]}{[\text{А}]_0} = \frac{k_1k_{-1}}{(k_{-1} + k_2)^2} e^{-\rho_1 t} + e^{-\rho_2 t} \quad (109)$$

Так как $\rho_1 \gg \rho_2$, величина $\exp(-\rho_1 t)$ будет уменьшаться со временем гораздо быстрее, чем величина $\exp(-\rho_2 t)$. Например, время, необходимое для уменьшения первого члена в уравнении (108) до 1% величины второго члена, равно $4,6/(k_{-1} + k_2)$. За этот период успеет прореагировать доля А, равная $\exp[(4,6k_1k_2/(k_{-1} + k_2)^2)]$, т. е., вероятно, значительно меньшая, чем $4,6 k_1/k_2$.

После того как первые члены в уравнениях (108) и (109) станут пренебрежимо малыми, отношение $[B]/[A]$ будет оставаться равным малому постоянному значению $k_1/(k_{-1} + k_2)$, а изменение концентрации А будет описываться уравнением

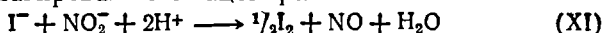
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = - \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t \quad (110)$$

Таким образом, при $k_{-1} + k_2 \gg k_1$ в течение всей реакции концентрация промежуточного соединения невелика по сравнению с концентрацией реагента, а кинетика реакции близка к первому порядку с эмпирической удельной скоростью $k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$. Исключением является начальный период, за который расходуется доля реагента, равная $5k_1/k_2$.

Если превращение А в В или В в С имеет порядок, отличный от первого, то математические зависимости становятся более сложными [28], но нет никаких оснований сомневаться в том, что в этом случае выводы будут качественно теми же, что для реакций первого порядка

4.16. ПРОБЛЕМА ТОЧНОСТИ УРАВНЕНИЙ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ ПАРАМЕТРОВ

При изучении иодирования ацетофенона Цуккер и Гаммет [29] использовали прием Бартлета и Винсента [22], добавляя нитрит для подавления обратной реакции, что приводило к регенерации 0,5 моля иода на каждый моль прореагировавшего ацетофенона



Поэтому уравнение (104) следует заменить на

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{k_1 k_2 [H^+] [KH] [I_2]}{k_{-1} [H^+] + k_2 [I_2]} \quad (111)$$

В соотношении между концентрациями иода и ацетофенона

$$[I_2] - \frac{1}{2} [KH] = \Delta \quad (112)$$

величина Δ не зависит от времени.

При низких значениях кислотности уравнение (111) упрощается до

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{2} k_1 [H^+] [KH] \quad (113)$$

или, с учетом соотношения (112), до

$$\frac{d \ln ([I_2] - \Delta)}{dt} = -k_1 [H^+] \quad (114)$$

Для 0,5—15%-ных водных растворов серной или хлорной кислоты Цуккер и Гаммет получили данные, подчиняющиеся этому уравнению первого порядка, и определили величину $k_1[H^+]$ с точностью 1%. Концентрация реагента была столь мала, что концентрация ионов водорода оставалась практически постоянной.

При концентрации серной кислоты около 51% экспериментальные данные хорошо согласуются с выражением

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [I_2] ([I_2] - \Delta) \quad (115)$$

которое является частным случаем уравнения (111) при $k_{-1}[H^+] \gg k_2[I_2]$. Это уравнение соответствует реакции второго порядка и содержит один параметр $k_1 k_2 / k_{-1}$.

Однако при промежуточных концентрациях кислоты результаты не согласуются ни с одной из двух предельных форм уравнения (111). Уравнения такого рода часто встречаются в кинетических исследованиях. Распространенный метод их сопоставления с опытными данными состоит в определении начального наклона кривых концентрация — время, но вследствие криволинейного характера зависимости точность этого определения низка. В пределах такой точности легко проверить применимость уравнения и вычислить значения двух независимых параметров иными путями. Уравнение (111) может быть переписано в виде

$$\frac{[I_2] - \Delta}{v} = \frac{1}{k_1 [H^+]} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \frac{1}{[I_2]} \quad (116)$$

где $v = -d[I_2]/dt$. Его левая часть линейно зависит от $1/[I_2]$, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/k_1[H^+]$, а наклон k_{-1}/k_1k_2 . Другим преобразованием является

$$\frac{([I_2] - \Delta) [I_2]}{v} = \frac{k_{-1}}{k_1k_2} + \frac{1}{k_1[H^+]} [I_2] \quad (117)$$

где $1/k_1[H^+]$ можно вычислить из наклона, а k_{-1}/k_1k_2 из величины отсекаемого на оси ординат отрезка. Выбор

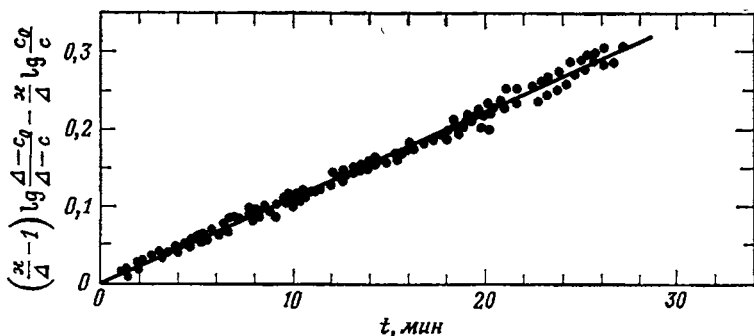


Рис. 4.6. Иодирование ацетофенона в 39,5%-ной серной кислоте [29].

между этими двумя возможностями определяется тем, какие из концентраций иода — малые или большие — известны с большей точностью.

Уравнение (111) можно также проинтегрировать и представить в форме

$$\left(\frac{x}{\Delta} - 1\right) \lg \frac{\Delta - c_0}{\Delta - c} - \frac{x}{\Delta} \lg \frac{c_0}{c} = k't \quad (118)$$

где $c = [I_2]$, $x = k_{-1}[H^+]/k_2$ и $k' = 0,4343 k_1[H^+]$. Методом проб и ошибок можно подобрать такое значение x , при котором зависимость левой части уравнения (118) от времени будет выражаться прямой линией, проходящей через начало координат, причем на одну прямую будут укладываться точки, соответствующие экспериментам с различными величинами c_0 и Δ . На рис. 4.6 показан подобный график для шести опытов по иодированию ацетофенона

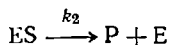
в 39,5%-ной серной кислоте; в этих опытах начальная концентрация ацетофенона изменялась от $5 \cdot 10^{-4}$ до $8,1 \cdot 10^{-4}$ М, а начальная концентрация иода — от $5 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ М.

Очевидно, что большое число опытных данных согласуется с уравнением (118). Однако авторы показали, что существует значительный интервал пар значений x и k' , дающих примерно одинаковую степень линейности; погрешность этих величин оказалась равной 15%. Такая погрешность контрастирует с погрешностью 1% для одного параметра уравнения (114) и хорошо иллюстрирует трудность точного определения параметров в многопараметрических уравнениях.

Сегодня при наличии быстродействующих вычислительных машин задача представления экспериментальных данных с помощью уравнений требует значительно меньше труда, чем в 1939 г., однако нет никаких оснований предполагать, что это приведет к большей точности параметров.

4.17. УРАВНЕНИЕ МИХАЭЛИСА—МЕНТЕН

Пусть в реакции



E — фермент, S — субстрат, P — продукт реакции, ES — комплекс фермента с субстратом. Так как концентрация промежуточного соединения всегда значительно меньше суммы концентраций реагента и продукта, метод Боденштейна будет применим, если концентрация фермента будет значительно меньше суммы концентраций субстрата и продукта; так обычно и бывает в действительности [30].

В приближении стационарности

$$k_1 [E] [S] - (k_{-1} + k_2) [ES] = 0 \quad (119)$$

Если $[E]_0$ — общая концентрация связанного и несвязанного ферментов

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (120)$$

то из уравнений (119) и (120) следует, что

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (121)$$

и

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (122)$$

Предполагая, что образование комплекса фермент — субстрат является подвижным обратимым процессом, т. е. $k_{-1} \gg k_2$, Михаэлис и Ментен [31] вывели уравнение

$$v = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_1 [S]} \quad (123)$$

В настоящее время в результате экспериментов, в которых концентрация промежуточного соединения была определена спектрофотометрически, установлено, что это предположение справедливо не всегда [32].

Так как в процессе взаимодействия с субстратом каталитическая активность ферментов часто изменяется, многие исследователи предпочитают пользоваться начальным наклоном кривой концентрация субстрата — время. По предложению Лайнвивера и Берка [33], параметры $k_2[E]_0$ и $(k_{-1} + k_2)/k_1$ можно получить из обратной величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, и из отношения наклона к величине этого отрезка для зависимости

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_2 [E]_0} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 k_2 [E]_0} \frac{1}{[S]} \quad (124)$$

Иди [34] предложил использовать уравнение

$$v = k_2 [E]_0 - \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{v}{[S]_0} \quad (125)$$

которое, по его мнению, дает возможность учесть статистический вес данных.

4.18 СИСТЕМЫ С ПРЕДРАВНОВЕСИЕМ

При иодировании ацетофенона в сильноокислой среде уравнение (104) упрощается до

$$\frac{d[I_2]}{dt} = - \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [KH] [I_2] \quad (126)$$

* [ср. с уравнением (115)]. Последнее можно переписать в виде

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -K_1 k_2 [KH] [I_2] \quad (127)$$

где $K = k_1/k_{-1}$ — константа равновесия кетон — енол. Единственный вывод, который можно сделать из данных, относящихся к высокой кислотности, заключается в пропорциональности скорости реакции произведению концентраций иода и кетонной формы. Это может соответствовать реакции через енольную форму [уравнение (127)], но равным образом и непосредственной реакции второго порядка между иодом и кетоном без превращения в енол. Следовательно, данные по иодированию в сильноокислой среде не дают оснований для выбора между двумя механизмами. Однако постепенный переход от несомненно двухстадийного механизма иодирования через енольную форму при низких кислотностях к тем закономерностям, которые наблюдаются в сильноокислой среде, дает веские основания считать, что в сильноокислой среде реализуется тот же самый механизм.

Из уравнения (102) при $k_{-1}[H^+] \gg k_2$ следует, что

$$\frac{[EH]}{[KH]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \quad (128)$$

Таким образом, за исключением короткого начального периода, когда уравнение (102) еще неприменимо, отношение между концентрациями кетонной и енольной форм таково, как если бы они находились в подвижном равновесии при отсутствии реакции с иодом.

Величина K_1 столь мала, что при всех условиях и на любых стадиях реакции концентрация енольной формы значительно меньше, чем кетонной, а уравнения (127) и (128) могут быть получены методом Боденштейна. Однако эти уравнения применимы всегда, когда $k_{-1} \gg k_2$, независимо от величины k_1 . Даже если k_1 равна или больше k_{-1} , отношение $[EH]/[KH]$ станет близким к K_1 за столь короткое время, что галогенирование успеет пройти в очень небольшой степени. Поэтому вывод о неразличимости механизмов справедлив как при больших, так и при малых значениях K_1 .

Для реакций, все стадии которых имеют первый порядок, это непосредственно вытекает из уравнения (80). При $k_{-1} \gg k_2$

$$\rho_1 = k_1 + k_{-1} \quad (129)$$

$$\rho_2 = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1}} = k_2 \frac{K_1}{1 + K_1} \quad (130)$$

Так как величина ρ_2 , которая не может быть больше k_2 , значительно меньше ρ_1 , то $\exp(-\rho_1 t)$ становится пренебрежимо малым так быстро, что $\exp(-\rho_2 t)$ еще не будет заметно отличаться от единицы. Уравнения (87) и (88) примут вид

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} e^{-\rho_2 t} \quad (131)$$

и

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} e^{-\rho_2 t} \quad (132)$$

откуда

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \quad (133)$$

независимо от времени, за исключением небольшого начального периода. Изменение формальной концентрации $c_A = [A] + [B]$ (разд. 2.13) будет описываться уравнением

$$\frac{c_A}{[A]_0} = e^{-\rho_2 t} \quad (134)$$

которое идентично уравнению неосложненной реакции первого порядка с удельной скоростью ρ_2 . При изучении кинетики нет необходимости знать или учитывать, является ли эта величина истинной удельной скоростью или функцией удельных скоростей нескольких стадий сложной реакции. Не имеет также значения то, что некоторая часть первоначально присутствующего А быстро и обратимо превращается в В. Таким образом, кинетические данные не позволяют сделать вывод о механизме.

Если реакция идет по схеме $B \rightleftharpoons A \rightarrow C$ вместо $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$, то измеряемая величина ρ_2 в уравнении (134) равна $k_1 k_2 / (k_1 + k_{-1})$, но наблюдаемая кинетика также будет аналогична неосложненной реакции первого порядка.

4.19. ВЛИЯНИЕ АССОЦИАТИВНОГО РАВНОВЕСИЯ

Пусть вещества А и В быстро и обратимо превращаются в соединение АВ, а продукт Р образуется с относительно малой скоростью. За исключением короткого начального периода, концентрации А, В и АВ связаны соотношением

$$\frac{[AB]}{[A][B]} = K \quad (135)$$

Так как концентрация АВ пропорциональна произведению концентраций А и В, механизм, по которому Р образуется из АВ в результате реакции первого порядка, и механизм, по которому Р образуется из А и В в результате реакции второго порядка, будут кинетически неразличимы. В первом случае

$$\frac{1}{[AB]} \frac{d[P]}{dt} = k_1 \quad (136)$$

а во втором

$$\frac{1}{[A][B]} \frac{d[P]}{dt} = k_2 \quad (137)$$

На основании уравнения (135)

$$k_2 = K k_1 \quad (138)$$

Пользуясь формальными концентрациями

$$c_A = [A] + [AB] \quad (139)$$

$$c_B = [B] + [AB] \quad (140)$$

которые часто являются единственно известными, уравнение (135) можно переписать в виде

$$\frac{[AB]}{(c_A - [AB])(c_B - [AB])} = K \quad (141)$$

Здесь, как и в случае других многостадийных реакций, уравнения часто легче интерпретировать, когда они записаны через обратные величины. Решением уравнения (141) будет

$$\frac{1}{[AB]} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_B} + \frac{1}{K c_A c_B} + \sqrt{\left(\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_B} + \frac{1}{K c_A c_B} \right)^2 - \frac{4}{c_A c_B}} \right] \quad (142)$$

Второй корень уравнения не имеет физического смысла, так как он приводит к отрицательным значениям $[A]$ или $[B]$. Формальная величина удельной скорости дается выражением

$$k^{(p)} = \frac{v}{c_A c_B} = \frac{k_1 [AB]}{c_A c_B} \quad (143)$$

или с учетом уравнения (142)

$$\frac{1}{k^{(p)}} = \frac{1}{2k_1} \left[c_A + c_B + \frac{1}{K} + \sqrt{\left(c_A + c_B + \frac{1}{K} \right)^2 - 4c_A c_B} \right] \quad (144)$$

К сожалению, это уравнение слишком сложно, но при подходящих условиях его можно привести к более удобной форме.

Если $c_A + c_B \ll 1/K$, оно упрощается в пределе до $k^{(p)} = Kk_1$. Поэтому, если K так мало или раствор так разбавлен, что ассоциацией можно пренебречь, кинетика соответствует неосложненной реакции второго порядка. При нескольких больших значениях K или больших $c_A + c_B$

$$\frac{1}{k^{(p)}} = \frac{1}{k_1} \left(\frac{1}{K} + c_A + c_B \right) \quad (145)$$

а при $c_B \ll c_A$

$$\frac{1}{k^{(p)}} = \frac{1}{k_1} \left(\frac{1}{K} + c_A \right) \quad (146)$$

Формальные удельные скорости реакции анилина (А) с динитрохлорбензолом (В) в этаноле, приводящей к образованию динитродифениламина, приведены в табл. 4.1:

Таблица 4.1

Реакция анилина (А) с динитрохлорбензолом (В) [35]

c_B	c_A	$10^5 k^{(p)},$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
0,04993	0,2004	7,28
0,05210	0,5009	6,44
0,05230	0,6737	6,14
0,04950	1,0106	5,33

Удельная скорость уменьшается с увеличением концентрации анилина; на рис. 4.7 показана зависимость $1/k^{(p)}$ от c_A . График с удовлетворительной степенью точности линеен, и из значений наклона и отрезка, отсекаемого на оси ординат, с помощью уравнения (146) можно вычислить величины $k_1 = 1,63 \cdot 10^{-4}$ и $K = 0,49$. Таким образом, сами по себе кинетические данные указали на наличие ассоциативного равновесия и позволили оценить его кон-

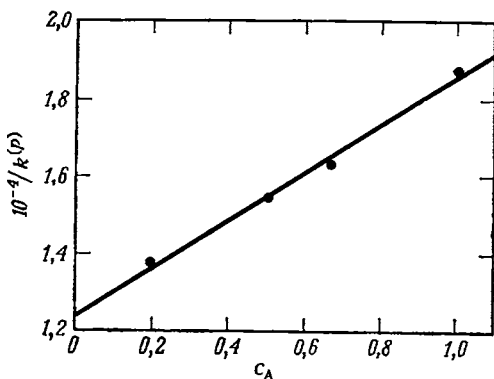


Рис. 4.7. Реакция динитрохлорбензола с анилином [35].

станту. Имеются и независимые спектроскопические подтверждения ассоциации, но они не дают возможности вычислить константу равновесия; судя по спектру продукта ассоциации, он является комплексом с переносом заряда. Росс и Кунц [35] считали маловероятным, что такой комплекс является промежуточным соединением в реакции образования динитродифениламина, так как ориентация молекул анилина и динитрохлорбензола в комплексе плохо приспособлена для перегруппировки в конечный продукт. Конечно, этот аргумент вытекает из структурных соображений, а не из имеющихся кинетических данных.

С помощью выражения (146) можно написать уравнение скорости

$$v = \frac{k_1 c_A c_B}{1/K + c_A} \quad (147)$$

которое имеет ту же математическую форму, что и уравнение Михаэлиса — Ментен (разд. 4.17). При данной концентрации c_B и увеличении концентрации c_A скорость стремится к некоторому верхнему пределу; этот эффект насыщения соответствует практически полному превращению всего В в АВ. Если АВ является промежуточным соединением, дальнейшее добавление А не может повысить концентрацию АВ и, следовательно, не может увеличить скорость. Если АВ — не промежуточное соединение, дальнейшее добавление А не изменяет концентрации АВ и уменьшает концентрацию В, оставляя произведение $[A][B]$ неизменным.

При катализе ферментами в тех случаях, когда концентрацию ES можно определить в течение реакции, можно показать, что ES является промежуточным соединением. Даже когда это не так, имеет смысл (хотя в этом и нет необходимости) считать комплекс фермент — субстрат действительным промежуточным соединением реакции.

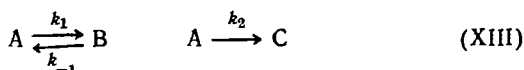
4.20. РАСПОЗНАВАНИЕ СЛОЖНОСТИ РЕАКЦИИ

При интерпретации кинетических данных важно выяснить, в какой степени они могут служить указанием на многостадийный характер реакции. Количественный ответ на этот вопрос можно получить для системы реакций первого порядка; сделанные выводы должны быть качественно справедливы для систем более высоких порядков.

Для превращения первого порядка $A \rightarrow C$ зависимость величины $\lg (1 - [C]/[A]_0)$ от времени линейна. На рис. 4.8 показаны аналогичные зависимости для систем



и



(кривые 1 и 2 соответственно) при $k_1 = k_{-1} = k_2 = 2,303$ и $[B]_0 = [C]_0 = 0$. Ясно, что в этом случае, когда три удель-

ные скорости равны, распознавание сложного характера реакции не представляет особого труда, так как в пределах первых 20% превращения графики проявляют заметную кривизну. Далее, системы (IX) и (XIII) легко различаются благодаря противоположному направлению искривления. Однако эти различия почти полностью исчезают, когда удельные скорости отличаются только на порядок: например, при $k_1 = k_{-1} = 10 k_2$ в начале логарифмической

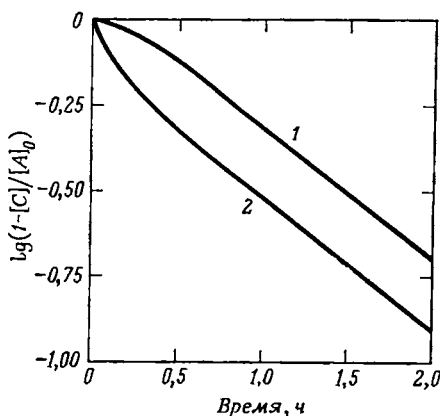


Рис. 4.8. Кинетические кривые для реакций $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ (1) и $A \rightleftharpoons B$, $A \rightarrow C$ (2).

кривой будет иметься только очень небольшое искривление, а после 4% превращения график будет линейен в пределах точности, отвечающих 1% концентрации. Значение $[A]_0$, полученное экстраполяцией линейной части графика, будет отличаться от истинного только на 2,5% в большую сторону, если В — промежуточное соединение, и на 2,5% в меньшую сторону, если А превращается непосредственно в С. Следовательно, для уверенного распознавания таких случаев требуется более высокая, чем обычно, точность экспериментальных данных.

4.21. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МНОГОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИИ

При изучении многостадийных реакций использование проточного реактора с перемешиванием настолько повышает точность, что позволяет обнаружить ранее не замеченные эффекты. Примером может служить щелочной гидролиз диэтилового эфира янтарной кислоты [14]. Если a — концентрация диэфира, b — концентрация NaOH, $w = u/V_0$ — приведенная скорость потока, v_1 — скорость превращения диэфира в ион моноэфира, v_2 — скорость образования дианиона янтарной кислоты, то в стационарном состоянии

$$w(a_0 - a) - v_1 = 0 \quad (148)$$

и

$$w(b_0 - b) - v_1 - v_2 = 0 \quad (149)$$

Если бы строго выполнялся закон действия масс, т. е. уравнения

$$v_1 = k_1 ab \quad (150)$$

$$v_2 = k_2 bc \quad (151)$$

то значения двух удельных скоростей можно было бы найти, используя экспериментальные величины w , a_0 , b , b_0 и соотношении

$$2a + 2c - b = 2a_0 - b_0 \quad (152)$$

где c — концентрация иона моноэтилового эфира янтарной кислоты. Оказывается, однако, что найденные таким образом значения k_1 изменяются в интервале 20%, а значения k_2 могут отличаться в 2 раза. Следовательно, k_1 и k_2 , вычисленные по одному набору экспериментальных величин, являются мнимыми константами.

Если бы существовал метод определения концентрации янтарной кислоты в присутствии ее дианиона и аниона моноэтилового эфира, то по уравнениям (148)–(151) можно было бы найти v_1 , v_2 , k_1 , k_2 при любом составе смеси и выяснить их зависимость от этого состава.

Однако оказалось возможным получить соли моноэтилового эфира янтарной кислоты и исследовать зави-

симость v_2 от состава среды. Установлено, что k_2 в уравнении (151) увеличивается от 0,0175 до 0,0237 при увеличении концентрации ионов натрия от 0,048 до 0,115. Определив таким образом v_2 , оказалось возможным получить с хорошей точностью v_1 и k_1 . Эти данные показали, что k_1 заметно зависит от концентрации дианиона янтарной кислоты и, вероятно, от концентраций других двузарядных анионов. Такое неожиданное явление, не замеченное в предшествовавших тщательных работах по гидролизу эфиров двух основных кислот, вряд ли удалось бы обнаружить без увеличения точности за счет использования проточного реактора с перемешиванием.

4.22. ПРОТОЧНЫЙ ТРУБЧАТЫЙ РЕАКТОР

Проблемы смешивания реагентов и измерения временных интервалов не представляют серьезных трудностей при изучении реакций с периодом полупревращения 1 ч и более, т. е. в таких случаях, когда половина первоначально взятого количества реагента вступает в реакцию за 1 ч или более длительное время. Точная оценка удельных скоростей для реакций с периодом полупревращения от секунды до часа вызывает некоторые затруднения, но они не являются непреодолимыми [36, 37]. В случае более быстрых реакций может помочь использование автоматических устройств, записывающих зависимость от времени некоторого физического свойства, отражающего состав смеси. Крайне желательно, чтобы это свойство было линейно связано со степенью протекания реакции.

Применение проточного трубчатого реактора позволяет эффективно использовать преимущества такого рода измерений и в то же время облегчает решение проблемы смешивания реагентов. Струевой метод, развитый Хартриджем и Роутоном [38], расширил интервал измеримых периодов полупревращений до 0,001 с и тем самым открыл новую область кинетики, ранее совершенно недоступную для исследований. Техническая сторона метода развита весьма высоко, многие операции автоматизированы, а полученные результаты имеют важное значение*.

* См. обзор Роутона и Чаиса в книге [39].

В этом методе два раствора, текущие с постоянной скоростью, быстро и тщательно смешиваются и далее проходят через трубку постоянного диаметра. При подходящих условиях состав раствора в тонком цилиндрическом сечении, расположенном на расстоянии l от точки смешивания, будет таким же, как и для перемешанного неподвижного раствора, которому дали реагировать время

$$t = \frac{Al}{u} \quad (153)$$

где A — площадь поперечного сечения трубки, а u — скорость потока в единицах объема на единицу времени. Поэтому, если измерять физическое свойство, зависящее от глубины протекания реакции, как функцию расстояния l , то можно получить ту же информацию о кинетике реакции, что и при измерении физического свойства как функции времени для неподвижной системы.

В такого рода измерениях крайне важно, чтобы состав раствора по всей площади любого поперечного сечения трубки был постоянным, чтобы смешивание и диффузия в направлении, параллельном оси трубки, были незначительны и чтобы наблюдения не начинались раньше участка, на котором полностью завершено смешивание вводимых растворов. Когда система перемешана не полностью, реакция протекает в неопределенной смеси элементарных объемов переменного состава, а наблюдаемая глубина протекания реакции лишена какого-либо смысла.

4.23. ИЗУЧЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

Если вещества A и B одновременно и в том же растворе взаимодействуют с реагентом X , образуя соответствующие продукты U и V , и если обе реакции являются кинетически простыми необратимыми превращениями одинакового порядка, то

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^a [X]^x \quad (154)$$

и

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B [B]^a [X]^x \quad (155)$$

откуда

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_A}{k_B} \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^a \quad (156)$$

Для интегрирования необходимо знать величину a . Если $a = 1$,

$$\frac{\ln ([A]/[A]_0)}{\ln ([B]/[B]_0)} = \frac{k_A}{k_B} \quad (157)$$

Измеряя концентрации A и B при некотором удобном времени, можно непосредственно получить отношение двух удельных скоростей. Можно, например, использовать количество X , недостаточное для полного превращения A или B , и производить измерения после завершения реакции.

Если наблюдаемой величиной являются концентрации U и V , то, так как

$$[U] = [A]_0 - [A] \quad (158)$$

$$[V] = [B]_0 - [B] \quad (159)$$

уравнение (157) можно записать в виде

$$\frac{\ln (1 - [U]/[A]_0)}{\ln (1 - [V]/[B]_0)} = \frac{k_A}{k_B} \quad (160)$$

Поэтому, если известна величина экспоненты a , отношение удельных скоростей можно определить, зная количества U и V , образовавшиеся за данное время из известных количеств A и B . Даже если a неизвестна, метод может быть использован независимо от порядка реакции при таких малых концентрациях X , что $[U]/[A]_0$ и $[V]/[B]_0 \ll 1$, так как в этих условиях интегральные кинетические уравнения упрощаются [40] до

$$\frac{[U]/[A]_0}{[V]/[B]_0} = \frac{k_A}{k_B} \quad (161)$$

Этот метод приобрел значительную распространенность в связи с доступностью газовой хроматографии [41]. Его

преимуществом является сравнение не зависящих от времени величин вместо изучения скоростей реакций.

Метод конкурирующих реакций особенно привлекателен для изучения быстрых реакций, но здесь имеется некоторая опасность. Если за время смешивания реагентов реакция протекает в значительной степени, полученная относительная скорость фактически может быть относительной скоростью диффузии А и В из объемов, обогащенных этими веществами, в объем, обогащенный Х. Если время реакции и время смешивания имеют одинаковый порядок, наблюдаемая относительная скорость будет промежуточной между относительными скоростями диффузии и химического превращения. В этом случае вероятно, что относительные количества получающихся U и V будут зависеть от скорости перемешивания и от концентраций реагентов. Оба эти эффекта были отмечены Толджиши [42] при конкурирующем нитровании бензола и толуола борфторидом нитрония в тетраметилсульфоне (сульфолане). В опытах по конкурирующему хлорированию и бромированию бензола и толуола Кейлли и Коррин [43] нашли, что отношение количеств продуктов значительно меньше отношения удельных скоростей реакций, установленного в опытах без конкуренции. В опытах по конкурирующим реакциям это отношение зависело от начальной концентрации углеводов.

Коллинз ([10], стр. 74) детально обсудил возможности применения метода конкурирующих реакций для изучения изотопных эффектов.

Вопросы смешивания не являются существенными при исследовании относительной реакционной способности *орто*-, *мета*- и *пара*-положений в монозамещенных бензола [44]. Если вещество А по одному и тому же механизму может образовывать два различных продукта U и V, то

$$\frac{d[U]}{dt} = k_U f([A], [X], \dots) \quad (162)$$

и

$$\frac{d[V]}{dt} = k_V f([A], [X], \dots) \quad (163)$$

Даже если реакции кинетически сложны, а функция f зависит от эффективности смешивания, можно быть уве-

ренным, что

$$\frac{d[U]}{d[V]} = \frac{k_U}{k_V} \quad (164)$$

где k являются мерой реакционной способности двух центров в молекуле А, ответственных за образование U и V.

4.24. ОЧЕНЬ БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ, ЛИМИТИРУЕМЫЕ ДИФфуЗИЕЙ

Скорость реакций с периодом полупревращения менее 0,001 с не может быть измерена каким-либо методом, требующим смешивания реагентов. Однако ее можно определить релаксационными методами, развитием которых мы обязаны главным образом Эйгену*. Для этого система, находящаяся в равновесии, подвергается воздействию какого-либо внешнего параметра, например скачка температуры, давления или электрического импульса, что приводит ее к новому положению равновесия. Время, требующееся для установления нового равновесия, является известной функцией удельных скоростей прямой и обратной реакций; его можно измерить различными способами.

Реакции между растворенными веществами требуют диффузии реагентов навстречу друг другу. Исключение представляет перенос протона, который может происходить через короткую цепь молекул воды или сходных соединений. Именно этот механизм объясняет высокую подвижность водородных и гидроксильных ионов в водных растворах [46]. Даже в этом случае реагенты должны диффундировать на расстояние, измеряемое несколькими диаметрами молекул растворителя.

Теория скоростей реакций, лимитируемых диффузией, была развита Дебаем [47]; имеется много данных, подтверждающих ее справедливость**. Согласно этой теории, диффузия ограничивает верхний предел удельных скоростей реакций между двумя растворенными в воде веществами величиной 10^{10} — 10^{11} л·моль⁻¹·с⁻¹. Для более вязких сред эта величина будет еще меньше.

* См. обзоры Эйгена и Джоисона [45] и Эйгена и Майера [39].

** См. обсуждение в работе Грюнвальда [48].

В недавней работе Эйгена (см. [49]) для разрыва водородной связи была найдена удельная скорость порядка 10^9 — 10^{10} . Удельная скорость обратной реакции отличается от этой величины не более чем на два порядка.

Скорость очень быстрых реакций можно измерять и спектроскопическими методами (см. обзор Штрелова в книге [39]).

4.25 СПРАВЕДЛИВОСТЬ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС ДЛЯ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ*

Применительно к реакциям в растворах закон действия масс является одним из таких обобщений, которые вначале выводятся из небольшого числа экспериментальных данных и становятся твердо установленными по мере накопления согласующихся с ними сведений и отсутствия противоречащих результатов. Объяснение с позиций теории переходного состояния не позволяет получить его полного физического обоснования, да и вообще проблема детальной молекулярной модели жидкого состояния еще далека от своего решения [50].

Отчасти именно по этой причине среди химиков, занимающихся кинетикой, существует тенденция разделяться на школу, исследующую реакции в газах, и на школу, интересующуюся реакциями в растворах. Эти школы почти не связаны между собой и испытывают друг к другу плохо скрываемое презрение. Причиной раскола служит также то обстоятельство, что практически гораздо труднее изучать реакции в газовой фазе, чем реакции в растворах (хотя теоретически все обстоит наоборот). В большом числе случаев в условиях, при которых реакция в газовой фазе протекает с удобной для измерения скоростью, она представляет собой сложную систему параллельных и последовательных реакций. Боденштейн [51], внесший выдающийся вклад в исследование подобных систем, заметил, что то, что он назвал аномальным течением реакции, наблюдалось многократно именно для газовых систем. Для них в противоположность растворам число «аномальных» слу-

* Последующие разделы этой главы заимствованы с небольшими изменениями из статьи автора в J. Chem. Educ., 43, 464 (1966).

чаев намного превосходит число «нормальных». В самом деле, найти неосложненную химическую реакцию, протекающую с измеримой скоростью, нечувствительную к следам примесей и поверхности сосуда и не сопровождающуюся побочными процессами, настолько же легко в растворе, насколько трудно в газе. В той мере, в какой это обстоятельство заставляло исследователей выбирать легкие пути и избегать сложных реакций, его влияние было неблагоприятным. С другой стороны, оно позволило создать прочный фундамент для обоснования закона действия масс.

Раскол между двумя направлениями в химической кинетике можно рассматривать как плачевное подтверждение того факта, который деликатно описывается словами: «Ученые тоже люди». Это, однако, неизбежно, как и наличие у ученых темперамента, изменяющегося от чисто эстетического до полностью прагматического. Первые гонятся за изяществом в теории и совершенно равнодушны к той степени, в которой теория соответствует реальности. Вторым безразлично, имеет ли эмпирическое правило смысл — лишь бы оно «работало».

Закон действия масс был предложен Гульдбергом и Вааге в 1867 г. на основании скудных эмпирических наблюдений. Долгое время можно было сомневаться в общности этого принципа и многие ученые действительно были настроены скептически. В самом деле, было и осталось скорее исключением, чем правилом, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций веществ, формулы которых находятся в левой части стехиометрического уравнения. В своей книге «Очерки по химической динамике» (1884 г.) Вант-Гофф с поразительным предвидением писал, что такого рода неприменимость закона действия масс является кажущейся и объясняется образованием и дальнейшими превращениями промежуточных соединений, причем скорость каждой отдельной стадии процесса согласуется с этим законом.

4.26. ПРИНЦИП НЕЗАВИСИМОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

В 1890-х годах школа Оствальда уделяла значительное внимание проверке принципа независимого протекания

реакций, согласно которому скорость любого процесса не зависит от наличия или отсутствия других реакций. Важным частным случаем действия этого принципа является установление равновесия в обратимой реакции. В работе, предпринятой под влиянием Оствальда, Кистяковский [52] исследовал скорость образования и гидролиза ряда эфиров в водно-спиртовой среде и показал, что суммарная скорость может быть выражена разностью скоростей двух совершенно независимых и противоположных процессов, каждый из которых подчиняется закону действия масс.

Приблизительно в то же время Боденштейн [53] установил, что в газовой фазе скорость реакции



описывается уравнением

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] - k_{-1} [\text{HI}]^2 \quad (165)$$

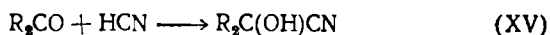
Таким образом, было показано, что скорость обратимой реакции выражается разностью двух членов, один из которых представляет собой скорость процесса, идущего слева направо, а второй — скорость независимого процесса, идущего справа налево. С тех пор этот принцип получил бесчисленные подтверждения.

4.27. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

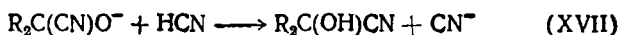
На рубеже двух столетий ряд химиков пришел к убеждению об универсальной применимости закона действия масс, хотя сам Оствальд, как, по-видимому, и всегда, принимал его с некоторыми оговорками. Бредиг и Штерн [54] установили, что скорость бензоиновой конденсации (реакция соединения 2 молей бензальдегида, специфически катализируемая ионизированными цианидами) пропорциональна произведению $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2 [\text{CN}^-]$. Считая необходимым отвергнуть все гипотезы, не согласующиеся с кинетикой процесса, авторы пришли к выводу, что одна молекула бензальдегида быстро и обратимо реагирует с цианид-ионом, образуя промежуточное соединение, которое затем взаимодействует с дру-

гой молекулой бензальдегида, давая бензоин и регенерируя цианид-ион; вторая стадия является лимитирующей. После этого не оставалось места для других предположений, а каталитическое действие цианидов перестало быть каким-то мистическим — ион цианида вступает в одну химическую реакцию и регенерируется в последующей.

Примерно в то же время появились две замечательные статьи Лепуорта [55]. В первой на основании качественных наблюдений за скоростью циангидриновой реакции



которая ускоряется основаниями и тормозится кислотами, Лепуорт предположил, что эта реакция протекает в две стадии:



причем первая из них является лимитирующей.

Во второй статье Лепуорт количественно показал, что скорость бромирования ацетона в кислой среде не зависит от концентрации брома, но пропорциональна первой степени концентрации ацетона и первой степени концентрации катализирующей сильной кислоты. Он писал: «Независимость скорости от концентрации брома с очевидностью показывает, что, во-первых, реакция протекает по крайней мере в две стадии, из которых в одной или более бром не принимает участия, и, во-вторых, что скорость стадии или стадий, на которых бром вступает в реакцию, неизмеримо велика. Приблизительная пропорциональность между скоростью и концентрацией ацетона указывает, что в той стадии, скорость которой измеряется, принимает участие только одна молекула ацетона. В то же время данные по влиянию кислоты различной концентрации лучше всего объясняются предположением, что в этой реакции участвует один водородный ион.... Из факта независимости скорости от концентрации брома следует, что скорость бромирования лабильной формы ацетона неизмеримо больше скорости ее обратного превращения в нормальную форму».

4.28. «МРАЧНЫЕ ВРЕМЕНА»
И «ВОЗРОЖДЕНИЕ»

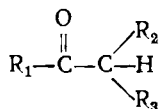
Упомянутые работы Лепуорта, Бредига и Штерна явились прочной основой для создания методики кинетического исследования механизмов реакций. Как ни странно, им не придали должного значения. Химики продолжали создавать тщательно разработанные теории, касающиеся механизмов реакций, которые одобрялись и заучивались целыми поколениями, но которые могли быть опровергнуты (и позже действительно были опровергнуты) несколькими простыми кинетическими экспериментами. По-видимому, в противовес этим необоснованным рассуждениям видные химики-органики заявляли, что в своей деятельности они не используют соображений о механизме, хотя их дела и расходились со словами. Сам Лепуорт опубликовал еще только одну посвященную этому вопросу работу [56], правда важную и основополагающую. Он показал, что тормозящее действие воды на скорость кислотнокатализируемой этерификации кислот в спиртовом растворе в точности соответствует тормозящему действию аммиака на скорость кислотнокатализируемых реакций в воде.

Гольдшмидт [57] в Норвегии продолжал начатые в 1889 г. замечательные исследования кислотно-основных равновесий в анилине как растворителе; полученные им данные в значительной степени способствовали пониманию того факта, что в спирте вода ведет себя как основание. Мартинсен [58], также в Норвегии, количественно изучил скорости нитрования. Появилось достойное внимания, но изолированное исследование Меервейна и Ван Эмстера по перегруппировке камфенгидрохлорида [59]. Как ни хороши были эти работы, не они определяли стиль того времени. В книге Генриха «Теории органической химии» (1921 г.), которая тогда была библией думающих химиков-органиков, не содержится никаких упоминаний о кинетических исследованиях или о кинетических данных, подтверждающих механизмы реакций.

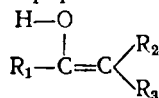
Неожиданно в конце двадцатых — начале тридцатых годов Бартлет, Ингольд и Педерсен приступили к изучению механизмов, не сомневаясь в полной справедливости

ности закона действия масс. Внезапное появление такого рода работ так же трудно объяснить, как и их отсутствие в предыдущий период. Правда, в смежной, но изолированной области газовых реакций даже в «мрачные времена» происходили выдающиеся события, связанные главным образом с прекрасными основополагающими работами Боденштейна [51]. Были установлены и подтверждены многочисленными способами механизмы, которые объяснили сложную кинетику реакций водорода с хлором и бромом. В химию был введен метод стационарных концентраций (разд. 4.15), явившийся крупным успехом в количественном описании реакций, сопровождающихся образованием промежуточных соединений в незначительных концентрациях. Возможно, этот метод послужил толчком для «возрождения» кинетических исследований в растворах; во всяком случае, он был быстро пущен в работу энтузиастами изучения механизмов реакций.

Решающим доказательством справедливости закона действия масс стали, по-видимому, предпринятые в тридцатых годах исследования галогенирования кетонов и родственных превращений. Было показано, что в условиях кислотного катализа, за исключением очень высоких кислотностей, скорость имеет нулевой порядок по галогену и одинакова для хлора, брома и йода. Далее, в сопоставимых условиях скорость рацемизации оптически активных кетонов типа



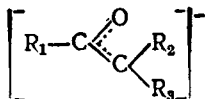
оказалась равной скорости галогенирования [60, 61]. Эти результаты убедительно подтвердили механизм Лепурта. Его «лабильная форма кетона» — «енол



который присутствует только в незначительных количествах, реагирует с галогеном намного быстрее, чем превращается в кетон, и получается оптически неактивным даже из оптически активного кетона. Изменение порядка

реакции по галогену от нулевого до первого при увеличении кислотности (разд. 4.16) является особенно серьезным подтверждением обсуждаемого механизма и полной применимости закона действия масс.

Предпринятое тогда же изучение галогенирования в щелочных средах показало, что при бромировании и иодировании скорости реакции одинаковы, а порядок по галогену равен нулю [62]. Скорость бромирования равна скорости рацемизации [63], а скорость рацемизации близка к скорости дейтерообмена и, вероятно, была бы равна ей при соответствующем учете небольших осложнений [64]. Хлорирование протекает медленнее, чем бромирование или иодирование, и его скорость зависит от концентрации хлора точно таким же образом, как скорость иодирования от концентрации иода в условиях высокой кислотности [61]. Все эти данные можно объяснить двухстадийным механизмом с промежуточным образованием енола или аниона



при соблюдении для каждой стадии закона действия масс.

Закон действия масс уже 30 лет не подвергался серьезным сомнениям и может считаться одним из наиболее твердо установленных обобщений в области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beachell H. C., Meeker T. R., J. Am. Chem. Soc., 78, 1796 (1956).
2. Tables of Chemical Kinetics, Natl. Bur. Std. Circ. 510, 1951, p. XVIII.
3. Brønsted J. N., Kilpatrick M., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., 51, 428 (1929).
4. Kistiakowsky G. B., Mears W., J. Chem. Phys., 5, 687 (1937).
5. Kaufmann H., Wassermann A., Trans. Chem. Soc. (London), 1939, 870.
6. Roberts I., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 59, 1063 (1937).
7. Crowell T. I., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 70, 3444 (1948).
8. Benford G. A., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1938, 929.
9. Waack R., Stevenson P. E., J. Am. Chem. Soc., 87, 1183 (1965).
10. Collins C. J., Advan. Phys. Org. Chem., 2, 1 (1964).
11. Guggenheim E. A., Phil. Mag., (7) 2, 538 (1936).]

12. McCleary H. R., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 63, 2254 (1941).
13. Denbigh K. G., Trans. Faraday Soc., 40, 352 (1944).
14. Burnett R. L., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 80, 2415 (1958).
15. Rand M. J., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 72, 287 (1950).
16. Saldick J., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 72, 283 (1950); Humphreys H. M., Hammett L. P., *ibid.*, 78, 521 (1956).
17. Young H. H., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 72, 280 (1950).
18. Bodenstein M., Lind S. C., Z. Physik. Chem., 57, 168 (1906).
19. Christiansen J. A., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd., 1, 14 (1919); Herzfeld K. F., Z. Elektrochem., 25, 301 (1919); Polanyi M., *ibid.*, 26, 50 (1920).
20. Juwet R. S., Jr., Chiu J., J. Am. Chem. Soc., 83, 1560 (1961).
21. Bartlett P. D., Ross S. D., Swain C. C., J. Am. Chem. Soc., 69, 2971 (1947); Williams T. J., Ind. Eng. Chem., 80, 1631 (1958); Chem. Eng. News, Jan. 8, 1962, 88; Wiberg K. B., Richardson W. H., J. Am. Chem. Soc., 84, 2800 (1962); Schaad L. J., *ibid.*, 85, 3588 (1963); Wiberg K. B., Physical Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1964, app. 8.
22. Bartlett P. D., Vincent J. R., J. Am. Chem. Soc., 55, 4992 (1933).
23. Rakowski A., Z. Physik. Chem., 57, 321 (1907).
24. Matsen F. A., Franklin J. F., J. Am. Chem. Soc., 72, 3337 (1950).
25. Levy J. B., Taft R. W., Jr., Aaron D., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 75, 3955 (1953).
26. Brown H. C., Fletcher R. S., J. Am. Chem. Soc., 71, 1845 (1949).
27. Bodenstein M., Z. Physik. Chem., 85, 329 (1913).
28. Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., 26, 271 (1957); Wong J. T.-F., J. Am. Chem. Soc., 87, 1788 (1965).
29. Zucker L., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 61, 2791 (1939).
30. Briggs G. E., Haldane J. B. S., Biochem. J., 19, 338 (1925).
31. Michaelis L., Menten M. L., Biochem. Z., 49, 333 (1913).
32. Chance B., J. Franklin Inst., 228, 459 (1940).
33. Lineweaver H., Burk D., J. Am. Chem. Soc., 56, 658 (1934).
34. Eadie G. S., J. Biol. Chem., 146, 85 (1942).
35. Ross S. D., Kuntz I., J. Am. Chem. Soc., 76, 3000 (1954).
36. Leimu R., Korte R., Laaksonen E., Lehmuskoski U., Suomen Kemi-
stilehti, 19B, 93 (1946).
37. Humphreys H. M., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 78, 521 (1956).
38. Hartridge H., Roughton F. J. H., Proc. Roy. Soc. (London), A104, 376 (1923).
39. Friess S. L., Lewis E. S., Weissberger A. (eds.), Technique of Organic Chemistry, vol. VIII, pt. 1, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1961.
40. Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 201.
41. Walling C., Helmreich W., J. Am. Chem. Soc., 81, 1144 (1959).
42. Tolgyesi W. S., Can. J. Chem., 43, 343 (1965).
43. Caille S. Y., Corrin R. J. P., Chem. Commun., 1967, 1251.

44. Scheffer F. E. C., Brandsma W. F., Rec. Trav. Chim., 45, 522 (1926); Bradfield A. E., Jones B., J. Chem. Soc., 1928, 1006.
45. Eigen M., Johnson J. S., Ann. Rev. Phys. Chem., 11, 309 (1960).
46. Eigen M., de Maeyer L., Proc. Roy. Soc. (London), A247, 505 (1958).
47. Debye P., Trans. Electrochem. Soc., 82, 265 (1942).
48. Грюнвальд Э., в кн. «Новые проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1969, стр. 207.
49. Eigen M., Chem. Eng. News, Dec. 2, 1963, 38.
50. Eyring H., Hildebrand J. H., Rice S. A., Int. Sci. Techn., March, 1963, 56.
51. Bodenstein M., Z. Elektrochem., 38, 911 (1932).
52. Kistiakowsky W., Z. Physik. Chem., 27, 250 (1898). Эта работа была опубликована в русских журналах на восемь лет раньше.
53. Bodenstein M., Z. Physik. Chem., 13, 56 (1894); 22, 1 (1897).
54. Bredig G., Stern H., Z. Elektrochem., 10, 582 (1904).
55. Lapworth A., J. Chem. Soc., 83, 995 (1903); 85, 30 (1904).
56. Fitzgerald E., Lapworth A., J. Chem. Soc., 93, 2163 (1908); Lapworth A., ibid., 93, 2187 (1908).
57. Goldschmidt H., Z. Elektrochem., 36, 662 (1930).
58. Martinsen H., Z. Physik. Chem., 50, 385 (1905); 59, 605 (1907); 62, 713 (1908).
59. Meerwein H., van Emster K., Ber., 55, 2500 (1922).
60. Ingold C. K., Wilson C. L., J. Chem. Soc., 1934, 773.
61. Bartlett P. D., Stauffer C. H., J. Am. Chem. Soc., 57, 2580 (1935).
62. Bartlett P. D., J. Am. Chem. Soc., 56, 967 (1934).
63. Hsü S. K., Wilson C. L., J. Chem. Soc., 1936, 623.
64. Hsü S. K., Ingold C. K., Wilson C. L., J. Chem. Soc., 1938, 78.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ

65. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Кинетика химических реакций, изд-во «Высшая школа», М., 1969.
66. Лейдлер К., Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», М., 1966.
67. Бенсон С., Основы химической кинетики, изд-во «Мир», М., 1964.
68. Экспериментальные методы химической кинетики, под ред. Эмануэля Н. М., изд-во «Высшая школа», М., 1971.

К РАЗДЕЛУ 4.6

69. Уорсинг А., Геффнер Дж., Методы обработки экспериментальных данных, ИЛ, М., 1953.
70. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А., Математическая обработка физико-химических данных, изд-во МГУ, М., 1970.
71. Пустыльник Е. К., Статистические методы анализа и обработки наблюдений, изд-во «Наука», М., 1968.
72. Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, М., 1960.

73. Батунер Л. М., Позин М. Е., Математические методы в химической технике, изд-во «Химия», Л., 1968.

К РАЗДЕЛАМ 4.9, 4.21 и 4.22

74. Крамерс Х., Вестертерп К., Химические реакторы, расчет и управление ими, изд-во «Химия», М., 1967.
75. Арис Р., Анализ процессов в химических реакторах, изд-во «Химия», Л., 1967.
76. Безденежных А. А., Математические модели химических реакторов, изд-во «Техника», Киев, 1970.
77. Скибида И. П., Майзус Э. К., Эмануэль Н. М., «Кинетические закономерности гомогенных реакций в реакторах идеального перемешивания (открытые системы)», Усп. хим., 38, 3 (1969).

К РАЗДЕЛУ 4.11

78. Заградник Р., «Кинетические уравнения гомогенных реакций», Усп. хим., 30, 1272 (1961).
79. Родигин Н. М., Родигина Э. Н., Последовательные химические реакции (математический анализ и расчет), изд-во АН СССР, М., 1960.

К РАЗДЕЛУ 4.24

80. Колдин Е., Быстрые реакции в растворе, изд-во «Мир», М., 1966.

К РАЗДЕЛАМ 4.25—4.28

81. Крицман В. А., Развитие кинетики органических реакций, изд-во «Наука», М., 1970.
82. Родный Н. И., Основные черты развития химической кинетики в XIX веке, в книге «Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности», изд-во «Наука», М., 1966, стр. 7.

5.1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ
ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Любая общая теория скоростей реакций в растворах стремится представить удельную скорость k в виде произведения двух величин

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (1)$$

$K^\ddagger$ обладает многими свойствами константы равновесия для образования из реагентов переходного комплекса (критического комплекса, переходного состояния). $k^\ddagger$ — некоторая обобщенная скорость, которая почти не зависит от температуры и не зависит от среды, в которой протекает реакция, а также от строения реагентов. Все эти выводы были сделаны на основании следующих данных:

1. В пределах погрешности экспериментальных данных зависимость удельной скорости от обратной температуры обычно изображается прямой линией; то же справедливо и для логарифма константы равновесия. Отклонения от линейности наблюдаются в случае скорости при тех же условиях, что и в случае равновесия [1—3]. (Линейную зависимость $\lg k - 1/T$ называют аррениусовской.)

2. Изменение природы и концентрации присутствующих в растворе ионов оказывает на скорость реакции между ионами такое же влияние, как и на равновесие реакции между ионами, имеющими заряды, равные зарядам реагентов. Это отражено в уравнении солевого эффекта, предложенном Бренстедом в 1922 г. [4] (разд. 4.3). Разумно предположить, как это сделал Бренстед, что закономерности равновесия между ионами являются просто легко

наблюдаемым случаем общей зависимости

$$k = k^{\circ} \frac{\prod (\gamma_i)^{\nu_i}}{\gamma_{\neq}} \quad (2)$$

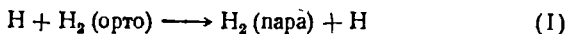
В этом уравнении $\gamma_{\neq}$ — коэффициент активности переходного состояния, произведение берется по коэффициентам активности реагентов, k° — предельное значение, к которому стремится k , когда концентрации всех участвующих в реакции растворенных веществ приближаются к нулю. Закономерности равновесия между ионами легко наблюдаемы потому, что можно предсказать коэффициенты активности ионов в разбавленном растворе.

3. Влияние даже значительных изменений в строении реагента на удельную скорость может быть количественно скоррелировано с влиянием таких же или подобных изменений на константы равновесия. Эти корреляции, которые называют линейными зависимостями свободных энергий, представляют собой линейные соотношения, приложимые как к логарифмам удельных скоростей, так и к логарифмам констант равновесий (разд. 11.2).

5.2. ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ В ХОДЕ РЕАКЦИИ

Идея о существовании переходного состояния, которое находится в равновесии с реагентами, приобрела значительно бóльшую определенность и ценность после работ Поляни, начатых в 1931 г. (см. обзор Эванса и Поляни [5]). Мысль об одновременном присоединении и диссоциации была высказана в 1911 г. Вернером [6] в связи с проблемой вальденовского обращения и возрождена Льюисом [7] в 1923 г.

Поляни сравнил величину энергии активации процесса

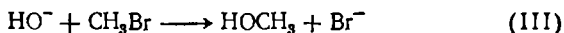


равную 11 ккал, с энергией диссоциации молекулы водорода на атомы (100 ккал). На основании теоретических

соображений, высказанных Лондоном [8], Поляни получил для реакции замещения



ныне хорошо известные энергетические контуры, изображенные на рис. 5.1. Типичным примером реакций замещения в органической химии может служить процесс



На рис. 5.1 абсцисса r_{BC} представляет собой расстояние между центрами непосредственно участвующих в реакции

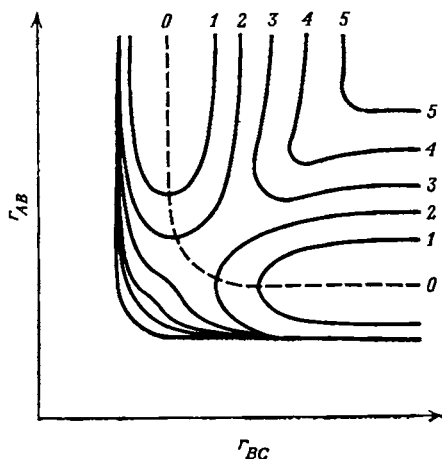


Рис. 5.1. Контурсы потенциальной энергии для системы атомов А, В и С.

атомов В и С, т. е. применительно к реакции (III) между центрами атомов углерода и брома. Ордината r_{AB} соответствует расстоянию между центрами атомов А и В, т. е. между центрами атомов кислорода и углерода в реакции (III). Сплошные линии являются контурами постоянной потенциальной энергии. Приведенный рисунок упрощен, так как действительная картина требует для своего изображения многомерного пространства. Даже в простом

случае реакции (I) для полноты описания было бы необходимо ввести еще одну координату, указывающую угол H—H—H . Для более сложных систем требовалось бы значительно больше координат, включая для реакций в растворах такие координаты, которые описывали бы положение атомов во всех молекулах растворителя, чья энергия заметно изменяется из-за присутствия реагирующих молекул. Однако для любой данной пары значений r_{BC} и r_{AB} будет иметься единственный набор значений всех других координат, который будет отвечать минимально возможной потенциальной энергии системы при данных r_{BC} и r_{AB} . В такого рода изображениях подразумевается, что значения отсутствующих координат соответствуют минимальной энергии. Для реакции (I) вполне разумно ожидать, что минимальные значения энергии будут соответствовать расположению трех атомов водорода на одной прямой. Равным образом логично предполагать, что в реакции (III) угол O—C—Br будет равен или примерно равен 80° .

5.3. КООРДИНАТА РЕАКЦИИ

Из рис. 5.1 видно, что, когда атом А подходит к молекуле BC, энергия понижается, если связь B—C растягивается, причем растягивается тем больше, чем ближе подходит атом А. Можно провести линию (показана пунктиром на рис. 5.1), для всех точек которой значениям абсциссы отвечают значения ординаты, соответствующие минимальной возможной энергии. Единственный из многих возможных путей реакции, для которого увеличение потенциальной энергии все время будет наименьшим из возможных, изобразится движением точки вдоль этой линии из верхнего левого угла рисунка в нижний правый. Расстояние вдоль этой линии называют координатой реакции. По мере увеличения координаты реакции расстояние r_{AB} монотонно уменьшается, а расстояние r_{BC} монотонно возрастает. Сначала потенциальная энергия увеличивается, достигая максимума в седле (перевале), расположенном в нижней левой части рисунка, а затем непрерывно уменьшается. Высота перевала над уровнем долины в верхней

левой части рисунка равна минимальному увеличению потенциальной энергии реагентов, необходимому для протекания реакции. Это увеличение, называемое потенциальной энергией активации, намного меньше энергии разрыва связи В—С

На рис. 5.2 те же соотношения изображены в иной форме. Здесь E_1 — потенциальная энергия молекулы ВС в отсутствие А, E_2 — потенциальная энергия переходного состояния, E_3 — потенциальная энергия молекулы АВ в от-

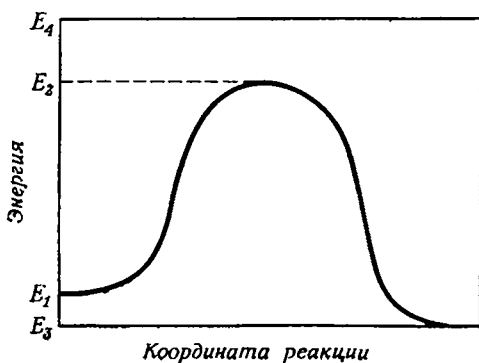


Рис. 5.2. Зависимость энергии от координаты реакции.

сутствие С и E_4 — потенциальная энергия системы, в которой А, В и С удалены на большое расстояние друг от друга, т. е. полностью разорваны связи А—В и В—С. Разность $E_2 - E_1$ равна потенциальной энергии активации, $E_3 - E_1$ — разности потенциальных энергий реагентов и продуктов, $E_4 - E_1$ — энергии диссоциации по связи В—С, $E_4 - E_3$ — энергии диссоциации по связи А—В.

Теория, которая лежит в основе построения графиков типа 5.1 и 5.2, вряд ли может рассматриваться иначе, чем качественная и предположительная. Тем не менее она оказала глубокое влияние на развитие как теоретической, так и практической органической химии. Она была очень важна для понимания стереохимии химических реакций и, следовательно, для развития методов стереоспецифиче-

ского синтеза. Тридцать лет назад все связанное с вальденовским обращением представляло собой область черной магии, где профессионалы, по-видимому, получали наслаждение от мистификации не посвященных в ее тайны.

Качественная картина также оказала большое влияние на развитие представлений о зависимости реакционной способности от строения реагента или от среды, в которой протекает реакция. Важным для этих проблем явился вывод о том, что разрыв старой связи сопровождается образованием новой, а энергия, выделяющаяся при образовании связи, вносит свой вклад в энергию разрыва старой связи. Как неоднократно подчеркивал Поляни, в серии реакций с одними и теми же А и В, но с различными С потенциальная энергия активации должна быть тем больше, чем больше работы требуется для диссоциации связи В—С. В серии реакций с одинаковыми В и С, но различными А потенциальная энергия активации должна быть тем меньше, чем больше работы требуется для диссоциации связи А—В. Иными словами, потенциальная энергия активации тем меньше, чем слабее разрывающаяся связь и чем сильнее образующаяся связь.

Весьма интуитивные правила такого рода оказали сильное влияние на мышление химиков-органиков. Аргументация Поляни придала этим правилам некоторую респектабельность, а также более ясную перспективу преобразования в количественные соотношения. Однако осталась трудность, заключающаяся в том, что рассуждениям о потенциальной энергии еще слишком многого не хватает для того, чтобы они могли использоваться при конкретном рассмотрении равновесий и скоростей химических реакций.

5.4. ДЕТАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Пробел был заполнен Эйрингом [9], который предложил в уравнении (1) принять k^* равной kT/h и выразить K^* через статистическую сумму изменяющейся системы, а не через статистическую сумму стабильной молекулы.

Согласно Эйрингу, предельная удельная скорость k° кинетически простой реакции равна

$$k^\circ = \frac{kT}{h} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} \frac{Q^\ddagger/N_0V}{\prod_i (Q_i^\circ/N_0V)^{\nu_i}} \quad (3)$$

Здесь $\Delta E_0^\ddagger$ представляет собой энергию, требующуюся для образования переходного состояния из реагентов в расчете на 1 моль, когда молекулы в исходном и переходном состояниях находятся на низшем разрешенном энергетическом уровне. Произведение $\prod_i$ берется по всем веществам, включая растворитель, участвующим в образовании переходного состояния. $Q^\ddagger$ — статистическая сумма переходного состояния, деленная на статистическую сумму для движения по координате реакции; следовательно, она является суммой больцмановских членов. Практическим определением k° будет

$$k^\circ = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{v}{\prod_i c_i^{\nu_i}} \quad (4)$$

где в произведение $\prod_i$ входят концентрации только растворенных веществ.

Уравнение (3) можно преобразовать к виду

$$k^\circ = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{\prod_i (q_i^\circ)^{\nu_i}} \quad (5)$$

где (ср. разд. 3.14) $\mathfrak{A}$

$$[q^\ddagger] = e^{-E_0^\ddagger/RT} \frac{Q^\ddagger}{N_0V} \quad (6)$$

Так как $Q^\ddagger$ представляет собой сумму больцмановских членов, разумно и полезно ввести набор функций, которые связаны друг с другом теми же соотношениями, что и

аналогичные термодинамические функции, а именно константу равновесия

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{\prod_I (q_i^\circ)^{\nu_i}} \quad (7)$$

стандартный потенциал активации

$$\Delta\mu^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (8)$$

стандартную энтропию активации

$$\Delta\bar{S}^\ddagger = -\left(\frac{\partial\Delta\mu^\ddagger}{\partial T}\right)_P \quad (9)$$

и стандартную энтальпию активации

$$\Delta\bar{H}^\ddagger = \Delta\mu^\ddagger + T\Delta\bar{S}^\ddagger \quad (10)$$

Уравнения (8) — (10) можно выразить через статистические суммы

$$\mu^\ddagger = E_0^\ddagger - RT \ln \frac{Q^\ddagger}{N_0 V} \quad (11)$$

$$\bar{S}^\ddagger = R \ln \frac{Q^\ddagger}{N_0 V} + RT \left[\frac{\partial \ln (\bar{Q}^\ddagger/V)}{\partial T} \right]_P \quad (12)$$

$$\bar{H}^\ddagger = E_0^\ddagger + RT^2 \left[\frac{\partial \ln (Q^\ddagger/V)}{\partial T} \right]_P \quad (13)$$

Энтропия и энтальпия активации практически находятся из температурных изменений удельной скорости на основании соотношений

$$\begin{aligned} \Delta\bar{S}^\ddagger = & \left[\frac{\partial (RT \ln k^\circ)}{\partial T} \right]_P - R \ln \frac{ekT}{h} - \\ & - R(\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (14)$$

и

$$\Delta\bar{H}^\ddagger = -R \left[\frac{\partial \ln k^\circ}{\partial (1/T)} \right]_P - RT + R(\Sigma \nu) \left[\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial (1/T)} \right]_P \quad (15)$$

$\Sigma \nu$ равно нулю для реакции первого порядка и -1 для реакции второго порядка. Членами, содержащими плотность растворителя ρ° , обычно можно пренебречь.

Полезными численными значениями являются

$$\frac{k}{h} = 2,0836 \cdot 10^{10} \quad \lg \frac{k}{h} = 10,31882$$

$$\frac{ek}{h} = 5,6638 \cdot 10^{10} \quad \lg \frac{ek}{h} = 10,75311$$

$$298,2 \frac{k}{h} = 6,213 \cdot 10^{12} \quad \lg \left(298,2 \frac{k}{h} \right) = 12,7933$$

$$298,2 \frac{ek}{h} = 1,689 \cdot 10^{13} \quad \lg \left(298,2 \frac{ek}{h} \right) = 13,2276$$

В уравнении Аррениуса

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (16)$$

которое было предложено на основании наблюдений, сделанных в 1880 г., энергия активации E и предэкспоненциальный фактор A предполагаются независимыми от температуры. Из сказанного выше вытекает, что

$$E = \Delta \bar{H}^\ddagger + RT - R(\Sigma \nu) \left[\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial (1/T)} \right]_P \quad (17)$$

и

$$R \ln A = \Delta \bar{S}^\ddagger - R \ln \frac{ekT}{h} - RT(\Sigma \nu) \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (18)$$

5.5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДЕТАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Ниже мы в основном будем придерживаться аргументации Эйринга [9]. Каким бы привлекательным это ни казалось, отождествлять переходное состояние с химическим соединением, находящимся в равновесии с реагентами, не представляется возможным. Максимум на кривой зависимости потенциальной энергии от координаты реакции является математической точкой, и поэтому число систем, точно локализованных в максимуме, равно нулю. Будем считать, что в переходном состоянии находятся такие системы, для которых координата реакции находится в узком интервале δ , включающем максимум. Тогда число систем в переходном состоянии будет зависеть от длины

интервала и при достаточно малой длине интервала будет пропорционально ей. Следовательно,

$$N_t = N_0 V_0 c_t \delta \quad (19)$$

где N_t — число систем с координатой реакции в интервале δ , V — объем, в котором протекает реакция, и c_t — коэффициент пропорциональности с размерностью концентрация/длина. Пусть dx/dt — скорость увеличения координаты реакции со временем. Тогда каждая система, которая в данное время находится в интервале δ , должна проходить его за промежуток времени $\delta/(dx/dt)$, так как именно это время необходимо для системы, находящейся в начале интервала. Число систем, которые прореагируют за указанный промежуток времени, равно $N_0 V c_t$, а поэтому за единицу времени прореагирует $N_0 V c_t dx/dt$ систем. Следовательно, скорость реакции в моль $\cdot$ л⁻¹ $\cdot$ с⁻¹ равна

$$v = c_t \frac{dx}{dt} \quad (20)$$

Чтобы применить аппарат статистической механики, рассмотрим ситуацию, когда реакция, скоростью которой в прямом направлении мы интересуемся, находится в состоянии химического равновесия. Согласно обычным соображениям статистической механики

$$\frac{c_t \delta}{\prod c_r} = \frac{1}{2} e^{-\Delta E_0^+ / RT} \frac{Q_t^\circ / N_0 V}{\prod (Q_r^\circ / N_0 V)} \quad (21)$$

Здесь Q_t° — статистическая сумма для системы в максимуме, а индекс r относится к реагентам. Множитель $1/2$ появляется потому, что при равновесии одна половина систем в максимуме движется в направлении прямой реакции, а вторая — в направлении обратной реакции. Разумно полагать, особенно имея в виду принцип независимого сосуществования реакций (разд. 4.26), что число реагирующих систем осталось бы тем же, если бы была подавлена обратная реакция (например, добавлением реагента, быстро и необратимо связывающего один из продуктов реакции). Следовательно, можно предполагать, что уравнение (21) будет справедливо и в отсутствие, и в присутствии обратной реакции. На этом выводе (вероятно,

наиболее уязвимом из всей аргументации) основывается переход от теории равновесия к теории скорости.

Подобно любой другой статистической сумме, Q_i° может быть выражена в виде произведения, где каждый сомножитель соответствует одному независимому движению, на которые может быть разложено движение атомов, образующих систему. Одним из таких движений является движение по координате реакции. Разумно считать, что сомножителем, описывающим это движение, будет теоретическая статистическая сумма для одномерного идеального газа, ограниченного ящиком длиной δ . Тогда

$$Q_i^\circ = \frac{\delta}{h} (2\pi m_r kT)^{1/2} Q^* \quad (22)$$

где Q^* — статистическая сумма, равная произведению сомножителей для всех видов движений в переходном состоянии, кроме движения по координате реакции; m_r — приведенная масса для движения по координате реакции. На основании подобных же соображений величину dx/dt можно приравнять средней скорости молекул массы m_r в одномерном газе, откуда

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{2kT}{\pi m_r} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Из уравнений (20) — (23)

$$k^\circ = \frac{kT}{h} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT} \frac{Q^* / N_0 V}{\prod (Q_i^\circ / N_0 V)} \quad (24)$$

В правую часть уравнения (24) обычно вводят сомножитель κ , называемый трансмиссионным коэффициентом и представляющий собой поправку на число систем, которые проходят через переходное состояние, но не продолжают двигаться в направлении завершения реакции, а отражаются назад. Теоретики предполагают, что для большинства реакций значение κ находится между $1/2$ и 1.

5.6. ОБОСНОВАННОСТЬ ДЕТАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Уравнение (24) правдоподобно теоретически и дает правильные по порядку величины значения энтропии активации некоторых реакций в газовой фазе между про-

стыми молекулами, для которых возможны априорные расчеты [10]. Оно согласуется с тем, что было названо общей теорией переходного состояния, но так было бы с любым уравнением, представляющим удельную скорость в виде произведения универсальной частоты и некоторого сомножителя, который реагирует на изменения температуры, строения реагента и среды таким же образом, как и константа равновесия. Согласованность с общей теорией требует и того, чтобы трансмиссионный коэффициент κ , если он отличается от единицы, не зависел от среды и от строения реагента; именно по этой причине ниже он опущен. В уравнении (24) экспоненциальный член и отношение статистических сумм настолько сильно зависят от температуры, что наличие температуры в частотном множителе kT/h оказывается несущественным.

Независимо от точности уравнения (24) широкая применимость общей теории переходного состояния требует, чтобы, во-первых, величина dx/dt в уравнении (20) не зависела от строения реагента и среды, а также была нечувствительной к температуре; во-вторых, величина $Q_i^\ddagger$ в уравнении (21) была пропорциональна δ и, в-третьих, $Q_i^\ddagger$ имела ту же величину в случае подавленной обратной реакции, что и в случае полностью равновесного состояния системы. Третье условие сводится к требованию, чтобы в случае равновесия число систем, проходящих переходное состояние с правой стороны потенциального барьера, было мало по сравнению с числом систем, за ту же единицу времени достигающих переходного состояния с левой стороны и скатывающихся назад. Только при такой ситуации подавление реакции, протекающей справа налево, уменьшает заселенность переходного состояния в требуемые 2 раза. Но при равновесии число систем, пересекающих переходное состояние справа налево и слева направо, одинаково. Следовательно, третье условие требует, чтобы число систем, пересекающих переходное состояние, было мало по сравнению с числом систем, достигающих переходного состояния и скатывающихся назад. Если это требование не выполняется, то и общая, и детальная теории переходного состояния окажутся неприменимыми.

Для реакции в растворе условие применимости теории переходного состояния требует, чтобы все взаимодействия

переходного состояния со средой устанавливались достаточно быстро для того, чтобы быть одинаковыми и в отсутствие, и в присутствии обратной реакции. К таким взаимодействиям относятся не только короткодействующие (например, ориентация молекул растворителя), но и длиннодействующие взаимодействия между заряженным переходным состоянием и присутствующими в растворе ионами. Поэтому скорость очень быстрых реакций может быть меньше той, которую предсказывает теория переходного состояния. Однако применимость уравнения солевого эффекта Бренстеда показывает, что подобная несостоятельность теории переходного состояния не имеет места, когда период полупревращения для исследуемой реакции составляет минуты или часы. Возможно, но никоим образом не несомненно, что теория переходного состояния справедлива для любой реакции, протекающей с измеримой скоростью.

5.7. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕОРИИ НА ДРУГИЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ

В предыдущих разделах при обосновании теории переходного состояния мы опирались на кривую потенциальной энергии реакции замещения, но полученные результаты могут быть без труда обобщены на случаи реакций других типов. Некатализируемая *цис-транс*-изомеризация может быть представлена как вращение одного ненасыщенного атома углерода вместе с примыкающими к нему группами вокруг связи, которая соединяет его с другим ненасыщенным атомом углерода. Подходящей координатой реакции является угол вращения θ , и зависимость потенциальной энергии от θ будет иметь тот же вид, что и кривая на рис. 5.2. Картина опять-таки будет упрощенной, так как одновременно с изменением θ изменяются другие углы между связями и межатомные расстояния. Но снова будет существовать единственный набор значений этих переменных, которому при данном угле θ соответствует минимальная возможная потенциальная энергия. На графике изображается ход изменения именно этой минимальной возможной энергии.

Когда при реакции непосредственно затрагиваются три связи или три угла, то упрощения, необходимые для

их на случай умеренно концентрированных систем. К этому особенно побуждает существование зависимостей, установленных Бренстедом для солевых эффектов (разд. 4.3 и 5.1). Очевидный путь такого расширения теории заключается в рассмотрении $\Delta\mu^\ddagger$ из уравнения (8) как термодинамической величины и представлении $K^\ddagger$ в виде

$$K^\ddagger = (K^\ddagger)^\circ \frac{\prod (\gamma_i)^{\nu_i}}{\gamma_\ddagger} \quad (25)$$

где γ_i — обычные термодинамические коэффициенты активности реагентов, а $\gamma^\ddagger$ — коэффициент активности системы в переходном состоянии. $(K^\ddagger)^\circ$ является пределом, к которому стремится $K^\ddagger$, когда концентрации всех растворенных веществ приближаются к нулю.

5.9. СОСТАВ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Для кинетически простой реакции с уравнением скорости

$$v = k [A]^a [B]^b \dots \quad (26)$$

существует по крайней мере одно лимитирующее переходное состояние состава $aA + bB + \dots + xS$, где S — растворитель. Значение x , которое может быть положительным, отрицательным или равным нулю, нельзя установить по кинетике реакции. Коэффициенты a , b и т. д. также могут быть отрицательными, положительными или даже дробными (разд. 4.2).

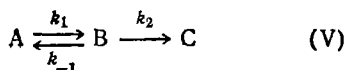
В отношении растворенных реагентов этот вывод является не более чем приложением правила материального баланса к переходному состоянию. В отношении растворителя он отражает тот факт, что степень связывания растворителя любым растворенным веществом является неизвестной величиной (разд. 2.16). Точнее говоря, он соответствует тому факту, что определить порядок реакции по любому реагенту можно только путем наблюдений за изменениями скорости, вызываемыми изменениями концентрации этого реагента в условиях разбавленного раствора. Однако невозможно существенно изменить концентрацию раство-

рителя, не нарушая пределов применимости соотношений, установленных для разбавленных растворов.

Кинетически сложную реакцию всегда можно представить как совокупность кинетически простых реакций или как совокупность кинетически простых реакций, подверженных влиянию подвижных равновесий.

5.10. ЛИМИТИРУЮЩЕЕ ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ ИЛИ ЛИМИТИРУЮЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Тот факт, что некоторая реакция является кинетически простой, еще не означает, что она протекает через одно-единственное лимитирующее переходное состояние. Изменение стандартного потенциала в ходе реакции



схематически показано на рис. 5.3. Для применимости метода стационарных концентраций Боденштейна (разд. 4.15) достаточно, чтобы стандартный потенциал промежуточного соединения В на 2 ккал или более превышал стандартный потенциал А. Если это так, то скорость реакции будет равна

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (27)$$

т. е. будет пропорциональна концентрации А, как и в том случае, когда А прямо превращается в С через одно-единственное переходное состояние.

Если в уравнении (27) каждую из удельных скоростей выразить через отношения q^*/q^0 , то оно примет вид

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{1}{q_A^0 \left[\left(1/q_1^* + 1/q_2^* \right) \right]} \quad (28)$$

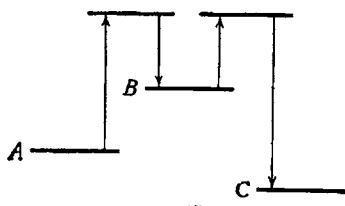


Рис. 5.3. Изменение стандартного потенциала в ходе реакции $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$.

Здесь

$$q_A^\circ = e^{-\mu_A^\circ/RT} = e^{-E_0/RT} \frac{Q_A}{N_0 V} \quad (29)$$

а q_1^* и q_2^* — аналогичные величины для первого и второго переходных состояний. Уравнение (28) выявляет тот факт, что если стандартные потенциалы двух переходных состояний равны, то ни одно из них не может считаться преимущественно лимитирующим. Если же эти потенциалы заметно отличаются, то реакция лимитируется тем переходным состоянием, которое имеет больший стандартный потенциал и меньшую величину q^* , независимо от того, является ли такое переходное состояние первым или вторым.

Другая важная особенность, которую выявляет уравнение (28), — это независимость кинетики реакции от стандартного потенциала промежуточного соединения в тех случаях, когда этот потенциал лишь незначительно превышает сумму стандартных потенциалов реагентов. И наоборот, при таких условиях из кинетических исследований нельзя сделать никаких выводов о стандартном потенциале, энтропии или энтальпии промежуточного соединения.

Здесь имеется забавный парадокс. Если q_1^* и q_2^* равны, то уравнение (28) упрощается до

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{2q_A^\circ} \quad (30)$$

Это, несомненно, означает, что одна половина молекул А, которые за данное время превратились в промежуточное соединение, снова вернется к исходному состоянию, и только вторая половина продолжит путь к образованию продуктов реакции. Но если постепенно увеличивать стандартный потенциал переходного состояния, множитель 2 в знаменателе должен исчезнуть не позже, чем в тот момент, когда стандартный потенциал промежуточного соединения вырастет до уровня стандартного потенциала переходного состояния. Дальше уже не будет иметься промежуточного соединения и станет справедливым соотношение

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_A^\circ} \quad (31)$$

Представляется маловероятным, чтобы это исчезновение в точности совпадало с моментом достижения одинакового уровня стандартных потенциалов.

5.11. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Можно представить себе и параллельные переходные состояния. В любом случае статистическая сумма переходного состояния будет суммой больцмановских членов, причем входящие в них значения энергии в пределах нескольких килокалорий превышают минимальное значение, необходимое для преодоления барьера между реагентами и продуктами реакции. Системы, которые соответствуют этим членам, могут отличаться как по энергии, так и по геометрии или по численности, но все они являются системами, в которых протекают процессы образования и разрыва связей, необходимые для превращения реагентов в продукты реакции. Некоторые из систем могут сильно взаимодействовать с растворителем, а другие взаимодействовать не будут.

Если некоторые из систем значительно отличаются от других по геометрии или по содержанию растворителя, можно (если знать об этом) рассматривать их как изомерные переходные состояния или как переходные состояния, различающиеся содержанием растворителя. Важно, что величина $q^\ddagger$ переходного состояния данной реакции может быть подвержена тем же осложнениям в отношении влияния давления, температуры, строения реагента, что и q° стабильного растворенного вещества (разд. 2.24).

Далее, в частоту прохождения через барьер, разделяющий данные реагенты и данные продукты, значительный вклад могут вносить две (или более) системы переходного состояния, отличающиеся по составу не только содержанием растворителя (разд. 5.26).

5.12. ОБЯЗАТЕЛЬНО ЛИ ОБРАЗОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ?

Эксперименты Жуве и Чью (разд. 4.11) показали, что метилэтилацеталь обязательно образуется в качестве промежуточного соединения в катализируемом кислотой пре-

вращении диэтилацетата в диметилацеталь. Другими словами, из кинетики следовало, что не имеется заметного прямого перехода от диэтильного к диметильному производному, минуя промежуточное соединение. Согласно принципу микроскопической обратимости (разд. 5.29), смешанное соединение также должно быть промежуточным и в обратной реакции. Пользуясь рис. 5.4, можно

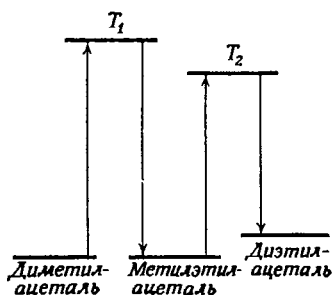
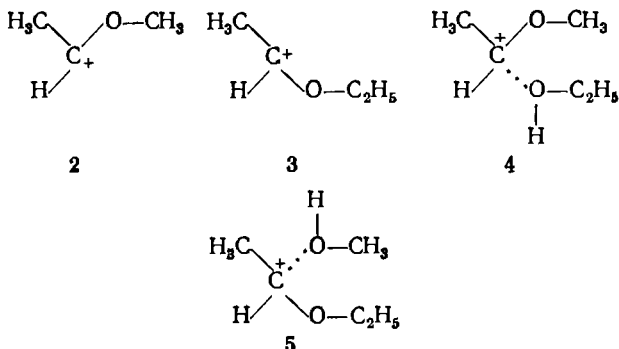


Рис. 5.4. Изменение стандартного потенциала в ходе превращения диметилацетата в диэтилацеталь.

сказать, что система, достигшая уровня T_1 , который на 21 ккал выше уровня стандартного потенциала диметилацетата, должна вернуться на последний в форме метилэтилацетата, прежде чем она сможет достигнуть уровня T_2 , который на 1,2 ккал ниже T_1 .

Вероятно (разд. 10.10), оба эти переходных состояния являются сложными: сначала образуются промежуточные соединения 2 (для T_1) и 3 (для T_2), а переходные состояния, непосредственно предшествующие образованию и расходу метилэтильного соединения, имеют строение 4 и 5 соответственно.

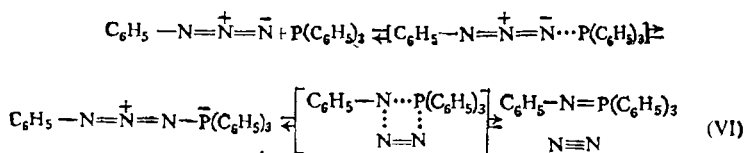


Может показаться удивительным, что предпочтительный путь от одного переходного состояния к другому, которое

расположено лишь немного ниже, заключается сначала в потере, а потом в приобретении большого количества энергии. Следует, однако, учесть, что два переходных состояния отличаются положением протона, удлиняющимися и укорачивающимися связями С—О, распределением молекул растворителя. Поэтому вероятно, что любое продвижение от T_1 к T_2 , которое пойдет не через промежуточное соединение, должно сопровождаться преодолением барьера, заметно большего, чем T_1 или T_2 . Так как заселенность переходного состояния T_1 намного меньше, чем промежуточного метилэтилацетата, прохождение даже через небольшой барьер между T_1 и T_2 совершалось бы с меньшей частотой, чем прохождение от сильно заселенного промежуточного соединения через высокий барьер T_2 .

В подобных ситуациях, когда для описания системы требуется значительное число пространственных координат, рискованно полагаться на энергетические контуры в двумерном изображении или надеяться на механические аналогии.

Леффлер и Темпл [11] привели убедительные данные, свидетельствующие об обязательном образовании промежуточного соединения в реакции фенилазида с трифенилфосфином (VI). Два переходных состояния, изображенные



в скобках, имеют примерно одинаковый стандартный потенциал. Однако прямое превращение одного из них в другое в такой степени сопровождалось бы разрывом, образованием и деформацией связей, что привело бы к значительной энергии активации процесса.

5.13. ПРОДВИЖЕНИЕ ОТ РЕАГЕНТОВ К ПЕРЕХОДНОМУ СОСТОЯНИЮ

Из классической кинетики следует, что скорость образования продукта С из вещества В, находящегося в под-

вижном равновесии с веществом А, равна (разд. 4.18)

$$v = k_2 [B] = K_1 k_2 [A] \quad (32)$$

где k_2 — удельная скорость превращения В в С, а K_1 — константа равновесия взаимопревращения А—В. На основании теории переходного состояния уравнение (32) можно записать в виде

$$v = \frac{kT}{h} \frac{q_B^\circ q^*}{q_A^\circ q_B^\circ} [A] \quad (33)$$

откуда

$$v = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_A^\circ} [A] \quad (34)$$

Точно такой же вид имело бы уравнение для прямого образования С из А.

И без теории переходного состояния очевидно, что эти механизмы кинетически неразличимы, но теория делает ясным, что влияние на скорость реакции температуры, давления или строения (включая изотопное замещение) определяется разностью между влияниями на стандартный потенциал переходного состояния и на сумму стандартных потенциалов реагентов. Ни одно из этих влияний не зависит от механизма, по которому образуется переходное состояние, и поэтому не дает никакой информации об этом механизме.

Теория переходного состояния также делает ясным то обстоятельство, что формальное значение удельной скорости реакции, в которой реагент является подвижной равновесной смесью, определяется формальным значением функции q° реагента (разд. 3.14). Из соотношений

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{q_B^\circ}{q_A^\circ} \quad (35)$$

$$c^{(p)} = [A] + [B] \quad (36)$$

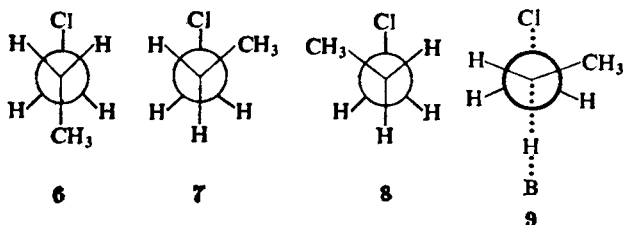
и уравнения (34) следует, что

$$k^{(p)} = \frac{v}{c^{(p)}} = \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_A^\circ + q_B^\circ} \quad (37)$$

5.14. ВОПРОСЫ ПО ПОВОДУ
МЕХАНИЗМА, ИМЕЮЩИЕ
И НЕ ИМЕЮЩИЕ СМЫСЛА

Более 40 лет назад Бриджмен [12] отметил, что если не удастся найти ни одного практического метода, который позволил бы сделать выбор между альтернативными представлениями, то стоит задуматься над тем, являются ли эти представления действительно альтернативными, так как вполне возможно, что силы тратятся на решение бессмысленного вопроса.

В качестве иллюстрации рассмотрим реакцию 1-хлорпропана с сильным основанием, ведущую к образованию олефина. При комнатной температуре 1-хлорпропан является смесью трех приведенных ниже веществ: 6, 7 и 8,



которые присутствуют в сравнимых количествах и образуют подвижную равновесную смесь. Такие вещества химики называют конформерами; энергетический барьер между конформерами составляет 3—4 ккал и взаимоотношения между ними только с количественной, но не с качественной стороны отличаются от взаимоотношений между стабильными изомерами. Конечно, если атомы углерода образуют часть цикла, то одинаковым расположениям атомов будут соответствовать изомеры, неспособные к легкому взаимопревращению. Показано, что образование олефина из циклического соединения затруднено, если строение цикла не позволяет атомам водорода и хлора занимать положения, аналогичные положениям атома хлора и нижнего атома водорода в конформерах 7 и 8. Поэтому разумно предполагать, что в ациклическом, так же как и в циклическом соединении, наиболее благоприятная ориентация в переходном состоянии соответствует

структуре 9 или ее зеркальному изображению. Это связано с тем, что только при такой ориентации начинающееся образование олефиновой π -связи значительно понижает энергию переходного состояния.

Таким образом, имеются веские основания считать, что переходное состояние для образования олефина по своему строению в большей степени сходно с конформерами 7 и 8, чем с конформером 6. С другой стороны, нет очевидных причин, по которым это же переходное состояние не могло бы образовываться из конформера 6, если бы наряду с увеличением энергии и другими изменениями, сопровождающими образование переходного состояния, происходило бы одновременное вращение вокруг этановой связи. Поэтому на вопрос, должен ли конформер 6 перейти в конформер 7 или 8 прежде, чем он образует переходное состояние, по-видимому, можно ответить отрицательно.

Однако вследствие структурного подобия превращение 7 в 9 наверняка должно происходить более часто, чем превращение 6 в 9. Поэтому на вопрос, какой конформер реагента непосредственно предшествует переходному состоянию, можно ответить: по-видимому, чаще 7 или 8, чем 9.

Следует учитывать, что многие системы подходят очень близко к переходному состоянию, но затем скатываются назад. Можно предполагать, что такое скатывание чаще приводит к структурно подобным 7 или 8, чем к структурно не похожему 6. Поэтому на вопрос, каковы относительные суммарные скорости образования переходного состояния из каждого конформера, по-видимому, лучше всего ответить, что для всех трех конформеров эти скорости равны или почти равны.

Даже умозрительно ответы на такие вопросы по поводу механизма реакции кажутся неопределенными, потому что таковы вопросы. В любом случае подобные вопросы ничего не дают, даже если они не кажутся бессмысленными по своей сути.

В противоположность этому вопрос о структуре переходного состояния имеет вполне определенный смысл, и различие между вопросами о механизме и о строении не является просто семантическим. Доводы в пользу структуры 9 опираются на соображения структурного подобия, с которыми в значительной мере связаны успехи органи-

ческой химии, и выводы о строении имеют важное значение для стереохимического аспекта протекания реакций.

5.15. ПРОДВИЖЕНИЕ ОТ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ К ПРОДУКТАМ РЕАКЦИИ

Если бы превращение хлорпроизводного в олефин было в заметной степени обратимым, то часть потенциальной кривой реакции, изображающая продвижение от хлорпроизводного к переходному состоянию, имела бы почти такой же вид, как и в случае практически необратимой реакции. Происходило бы интенсивное движение вперед и назад между хлорпроизводным и системами, едва не достигшими переходного состояния, при этом только немногим системам удавалось бы вырваться из «олефиновой стороны». Если, однако, процесс стал бы практически необратимым в направлении хлорпроизводного, то число систем, приближающихся к переходному состоянию со стороны хлорпроизводного, стало бы незначительным, но вероятный путь спуска для системы, которая в этих условиях, по видимому, пришла бы со стороны олефина, остался бы неизменным. Переходное состояние типа 9 приводило бы главным образом к хлорпроизводному в конформации 7.

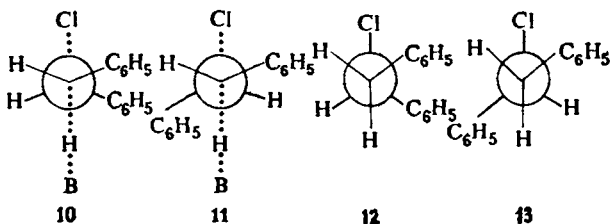
До тех пор пока скорость взаимопревращения конформеров 6, 7 и 8 велика по сравнению со скоростью образования хлорпроизводного, единственным продуктом реакции будет равновесная смесь конформеров; в таких случаях часто говорят, что состав продуктов определяется термодинамическими факторами. Но если продуктами будут не подвижные конформеры, а циклические соединения, не подверженные легким взаимным переходам, то из переходного состояния, похожего на 9, главным образом будет получаться соединение со структурой типа 7.

5.16. ПРИНЦИП КЕРТИНА*

Тесная взаимосвязь между строением переходного состояния и строением продуктов становится особенно

* См. работу Кёртина [13]. Так как Кёртину свойственно умалчивать свои заслуги, этот принцип иногда называют принципом Кёртина — Гаммета.

важной в тех случаях, когда из одного реагента получается нестехиометрическая смесь продуктов, между которыми невозможны легкие взаимные переходы. 1-Хлор-1,2-дифенилэтан взаимодействует с сильными основаниями, образуя смесь *цис*- и *транс*-стильбенов. В этих условиях они не превращаются друг в друга и их соотношение изменяется в зависимости от условий реакции. На основании соображений, высказанных в предыдущем разделе, переходное состояние, приводящее к *цис*-стильбену, должно иметь строение типа 10, а переходное состояние, приводящее к *транс*-стильбену, — строение типа 11. Один из трех конформеров реагента (12), называемый *гош*-конформером,



во многом похож на переходное состояние 10, а другой — 13, называемый *анти*-конформером, — на переходное состояние 11. Можно было бы заключить, что наблюдаемое преобладание в продуктах реакции *транс*-стильбена отражает соответствующее преобладание *анти*-конформера в реагенте. Принцип Кёртина отвергает такой вывод и устанавливает, что отношение екоростей образования *цис*- и *транс*-стильбенов определяется только разностью стандартных потенциалов переходных состояний 10 и 11. Следовательно,

$$\frac{d[S_t]/dt}{d[S_c]/dt} = \frac{q_t^\ddagger}{q_c^\ddagger} \quad (38)$$

где S — стильбен, а индексы c и t относятся к *цис*- и *транс*-изомерам.

Так как три конформера реагента находятся в высокоподвижном равновесии, скорость $d[S_t]/dt$ равна (разд. 5.13

$$\frac{d[S_t]}{dt} = \frac{kT}{h} \frac{q_t^\ddagger}{\Sigma q^0} \quad (39)$$

где суммирование ведется по всем трем конформерам. По тем же причинам

$$\frac{d[S_c]}{dt} = \frac{kT}{h} \frac{q_c^{\ddagger}}{\Sigma q^{\circ}} \quad (40)$$

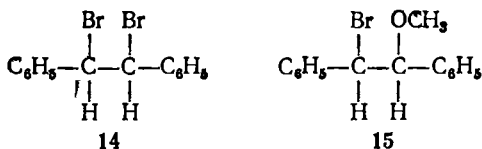
Из уравнений (39) и (40) непосредственно вытекает соотношение (38).

В подобных случаях говорят, что состав продуктов определяется кинетическими факторами.

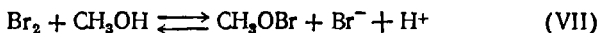
5.17. РЕАКЦИЯ СТИЛЬБЕНА С БРОМОМ В МЕТАНОЛЕ

Вместо одного лимитирующего переходного состояния в реакции могут образовываться два параллельных переходных состояния, которые приводят к кинетически контролируемому соотношению продуктов. Для информации и понимания было крайне полезным изучение случаев такого рода, когда два параллельных переходных состояния отличались по составу иным образом, чем содержанием растворителя. Классическим примером может служить исследованная Бартлетом и Тарбеллом [14] реакция стильбена с бромом в метанольном растворе.

В результате реакции образуются два продукта — дибромпроизводное (14) и метоксибромпроизводное (15), соотношение между которыми зависит от концентрации бромид-иона.



Если учесть подвижную обратимую реакцию



константа равновесия которой известна независимо от взаимодействия брома со стильбеном, то скорость расщепления брома пропорциональна произведению концентраций стильбена и брома. Поэтому должно существовать лимитирующее переходное состояние, содержащее стиль-

бен, бром, а возможно, и растворитель, которое приводит к образованию промежуточного соединения X. Последнее превращается в метоксибромпроизводное со скоростью

$$\frac{dc_{15}}{dt} = \frac{kT}{h} \frac{q_{15}^{\ddagger}}{q_X} [X] \quad (41)$$

а в дибромпроизводное — со скоростью

$$\frac{dc_{14}}{dt} = \frac{kT}{h} \frac{q_{14}^{\ddagger}}{q_X q_{Br^-}} [X] [Br^-] \quad (42)$$

Следовательно,

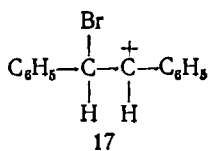
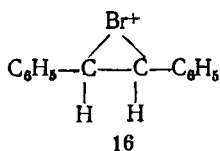
$$\frac{dc_{14}/dt}{dc_{15}/dt} = \frac{q_{14}^{\ddagger}}{q_{15}^{\ddagger} q_{Br^-}} [Br^-] \quad (43)$$

Уравнение (43) находится в количественном согласии с экспериментальными данными по составу продуктов.

Утверждение о существовании промежуточного соединения, которое, по определению, имеет меньший стандартный потенциал, чем предшествующее и последующее переходные состояния, требует тщательной проверки. Лимитирующее переходное состояние может перегруппировываться и терять энергию, образуя дибромпроизводное без промежуточного соединения, или оно может отщеплять элементы бромистого водорода, переходя в итоге в метоксибромпроизводное опять-таки без образования промежуточного соединения. На основании соображений, высказанных в разд. 5.16, в этом случае относительные количества продуктов определялись бы строением переходного состояния и не зависели бы от имеющейся в растворе концентрации бромид-иона. Тот факт, что изменение концентрации бромид-иона влияет на соотношение продуктов, не изменяя общей скорости реакции, является решающим доводом в пользу присутствия промежуточного соединения.

Удовлетворительное представление о составе и строении промежуточного соединения дает формула 16. Робертс и Кимболл [15] отмечали, что формула 17 неудовлетворительна, так как в ней атом углерода, несущий только

секстет электронов, расположен близко к атому брома, обладающему неподеленной парой электронов; кроме



того, формула 17, в отличие от 16, не способна объяснить стереоспецифичность присоединения брома по oleфиновой двойной связи.

Однако состав промежуточного соединения, не говоря уже о содержании в нем растворителя, нельзя однозначно установить по кинетике процесса. Промежуточное соединение могло бы содержать не один атом брома а два — как лимитирующее переходное состояние. Даже если соответствующие такому составу механизмы являются кинетически возможными, они определенно выглядят менее убедительными, чем механизмы, включающие образование промежуточного соединения 16.

Следует иметь в виду, что скорость реакции промежуточного соединения с ионом брома, возможно, лимитируется диффузией этих реагентов навстречу друг другу. Скорость такого процесса, подобно скорости чисто химического превращения, была бы пропорциональна произведению концентраций промежуточного соединения и бромид-иона. Кинетика не дает никакой другой информации о термодинамических свойствах промежуточного соединения, кроме той, что его стандартный потенциал меньше, чем стандартный потенциал переходных состояний для превращения промежуточного соединения в метоксибромпроизводное или в дибромпроизводное.

5.18. ПРОБЛЕМА МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ

На вопрос о механизмах реакций с участием ионов химии пытались ответить как до, так и после работы Вейля и Морриса [16], хотя эти авторы на примере реакции образования хлорамина показали невозможность решения

подобных проблем на основании только кинетических данных.

Гипохлорит-ион и ион аммония находятся в подвижном равновесии с аммиаком и хлорноватистой кислотой

$$K^{\circ} = \frac{[\text{NH}_3][\text{HOCl}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OCl}^-]} \quad (44)$$

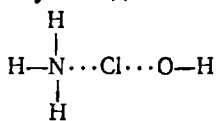
при 25 °C равна 0,017, так что эквимольная смесь ионов аммония и гипохлорита примерно на 13% превращается в аммиак и хлорноватистую кислоту. В растворе, содержащем эти вещества, происходит относительно медленная реакция с образованием хлорамина NH_2Cl , скорость которой может быть выражена уравнением

$$v = k [\text{NH}_4^+][\text{OCl}^-] \quad (45)$$

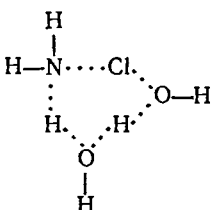
Однако на основании уравнения (44) также справедливо соотношение

$$v = \frac{k}{K} [\text{NH}_3][\text{HOCl}] \quad (46)$$

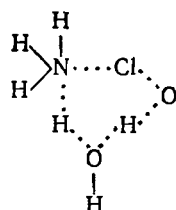
Переходное состояние имеет состав NH_4OCl и, возможно, дополнительно включает еще несколько молекул растворителя. Приемлемое строение может быть изображено формулой 18, но формулы 19 или даже 20 также согласуются с наблюдаемой кинетикой. То же можно сказать и о циклических системах, содержащих большее число молекул воды.



18



19



20

Каково бы ни было строение переходного состояния, удельная скорость k относится к процессу соединения ионов противоположного заряда, а поэтому должна уменьшаться и действительно уменьшается с увеличением общей концентрации ионов (разд. 7.2). Влияние переменной

концентрации ионов на константу K примерно одинаково с влиянием на удельную скорость k . Следовательно, отношение k/K , равное удельной скорости образования нейтрального комплекса из нейтральных реагентов, почти не должно зависеть и действительно почти не зависит от концентрации ионов.

При указанном значении константы равновесия K формальное значение удельной скорости

$$k^{(p)} = \frac{v}{c_N c_C} \quad (47)$$

где

$$c_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (48)$$

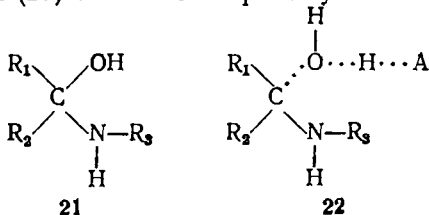
и

$$c_C = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] \quad (49)$$

является несколько усложненной (но не настолько, что в ней нельзя разобраться) функцией c_N , c_C и, если добавлены другие кислоты или основания, концентрации водородных ионов.

5.19. ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ В СИСТЕМАХ С ПОДВИЖНЫМ РАВНОВЕСИЕМ

При реакции альдегидов или кетонов с азотистыми основаниями типа гидроксиламина или семикарбазида образуются два продукта*. Один из них — оксим, семикарбазон и т. п. — является выделяемым конечным продуктом. Другой, обычно не выделяемый и идентифицируемый лишь спектроскопически, вероятно, имеет трое ие аминоспирта (21) и является промежуточным соединением.



* Это открытие принадлежит Дженксу [17] и может служить прекрасным примером того, как много могут дать изобретательность и использование современных приборов для понимания уже хорошо известных реакций.

В нейтральных водных растворах образование аминок спирта — подвижная обратимая реакция, а образование оксима или аналогичного соединения протекает относительно медленно. Константа равновесия для реакции образования аминок спирта такова, что при концентрациях карбонильного соединения и основания порядка 10^{-3} концентрации этих реагентов значительно превышают концентрацию аминок спирта. В таких условиях скорость реакции пропорциональна произведению формальных концентраций карбонильного соединения и основания (разд. 4.19). Соблюдение этой пропорциональности для образования оксимов из широкого ряда карбонильных соединений было показано в работе Фитцпатрика и Геттлера [18], где концентрации реагентов изменялись в 16 раз, а степень протекания реакции доходила до 70—80%.

С другой стороны, при рН около 4 реакция приобретает кинетически более сложный характер, хотя аминок спирт, несомненно, по-прежнему является промежуточным соединением. При уменьшении кислотности понижается скорость превращения аминок спирта в оксим или аналогичное соединение, и эта стадия постепенно становится единственной лимитирующей. Поэтому весьма вероятно, что при рН около 7 строение переходного состояния сходно со строением аминок спирта и может быть изображено формулой типа 22. При этих значениях рН аминок спирт находится в подвижном равновесии с исходными реагентами и скорость его образования не влияет на скорость превращения в оксим или семикарбазон; удельная скорость образования оксима или семикарбазона равна

$$k = \frac{v}{[A][B][HA]} = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A^\circ q_B^\circ q_{HA}^\circ} \quad (50)$$

где А — карбонильное соединение, В — азотистое основание, НА — кислотный катализатор.

Андерсон и Дженкс [19] изучили взаимодействие серии замещенных беизальдегидов с семикарбазидом и определили не только величины $k[HA]$, но и константы равновесия K для образования аминок спирта. Как видно из данных табл. 5.1, под влиянием заместителя K изменяется в широких пределах, а k остается почти неизменной. Это означает, что заместители оказывают почти одина-

Таблица 5.1

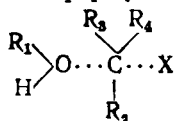
Реакция замещенных бензальдегидов с семикарбазидом
в 25%-ном этаноле при 25 °С и приблизительно нейтральных
значениях pH [19]

Заместитель	k [НА], мин ⁻¹	K
<i>n</i> -CH ₃ O	0,44	0,34
<i>n</i> -CH ₃	0,56	0,62
H	1,08	1,32
<i>n</i> -Cl	0,87	4,14
<i>m</i> -NO ₂	0,57	18,3
<i>p</i> -NO ₂	0,96	40,1

ковое влияние на стандартный потенциал переходного состояния и на стандартный потенциал бензальдегида, но различное влияние на стандартный потенциал аминоспирта. Исходя из того, что при этой кислотности аминоспирт является промежуточным соединением в реакции образования семикарбазона, можно считать, что примерное постоянство k объясняется противоположными изменениями в K и в удельной скорости превращения аминоспирта в семикарбазон. Другими словами, при противоположных изменениях в величинах $\mu_X - \mu_A$ и $\mu^* - \mu_X$, где μ_X — стандартный потенциал аминоспирта, величина $\mu^* - \mu_A$ остается постоянной.

5.20. ПРОБЛЕМА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ

Алкил- или аралкилгалогениды, растворенные в воде или спирте, взаимодействуют с растворителем, образуя спирты или эфиры. В принципе возможно, что имеющаяся в продукте реакции связь С—О частично образуется уже в лимитирующем переходном состоянии, которое можно представить следующей формулой:



где R — алкил, арил или водород, а X — галоген. По терминологии Ингольда, этот механизм обозначают S_N2 .

Однако имеются несомненные случаи протекания реакции в две стадии, причем лимитирующей является стадия разделения галогенпроизводного на ион карбония $R_1R_2R_3C^+$ и ион галогена; такой механизм обозначают S_N1 . Основное различие между двумя механизмами заключается в том, что при механизме S_N2 в лимитирующее переходное состояние входит молекула растворителя, которая стремится образовать с реагирующей системой валентную связь. Такой случай может быть назван стехиометрическим включением растворителя в отличие от множества других путей, по которым молекула растворителя может присоединяться к реагенту или к переходному состоянию.

Вопросы, связанные с экспериментальным распознаванием стехиометрического включения растворителя, решаются нелегко, и им уделяется значительное внимание в работах по физической органической химии.

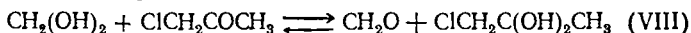
5.21. ЭНТРОПИЯ АКТИВАЦИИ

Так как основной вклад в значение энтропии вносят поступательная и вращательная составляющие, то для реакции в газовой фазе изменение стандартной энтропии отражает главным образом изменение числа молей реагентов. Даже при изомеризации гексена-1 в циклогексан (разд. 3.5) уменьшение стандартной энтропии равно только 6,3 кал/°C, а в большинстве случаев, когда $\Sigma \nu = 0$, оно значительно меньше. Для димеризации пропена в циклогексан ($\Sigma \nu = -1$) $\Delta \bar{S}^\circ = -50$ кал/°C (при стандартном состоянии 1 моль/л), а для тримеризации ацетилен в бензол $\Delta \bar{S}^\circ = -74$ кал/°C.

В согласии с этими представлениями и в соответствии с теорией переходного состояния соединение двух молекул с образованием переходного состояния реакции второго порядка в газовой фазе сопровождается изменением стандартной энтропии от -12 кал/°C (реакция $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$) до -40 кал/°C (реакция димеризации циклопентадиена). Имеется общая тенденция к увеличению $\Delta \bar{S}^\ddagger$ при возраст-

тании сложности молекул. Для реакции третьего порядка $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ $\Delta \bar{S}^\ddagger = -47$ кал/°С при 350 К.

Однако в растворе те движения, которые соответствуют поступательным и вращательным движениям в газовой фазе, вносят меньший вклад в значение стандартной энтропии, чем поступательные и вращательные движения в газовой фазе (разд. 3 12). Следовательно, изменение энтропии, сопровождающее реакцию с $\Sigma \nu \neq 0$, в растворе будет меньше, чем в газовой фазе. Кроме того, для реакций с $\Sigma \nu = 0$ изменение стандартной энтропии в растворе становится большим, чем в газе. Например, по данным табл. 3.2, для реакции в водном растворе



$\Delta \bar{S}^\circ = -24$ кал/°С. Несомненно, это связано с большой ролью, которую для реакций в растворах играет нестехиометрическое включение растворителя.

Таким образом, перспектива распознавания стехиометрического включения растворителя в переходное состояние реакций в растворах на основании энтропии активации не является обнадеживающей. Этот вопрос обсужден в исчерпывающем обзоре Шлегера и Лонга [20].

5.22. СТРУКТУРНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ*

Одно из нормальных колебаний молекулы, содержащей водород, хорошо аппроксимируется движением атома водорода по направлению к атому, с которым он связан, и от него. Обычно считается, что в органических соединениях частота этого валентного колебания находится в области $2800\text{--}3300$ см⁻¹ [21].

Согласно квантовой механике, энергетические уровни гармонического осциллятора определяются выражением

$$\epsilon = (n + 1/2)h\nu \quad (51)$$

где ν — частота, поглощаемая или испускаемая при переходе между соседними уровнями, а n равно 0, 1, 2 и т. д. Для валентных колебаний связей атомов водорода простран-

* В литературе также используется термин «изотопные эффекты субстрата». — *Прим. перев.*

ство энергетических уровней достаточно велико для того, чтобы при температурах, представляющих интерес для реакций органических соединений в растворах, заселенность всех уровней, кроме нижнего, была незначительной. На нижнем уровне сохраняется полкванта ($1/2 h\nu$) колебательной энергии. Поэтому действительная энергия молекулы больше потенциальной, т. е. той энергии, которой обладала бы молекула, если бы все движения можно было бы остановить; эта разность равна по крайней мере сумме полуквантов для нормальных колебаний молекулы. С хорошей степенью приближения частота обратно пропорциональна корню квадратному из массы колеблющегося легкого атома, и поэтому при замене протия на дейтерий она должна уменьшаться в 1,41 раза, а при замене на тритий — в 1,73 раза. Следовательно, замена протия дейтерием уменьшает энергию молекулы на 1200—1500 кал.

Можно предполагать, что в реакциях переноса атома водорода, протона или гидридного иона валентное колебание переносимого водорода почти или совершенно исчезает в переходном состоянии. Если это колебание совсем исчезает, то при переносе D или T энергия переходного состояния будет такой же, как и при переносе H, однако увеличение энергии при образовании переходного состояния из реагентов будет в случае дейтерия на 1200—1500 кал больше, чем в случае протия, а в случае трития еще больше. Если не действуют другие факторы, то скорость переноса дейтерия должна быть в 8—12 раз меньше скорости переноса протия.

Для тех реакций, у которых образование лимитирующего переходного состояния сопровождается частичным переносом протона, наблюдаемые величины отношения k_H/k_D колеблются от 3,3 до 24. Такую ширину интервала можно объяснить множеством причин. Прежде всего следует отметить, что при определении этого отношения возникает серьезная проблема точности [22].

Возможно существование двух последовательных переходных состояний a и b со сравнимыми стандартными потенциалами. Тогда на основании уравнения (28)

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{q_D^\ddagger}{q_H^\ddagger} \frac{1/q_{aD}^\ddagger + 1/q_{bD}^\ddagger}{1/q_{aH}^\ddagger + 1/q_{bH}^\ddagger} \quad (52)$$

Если водород переносится только в переходном состоянии b , но не в a , то приближенно $q_{bD}^{\ddagger} = q_{bH}^{\ddagger}$ и $q_{aD}^{\ddagger}/q_{aH}^{\ddagger} = q_D^{\circ}/q_H^{\circ}$. Тогда независимо от последовательности двух переходных состояний уравнение (52) упрощается до

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{q_b^{\ddagger} + q_{aD}^{\ddagger}}{q_b^{\ddagger} + q_{aH}^{\ddagger}} \quad (53)$$

Поэтому изотопный эффект изменяется от единицы при $q_b^{\ddagger} \gg q_a^{\ddagger}$ (т. е. лимитирующем переходном состоянии a) до нормальной величины $q_{aD}^{\ddagger}/q_{aH}^{\ddagger} = q_D^{\circ}/q_H^{\circ}$ при $q_b^{\ddagger} \ll q_a^{\ddagger}$ (т. е. лимитирующем переходном состоянии b).

Если имеется равновесная смесь веществ А и В, относительно медленно превращающаяся в другое вещество, то

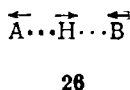
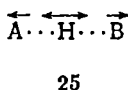
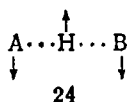
$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{q_H^{\ddagger}}{q_D^{\ddagger}} \frac{q_{AD}^{\circ} + q_{BD}^{\circ}}{q_{AH}^{\circ} + q_{BH}^{\circ}} \quad (54)$$

Поэтому изотопный эффект лежит между $q_{AD}^{\circ}/q_{AH}^{\circ}$ и $q_{BD}^{\circ}/q_{BH}^{\circ}$ и не зависит от механизма образования переходного состояния.

Многие из имеющихся данных относятся к таким реагентам, у которых на дейтерий замещено несколько водородных атомов. При взаимодействии CH_3NO_2 с основанием образуется CH_2NO_2^- , и при этом переносится только один протон, однако при образовании переходного состояния могут изменяться частоты колебаний остальных протонов. Возникающее изменение нулевой энергии накладывается на изменение, вызываемое переносимым протоном. Это вторичный изотопный эффект.

К нормальным колебаниям молекулы реагента относятся и два других, которые можно представить как изгибание связи, примыкающей к водородному атому. В переходном состоянии эти движения превращаются в колебания атома водорода под прямыми углами к линии, соединяющей группы А и В, с которыми протон связан в реагенте и продукте реакции (24). Имеется некоторая вероятность того, что частота этого колебания может быть больше в переходном состоянии, чем в реагенте ([21], стр. 191). Если это так, то суммарный изотопный эффект будет мень-

ше, чем эффект, связанный только с валентными колебаниями.



В переходном состоянии также имеются нормальные колебания типа 25 и 26, причем последнее представляет собой движение с нулевой частотой вдоль координаты реакции. В реагенте аналогом колебаний типа 25 являются поступательные движения, для которых нулевая энергия равна нулю; следовательно, колебание типа 25 увеличивает нулевую энергию переходного состояния относительно реагентов и уменьшает отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$. Если силовые постоянные связей между Н и А и между Н и В почти одинаковы, то частота колебания будет малой, а влияние на изотопный эффект небольшим. Но если при образовании переходного состояния разрыв связи А—Н и образование связи В—Н протекают в незначительной степени или, наоборот, почти полностью завершены, то влияние может быть значительным [23, 24]. Имеются данные, что этот эффект минимален, а суммарный изотопный эффект максимален, когда группы А и В обладают равной основностью [25—27].

Очень большая величина $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 19,5$ при 25 °С найдена Беллом и Гудоллом [28] для реакции 2-нитропропана с 2,6-диметилпиридином в водном растворе; Льюис и Фундебурк [27] установили, что $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 24,1$ для той же реакции в смеси *трет*-бутилового спирта с водой и составляет 24,3 для реакции с 2,4,6-триметилпиридином. Для пространственно менее затрудненных пиридиновых оснований, даже для содержащих один 2-метильный заместитель, отношение не превышает 14,6, а для самого пиридина оно равно только 9,8. И Белл, и Льюис объясняют очень большие величины отношения $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ квантовомеханическим туннельным эффектом (обсуждение этого эффекта см. в работе [21], стр. 205—214).

Реальность вторичных изотопных эффектов не вызывает сомнений. Для сольволиза $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CCl}(\text{CD}_3)_2$ в смеси спирта с водой при 25 °С $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2,35$ [29]; наблюдались

вторичные изотопные эффекты, достигающие 3,3. Изучение вторичных изотопных эффектов должно быть полезным для понимания изменений, происходящих в строении молекул при образовании переходного состояния. Вторичным изотопным эффектам посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ (см. обзоры [30]).

Несмотря на все осложнения, значительные кинетические изотопные эффекты (k_H/k_D порядка 5 или выше), по-видимому, надежно указывают на перенос водорода в лимитирующей стадии реакции. Замечательным примером их использования является работа Уэстгеймера и Николаидеса [31], которые установили, что окисление $(CH_3)_2CHOH$ хромовой кислотой протекает в 6 раз быстрее, чем окисление $(CH_3)_2CDOH$. Это с очевидностью указывает на то, что перенос водорода, связанного с углеродным атомом, происходит на лимитирующей стадии.

5.23. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Разность стандартных потенциалов вещества, растворенного в обычной и дейтерированной воде, равна

$$\mu_H^\circ - \mu_D^\circ = -RT \ln \frac{q_H^{\circ(p)}}{q_D^{\circ(p)}} \quad (55)$$

Если между растворителем и растворенным веществом имеется значительное взаимодействие, то на основании уравнения (3.27)

$$\frac{q_H^{\circ(p)}}{q_D^{\circ(p)}} = \frac{\sum_i q_H^{\circ(s)} / (q_{H_2O}^\circ)^{x_i}}{\sum_i q_D^{\circ(s)} / (q_{D_2O}^\circ)^{x_i}} \quad (56)$$

где $q_{H_2O}^\circ$ и $q_{D_2O}^\circ$ — статистические суммы несвязанных H_2O и D_2O , а x_i — число молекул растворителя, на которые влияет присутствие растворенного вещества. Ясно, что возможен изотопный эффект, и притом не столь уж малый.

В некоторых случаях отношение $q_H^{\circ(p)} / q_D^{\circ(p)}$ можно определить экспериментально, так как оно равно обратному

отношению парциальных давлений растворенного вещества в двух растворителях. Для CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I при 40°C эти отношения равны 0,95, 1,03, 1,065 и 1,08 соответственно [32]; для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ — 1,25 при 25°C [32]; для *трет*-бутилхлорида — $1 \pm 0,05$ при 15°C [33]. Весьма удивительно, что эти изотопные эффекты так близки к единице. Изменения парциального молярного объема, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости алкилгалогенидов, наблюдаемые при их переходе из газовой фазы в раствор, свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия между растворенным веществом и растворителем [34]. Как отметил Торнтон [35], по-видимому, необходимо предположить, что при взаимодействии растворенного вещества с растворителем некоторые силовые постоянные увеличиваются, а другие уменьшаются.

В реакциях гидролиза упомянутых веществ подобная компенсация менее удовлетворительна. Отношение удельных скоростей гидролиза в H_2O и D_2O ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$) равно 1,36, 1,28 и 1,33 для CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I при 40°C , 1,13 для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ при 25°C , 1,35 для *трет*-бутилхлорида при 15°C . Отсюда следует, что отношение величин $q^\ddagger$ переходных состояний в двух растворителях равно 1,40, 1,36, 1,44, 1,41 и 1,35 соответственно.

В кислотно-основных реакциях, протекающих с измеримыми скоростями, а также в реакциях, катализируемых кислотами или основаниями, наблюдались более заметные изотопные эффекты растворителей. Бантон и Шайнер [36] приводят величины $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$, изменяющиеся от 0,5 до примерно 6, и объясняют их изменениями колебаний всех изотопно замещенных атомов водорода в реагенте, переходном состоянии и в молекулах растворителя, связанных между собой водородными связями. Возможная интерпретация также обсуждается Свеном и Торнтоном [37], Кривым, Стейнвандом и Кейзером [38], Кресге и Онвудом [39].

Одно время предполагали, что существуют простые корреляции изотопного эффекта растворителя с механизмом реакций, сопровождающихся переносом протона или стехиометрическим включением растворителя в переходные состояния; однако эти предположения не оправдались.

5.24. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Согласно теории переходного состояния, зависимость удельной скорости от давления дается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln k^\circ}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}(\bar{V}^\ddagger - \Pi \bar{V}^\circ) - (n-1) \left(\frac{\partial \ln \rho^\circ}{\partial P}\right)_T \quad (57)$$

где $\bar{V}^\circ$ и $\bar{V}^\ddagger$ — предельные парциальные молярные объемы реагентов и переходного состояния, n — порядок реакции, а ρ° — плотность растворителя, которая входит в уравнение потому, что k выражается в молях на литр. Так как V зачастую заметно зависят от давления, рискованно заменять производную отношением конечных разностей [40].

Если между растворенным веществом и растворителем имеется сильное взаимодействие, то в уравнение (57) должны входить формальные значения объемов, так как это уравнение опирается на формальные значения стандартных потенциалов

$$\frac{\partial \ln k^\circ}{\partial P} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial (\mu^{(p)} - \Sigma \mu_i^{(p)})}{\partial P} \quad (58)$$

Дифференцируя уравнение (2.51), проводя подстановку из уравнения (2.152) и опуская члены, содержащие плотность, получим

$$\bar{V}^{(p)} = \bar{V}^{(s)} + \frac{RT \sum_i K_i^\circ \left(\partial \ln K_i^\circ / \partial P\right)}{1 + \sum_i K_i^\circ} \quad (59)$$

Так как

$$-RT \ln K_i^\circ = \mu_i^\circ - x_i \mu_s^\circ - \mu_0 \quad (60)$$

то

$$\bar{V}^{(p)} = \bar{V}_0^{(s)} + \sum_i \frac{K_i^\circ}{1 + K_i^\circ} (\bar{V}_i - \bar{V}_0 - x_i \bar{V}_s) \quad (61)$$

Поскольку значения K зависят от давления, $\bar{V}^{(p)}$ может быть сложной функцией давления, природы растворенного вещества или переходного состояния, а также числа и вида присутствующих сольватов или изомеров.

Тем не менее некоторые закономерности, по-видимому, существуют. Для реакций образования ионов из нейтральных молекул в полярных растворителях величины $\Delta \bar{V}^\circ$ всегда отрицательны; например, для ионизации одноосновных кислот в воде $\Delta \bar{V}^\circ$ составляет около $-15 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для реакций сольволиза, кватернизации третичных аминов и нуклеофильного ароматического замещения величины $\Delta \bar{V}^\ddagger$ также отрицательны и достигают $-70 \text{ см}^3/\text{моль}$ (см. обзор Ле Нобла [41]). В этих реакциях имеется высокополярное переходное состояние, которое образуется из менее полярных реагентов, и отрицательные значения $\Delta \bar{V}^\ddagger$ можно объяснить интенсивным взаимодействием иона или молекулы, содержащей сильный диполь, с полярной молекулой растворителя.

Для реакций типа $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$, где переходное состояние и реагент имеют одинаковый заряд, величины $\Delta \bar{V}^\ddagger$ около -8 могут отражать изменение объема растворенного вещества [40]. Положительные величины порядка 9—10, найденные для гидролиза замещенных ионов фенилдиазония, могут соответствовать переносу заряда с атома азота на углеродные атомы кольца при образовании переходного состояния и вызванному этим уменьшению взаимодействия с растворителем.

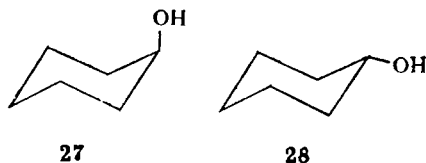
Уолли [40] подразделил кислотнокатализируемые реакции в воде на две группы: для одной группы значения $\Delta \bar{V}^\ddagger$ изменяются от -2 до $6 \text{ см}^3/\text{моль}$, а для другой находятся главным образом между -6 и -10 , хотя иногда встречаются и намного более отрицательные значения. Он предположил (правда, в несколько других выражениях), что во второй группе в отличие от первой имеется стехиометрическое включение растворителя.

Вообще изучение эффектов давления может дать многое для понимания состава и строения переходных состояний.

5.25. СИСТЕМЫ С ПОДВИЖНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ В ИСХОДНЫХ И КОНЕЧНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Имеется много данных в пользу того, что циклогексанол существует в виде подвижной равновесной смеси двух

конформационных изомеров — аксиального (27) и экваториального (28) (см., например, [42]).



Вычислено, что стандартный потенциал барьера между конформерами превышает стандартный потенциал самих конформеров примерно на 10 ккал. Поэтому удельная скорость взаимопревращения конформеров должна быть порядка 10^6 с^{-1} , т. е. очень большой по сравнению с удельной скоростью таких реакций, как этерификация спирта уксусным ангидридом в пиридине, для которых она имеет порядок $10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Барьер примерно такой же высоты, как и в спиртах, существует между конформерами ацетатов. Так как ацетилирование не затрагивает атомы кольца, разумно предположить что системы, образующие переходное состояние реакции ацетилирования, могут быть разделены на две группы: T_A и T_E , имеющие аксиальную и экваториальную конформации соответственно. Удельная скорость образования ацетата пропорциональна сумме концентраций систем в обоих переходных состояниях, т. е. $c_A^* + c_E^*$. Так как T_A находится в эффективном равновесии с A , а A равновесно с E , то

$$\frac{c_A^*}{[A]} = \frac{q_A^*}{q_A^\circ} \quad (62)$$

и

$$\frac{[A]}{c_A} = \frac{q_A^\circ}{q_A^\circ + q_E^\circ} \quad (63)$$

где $c_A = [A] + [E]$. Следовательно,

$$\frac{c_A^*}{c_A} = \frac{q_A^*}{q_A^\circ + q_E^\circ} \quad (64)$$

Аналогично

$$\frac{c_E^*}{c_A} = \frac{q_E^*}{q_A^\circ + q_E^\circ} \quad (65)$$

Отсюда вытекает, что

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{q_A^\ddagger + q_E^\ddagger}{q_A^\circ + q_E^\circ} \quad (66)$$

Последнее выражение идентично, хотя внешне это и не кажется, той зависимости, которая выводится из принципа независимого сосуществования реакций (разд. 4.26). Если

$$v = k_A [A] + k_E [E] \quad (67)$$

то

$$k^{(p)} = \frac{v}{c_A} = \frac{k_A}{1+K} + \frac{k_E K}{1+K} \quad (68)$$

где K — константа равновесия для превращения аксиального конформера в экваториальный. Отсюда

$$\frac{h}{kT} k^{(p)} = \frac{q_A^\ddagger}{q_A^\circ} \frac{1}{1 + q_E^\circ/q_A^\circ} + \frac{q_E^\ddagger}{q_E^\circ} \frac{q_E^\circ/q_A^\circ}{1 + q_E^\circ/q_A^\circ} \quad (69)$$

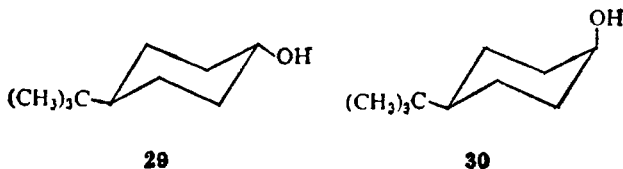
что идентично уравнению (66).

Уравнение (66) можно записать в виде

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{q_A^\ddagger/q_A^\circ + K (q_E^\ddagger/q_E^\circ)}{1 + K} \quad (70)$$

В такой форме оно было выведено Уинстейном и Холнессом [43], а также Илиелом и Лукачем [44].

4-*трет*-Бутилциклогексанол существует в виде одного из двух конфигурационных изомеров (*цис* или *транс*), которые не могут легко переходить друг в друга. Вероятно, из-за большого объема *трет*-бутильной группы для нее реализуется только экваториальная конформация; следовательно, гидроксильная группа будет экваториальной в *транс-трет*-бутилпроизводном (29) и аксиальной в *цис*-изомере (30).



Так как *трет*-бутильная и гидроксильная группы далеко удалены друг от друга, разумно предположить, что влияние *трет*-бутильной группы на стандартный потенциал аксиального конформера переходного состояния в реакции ацилирования будет почти таким же, как и влияние на стандартный потенциал аксиального конформера циклогексанола. Если это так, то отношение $q_A^\ddagger/q_A^\circ$ будет почти одинаковым для *цис-трет*-бутилпроизводного и для незамещенного циклогексанола. Кроме того, можно ожидать, что отношение $q_E^\ddagger/q_E^\circ$ будет одинаково для *транс-трет*-бутилпроизводного и для незамещенного циклогексанола. Поэтому в кинетическом методе конформационного анализа [43] предполагается, что в уравнении (70) величину $(kT/h)(q_A^\ddagger/q_A^\circ)$ можно заменить удельной скоростью ацетилирования *цис-трет*-бутилциклогексанола (k_c), а величину $(kT/h)(q_E^\ddagger/q_E^\circ)$ — удельной скоростью ацетилирования *транс-трет*-бутилциклогексанола (k_t). Это приводит к соотношению

$$k^{(p)} = \frac{k_c + Kk_t}{1 + K} \quad (71)$$

В тех условиях, при которых наблюдаемая величина $k^{(p)}$ для ацетилирования циклогексанола равна $8,60 \cdot 10^{-5}$, k_c и k_t для ацетилирования двух *трет*-бутилциклогексанолов равны $2,92 \cdot 10^{-5}$ и $10,8 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Отсюда $K = 2,58$, что не слишком отличается от величин 2,8—3,3, полученных с помощью других методов конформационного анализа [45]. Подобное же согласие наблюдалось во многих, но не во всех случаях, когда кинетические методы определения K для производных циклогексана сравнивались с другими [46].

Если, однако, в реакции разрывается связь с кольцевым углеродным атомом, то можно представить, что в переходном состоянии исчезает различие между аксиальной и экваториальной конформациями. Тогда уравнение (66) примет вид

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A^\circ + q_E^\circ} \quad (72)$$

а уравнение (71) преобразуется в

$$\frac{1}{k^{(p)}} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_t} \quad (73)$$

В этом случае $k^{(p)}$ будет равна или меньше, чем наименьшая из величин k_c и k_t , в то время как в случае, отвечающем уравнению (71), она всегда будет лежать между ними. По-видимому, не известно ни одного достоверного случая, когда бы экспериментальное значение $k^{(p)}$ не попадало в интервал, ограниченный k_c и k_t [47].

Предполагалось, что когда применимо уравнение (71), то формальное значение энthalпии активации $\Delta \bar{H}^{+(p)}$ должно лежать между $\Delta \bar{H}_c^+$ и $\Delta \bar{H}_t^+$ [48]. Однако дифференцирование уравнения (71) и использование соотношения

$$\frac{dK}{dT} = \frac{K\Delta \bar{H}^\circ}{RT^2}$$

приводит к выражению

$$\Delta \bar{H}^{+(p)} = \frac{k_c \Delta \bar{H}_c^+ + K k_t \Delta \bar{H}_t^+}{k_c + K k_t} + \frac{K (k_t - k_c)}{(1 + K) (k_c + K k_t)} \Delta \bar{H}^\circ \quad (74)$$

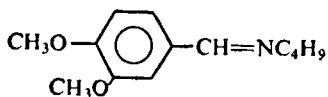
где $\Delta \bar{H}^\circ$ — изменение стандартной энthalпии для превращения аксиального реагента в экваториальный. Первый член в правой части этого уравнения представляет собой взвешенное среднее величин $\Delta \bar{H}_c^+$ и $\Delta \bar{H}_t^+$, но из-за наличия второго члена значение $\Delta \bar{H}^{+(p)}$ может лежать вне пределов интервала, ограниченного усредняемыми величинами.

5.26. КАТАЛИЗ

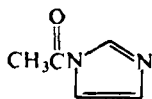
Если скорость превращения вещества А в продукт Р увеличивается в присутствии вещества С и при этом стехиометрия превращения А в Р не изменяется, то вещество С называют катализатором данной реакции; А часто называют субстратом. Во многих случаях имеются кинетические данные, убедительно показывающие, что катализируемая реакция протекает как многостадийный процесс: сначала А и С образуют промежуточное соединение, которое затем превращается в продукт Р с одновременной регенерацией катализатора С. Еще в 1902 г. Федерлин

[49] показал, что катализируемое HI взаимодействие $K_2S_2O_8$ с H_3PO_3 можно полностью объяснить протеканием двух независимых последовательных реакций сравнимой скорости: восстановления персульфата иодидом и окисления фосфита иодом.

Кроуэлл и Пек [50] установили, что кинетика катализируемой бутиламином конденсации пипероналя с нитрометаном имеет сложный характер, который с очевидностью указывает на образование в качестве промежуточного соединения азометина (31).



31



32

Образование промежуточного ацетилимидазола (32) при катализируемом имидазолом гидролизе *n*-нитрофенил-ацетата было подтверждено количественным изучением кинетики образования и распада этого вещества [51]. Реакция ацетилфенил- или ацетилэтилфосфата с тиолами в отсутствие катализатора протекает с незначительной скоростью; реакция катализируется имидазолом, и при этом ее скорость не зависит от концентрации тиола [52]. Следовательно, должно быть промежуточное соединение — предположительно ацетилимидазол, которое образуется при взаимодействии фосфатного производного с имидазолом и затем быстро реагирует с тиолом. Большое число других примеров подобного каталитического действия, которое часто называют нуклеофильным катализом, приведено в обзорах Бендера [53] и Дженкса [54].

В кинетике каталитических реакций не встречается иных проблем, кроме общих для любой кинетически сложной реакции. Однако само существование катализа поднимает интригующие и важные проблемы связи строения с реакционной способностью. Почему, например, реакция *n*-нитрофенилацетата с имидазолом должна протекать быстрее, чем его гидролиз, когда продукт реакции с имидазолом менее стабилен к гидролизу, чем *n*-нитрофенилацетат? Если имидазол катализирует гидролиз нитро-

фенилацетата, то почему он не катализирует гидролиз этилацетата?

Изменение стандартного потенциала при каталитической и некаталитической реакциях схематически показано на рис. 5.5. С точки зрения утверждений Поляни (разд. 5.3), ныне вполне принятых химиками, эта схема целиком ошибочна. Так как энергия I выше, чем энергия

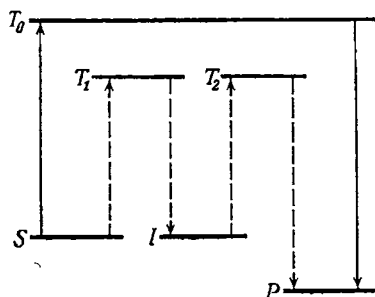


Рис. 5.5. Изменение стандартного потенциала в ходе катализируемой и некатализируемой реакций.

S — субстрат, P — продукт, I — промежуточное соединение, T_0 — переходное состояние некатализируемой реакции, T_1 — переходное состояние для превращения S в I , T_2 — переходное состояние для превращения I в P . Пунктирные стрелки, соответствуют ходу катализируемой реакции, а сплошные — ходу некатализируемой реакции.

P , энергия T_1 должна быть выше, а не ниже, чем T_0 . Так как уменьшение энергии при переходе от I к P больше, чем при переходе от S к I , энергия T_2 должна быть меньше, чем энергия T_1 , вместо того чтобы быть примерно равной ей. Таким образом, широко применимое правило Поляни оказывается в случае катализа дважды несостоятельным.

Если реагент A и вещество C находятся в подвижном равновесии с соединением AC , которое имеет тот же состав, что и лимитирующее переходное состояние для превращения A в P , то скорость катализируемого образования P можно выразить в виде

$$v = \frac{kT}{h} \frac{q_{AC}^{\ddagger}}{q_{AC}} [AC] \quad (75)$$

или

$$v = \frac{kT}{h} \frac{q_{AC}^{\ddagger}}{q_A q_C} [A] [C] \quad (76)$$

где $q_{AC}^{\ddagger}$ относится к переходному состоянию катализируемой реакции. Вопрос о том, достигается ли переходное состояние через первоначальное образование AC или обра-

зуются прямо из А и С, минуя АС, не относится к делу и, вероятно, не имеет смысла (разд. 5.14). Поэтому следует понимать, что катализ возможен без образования соединения А с С, если только кто-нибудь не станет называть таким соединением переходное состояние. В самом деле, соединение АС, не являющееся переходным состоянием, может иметь строение, соответствующее шагу назад, а не вперед, в смысле приближения к переходному состоянию.

Если, как это часто бывает, одновременно с катализируемой реакцией в заметной степени протекает и некатализируемая, то скорость образования Р равна

$$v = \frac{kT}{h} \left(\frac{q_A^\ddagger}{q_A} [A] + \frac{q_{AC}^\ddagger}{q_A q_C} [A] [C] \right) \quad (77)$$

или

$$v = \frac{kT}{h} \frac{q_A^\ddagger}{q_A} [A] \left(1 + \frac{q_{AC}^\ddagger}{q_A^\ddagger q_C} [C] \right) \quad (78)$$

Величина $q_{AC}^\ddagger / q_A^\ddagger q_C$ может быть названа константой равновесия $K_{AC}^\ddagger$ для превращения переходного состояния, не содержащего С, в переходное состояние, содержащее С*.

Если соединение АС образуется в незначительных количествах, то формальная концентрация c_A равна $[A]$ и

$$k^{(p)} = \frac{kT}{h} \frac{q_A^\ddagger}{q_A} (1 + K_{AC}^\ddagger [C]) \quad (79)$$

Если ускорение, вызываемое катализатором, определить как

$$\alpha = \frac{k^{(p)} - k_u}{k_u} \quad (80)$$

где k_u — удельная скорость некатализируемой реакции, то

$$\alpha = K_{AC}^\ddagger [C] \quad (81)$$

Хорошим примером такого рода катализа может служить влияние солей на скорость многих сольволитических

* Последующая аргументация в основном заимствована у Курца [55].

реакций в плохо ионизирующих растворителях типа уксусной кислоты, ацетона, тетрагидрофурана и т. п. [56]. Для самых разнообразных солей, растворителей и сольволизующихся веществ влияние добавок соли S хорошо описывается уравнением

$$k = k^{\circ} (1 + b [S]) \quad (82)$$

хотя в некоторых случаях, особенно когда влияние очень велико, заметную роль играет дополнительный член, содержащий $[S]^2$; иногда специфическое влияние оказывает перхлорат лития (разд. 6.15). Наблюдались значения b , достигающие 20 000 (для влияния перхлората лития на сольволиз спироциенил- n -нитробензоата в ацетоне); для реакций в уксусной кислоте типичными являются величины 10—40.

На основании уравнения (79) b равно константе равновесия для превращения переходного состояния, не содержащего соли, в переходное состояние, содержащее одну молекулу соли. Тот факт, что зависимость $k - [S]$ линейна или имеет положительную кривизну, показывает, что степень соединения реагента с солью слишком мала, для того чтобы повлиять на кинетику. Разумное объяснение этого солевого эффекта допускает, что между солью, присутствующей предпочтительно в виде ионных пар, и переходным состоянием образуется нечто вроде мультипольного комплекса (разд. 8.30).

Когда соединение AC образуется в значительных количествах, величины $[A]$ и $[C]$ в уравнении (78) определяются соотношениями

$$\frac{[AC]}{[A][C]} = K_{AC}^{\circ} = \frac{q_{AC}^{\circ}}{q_A^{\circ} q_C^{\circ}} \quad (83)$$

$$c_A = [A] + [AC] \quad (84)$$

и

$$c_C = [C] + [AC] \quad (85)$$

где c_A и c_C — формальные концентрации. Полученную систему уравнений можно решить точно, но решение будет иметь сложный вид. Представляют интерес два предельных случая, описываемые более простыми уравнениями. Если

c_C велика по сравнению с c_A или поддерживается постоянной, то в хорошем приближении $[C] = c_C$ и

$$[A] = \frac{c_A}{1 + K_{AC}^{\circ} c_C} \quad (86)$$

Отсюда на основании уравнения (78)

$$k^{(p)} = k^{\circ} \frac{1 + K_{AC}^{\ast} c_C}{1 + K_{AC}^{\circ} c_C} \quad (87)$$

Дифференцируя по c_C , получим

$$\frac{dk^{(p)}}{dc_C} = k^{\circ} \frac{K_{AC}^{\ast} - K_{AC}^{\circ}}{(1 + K_{AC}^{\circ} c_C)^2} \quad (88)$$

Следовательно, ускорение будет наблюдаться только в том случае, если $K_{AC}^{\ast} > K_{AC}^{\circ}$, т. е. если комплекс, образуемый переходным состоянием, более стабилен, чем комплекс, образуемый реагентом. В любом случае зависимость $k^{(p)} - c_C$ будет иметь значительную кривизну, причем знак кривизны будет обратен знаку наклона. Условие, необходимое для применимости уравнения (87), можно легко выполнить в большинстве, если не во всех случаях катализа кислотами или основаниями.

Если c_C мала по сравнению с c_A и не поддерживается постоянной, то в хорошем приближении $[A] = c_A$ и

$$[C] = \frac{c_C}{1 + K_{AC}^{\circ} c_A} \quad (89)$$

откуда

$$k^{(p)} = k^{\circ} \left(1 + \frac{K_{AC}^{\ast} c_C}{1 + K_{AC}^{\circ} c_A} \right) \quad (90)$$

Здесь ускорение будет наблюдаться всегда, когда $K_{AC}^{\ast} > 0$, т. е. всегда, когда переходное состояние образует с C относительно стабильный комплекс. Зависимость $k^{(p)} - c_C$ будет линейной, причем ее наклон будет уменьшаться с возрастанием c_A , пока не достигнет предельной величины, равной k° . Если скорость некатализируемой реакции не-

значительна по сравнению со скоростью катализируемого процесса, то уравнение (90) упростится до

$$k^{(p)} = \frac{k_{AC} K_{AC}^{\circ} c_C}{1 + K_{AC}^{\circ} c_A} \quad (91)$$

где k_{AC} — удельная скорость превращения AC в продукт реакции, равная

$$k_{AC} = \frac{kT}{h} \frac{q_{AC}^{\ddagger}}{q_{AC}^{\circ}} = \frac{kT}{h} \frac{q_A^{\ddagger} (q_{AC}^{\ddagger}/q_A^{\ddagger} q_C^{\circ})}{q_A^{\circ} (q_{AC}^{\circ}/q_A^{\circ} q_C^{\circ})} = \frac{k^{\circ} K_{AC}^{\ddagger}}{K_{AC}^{\circ}} \quad (92)$$

С увеличением c_A при постоянной c_C скорость $v = k^{(p)} c_A$ стремится к постоянной величине $k_{AC} c_C$.

5.27. ПРОДВИЖЕНИЕ ОТ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ К ПРОДУКТАМ РЕАКЦИИ В СЛУЧАЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Возможно, что между лимитирующим переходным состоянием катализируемой реакции и ее конечным продуктом имеется промежуточное соединение, которое все еще содержит С. Однако обязательность этого явления в принципе не больше, чем образования соединения из катализатора С и реагента А в качестве промежуточного перед достижением переходного состояния.

Если принять гипотезу о том, что продвижение от переходного состояния к продукту реакции протекает главным образом таким путем, который в минимальной степени возмущает геометрию переходного состояния (разд. 5.15), то можно предположить, что первым продуктом часто будет такой, в котором Р и С находятся в контакте, хотя и не связаны, и заключены в клетку, образованную молекулами растворителя [57]. Диффузия С и Р в разные стороны требует преодоления дальнейшего энергетического барьера. В принципе этот диффузионный барьер сам по себе может быть достаточно высоким для того, чтобы из одного лимитирующего переходного состояния образовались несколько продуктов реакции, а не один. Имеются

данные (разд. 6.9), что иногда это и происходит в действительности. Доля образования такого продукта обратно пропорциональна разности стандартных потенциалов барьера, препятствующего его образованию, и диффузионного барьера.

5.28. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Уравнение (91) идентично той форме, которую принимает уравнение Михаэлиса — Ментен при наличии подвижного равновесия фермента и субстрата с комплексом фермент — субстрат. Общая форма этого уравнения эквивалентна

$$\frac{kT}{h} \frac{c_E c_S}{v} = \dot{q}_E \dot{q}_S \left(\frac{1}{q_1^*} + \frac{1}{q_2^*} \right) + \frac{\dot{q}_{ES}}{q_2^*} c_S \quad (93)$$

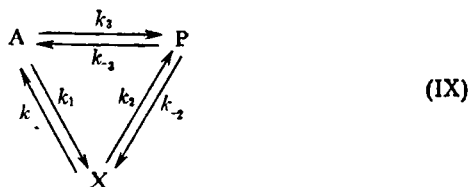
Следовательно, при низких концентрациях субстрата скорость не зависит от стандартного потенциала комплекса фермент — субстрат; при высоких концентрациях субстрата скорость не зависит от стандартных потенциалов фермента и субстрата.

Зависимости, выведенные для гомогенного катализа, при некоторой модификации приложимы и к гетерогенному катализу. Величину $[C]$ в этих зависимостях следует заменить на σm_c , где m_c — масса катализатора, а σ в N_0 раз меньше числа каталитически активных центров в единице массы катализатора. Это справедливо и в тех случаях, когда активные центры распределены по всему объему катализатора (например, при катализе ионообменными смолами [58]) или когда они расположены только на поверхности частиц катализатора. В последнем случае σ равна плотности центров на единицу поверхности частиц, умноженной на отношение поверхности катализатора к его массе.

Даже в пределах одного катализатора энергия занятого центра может широко изменяться от одного центра к другому. То же справедливо для центров, занятых молекулами реагентов, независимо от того, находятся ли они в переходном состоянии или нет. Поэтому при вычислении величины функций q суммирование должно производиться по всем подходящим разновидностям центров.

5.29. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ОБРАТИМОСТЬ ИЛИ ДЕТАЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Принцип микроскопической обратимости или детального равновесия легко выводится из теории переходного состояния, но его трудно вывести каким-либо другим путем. Согласно этому принципу, в системе реакций типа



где все k не зависят от концентраций A , X и P , но могут быть функциями других концентраций, независимыми являются только пять параметров, поскольку шестая величина k определяется зависимостью

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad (94)$$

Любое или все из отношений k_i/k_{-i} можно заменить константой равновесия K_i .

То, что это условие накладывается теорией переходного состояния, можно легко показать заменой k_i на $q_i^\ddagger/q_i^\circ$, что приводит к тождеству

$$\frac{q_3^\ddagger/q_A^\circ}{q_3^\ddagger/q_P^\circ} = \frac{(q_1^\ddagger/q_A^\circ)(q_2^\ddagger/q_X^\circ)}{(q_1^\ddagger/q_X^\circ)(q_2^\ddagger/q_P^\circ)} \quad (95)$$

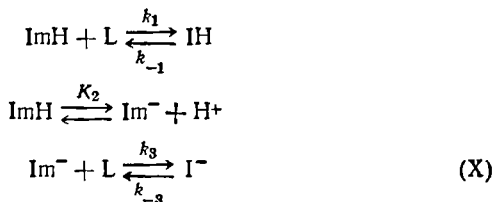
каждая сторона которого сокращается до q_P°/q_A° , т. е. равна термодинамической константе равновесия для превращения A в P^* .

* Автор чрезмерно сужает формулировку принципа детального равновесия. В своем общем виде этот принцип отнюдь не является следствием теории переходного состояния, а представляет собой одно из основных положений статистической термодинамики. Принцип детального равновесия утверждает, что в истинно равновесной системе прямые и обратные микропроцессы (кстати, не обязательно химические) *каждого вида* компенсируют друг друга. Другими словами, число *любых* переходов из состояния 1 в состояние 2 равно числу обратных переходов — из состояния 2 в состоя-

Принятие принципа микроскопической обратимости позволяет показать неосуществимость равновесий, которые Скрабель [59] называет циркуляционными. В крайнем случае циркуляционного равновесия можно было бы принять $k_{-3} = k_1 = k_2 = 0$; тогда А превращалось бы в Р только прямым путем, а обратное превращение Р в А протекало бы только кружным путем — через Х. Циркуляция в указанном смысле возможна, если равенство (94) выполняется не точно; когда левая часть уравнения больше правой, то циркуляция происходит по часовой стрелке, а когда левая часть меньше правой — против часовой стрелки.

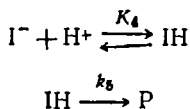
Принцип детального равновесия может быть распространен на циклические превращения с участием большого числа веществ. Его использование помогает избежать опасных ловушек при интерпретации реакций, которые могут протекать как по каталитическому, так и по некаталитическому пути.

Например, Бруис и Бруно [60] предложили следующий механизм для катализируемого имидазолом гидролиза δ -тиовалеролактона:



ние 1. Пусть, например, в равновесной системе (IX) часть молекул А каким-либо путем (скажем, через Р) перейдет в Х. Тогда за то же время равное число молекул Х перейдет в А путем, в точности обратным предыдущему (т. е. тоже через Р, а не непосредственно), что и означает невозможность циркуляционного равновесия.

Что касается собственно уравнения (94), то в виде $K_3 = K_1 K_2$ его можно легко вывести из термодинамических соображений. Поскольку изменение стандартного потенциала в результате реакции не зависит от ее пути, а определяется только конечным и начальным состояниями, то изменение стандартного потенциала в реакции $\text{A} \rightleftharpoons \text{P}$ равно сумме изменений в реакциях $\text{A} \rightleftharpoons \text{X}$ и $\text{X} \rightleftharpoons \text{P}$. Следовательно, $\Delta\mu_3^0 = \Delta\mu_1^0 + \Delta\mu_2^0$ или (см. разд. 2.6) $-RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$, откуда $K_3 = K_1 K_2$. —Прим. перев.



Здесь ImH — имидазол, L — тиовалеролактон, P — продукты реакции (тиовалериановая кислота и имидазол), I^- и IH — промежуточные соединения, к которым приложим метод стационарных концентраций Боденштейна. Для того чтобы зависимость скорости от кислотности соответствовала экспериментальной, необходимо было предположить, что $K_2 k_3$ значительно меньше k_1 , но k_{-3}/K_4 сравнимо с k_{-1} . Как отметили Уэстхеймер и Бендер [61], такое допущение противоречит принципу микроскопической обратимости, поскольку допускает циркуляцию, при которой IH образуется без промежуточного Im^- , но снова образует $\text{ImH} + \text{L}$ со сравнимой скоростью по обоим путям.

В системе реакций (X) имеются два пути, по которым I^- может образовываться из $\text{ImH} + \text{L}$. Рассмотрение этих путей с точки зрения принципа микроскопической обратимости приводит к соотношению

$$K_2 \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{1}{K_4} \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (96)$$

которое эквивалентно уравнению

$$\frac{K_2 k_3}{k_1} = \frac{k_{-3}/K_4}{k_{-1}} \quad (97)$$

а последнее несовместимо с допущением Бруиса и Бруно.

Принципу микроскопической обратимости посвящена обширная и часто противоречивая литература (см. обзор Скрабеля [59]), начало которой, по-видимому, положила книга Толмена [62].

Дэвидсон [63] рассматривает и иллюстрирует принцип микроскопической обратимости просто как «правдоподобное утверждение, опирающееся на предшествующее рассмотрение обратимости уравнений классической механики во времени». Онзагер [64] в своей классической статье по термодинамике необратимых процессов рассматри-

вает уравнения скорости реакций, входящих в систему (IX), а именно

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A] + k_2[X] - (k_{-2} + k_{-3})[P] \quad (98)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_3)[A] + k_{-3}[P] + k_{-1}[X] \quad (99)$$

Если система в целом находится в состоянии равновесия, $d[P]/dt = d[A]/dt = 0$. Исключая $[X]_e$, т. е. равновесную концентрацию X , получим

$$\frac{[P]_e}{[A]_e} = \frac{k_1k_2 + k_{-1}k_3 + k_2k_3}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_{-3} + k_2k_{-3}} \quad (100)$$

Однако здесь, согласно Онзагеру, химикам приходится накладывать очень интересное дополнительное ограничение, а именно: при достигнутом равновесии каждая индивидуальная реакция должна быть сбалансированной. Это означает, что переходы $P_e \rightarrow A_e$ должны происходить столь же часто, как и обратные переходы $P_e \leftarrow A_e$ и т. д., что эквивалентно соотношению

$$k_{-3}[P]_e = k_3[A]_e \quad (101)$$

Тогда уравнение (100) преобразуется в

$$1 = \frac{k_{-1} + k_2 + k_1k_2/k_3}{k_{-1} + k_2 + k_{-1}k_{-2}/k_{-3}} \quad (102)$$

или в

$$\frac{k_{-1}k_{-2}}{k_{-3}} = \frac{k_1k_2}{k_3} \quad (103)$$

что и эквивалентно уравнению (94).

ЛИТЕРАТУРА

1. LaMer V. K., Miller M. L., J. Am. Chem. Soc., 57, 2674 (1935).
2. Hulett J. R., Quart. Rev. (London), 18, 227 (1964).
3. Leffek K. T., Robertson R. E., Sugamori S., J. Am. Chem. Soc., 87, 2097 (1965).
4. Brønsted J. N., Z. Physik. Chem., 102, 169 (1922).
5. Evans M. G., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., 34, 11 (1938).
6. Werner A., Ber., 44, 873 (1911).
7. Lewis G. N., Valence and Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Co., New York, 1923.
8. London F., Z. Elektrochem., 35, 552 (1929).

9. *Eyring H.*, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935).
10. *Wheeler A., Topley B., Eyring H.*, *J. Chem. Phys.*, **4**, 178 (1936).
11. *Leffler J. E., Temple R. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5235 (1967).
12. *Bridgman P. W.*, *The Logic of Modern Physics*, The Macmillan Co., New York, 1927.
13. *Curtin D. Y.*, *Rec. Chem. Progr.*, Kresge-Hooker Sci. Library, **15**, 111 (1954).
14. *Bartlett P. D., Tarbell S. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 466 (1936); см. также *Bell R. P., Pring M.*, *J. Chem. Soc.*, **1966B**, 1119.
15. *Roberts I., Kimball G. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 947 (1937).
16. *Weill I., Morris J. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1664 (1949).
17. *Jencks W. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 475 (1959).
18. *Fitzpatrick F. W., Gettler J. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 530 (1956).
19. *Anderson B. M., Jencks W. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1773 (1960).
20. *Schaleger L. L., Long F. A.*, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **1**, 1 (1963).
21. *Bell R. P.*, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959.
22. *Collins C. J.*, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **2**, 60 (1964).
23. *Westheimer F. H.*, *Chem. Rev.*, **61**, 265 (1961).
24. *Bell R. P.*, *Discussions Faraday Soc.*, **39**, 16 (1965); *Меландер Л.*, *Изотопные эффекты в скоростях реакций*, изд-во «Мир», М., 1964.
25. *Gruen L. C., Long F. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1287 (1967).
26. *Longest J. L., Long F. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1292 (1967).
27. *Lewis E. S., Funderburk L. H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2322 (1967).
28. *Bell R. P., Goodall D. M.*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A294**, 273 (1966).
29. *Shiner V. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2925 (1953).
30. *Thornton E. R.*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 349 (1966); *Халеви Е. А.*, в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 95.
31. *Westheimer F. H., Nicolaides N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 25 (1949).
32. *Swain C. G., Thornton E. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 822 (1962).
33. *Clarke G. A., Williams T. R., Taft R. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2292 (1962).
34. *Laughton P. M., Robertson R. E.*, *Can. J. Chem.*, **43**, 154 (1965).
35. *Thornton E. R.*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 367 (1966).
36. *Bunton C. A., Shiner V. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3207, 3214 (1961).
37. *Swain C. G., Thornton E. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3884 (1961).
38. *Kreevoy M. M., Steinwand P. J., Kayser W. V.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5013 (1964).
39. *Kresge A. J., Onwood D. P.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5014 (1964).
40. *Whalley E.*, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **2**, 93 (1964).
41. *Le Noble W. J.*, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **5**, 207 (1967).
42. *Илиел Э.*, *Стереохимия соединений углерода*, изд-во «Мир», М., 1965, гл. 8.
43. *Winstein S., Holness N. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5562 (1955).
44. *Eliel E. L., Lukach C. A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5986 (1957).

45. *Elieil E. L., Schroeter S.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5031 (1965).
46. *Elieil E. L., Biros F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3334 (1966).
47. *Mateos J. L., Perez C., Kwart H.*, Chem. Commun., **1967**, 125.
48. *Kwart H., Takeshita T.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1161 (1964).
49. *Federlin W.*, Z. Physik. Chem., **41**, 565 (1902).
50. *Crowell T. I., Peck D. W.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1075 (1953).
51. *Brouwer D. M., van der Vlugt M. J., Havinga E.*, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.-Proc., **B60**, 275 (1957).
52. *Jencks W. P., Carriuolo J.*, J. Biol. Chem., **234**, 1272 (1959).
53. *Bender M. L.*, Chem. Rev., **60**, 53 (1960).
54. *Дженкс У.*, в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 342.
55. *Kurz J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 987 (1963).
56. *Fainberg A. H., Winstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2763, 2780 (1956); *Winstein S., Smith S., Darwish D.*, *ibid.*, **81**, 5511 (1959); *Winstein S., Friedrich E. C., Smith S.*, *ibid.*, **86**, 305 (1964).
57. *Franck J., Rabinowitch E.*, Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
58. *Haskell V. C., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1284 (1949); *Bernhard S. A., Hammett L. P.*, *ibid.*, **75**, 1798 (1953).
59. *Skrabel A.*, Monatsh., **81**, 239 (1950).
60. *Bruice T. C., Bruno J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2128 (1962).
61. *Westheimer F. H., Bender M. L.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4908 (1962).
62. *Tolman R. C.*, Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry, Chemical Catalog Co., New York, 1927.
63. *Davidson N.*, Statistical Mechanics, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962, p. 231.
64. *Onsager L.*, Phys. Rev., **37**, 405 (1931).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К РАЗДЕЛАМ 5.1—5.7

65. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.*, Теория абсолютных скоростей реакций, ГИИЛ, М., 1948.
66. *Пальм В. А.*, «О некоторых неточностях теории абсолютных скоростей реакций», ЖФХ, **29**, 1116 (1955).
67. *Никитин Е. Е.*, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, изд-во «Химия», М., 1970.
68. *Скляновский Ю. А., Полак Л. С.*, Об основных положениях химической кинетики, препринт ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, № 02, январь 1971.

К РАЗДЕЛАМ 5.14, 5.16 и 5.25

69. *Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г.*, Конформационный анализ, изд-во «Мир», М., 1969.

К РАЗДЕЛУ 5.23

70. *Gold V.*, «Protolytic Processes in $H_2O - D_2O$ Mixtures», Adv. Phys. Org. Chem., **7**, 259 (1969).

К РАЗДЕЛУ 5.24

71. Гоникберг М. Г., Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, изд-во «Химия», М., 1969.

К РАЗДЕЛУ 5.26

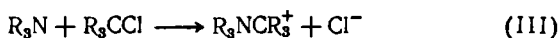
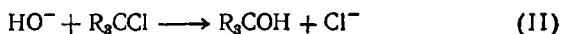
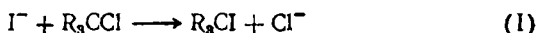
72. Кузнецов В. И., Развитие учения о катализе, изд-во «Наука», М., 1964.
73. Ашмор П., Катализ и ингибирование химических реакций, изд-во «Мир», М., 1966.
74. Катализ. Исследование гомогенных процессов, ИЛ, М., 1957.

К РАЗДЕЛУ 5.28

75. Яковлев В. А., Кинетика ферментативного катализа, изд-во «Наука», М., 1965.
76. Уолтер Ч., Кинетика ферментативных реакций, изд-во «Мир», М., 1969.
77. Жермен Ж., Гетерогенный катализ, ИЛ, М., 1961.
78. Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ, ИЛ, М., 1969.

6.1 НУКЛЕОФИЛЬНОЕ
ЗАМЕЩЕНИЕ ВТОРОГО ПОРЯДКА
У НАСЫЩЕННОГО
АТОМА УГЛЕРОДА

В реакции нуклеофильного замещения частица, образующая новую связь, так же как и уходящая частица, несут неподеленную пару электронов. Эти частицы называют нуклеофилами; в качестве нуклеофилов могут выступать атомы, молекулы или ионы. Примерами реакций нуклеофильного замещения, для которых возможен, хотя и не обязателен, второй порядок, могут служить следующие:

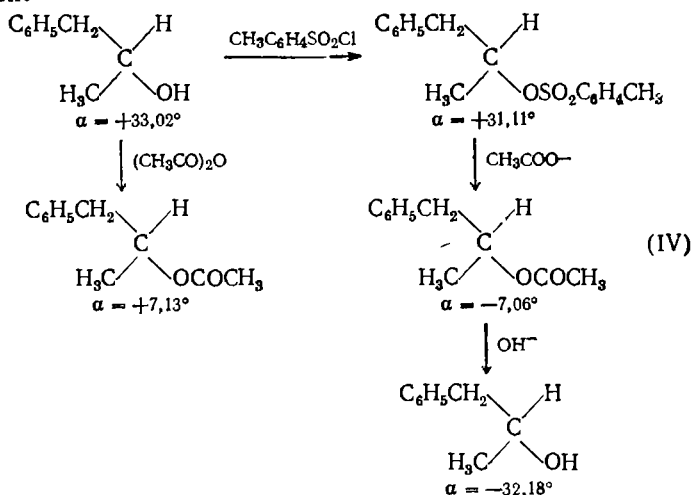


где R — водород, алкил, арил или аралкил.

Если три группы R, находящиеся у атома углерода, при котором происходит замещение, не идентичны, соединения могут быть получены в оптически активной форме. Установлено, что во всех без исключения случаях, когда реакция замещения протекает по второму порядку, она сопровождается обращением конфигурации (рис. 6.1).

Первые данные, касающиеся стереохимии этих реакций были получены в замечательной серии работ Кеньона, Филлипса и сотр. [1]. Авторы успешно разрешили трудную проблему получения ряда оптически ктивных спиртов, не содержащих других функциональных групп,

и убедительно доказали возможность следующих превращений:



Все реакции были проведены с высокими выходами, и удельное вращение двух спиртов оказалось почти одинаковым.

Несомненно, что инверсия происходит на стадии вытеснения тозилъного аниона ацетат-анионом. Она не мо-

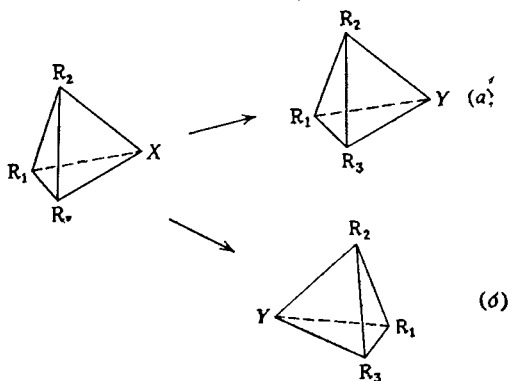
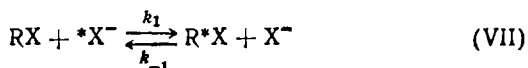


Рис. 6.1. Сохранение (а) и обращение (б) конфигурации в реакциях замещения. X и Y — замещаемый и замещающий, нуклеофилы; R₁, R₂ и R₃ — заместители у углеродного атома.

жет происходить на стадии взаимодействия карбинола с сульфохлоридом, поскольку при этом не затрагиваются связи асимметрического атома углерода. В самом деле, инверсию невозможно себе представить иначе как разрыв одной такой связи и возникновение другой в противоположной конфигурации. Замещение в другой части молекулы, например замена гидроксильного водорода тозильной группой, не способно привести к инверсии. Казалось вероятным, что ацилирование спирта также не затрагивает связи углерод — кислород (впоследствии это было строго доказано изотопными методами). Все изложенное привело Кеньона и Филлипса к выводу, что замещение тозильного аниона карбоксильным или алкоксильным всегда сопровождается обращением конфигурации, как, предположительно, и любое нуклеофильное замещение у атома углерода.

6.2. РАЦЕМИЗАЦИЯ И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

Уже с 1913 г. было известно, что бромистые алкилы рацемизируются при действии ионов брома, а иодистые алкилы — ионов иода со скоростью, пропорциональной концентрации ионов галогена [2]. Позже было найдено [3], что бромистые алкилы вступают в реакцию изотопного обмена с меченым ионом брома, а иодистые алкилы — с меченым ионом иода; скорость реакций также пропорциональна концентрации ионов галогена. Изотопный обмен представляет собой обратимый процесс



(звездочками обозначен радиоактивный галоген), в котором удельные скорости прямой и обратной реакции практически одинаковы. Определение скорости обмена осложняется распадом короткоживущих радиоактивных изотопов галогена. Если k_r — удельная скорость распада, то

$$\frac{d[R^*\text{X}]}{dt} = k_1[RX][{}^*\text{X}^-] - k_{-1}[R^*\text{X}][\text{X}^-] - k_r[R^*\text{X}] \quad (1)$$

$$\frac{d[{}^*\text{X}^-]}{dt} = k_1[R^*\text{X}][\text{X}^-] - k_{-1}[RX][{}^*\text{X}^-] - k_r[{}^*\text{X}^-] \quad (2)$$

Пусть $[A]$ — суммарная концентрация алкилгалогенида, $[B]$ — суммарная концентрация ионов галогена, а γ — экспериментально определяемая величина, равная

$$\gamma = \frac{[R^*X]/[A]}{[*X^-]/[B]} \quad (3)$$

Из уравнений (1)—(3) следует, что

$$\frac{1}{k_1} \frac{d\gamma}{dt} = [B] + ([A] - [B]) \gamma - [A] \gamma^2 \quad (4)$$

и

$$k_1 t = \frac{1}{[A] + [B]} \ln \frac{1 - ([A]/[B]) \gamma}{1 - \gamma} \quad (5)$$

Если рацемизация вызывается замещением X и каждое такое замещение приводит к обращению конфигурации, то

$$-\frac{d[d-RX]}{dt} = \frac{d[l-RX]}{dt} = k_1 [d-RX] [X^-] - k_1 [l-RX] [X^-] \quad (6)$$

Измеряемый угол вращения α пропорционален разности концентраций оптических изомеров

$$\alpha = m ([d-RX] - [l-RX]) \quad (7)$$

откуда

$$\frac{d\alpha}{dt} = -2k_1 [X^-] \alpha \quad (8)$$

и

$$\ln \alpha_0 - \ln \alpha = 2k_1 [X^-] t \quad (9)$$

Для вторичного октилиодида, α -фенилэтилбромид и α -бромпропионовой кислоты Хьюз и сотр. нашли, что значения k_1 , вычисленные по скорости рацемизации, согласуются с найденными из опытов по изотопному обмену в пределах 10% погрешности последней величины. Одно такое совпадение можно считать случайным, но три совпадения приводят к выводу, что обмен и рацемизация являются признаками одного процесса — замещения галогена с обращением конфигурации.

Поэтому можно со значительной долей уверенности считать, что переходное состояние реакции нуклеофильного замещения второго порядка может быть изображено

так, как показано на рис. 6.2, б. Здесь связь углеродного атома с уходящим нуклеофилом несколько растянута, а с входящим — еще не столь сильна, как будет в продукте реакции. Группы R и центральный углеродный атом образуют значительно более плоскую систему по сравнению с исходным или конечным соединением. Следует, конечно, помнить о возможности влияния сильных взаимодействий с полярными молекулами растворителя. Имеющиеся дан-

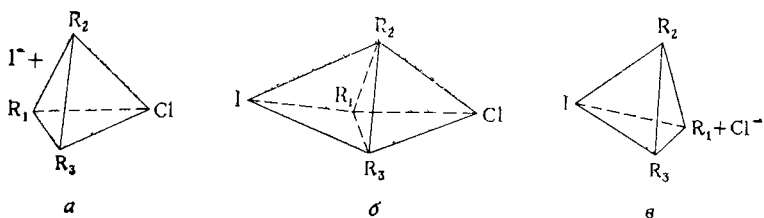


Рис. 6.2. Исходное (а), переходное (б) и конечное (в) состояния в реакции замещения иона хлора ионом иода.

ные не исключают возможности существования более сложного механизма с дополнительными промежуточными соединениями, но, по-видимому, нет оснований ожидать принципиальных изменений в нарисованной здесь картине.

6.3. РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА

Сольволиз представляет собой реакцию нуклеофильного замещения первого порядка, в которой замещающим нуклеофилом является молекула растворителя или одного из его компонентов. Этот процесс так тесно связан с другими реакциями первого порядка — обращением конфигурации, аллильными и прочими перегруппировками, образованием олефинов, замещением одного нуклеофила другим, который не является компонентом растворителя, — что один вопрос включает целый комплекс проблем.

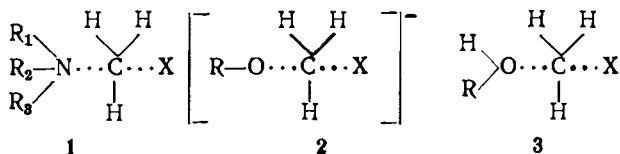
Нуклеофильное замещение второго порядка группы X в веществе RX лиат-ионом (т. е. ионом OS^- растворителя HOS) всегда сопровождается сольволизом. С другой сто-

роны, сольволитические реакции первого порядка в некоторых случаях могут и не сопровождаться реакциями второго порядка с ионом лиата.

Строение RX совершенно по-разному влияет на скорость сольволиза и нуклеофильного замещения. Второго порядка. В реакции второго порядка скорость последовательно уменьшается в ряду $CH_3 > C_2H_5 > \text{изо-}C_3H_7$. Третичное соединение реагирует, вероятно, еще медленнее, однако получение прямых экспериментальных доказательств затруднительно из-за слишком быстрой реакции первого порядка. В обзоре Стрейтвизера [4] приведены отношения удельных скоростей реакций метильных и изопропильных производных, которые изменяются от 18 600 для реакции алкилбромидов с иодид-ионом в ацетоне при 25 °C до 230 для реакции алкилиодидов с пиридином в нитробензоле при 50 °C; средняя величина равна 1200. Существенно, что та же последовательность и примерно тот же интервал численных значений характерны не только для электронейтральных, но и для анионных нуклеофильных реагентов и что лиат-ион не занимает особого положения.

В противоположность сказанному влияние метильных, этильных и изопропильных групп в реакции сольволиза первого порядка отличается незначительно, а *трет*-бутильные производные реагируют на несколько порядков быстрее. Бензгидрильные производные в реакциях сольволиза также реагируют очень быстро, а реакции второго порядка с ионом лиата заметить не удастся.

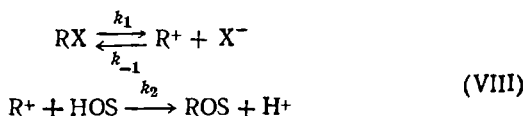
Эти структурные влияния показывают, что реакции *трет*-алкильных и бензгидрильных производных идут через иное переходное состояние, чем нуклеофильное замещение второго порядка. Уменьшение скорости при замене водорода на алкильные группы можно объяснить отталкиванием между этими группами и приближающимся нуклеофилом в переходном состоянии типа 1 или 2.



Те же структурные влияния проявлялись бы и в реакции сольволиза, если бы она шла через аналогичное переходное состояние 3.

6.4. КАРБОНиеВО-ИОННЫЙ МЕХАНИЗМ

Сольволиз *трет*-алкильных и бензгидрильных производных в растворителях, благоприятствующих существованию ионов, а не ионных пар или больших агрегатов, удастся удовлетворительно объяснить в рамках механизма, включающего образование свободного карбониевого иона [5].



Этот механизм согласуется с влиянием добавок азид-ионов на скорость и состав продуктов реакции. Особенностью ионов азида является способность эффективно конкурировать с растворителем и образовывать продукты, не способные к дальнейшим превращениям. В 1940 г. Хьюз и Ингольд предложили использовать добавление азидов в качестве теста на присутствие промежуточного карбониевого иона и тем самым сделали важный шаг в изучении реакций сольволиза. В типичном случае гидролиза *n,n'*-диметилбензгидрилхлорида в 85%-ном (по объему) водном ацетоне добавление 0,05 М азид-иона натрия увеличивало скорость исчезновения исходного хлорида на 48%, что лишь на несколько процентов отличается от влияния добавок бромида лития или нитрата тетраметиламмония. Если реакция с азидом и гидролиз были бы независимыми процессами, то отношение скоростей образования бензгидридазид-иона и бензгидрола было бы равным $0,48/1,48 = 0,32$. В действительности молярная доля азид-иона в продуктах реакции составляет 0,60 [6]. Это можно объяснить только тем, что ион азид-иона реагирует с промежуточным соединением, которое образуется из бензгидрилхлорида без участия азид-иона.

Карбониево-ионный механизм согласуется с влиянием общих ионов. Например, в 80%-ном (по объему) водном

ацетоне скорость гидролиза бензгидрилхлорида уменьшается на 13% при добавлении 0,1 М хлорида лития; так же влияют добавки бромида лития на скорость гидролиза бензгидрилбромида. Однако бромид лития ускоряет гидролиз бензгидрилхлорида на 17%, а хлорид лития увеличивает скорость гидролиза бензгидрилбромида на 27% [7]. Если принять, что ускорение вызвано солевым эффектом, влияющим на константу k_1 , то торможение можно связать с членом $k_{-1}[X^-]$ в знаменателе уравнения

$$k^{(o)} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}[X^-]} \quad (10)$$

полученного для системы (VIII) при использовании метода стационарных концентраций Боденштейна.

Подобная ситуация существует для вхождения радиоактивного хлора в непрореагировавший алкилхлорид при сольволизе нерадиоактивного алкилхлорида в присутствии активного иона хлора [8] или для появления радиоактивного иона хлора при сольволизе радиоактивного аралкилхлорида в присутствии нерадиоактивного иона хлора [9]. В последнем случае скорость образования радиоактивного иона хлора описывается уравнением

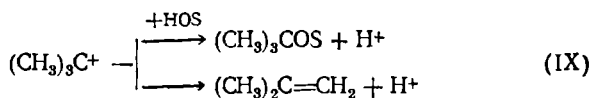
$$k_r = k_1 \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_2 + k_{-1}[Cl^-]} \frac{[RCl][^*Cl^-]}{[R^*Cl]} \right) \quad (11)$$

Так как R^*Cl присутствует в количестве следов, удельная скорость гидролиза k_h соответствует уравнению (10). Следовательно,

$$\frac{k_r}{k_h} = 1 + \frac{k_{-1}}{k_2} \left([Cl^-] - \frac{[RCl][^*Cl^-]}{[R^*Cl]} \right) \quad (12)$$

При гидролизе бензгидрилхлорида и нескольких его производных в 70%-ном (по объему) водном ацетоне величины k_{-1}/k_2 , полученные из этого уравнения, при изменении концентрации электролита (NaCl или HCl) от 0,025 до 0,1 М оставались постоянными в пределах точности эксперимента (5%). Тем самым было получено веское подтверждение справедливости карбониево-ионного механизма.

В некоторых случаях, как, например, в случае *трет*-бутильного катиона, карбониевый ион может превращаться и в олефин и в карбинол



При сольволизе в сильно диссоциирующих растворителях доля образующегося олефина в заметной степени не зависит от природы X, даже если природа X сильно сказывается на общей скорости реакции. Так, при сольволизе *трет*-бутилгалогенидов в 80%-ном (по объему) водном этаноле при 25 °C доля олефина составляет 17% для хлорида и 13% для бромида и иодида, хотя отношение общих скоростей равно 1 : 44 : 105. При 65 °C в том же растворителе элиминирование $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ из $(\text{CH}_3)_3\text{CS}(\text{CH}_3)_2^+$ сопровождается образованием 36% олефина точно так же, как и элиминирование Cl^- из $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$; отношение скоростей в этом случае равно 1 : 7,6 [10]. Эти факты также согласуются с карбониево-ионным механизмом.

6.5. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИЛЬНО ДИССОЦИИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Электролиты, которые не входят в стехиометрическое уравнение реакции сольволиза, тем не менее могут оказывать значительное влияние на ее скорость. Эти эффекты специфичны для разных электролитов и слишком велики, чтобы их можно было объяснить влиянием общего иона или изменением состава продуктов реакции (например, образованием азидов вместо карбинолов). Удельная скорость превращения *трет*-бутилнитрата в *трет*-бутиловый спирт в 60%-ном (по весу) водном диоксане уменьшается на 4,3% при добавлении 0,108 М едкого натра, но увеличивается на 16,5% при добавлении в той же концентрации перхлората натрия. В 75%-ном диоксане добавка 0,108 М перхлората натрия или хлорной кислоты увеличивает скорость на 37%, нитрата калия — на 16%, хлорида или толуолсульфоната натрия — только на 10% [11] (см. также [7]). В смешанных водных растворителях

типа 80%-ного ацетона [12] и в плохо диссоциирующих растворителях, подобных уксусной кислоте, удельная скорость обычно линейно зависит от концентрации соли. Однако в чисто водных растворах гидролиз *трет*-бутилхлорида характеризуется линейной зависимостью между концентрацией соли и величиной $\lg k$, а не k [13]. Когда от концентрации соли линейно зависит k , соль ведет себя подобно типичным катализаторам (разд. 5.26).

6.6. РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

На роль растворителя в реакциях сольволиза проливает свет влияние небольших добавок воды при алкоголизе бензгидрилхлорида [14] (см. [15, 16]). Как показано

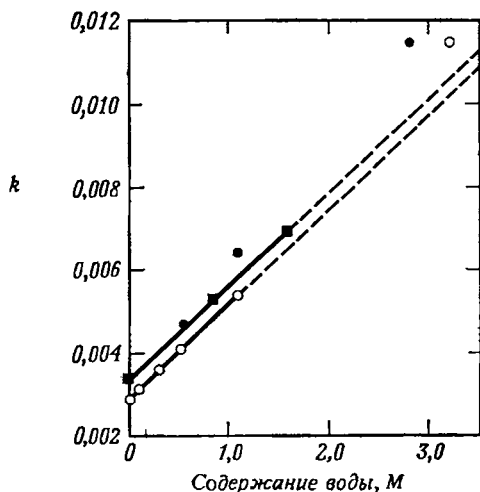
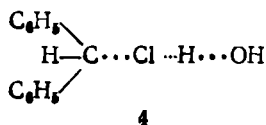


Рис. 6.3. Зависимость удельной скорости сольволиза бензгидрилхлорида от содержания воды.

○ [16]; ● [15]; ■ [14].

на рис. 6.3, скорость линейно зависит от концентраций воды ниже 1 М, однако продуктом реакции почти полностью остается бензгидрилэтиловый эфир. Вода в концентрации 0,60 М увеличивает скорость в 1,38 раза, хотя доля бензгидрола в продуктах реакции составляет толь-

ко 0,018. Если бы ускорение было вызвано образованием переходного состояния типа 3 (разд. 6.3), в которое вода входит в процессе образования связи углерод — кислород, мольная доля бензгидрола в продуктах реакции была бы равна $0,38/1,38 = 0,27$, вместо наблюдаемой 0,018. Поэтому разумно предположить, что в переходном состоянии типа 4 молекулы воды образуют водородную связь с формирующимся ионом хлора и что в отсутствие воды ту же роль, но менее эффективно, выполняют молекулы спирта.



6.7. ВОПРОСЫ ТЕРМИНОЛОГИИ

В этой области, как и во многих других, выяснение действительной значимости различий в умозрительных схемах вызывает затруднения. Ингольд [17] различал мономолекулярный механизм S_N1 , при котором молекула растворителя не участвует в образовании связи кислород — углерод в переходном состоянии, и бимолекулярный механизм S_N2 , при котором переходное состояние можно изобразить структурой типа 3.

Для некоторых реакций карбониево-ионный механизм не удастся идентифицировать с помощью эффекта общего иона или других характерных тестов. В таких случаях основные доводы против принятия для переходного состояния структуры 3 вытекают из данных по структурным влияниям на реакционную способность, хотя они и не являются надежным критерием. Если, например в реакции первого порядка происходит полное обращение конфигурации 1-D-бутилового эфира бромбензолсульфокислоты, или если в реакции первого порядка первичного алкилгалогенида метильное производное реагирует быстрее, чем этильное, то эти факты являются серьезным доводом за принятие для переходного состояния структуры 3 [18].

Из-за отсутствия надежных данных по молекулярности процесса в этом и во многих других случаях я

предпочитаю использовать термин «сольволиз» для всех реакций первого порядка вещества RX с растворителем, независимо от сомнений по поводу действительного механизма.

6.8. ОГРАНИЧЕННОСТЬ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ОБРАЗОВАНИИ СВОБОДНЫХ ИОНОВ КАРБОНИЯ

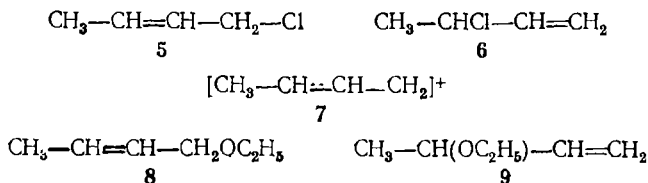
При сольволизе $(CH_3)_3CX$ в 80%-ном водном этаноле (разд. 6.4) или в воде количество образующегося олефина не зависит от природы X , однако такая зависимость существует при сольволизе в этаноле или в уксусной кислоте (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Количество олефина (мол. %), образующегося при сольволизе $(CH_3)_3CX$ в различных растворителях [19] (см. также [20])

X	Вода		Этанол, 75 °C	Уксусная кислота, 75 °C
	25 °C	75 °C		
Cl	5,0	7,6	44,2	73
Br	5,0	6,6	36,0	69,5
I	4,0	6,0	32,3	
$(CH_3)_2S^+$		6,5	17,8	11,7

Подобная картина существует и в аллильной перегруппировке. При сольволизе хлоридов 5 и 6 должен получаться один и тот же ион карбония 7. Однако реакция в этаноле приводит к образованию 9 из 5 с выходом 8%, а из 6 — с выходом 18%. Вторым продуктом в обоих случаях является 8 [21].



Здесь, как и в случае образования олефинов, состав продуктов реакции зависит от природы исходного вещества в гораздо большей степени, чем можно было бы ожидать при образовании свободных ионов карбония.

Заслуживает внимания широкий интервал степени рацемизации, которая часто сопровождает сольволиз RX , содержащих асимметрический атом углерода, соседний с X . В таких реакциях конфигурация продукта может быть обращенной, рацемической или даже в значительной степени сохраненной. Сохранение конфигурации наблюдалось только при наличии двух последовательных реакций замещения, каждая из которых приводила к инверсии (разд. 6.11) [22, 23]. В исследованных случаях степень рацемизации была незначительной для первичных алифатических соединений и, по-видимому, увеличивалась от первичных к вторичным и третичным соединениям. α -Фенильные производные (например, $C_6H_5-CHX-CH_3$) рацемизуются в большей степени, чем алифатические (например, $CH_3-CH_2-CHX-CH_3$). Однако здесь так много зависит от природы растворителя, что эти обобщения трудно подтвердить большим числом экспериментальных данных.

Теоретически можно ожидать, что свободный ион карбония будет плоским; поэтому он не должен «передавать» асимметрию исходного вещества продуктам реакции. Этот вывод согласуется с обширным материалом по рацемизации в реакциях сольволиза, которые протекают в условиях, наиболее благоприятствующих образованию свободных ионов карбония. Например, сольволиз α -фенилэтилхлорида в воде или в водном ацетоне приводит к образованию фенилэтилового спирта, рацемизованного на 83—98%. Этот вывод также подтверждается плоской структурой триметилбора — изоэлектронного аналога *трет*-бутил-катиона [24].

6.9. ГИПОТЕЗА ИОННЫХ ПАР

Представляется вероятным (разд. 5.15), что после достижения переходного состояния дальнейший путь реакции однозначен. Иными словами, вероятно, что системы, находящиеся на вершине энергетического барьера

и сходные по составу, геометрии, природе образующихся и рвущихся связей, неизбежно приходят к состояниям, также сходным по составу и геометрии и отвечающим некоторому минимуму стандартного потенциала. Эти состояния могут быть настолько стабильны, что будут отвечать соответствующим конечным продуктам реакции; они также могут соответствовать некоторой остановке на пути реакции, т. е. промежуточному соединению.

Если движение от переходного состояния к продуктам реакции требует диссоциации, то представляется вероятным, что должно существовать по крайней мере одно промежуточное соединение; высота следующего за ним энергетического барьера не может быть меньше, чем требуется для разделения диссоциирующих фрагментов путем диффузии (разд. 5.27).

Применительно к карбониево-ионному механизму это означает, что возникновению свободных ионов карбония предшествует образование промежуточного соединения, в котором расстояние между уходящим нуклеофилом и атомом углерода больше, чем в исходной молекуле. В этом промежуточном соединении внутреннее распределение электронов и характер взаимодействия с растворителем в большей степени соответствуют разделенным ионам R^+ и X^- , чем молекуле RX . Такое промежуточное соединение называют ионной парой. Если карбониевый атом углерода асимметричен, ионная пара в момент своего образования также должна быть асимметричной.

Можно себе представить, что барьер, препятствующий разделению ионов, достаточно высок, особенно если растворитель не способствует существованию свободных ионов и тем самым дает возможность другим процессам конкурировать с процессом разделения. Так, молекула растворителя может образовывать связь углерод — кислород со стороны, противоположной уходящему иону X^- , одновременно (или позже) передавая протон другой молекуле растворителя; в любом случае это вызовет обращение конфигурации. Молекула растворителя может одновременно отдавать протон иону X^- , а фрагмент OS^- — карбониевому углероду, что, вероятно, приведет к продукту той же конфигурации, какую имел реагент. Если расстояние между R^+ и X^- достаточно велико, R^+ может вра-

щаться или X^- перескальзывать с одной его стороны на другую, это вызовет частичную или полную рацемизацию. Таким образом, учет образования ионных пар позволяет разумным образом объяснить частичную рацемизацию продуктов сольволиза.

Гипотеза ионных пар способна объяснить и неполноту протекания аллильной перегруппировки (разд. 6.8), если предположить, что существуют две изомерные ионные пары и что атака молекулы растворителя на атом углерода, с которым первоначально был связан X^- , более вероятна, чем атака на другой аллильный атом углерода. Зависимость доли образующегося олефина от природы X^- может быть связана с тем, что образование олефина конкурирует с образованием спирта или эфира на стадии ионных пар и что в этой конкуренции играет роль природа X^- .

Идеи, эквивалентные гипотезе ионных пар, были высказаны Оггом и Поляни в 1935 г. [25]. В 1940 г. эти взгляды получили более детальное развитие и был введен термин «ионная пара» ([26], стр. 172). В 1951 г. механизм ионных пар был предложен Янгом, Уинстейном и Гёрингом для объяснения аллильной перегруппировки [27], и с тех пор получил широкое применение в работах Уинстейна с сотр. (см., например, [28], стр. 109).

Соответствие механизму ионных пар само по себе не позволяет исключить возможность параллельного пути реакции, при котором инвертированный продукт или продукт, получающийся без перегруппировки, образуется по механизму S_N2 , а продукты инверсии или перегруппировки — через образование свободных ионов карбония.

6.10. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЗИДОВ

Прямое подтверждение механизма ионных пар было получено Снином и сотр. [29, 30] при изучении сольволиза 2-октилового эфира метансульфонокислоты в 30%-ном (по объему) водном диоксане. Установлено, что добавление азидата натрия увеличивает скорость расходования реагента (● на рис. 6.4), а состав продуктов реакции отвечает соотношению

$$\frac{[RN_3]}{[ROH]} = 9,04 [N_3^-] \quad (13)$$

Если бы октилазид образовывался в независимой реакции, второго порядка RX с N_3^- , а солевой эффект азид-иона натрия был бы так же мал, как и многих других электролитов в этой среде, то зависимость скорости от концен-

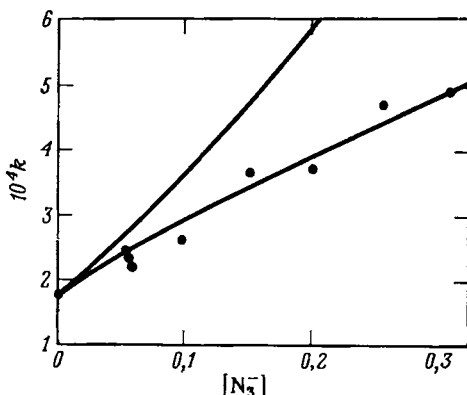
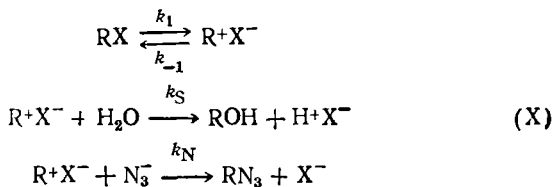


Рис. 6.4. Влияние добавок азид-иона на скорость сольволиза 2-октилового эфира метансульфокислоты в 30%-ном диоксане [30].

трации азид-иона выражалась бы верхней кривой на рис. 6.4. С другой стороны, при механизме



где $k_N/k_S = 9,04$ и $k_{-1}/k_S = 2,59$, изменение удельной скорости соответствует нижней кривой на рисунке. Аналогичные результаты были получены в 25%-ном водном диоксане. Следовательно, происходит обратимое образование промежуточного соединения, которое способно вступать в конкурирующие реакции с ионом азид-иона и с водой со сравнимыми скоростями.

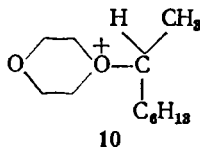
И в присутствии и в отсутствие азидо получаемый октанол инвертирован приблизительно на 95%, а октил-азид, образующийся при концентрации азидо натрия около 0,04 М, — на 80%; следовательно, промежуточное соединение асимметрично. Можно с уверенностью отвергнуть предположение, что им является свободный ион карбония, способный сохранять асимметрию достаточно долго для образования оптически активного спирта или азидо и реагирующий при этом с обращением конфигурации. Поэтому по своей природе промежуточное соединение должно напоминать ионную пару.

Относительно медленное превращение этой ионной пары в ее энантиомер резко контрастирует с поведением ионной пары из *n*-хлорбензгидрилового эфира *n*-нитробензойной кислоты (разд. 6.14), которая рацемизируется быстрее, чем вновь приобретает ковалентную структуру или вступает в реакцию с растворителем или другим нуклеофилом. Это различие, вероятно, обусловлено значительно большей стабильностью бензгидрильного катиона. Тем самым повышаются энергетические барьеры, связанные с обратным превращением и реакцией с нуклеофилами, но не затрагиваются барьеры, связанные с внутренним обращением конфигурации.

6.11. УЧАСТИЕ БЕЗГИДРОКСИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕХОДНОГО КОМПЛЕКСА

Вейнер и Снин [29] установили, что гидролиз оптически активного 2-октилового эфира метансульфокислоты в водном растворе приводит к образованию октанола с полностью обращенной конфигурацией: сольволиз 2-октилового эфира бромбензолсульфокислоты в метаноле также дает полностью инвертированный октилметиловый эфир. Однако при сольволизе в смесях воды или метанола с диоксаном получают частично рацемизованные продукты, причем степень рацемизации увеличивается с возрастанием содержания диоксана в смешанном растворителе. Авторы пришли к выводу, что в присутствии диок-

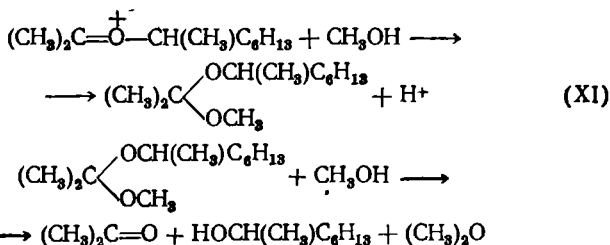
сана образуется промежуточное соединение **10** обратной конфигурации



реакция которого с водой или метанолом протекает с инверсией и приводит к образованию октанола или октилметилового эфира той же конфигурации, какую имела исходная молекула.

При сольволизе оптически активного 2-октилового эфира бромбензолсульфокислоты в 75%-ном диоксане получающийся октанол инвертирован на 77% (остальное — рацемат). Добавление 0,30 М азида натрия приводит к образованию полностью инвертированного октанола и полностью инвертированного октилазида (молярная доля первого составляет 35%). Следовательно, рацемический октанол должен получаться из асимметрического промежуточного соединения, образование которого подавляется ионами азида. Для такого промежуточного соединения трудно предложить другую структуру, кроме **10**.

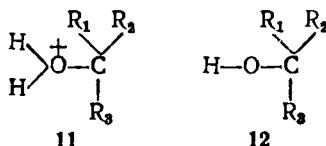
Наконец, сольволиз 2-октилового эфира бромбензолсульфокислоты в смеси метанола с ацетоном (80 [об. %]), помимо октилметилового эфира, дает 15% октанола. Приемлемым объяснением могут служить образование ионов оксония, аналогичных **10**, и реакции



В присутствии лутидина октанол вообще не образуется, вероятно, потому, что лутидин препятствует кислотно-катализируемым превращениям кеталей.

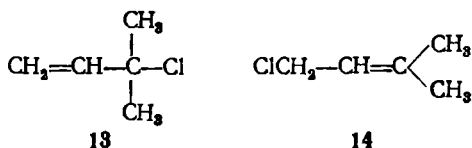
Вейнер и Снин пришли к выводу, что все сольволитические реакции 2-октильных производных и предполо-

жительно других алифатических вторичных соединений RX сопровождаются обращением конфигурации ионных пар, которые имеют ту же конфигурацию, что и исходная молекула; сохранение конфигурации является результатом двух последовательных реакций, сопровождающихся инверсией. В рамках этой гипотезы относительно малая реакционная способность лиат-ионов по отношению к вторичным соединениям RX объясняется тем, что эти соединения относительно легко превращаются в ионные пары и без помощи образования связи между кислородом растворителя и карбониевым углеродом. Удастся объяснить и сохранение конфигурации в продуктах реакции (разд. 6.14). Если промежуточное соединение **10** образуется из ионной пары с большей скоростью, чем **11** или **12**, а затем реагирует с водой или гидроксидом, второй раз подвергаясь инверсии, то конфигурация получающегося спирта будет совпадать с конфигурацией исходной молекулы.



6.12. АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

Сольволиз хлорида **13** в уксусной кислоте в значительной степени сопровождается образованием вещества **14**, которое подвергается дальнейшим превращениям [27].



В растворах, содержащих различные количества хлорида и ацетата калия, при одинаковой сумме концентраций скорость перегруппировки не зависит от концентраций

хлорида калия. Янг, Уинстейн и Гёринг [27] высказали предположение, что и для сольволиза, и для перегруппировки лимитирующей стадией является образование ионной пары или смеси изомерных ионных пар, которые со сравнимыми скоростями могут образовывать соединение 14 или реагировать с растворителем, давая аллил-ацетат. Они называли этот процесс внутренним возвратом.

Как это часто бывает, затруднения возникают при интерпретации влияния растворителя. В чистом этаноле перегруппировки не наблюдается, но в 75%-ном водном этаноле она протекает в значительной степени [31]. Скорость сольволиза в этаноле и в уксусной кислоте примерно одинакова и в 45 раз больше, чем в водном этаноле. Если в водно-этанольном растворе содержится меченый ион хлора, то наблюдается образование некоторого количества меченого аллилгалогенида. Однако это количество недостаточно для того, чтобы считать перегруппировку протекающей только через стадию свободного карбониевого иона. Можно себе представить, что с ионом карбония, входящим в ионную пару, этанол будет реагировать быстрее, чем уксусная кислота, вследствие чего уменьшится количество аллилхлорида, образующегося в результате перегруппировки. Однако трудно понять, почему этот эффект приводит к большей степени перегруппировки в водном этаноле по сравнению с безводным растворителем.

Согласно другой гипотезе [31], перегруппировка и сольволиз являются независимыми реакциями. В переходном состоянии связь углерод — хлор разрыхлена благодаря взаимодействию с растворителем; геометрия одних переходных комплексов такова, что облегчает перемещение хлора к другому аллильному атому углерода, а других — содействует образованию ионных пар и затем продуктов сольволиза. В рамках этой гипотезы тоже трудно объяснить влияние растворителей. Можно ожидать, что относительные количества переходных комплексов двух видов не будут зависеть от природы растворителя, если только переходный комплекс, приводящий к образованию ионных пар, не имеет значительного S_N2 -характера. Такой характер для ненасыщенных третичных хлоридов представляется маловероятным.

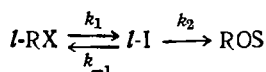
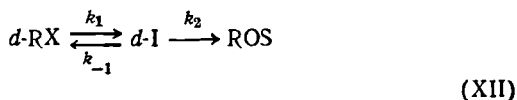
613. СОЛЬВОЛИЗ,
СОПРОВОЖДАЮЩИЙСЯ
РАЦЕМИЗАЦИЕЙ РЕАГЕНТА

Когда в соединении RX карбониевый углерод асимметричен, сольволиз часто сопровождается значительной рацемизацией непрореагировавшего RX , особенно в плохо диссоциирующих растворителях типа уксусной кислоты. Каков бы ни был механизм, ацидиметрическим титрованием можно определить удельную скорость превращения RX в ROS , которую Уинстейн называет титриметрической константой k_t . Если образующееся соединение ROS оптически неактивно, поляриметрическая константа k_α , равная $-d\ln|\alpha|/dt$, где α — угол вращения, связана с титриметрической соотношением

$$k_\alpha = k_t + 2k_{in} \quad (14)$$

где k_{in} — удельная скорость взаимопревращения d - и l -форм RX .

Если реакция протекает по механизму ионных пар



где I — ионные пары, то

$$\frac{d[d\text{-}RX]}{dt} = -k_1[d\text{-}RX] + k_{-1}[d\text{-}I] \quad (15)$$

$$\frac{d[l\text{-}RX]}{dt} = -k_1[l\text{-}RX] + k_{-1}[l\text{-}I]$$

Если энантиомерные ионные пары находятся в подвижном равновесии, где $[d\text{-}I] = [l\text{-}I]$, то

$$\frac{d([d\text{-}RX] - [l\text{-}RX])}{dt} = -k_1([d\text{-}RX] - [l\text{-}RX]) \quad (16)$$

Так как α пропорционально $[d\text{-}RX] - [l\text{-}RX]$,

$$\frac{d\ln|\alpha|}{dt} = k_1 \quad (17)$$

Кроме того, в приближении стационарных концентраций

$$[d-I] + [l-I] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} ([d-RX] + [l-RX]) \quad (18)$$

Следовательно,

$$k_i = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (19)$$

Уинстейн и Робинсон [32] отметили, что для таких реакций интересной и весьма общей особенностью является приближенная независимость отношения k_a/k_i от состава растворителя и природы X. Так, при сольволизе 3-фенил-2-бутилбромбензолсульфоната в муравьиной кислоте, уксусной кислоте и этаноле отношение констант k_a составляет 5700 : 3,7 : 1, в то время как отношение величин k_a/k_i равно 1,5 : 2,2 : 1. При сольволизе норборнилового эфира бромбензолсульфокислоты в смесях диоксана с карбоновой кислотой k_i изменяются в 10^4 раза, а отношение k_a/k_i — только в 4 раза. При ацетоллизе норборнильных производных это отношение примерно одинаково для хлорида, бромида, иодида и бромбензолсульфоната.

В рамках механизма ионных пар (XII) это означает, что величина $k_2/(k_{-1} + k_2)$ почти не зависит от природы растворителя и X. Такая ситуация возможна только в том случае, когда постоянными остаются величины q_1^+/q_2^+ и $\mu_1^+ - \mu_2^+$ (индексы 1 и 2 относятся к первому и второму переходным состояниям механизма XII). Первое переходное состояние отвечает переходу от ковалентного соединения RX к ионной паре; природа второго переходного состояния не вполне ясна. Она может соответствовать преодолению барьера, препятствующего разделению ионов в ионной паре или образованию связи между соседней молекулой растворителя и карбониевым ионом, входящим в ионную пару. Какова бы ни была его природа, вряд ли можно заранее предполагать, что разность высот двух энергетических барьеров почти не будет зависеть от изменений в составе растворителя и природы X.

С другой стороны, если рацемизация и сольволиз являются независимыми процессами, то

$$k_a = k_i + k_r \quad (20)$$

где k_r — удельная скорость рацемизации. Для того чтобы k_a/k_r не зависело от природы X и растворителя, такой же независимостью должно обладать отношение k_d/k_i ; иными словами, постоянной должна быть разность стандартных потенциалов двух параллельных переходных состояний. Оба переходных состояния характеризуются ослаблением ковалентной связи C—X и предположительно взаимодействием возникающего иона X^- с растворителем; поэтому наблюдаемую картину удастся объяснить легче, чем в рамках механизма ионных пар.

6.14. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК АЗИДОВ

Как показал Гёринг с сотр. [22, 23], рацемизация и гидролиз *n*-хлорбензгидрилового эфира *n*-нитробензойной кислоты в 80- и 90%-ном (по объему) ацетоне при 100 °C протекают по механизму ионных пар или очень сходному с ним. Изучение соединения, меченного изотопом кислорода в карбоксиле, позволило установить, что сольволиз протекает только через разрыв связи между бензгидрильным атомом углерода и эфирным атомом кислорода. В результате гидролиза хлорбензгидрол получается главным образом в виде рацемата, однако на 8—10% конфигурация сохраняется (разд. 6.11). Добавление *n*-нитробензойной кислоты- C^{14} показало, что рацемизация непрореагировавшего эфира, которая сопровождается гидролизом, не является результатом рекомбинации разделенных ионов карбония и нитробензоата или результатом реакции разделенного иона нитробензоата с каким-либо промежуточным соединением.

При добавлении 0,141 М азиды натрия рацемизация была полностью подавлена. Поэтому не может быть сомнений в присутствии промежуточного соединения, которое может превращаться в свой энантиомер и в обеих энантиомерных формах может снова давать хлорбензгидриловый эфир нитробензойной кислоты. В присутствии азидов это промежуточное соединение превращается в хлорбензгидрилизид быстрее, чем перегруппировывается. Изучая гидролиз *n*-хлорбензгидрилхлорида в 80%-ном ацетоне при 25 °C, Уинстейн установил, что азид натрия

заметно уменьшает степень рацемизации реагента в процессе сольволиза, но не подавляет рацемизации полностью ([28], стр. 121).

Гёринг и сотрудники также исследовали распределение меченого кислорода при гидролизе хлорбензгидрилового эфира нитробензойной кислоты: метка находилась в карбонильном кислороде реагента и измерялась скорость ее появления в эфирном кислороде. Эта реакция оказалась заметно более быстрой, чем рацемизация или гидролиз, и на ее скорость почти не влияли добавки азидов. Такое явление можно объяснить существованием двух видов ионных пар, если использовать представления, развитые в несколько другой связи Уинстейном и сотр. [34]. В первоначально образующейся ионной паре, которую Уинстейн называл контактной, может происходить быстрый сдвиг карбониевого атома углерода от одного кислородного атома к другому, но не может быть реакции с азидом или скольжения карбониевого иона с одной стороны на другую вокруг аниона. В других, разделенных растворителем ионных парах может происходить и рацемизация, и реакция с ионом азидата. Однако, по имеющимся данным, перераспределение меченого кислорода может быть параллельной реакцией, не зависящей от образования каких-либо ионных пар: связь карбониевого углерода с кислородом в переходном состоянии ослаблена за счет взаимодействия с растворителем, что может привести к перемещению карбониевого углерода от одного карбоксилатного кислорода к другому.

6.15. ОСОБЫЙ СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

Предположение о существовании нескольких, а не одного промежуточного соединения типа ионной пары было выдвинуто Уинстейном и сотрудниками для объяснения необычного влияния перхлората лития на скорость сольволиза ряда эфиров ароматических сульфокислот в уксусной кислоте. Типичный пример приведен на рис. 6.5; кривая 1 соответствует удельной скорости k_1 превращения реагента в соответствующий ацетат, а кривая 2 — поляриметрической удельной скорости k_a (разд. 6.13).

Особый солевой эффект заключается в том, что при низких концентрациях перхлората лития k_i резко возрастает, а в дальнейшем изменяется приблизительно параллельно k_a , оставаясь значительно меньше этой ве-

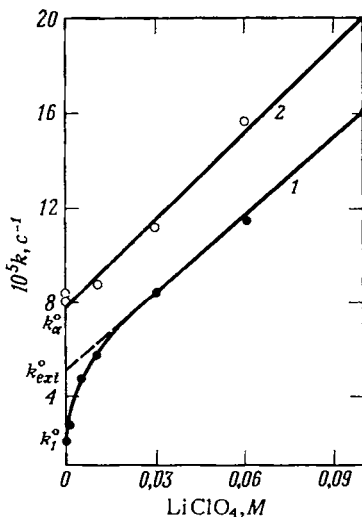
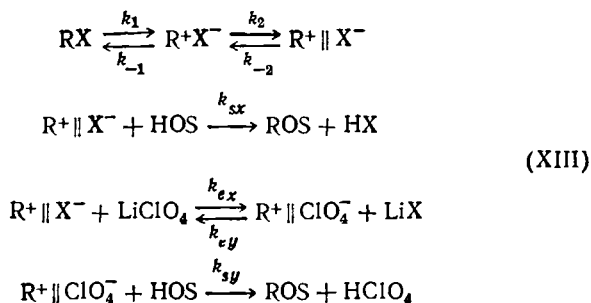


Рис. 6.5. Влияние перхлората лития на скорость ацетоллиза *трео*-3-*n*-анизил-2-бутилового эфира *n*-бромбензолсульфокислоты при 25 °C [32].

личины. Уинстейн объяснил эти явления в рамках механизма (XIII)



где R^+X^- — контактные ионные пары, а $R^+||X^-$ — ионные пары, разделенные растворителем. Если k_{ex} и k_{sy} достаточно велики по сравнению с k_{sx} , то добавление перхлората лития будет увеличивать k_t , но это специфическое увеличение прекратится, когда практически весь ROS будет образовываться через перхлоратную ионную пару; далее будет действовать лишь обычный линейный солевой эффект. Решающим аргументом для привлечения представлений о контактных ионных парах является обстоятельство, что k_a всегда значительно больше, чем k_t . Если контактные ионные пары рацемизируются быстро, а k_{-1} ненамного меньше k_2 , рацемизация будет протекать быстрее, чем превращение в ROS даже в тех случаях, когда под влиянием перхлората лития каждая ионная пара, разделенная растворителем, превращается в ROS.

Полагая, что не происходит накопления ни одного промежуточного соединения, и применяя метод стационарных концентраций Боденштейна, можно получить уравнение [35]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{ext}} \left\{ 1 + \frac{1}{a + b_s [LiClO_4] / (1 + c [LiX])} \right\} \quad (21)$$

в котором

$$k_{ext} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (22)$$

а a , b_s и c — функции удельных скоростей различных стадий реакции. Предполагается, что k_{ext} линейно зависит от концентраций s_i присутствующих ионофоров, т. е.

$$k_{ext} = k_{ext}^{\circ} \left(1 + \sum_i b_i s_i \right) \quad (23)$$

Оказалось, что уравнение (21) прекрасно согласуется с экспериментальными данными по сольволизу большого числа соединений RX, для которых наблюдался особый солевой эффект. Оно не только передает влияние доба-

вок перхлората лития, но и объясняет тот факт, что LiX, который в отсутствие перхлората лития проявляет только небольшой положительный солевой эффект, в присутствии перхлората заметно уменьшает k_t .

Затруднения, однако, возникают при объяснении приближенной параллельности прямой $k_a - s$ и прямолинейной части зависимости $k_t - s$; по крайней мере в одном случае такая параллельность соблюдалась очень точно [36].

Если справедлив механизм (XIII), то $k_a = k_1$; следовательно, линейность графика $k_a - s$ означает, что производная dk_1/ds не зависит от концентрации соли s . Линейный участок зависимости $k_t - s$ описывается уравнением (22), откуда

$$\begin{aligned} \frac{dk_{\text{ext}}}{ds} = & \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \frac{dk_1}{ds} - \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)^2} \frac{dk_{-1}}{ds} + \\ & + \frac{k_1 k_{-1}}{(k_{-1} + k_2)^2} \frac{dk_2}{ds} \end{aligned} \quad (24)$$

Так как k_1 представляет собой функцию s , такой прямолинейный участок возможен только в том случае, если k_{-1} и k_2 не зависят от s . Тогда в правой части уравнения (24) остается только первый член, и, следовательно,

$$\frac{dk_{\text{ext}}/ds}{dk_a/ds} = \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (25)$$

Для реакции, которой соответствует рис. 6.5, величина $k_2/(k_{-1} + k_2)$ равна 0,67, если ее вычислять из отрезков, отсекаемых на осях, и 0,88, если пользоваться наклонами прямых. Разность этих двух значений намного превышает возможную вследствие ошибок эксперимента.

Если все же существует только один вид ионных пар, а рацемизация реагента вызывается независимым параллельным процессом с удельной скоростью k_r , то уравнение (21) по-прежнему будет применимо к k_t , но k_{ext} будет равно k'_1 , т. е. удельной скорости превращения

RX в ионную пару. Поляриметрическая константа k_a определится выражением

$$k_a = k'_1 + k_r \quad (26)$$

Если k_r не зависит от концентрации соли, что вполне может быть при внутренней перегруппировке, наклоны графиков $k_a \rightarrow s$ и $k_{ext} \rightarrow s$ будут одинаковы.

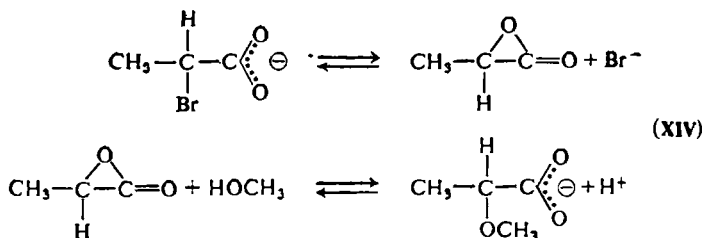
6.16. ДВОЙНОЕ ОБРАЩЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ

Ничто так не помогло разобраться в запутанной проблеме вальденовского обращения, как работа Коудри, Хьюза и Ингольда [37]. Они показали, что в метанольном растворе α -бромпропионовая кислота реагирует по двум кинетически различным механизмам: бромпропионатный анион реагирует по реакции первого порядка, а бромпропионатный и метоксильный ионы между собой — по реакции второго порядка. При концентрациях метилата натрия 0,5—1 М преобладает реакция второго порядка, а при концентрациях 0,03—0,06 М — реакция первого порядка. В присутствии 1 М метилата ион d -бромпропионовой кислоты дает l -метоксипропионовую кислоту, а в присутствии 0,077 М — d -метоксикислоту. Этот единственный эксперимент позволил объяснить классическое затруднение, заключающееся в том, что небольшие изменения в концентрации реагента приводили к изменению знака вращения продукта реакции: малые, по общему мнению, изменения в действительности приводили к полному изменению механизма реакции.

В аналогичном превращении метилового эфира бромпропионовой кислоты также удастся обнаружить реакции первого и второго порядка, однако продукты обеих реакций имеют одинаковый знак вращения. Очевидно, эти реакции представляют собой сольволиз и нуклеофильное замещение второго порядка бромид-иона метоксильным ионом, и последняя наверняка сопровождается обращением конфигурации α -углеродного атома. Эфиры бром- и метоксипропионовых кислот могут быть получе-

ны из соответствующих кислот или превращены в них при помощи реакций, не затрагивающих асимметрического атома углерода; это позволило доказать, что в реакции второго порядка происходит обращение конфигурации α -углеродного атома бромпропионатного иона, а в реакции первого порядка конфигурация сохраняется.

Ясная интерпретация наблюдаемых явлений впервые была дана Бином, Кеньоном и Филлипсом [1]. Вначале происходит замещение бромид-иона атомом кислорода карбоксилатной группы, что сопровождается обращением конфигурации и образованием α -лактона. Затем молекула растворителя или ион лиата (тоже с обращением конфигурации) замещают этот атом кислорода.

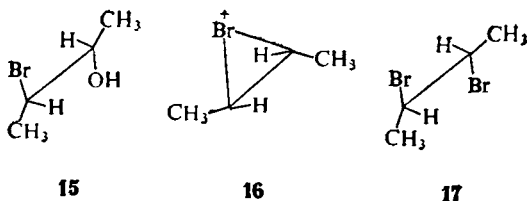


Подтверждением может служить наблюдение Грюнвальда и Уинстейна [38], что реакция ускоряется при добавлении перхлоратов, но тормозится при добавлении бромидов (по-видимому, вследствие обратимости первой стадии).

В те времена, когда выполнялась работа Коудри, Хьюза и Ингольда, данное объяснение сталкивалось с некоторыми трудностями, так как в единственном исследовании гидролиза эфиров, меченных изотопом кислорода [39], было показано, что эфирный кислород амилацетата остается связанным с алкильной группой и, следовательно, не может иметь места обращение конфигурации алкильной группы. Однако имелась уверенность, что при некоторых условиях гидролиз β -лактонов может сопровождаться обращением конфигурации алкильной группы [40]; с тех пор было найдено много случаев гидролиза эфиров, где разрывалась связь алкил — кислород и, следовательно, могла происходить инверсия.

6.17. БРОМОНИЕВЫЕ ИОНЫ КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

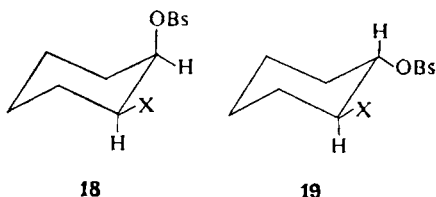
Уинстейн и Лукас [41] обнаружили, что в реакции с бромистоводородной кислотой оптически активный *эритро*-3-бромбутанол-2 (15) дает мезо-2,3-дибромбутан (17), в то время как *трео*-3-бромбутанол-2 — рацемический 2,3-дибромбутан.



Эти стереохимические отношения авторы объяснили следующим образом. Вначале водородный ион присоединяется к кислороду, а затем вода замещается соседним атомом брома; замещение сопровождается инверсией и образованием циклического бромониевого иона (16). Наконец, вторичная инверсия происходит при присоединении иона брома из растворителя. Предположение об образовании промежуточного бромониевого иона уже высказывали Робертс и Кимболл (разд. 5.17) при объяснении стереоспецифичности присоединения брома к олефинам.

Если бромониевый ион на самом деле является промежуточным соединением, энергия его образования внесет некоторый вклад в уменьшение энергии переходного состояния. Поэтому в тех случаях, когда этот ион может образоваться, скорость сольволиза должна быть больше, чем в тех случаях, когда его образование исключено (без изменений в других факторах, влияющих на скорость сольволиза). Уинстейн, Грюнвальд и Ингрехем [42] проверили этот вывод на примере *цис*- и *транс*-1,2-про-

изводных циклогексана (18) и (19), где OBs обозначает *n*-бромбензолсульфонатную группу.

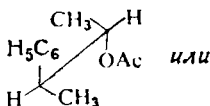
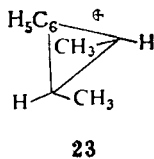
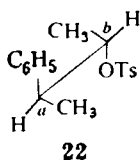
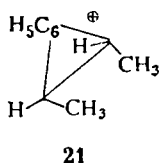
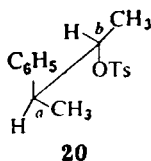


В *цис*-соединении (18) из-за геометрии кольца группы X и OBs находятся в таком положении, что X не может приблизиться к атому углерода, несущему группу OBs, со стороны, противоположной этой группе. Поэтому для *цис*-соединения замена OBs на X с инверсией и образованием трехчленного цикла должна быть затруднена или вообще невозможна; в то же время подобные препятствия отсутствуют в *транс*-соединении (19). Экспериментально было найдено, что при сольволизе в уксусной кислоте отношение удельной скорости реакции *транс*-соединения к удельной скорости реакции *цис*-соединения равно 1,12, 3,8, 810 и $2,7 \cdot 10^4$, когда X представляет собой бромбензолсульфонат, хлор, бром и йод соответственно. Ясно, что природа трехчленного цикла оказывает большое влияние на стандартный потенциал переходного состояния сольволиза в случае брома и еще большее — в случае йода; для хлора или арилсульфоната это влияние мало или вообще отсутствует.

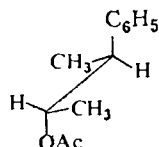
Гипотеза существования бромониевых ионов обладает наивысшим достоинством, которое может иметь теория, поскольку позволяет единым образом объяснить внешне совершенно не связанные явления, а именно: стереохимию присоединения галогенов к олефинам; стереохимию сольволиза соединений, имеющих бром в α -положении относительно углеродного атома, несущего нуклеофил; существенное влияние брома в этом положении на скорость сольволиза. Влияние, оказываемое соседним атомом брома на скорость сольволиза, Уинстейн назвал анхимерным содействием [43].

6.18. ПРОБЛЕМА ФЕНОНИЕВОГО ИОНА

Интересные результаты были получены Крамом [44] при исследовании сольволиза *трео*- и *эритро*-изомеров 3-фенил-2-бутилтолуолсульфоната (20 и 22).



или



В уксусной или муравьиной кислоте оба вещества вступают в реакции сольволиза, образуя с выходом 50—70% эфиры соответствующей кислоты; остальная часть продуктов реакции состоит главным образом из олефинов. Из оптически активного *трео*-соединения получается *трео*-эфир, рацемизованный более чем на 95%, а из оптически активного *эритро*-соединения образуется оптически активный эфир, в котором конфигурация сохраняется более чем на 94%. С помощью меченых атомов было показано, что если фенил первоначально примыкал к углероду *a*, то полученный эфир представлял собой смесь равных количеств веществ, у которых фенильная группа связана с атомами углерода *a* и *b* [45].

Так как конфигурация сохраняется, этот факт указывает на образование промежуточного соединения. В таком соединении атомы углерода *a* и *b* должны с равной

вероятностью вступать в реакцию с растворителем. Кроме того, должны существовать определенные препятствия для вращения вокруг связи $a - b$, так как иначе *трео*- и *эритро*-формы легко переходили бы друг в друга. (Незначительный переход наблюдается, но он затрагивает лишь около 5% продукта ацетоллиза и еще меньшую долю продукта формоллиза.) Эти требования выполнимы, если промежуточные соединения, образующиеся из *трео*- и *эритро*-реагентов, имеют строение **21** и **23**. Такие ионы Крам называет ионами фенония. Ион (**21**) имеет плоскость симметрии, и инвертирующая реакция с растворителем может приводить только к рацемическому продукту *трео*-конфигурации. Инвертирующая реакция иона (**23**) может протекать по атомам углерода a или b и приводит к одному и тому же *эритро*-продукту (**24**) с сохраненной конфигурацией.

Как отметил Браун [46], при такой картине можно ожидать анхимерного содействия, сходного с наблюдаемым в ионах бромония. По вопросу, имеется ли такое содействие в действительности, высказывались прямо противоположные мнения [47]. Поэтому гипотеза фенониевых ионов не столь изящна, как теория ионов бромония, убедительно объяснившая явления, которые казались совершенно не связанными.

6.19. ПЕРЕГРУППИРОВКИ

«Все перегруппировки, сопровождающиеся изменением в углеродном скелете молекулы, согласно гипотезе Уитмора [48], могут быть объяснены следующим образом: образуется карбониевый ион, а алкильная группа вместе со своей связывающей парой электронов мигрирует от соседнего атома углерода к карбониевому атому... Мигрировать может и атом водорода со своей парой электронов, т. е. гидрид-ион» ([26], стр. 317). С тех пор, как это было написано, по перегруппировкам такого типа накопилось огромное количество информации. Здесь также имеются вопросы, связанные с деталями механизма и родственные проблеме ионов фенония*. Я не буду пред-

* См. обзоры [4], стр. 126—157, 181—187, и [49], гл. 14.

принимать попытки рассмотрения этого обширного материала. В приведенном выше высказывании 1940 г. понятие соседнего углеродного атома должно быть распространено и на атомы углерода в 5- и 6-положениях 8—12-членных циклов [50].

Ради исторической точности следует отметить, что Уитмор определенно отрицал, что предполагаемое им промежуточное соединение является ионом карбония, и предпочитал выражение «атом углерода с секстетом электронов»; в начале 30-х годов неодобрительно смотрели на ионы в качестве промежуточных продуктов реакций. Если иметь в виду, что в современных теориях важное место занимают ионные пары, то консерватизм Уитмора, возможно, имеет оправдание.

6 20. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Существует совокупность реакций, в которых атом водорода ароматического кольца или иногда галоген, сульфо- или нитрогруппа замещаются другими атомами или группами; при этом наблюдается однотипное влияние структурных факторов на реакционную способность ароматического соединения. К этой совокупности относятся реакции Фриделя — Крафтса, изотопный обмен водорода*, сульфирование, большинство реакций нитрования, некоторые реакции галогенирования [и, наконец, азосочетание**]. Так как, по-видимому, во всех реакциях происходит вытеснение одной электронодефицитной частицы другой, такие реакции называют электрофильным ароматическим замещением; Ингольд обозначал их S_E .

Реакции азосочетания фенолов и ароматических аминов могут протекать в разбавленных водных растворах и в течение долгого времени широко используются в промышленности, что существенно для получения ценной

* Очевидно, имеется в виду только изотопный обмен, катализируемый кислотами, так как обмен, катализируемый основаниями, протекает по совершенно другому механизму и характеризуется иными закономерностями (см., например, [71]). — *Прим. перев.*

** См. прекрасный обзор в статье [51].

информации как теоретического, так и практического характера. Очень большой вклад в исследование этой реакции внесла серия работ Цоллингера с сотрудниками.

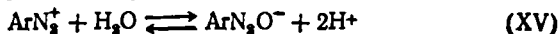
6.21. РЕАКЦИЯ АЗОСОЧЕТАНИЯ

В водных растворах ароматические соли диазония являются сильными электролитами; их два атома азота не способны к взаимобмену ([52], стр. 40)*. Строение катиона диазония удовлетворительно передается двумя резонансными структурами (25)



25

Результаты потенциометрического титрования [53] и спектрофотометрические исследования [54] указывают на наличие обратной реакции



В этих экспериментах не было обнаружено присутствия диазогидрата ArN_2OH и показано, что его количество не может превышать 1% общей концентрации диазосоединения при любых условиях кислотности**. Значения pK_d , т. е. $-\lg K_d$ для двухосновной кислоты ArN_2^+ , изменяются от 18,88 для *n*-нитрофенилдиазония до 25,18 для *n*-метилпроизводного [54].

Формальная удельная скорость $k^{(p)}$ реакции азосочетания с фенолом

$$k^{(p)} = \frac{v}{c_d c_p} \quad (27)$$

где v — скорость, а

$$c_d = [\text{ArN}_2^+] + [\text{ArN}_2\text{O}^-] \quad (28)$$

* Впоследствии было показано [73], что такой обмен возможен. — *Прим. перев.*

** Количество присутствующего в равновесии диазогидрата зависит от природы заместителя в ароматическом ядре, температуры, pH и ионной силы раствора; в некоторых случаях оно достигает 8–10% [74]. — *Прим. ред.*

$$c_p = [\text{ArOH}] + [\text{ArO}^-] \quad (29)$$

возрастает при увеличении pH от 4,5 до 9,2 [55], но как показали Виттвер и Цоллингер [53], уменьшается при изменении pH от 12 до 13. Иллюстрацией может служить

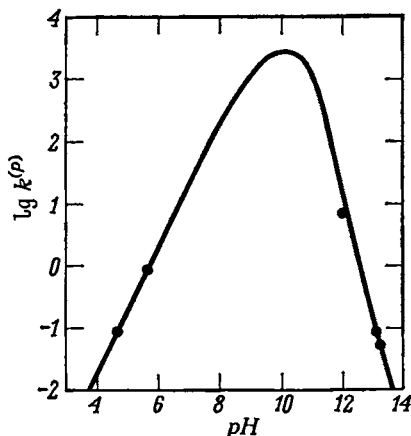
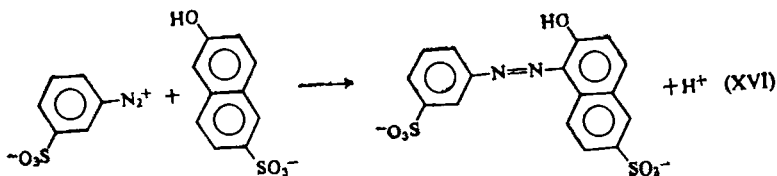


Рис. 6.6. Влияние pH на удельную скорость азосочетания диазотированной метановой кислоты с 2-нафтол-6-сульфокислотой [53].

Рис. 6.6, на котором точки соответствуют экспериментальным данным Виттвера и Цоллингера по реакции



Реакция проводилась в подходящих буферных растворах при 0 °С; постоянная ионная сила, равная 0,7, обеспечивалась добавлением хлористого калия (разд. 7. 10). Так как одновременно измерялось и уменьшение концентрации диазосоединения, и количество образовавшегося красителя, удалось учесть разложение диазосоединения, весьма значительное в щелочных средах

Полученные результаты согласуются с уравнением скорости

$$v = k [\text{ArN}_2^+] [\text{ArO}^-] \quad (30)$$

Так как из

$$\frac{[\text{ArN}_2\text{O}^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{ArN}_2^+]} = K_d \quad (31)$$

следует, что

$$c_d = [\text{ArN}_2^+] \left(1 + \frac{K_d}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (32)$$

и аналогично

$$c_p = [\text{ArO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_p} \right) \quad (33)$$

то, следовательно

$$k^{(p)} = \frac{k}{(1 + [\text{H}^+]/K_p)(1 + K_d/[\text{H}^+]^2)} \quad (34)$$

Зависимость между $\lg k^{(p)}$ и pH , вычисленная по уравнению (34), изображена на рис. 6.6 сплошной линией и, очевидно, соответствует экспериментальным данным. Существенно, что константы $K_d = 2,1 \cdot 10^{-22}$ и $K_p = 6,3 \cdot 10^{-10}$, использованные в расчете, найдены не из кинетических данных, а независимо получены потенциометрическим титрованием диазосоединения и фенола.

Эти константы могут быть получены и из кинетических измерений, но с невысокой точностью. При больших концентрациях водородных ионов уравнение (34) упрощается до $k^{(p)} = kK_p/[\text{H}^+]$, т. е. до $\lg k^{(p)} = \lg(kK_p) - \text{pH}$; следовательно, произведение kK_p можно найти из линейного участка левой ветви графика. Аналогично линейный участок правой ветви графика описывается уравнением $\lg k^{(p)} = \lg(k/K_d) - 2\text{pH}$, откуда можно легко вычислить отношение k/K_d . Однако сами константы могут быть найдены только из криволинейной части графика вблизи максимума.

6.22. ВОЗМОЖНЫЕ ФОРМЫ РЕАГЕНТОВ

Хотя прямые данные отсутствуют, следует учитывать возможность присутствия небольшого количества диазо-

гидрата, находящегося в равновесии с ионом диазония. Из выражения для константы этого равновесия

$$\frac{[\text{H}^+][\text{ArN}_2\text{OH}]}{[\text{ArN}_2^+]} = K_i \quad (35)$$

и аналогичного выражения для ионизации фенола следует, что

$$[\text{ArN}_2\text{OH}][\text{ArOH}] = \frac{K_i}{K_p} [\text{ArN}_2^+][\text{ArO}^-] \quad (36)$$

Поэтому любые экспериментальные данные, согласующиеся с тем, что реакция азосочетания есть взаимодействие

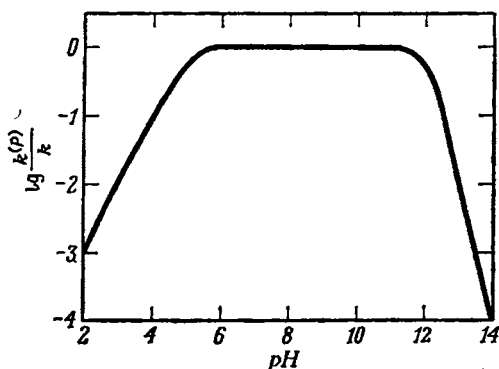


Рис. 6.7. Теоретическая кривая зависимости скорости азосочетания от pH , рассчитанная по уравнению (34) при $K_p = 10^{-5}$ и $K_d = 10^{-24}$.

катиона диазония и аниона фенолята, равным образом согласуются с реакцией диазогидрата и неионизированного фенола. Более того, сюда следует также добавить реакцию диазотата и сопряженной кислоты фенола.

В этом случае, как и во многих других, когда реагент участвует в предравновесии, попытки выяснения действительного механизма наталкиваются на значительные трудности. Если в реакции азосочетания K_p существенно больше $K_d^{1/2}$, то будет иметься достаточно широкий интервал pH , где $[\text{H}^+]/K_p$ и $K_d/[\text{H}^+]^2$ много меньше единицы и где уравнение (34) упростится до $k^{(p)} = k$. При этих условиях кривая на рис. 6.6 изменится и приобретет ши-

рокую плоскую вершину, как на рис. 6.7. Данные, полученные при $pH < 10$, будут описываться уравнением

$$k^{(p)} = k \frac{K_p}{K_p + [H^+]} \quad (37)$$

Его сходство с уравнением

$$\frac{[ArO^-]}{c_p} = \frac{K_p}{K_p + [H^+]} \quad (38)$$

дает основания считать, что непосредственным участником реакции является фенолят-ион ArO^- [56].

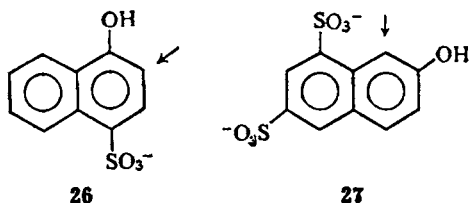
6.23. ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ

При реакции азосочетания происходит образование связи между диазозотом и углеродным атомом фенола и отщепление водородного иона от этого атома углерода. Отщепление протона как такового невозможно, так как требует очень большой энергии; оно должно происходить при помощи основания, каковым может быть (но не обязательно будет) молекула воды. Если в переходном состоянии связь с основанием образовалась в значительной степени, замена водорода на дейтерий или тритий должна привести к заметному уменьшению скорости реакции (в случае дейтерия до 12 раз, см. разд. 5.22). Можно также ожидать, что если бы роль воды выполняли другие основания, и в особенности гидроксильные ионы, то в щелочных растворах наблюдались бы заметные отклонения от уравнения (34).

6.24. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА

В химии красителей давно известно, что некоторые вяло протекающие реакции азосочетания сильно ускоряются пиридином; это важное обстоятельство имеет практическое значение. Резко выраженное ускорение наблюдается, по-видимому, только в тех случаях, когда реакционный центр в фенольной компоненте сильно экранирован соседними заместителями [56]. Так, сочетание 1-нафтол-4-сульфокислоты (26) в положение 2 не катализи-

руется пиридином [56], и до pH 10 скорость реакции описывается уравнением (34) [57, 58].



Замена водорода в положении 2 на дейтерий не оказывает существенного влияния на скорость: отношение k_H/k_D равно 0,97 для сочетания с *o*-метоксифенилдиазонием и 1,04 для сочетания с *n*-хлорфенилдиазонием [59]. В этом случае, типичном для пространственно незатрудненного азосочетания, реакция напоминает широко распространенные случаи электрофильного ароматического замещения, а именно нитрование и галогенирование, в которых не обнаруживается изотопного эффекта водорода [60].

С другой стороны, 2-нафтол-6,8-дисульфокислота (27) сочетается в экранированное *пери*-сульфогруппой положение 1, и скорость ее реакции с *n*-хлорфенилдиазонием составляет 0,018 от скорости взаимодействия 1-нафтол-4-сульфокислоты [59]. Реакция в сотни раз ускоряется пиридином, и в сильнощелочных растворах ее скорость больше, чем следует из уравнения (34). Замена атома водорода в положении 1 на дейтерий уменьшает скорость сочетания с *n*-хлорфенилдиазонием в 6,55 раза [57].

Каталитическое действие пиридина велико, но не является линейным. На рис. 6.8 представлены данные, относящиеся к экспериментам с различной концентрацией пиридина (к фосфатному буферу с pH 6,68 добавляли пиридин, 0,1 экв соляной кислоты и хлористый калий для поддержания постоянной ионной силы, равной 0,2). При низких концентрациях пиридина его влияние на pH раствора невелико, и даже при добавлении 1 М пиридина pH снижается только до 6,5. На рис. 6.8 ордината соответствует k в уравнении (34) (не путать с $k^{(p)}$), а точки являются экспериментальными.

Наблюдаемая зависимость согласуется с двухстадийным механизмом, при котором образуется промежуточное соединение (29), а переходные состояния могут быть изоб-

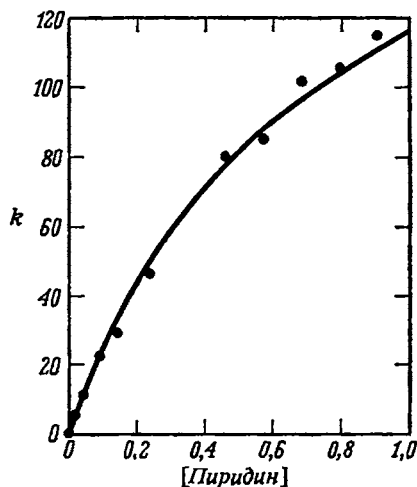
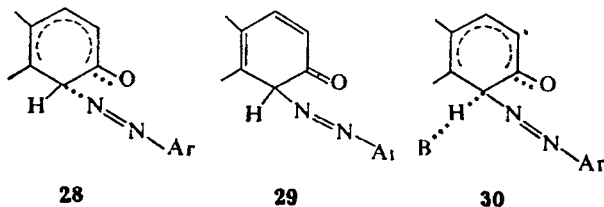


Рис. 6.8. Катализ пиридином реакции азосочетания диазотированного *p*-хлоранилина с 2-нафтол-6,8-дисульфокислотой [59].

ражены формулами 28 и 30.



Основание В может быть водой, анионом HPO_4^{2-} буфера или пиридином. Исходя из того, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций диазо-катио-

на и нафтолят-аниона, и применяя метод Боденштейна, можно получить уравнение [61]

$$\frac{1}{k^{(p)}} = \frac{1}{k_1} \left\{ 1 + \frac{1}{(k_w/k_{-1}) + (k_2/k_{-1})[Py]} \right\} \quad (39)$$

где Py — пиридин; k_1 — удельная скорость образования промежуточного соединения (29); k_w — удельная скорость реакции соединения 29 с водой, ионом HPO_4^{2-} или с ними обоими; k_2 — удельная скорость реакции соединения 29 с пиридином. Кривая на рис. 6.8 построена по этому уравнению при $k_1 = 244$, $k_w/k_{-1} = 0,00248$ и $k_2/k_{-1} = 0,987$. Стандартное отклонение экспериментальных точек составляет 3%, а положительные и отрицательные отклонения обнаруживают случайный разброс.

6.25. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ

Для сочетания 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты (27) с *n*-хлорфенилдиазонием k_H/k_D равно 6,55 в отсутствие пиридина, 6,01 при добавлении 0,0232 М пиридина и 3,62 при добавлении 0,905 М пиридина [58]. Это можно объяснить в рамках двухстадийного механизма: добавление пиридина увеличивает скорость второй стадии, и скорость процесса в целом начинает в большей степени определяться первой стадией, в которой не проявляется первичный изотопный эффект.

Если пренебречь возможными вторичными изотопными эффектами, k_1 и k_{-1} не должны изменяться при замещении водорода на дейтерий. Поэтому

$$\frac{k_H}{k_D} = x \frac{1 + (k_2/k_w) [Py]}{1 + (x/y)(k_2/k_w) [Py]} \frac{1 + (1/x)(k_w/k_{-1}) + (1/y)(k_2/k_{-1}) [Py]}{1 + (k_w/k_{-1}) + (k_2/k_{-1}) [Py]} \quad (40)$$

где

$$x = \frac{k_w(H)}{k_w(D)} \quad (41)$$

и

$$y = \frac{k_2(H)}{k_2(D)} \quad (42)$$

а все k в правой части уравнения (40) относятся к недеитерированному соединению. Из величины k_H/k_D , найденной в отсутствие пиридина, следует, что x равно 6,57. Из величины k_H/k_D , относящейся к высоким концентрациям пиридина, можно найти, что y равно 5,97. Зная эти x и y , можно вычислить, что в присутствии 0,0232 М пиридина k_H/k_D должно быть равно 6,01, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной.

Отношение удельных скоростей реакции 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты с *n*-хлор-, *m*-хлор- и *n*-нитрофенилдиазониями в фосфатном буфере равно 1 : 12,3 : 1780; соответствующие изотопные эффекты k_H/k_D составляют 6,55, 5,48 и 4,78 [58]. Если изотопное замещение не влияет на k_1 и k_{-1} , то

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{(k_w/k_{-1}) + x}{(k_w/k_{-1}) + 1} \quad (43)$$

Так как x значительно больше единицы и мало изменяется (если вообще изменяется) под влиянием заместителей в диазо-катионе, отношение k_w/k_{-1} должно увеличиваться в таком же порядке. Иными словами, стандартный потенциал второго переходного состояния уменьшается быстрее, чем стандартный потенциал первого переходного состояния.

Приведенные данные свидетельствуют против согласованного механизма, т. е. такого, где имеется одно переходное состояние вместо двух, а образование связи углерод — азот и отщепление протона происходят одновременно. При таком механизме реакции с водой и пиридином являются независимыми параллельными процессами. Придется сделать маловероятное допущение, что изотопный эффект для реакции с пиридином равен 3,62, а для реакции с водой — 6,55; это кажется неправдоподобным, так как пиридин реагирует быстрее, чем вода, и должен иметь большее, а не меньшее влияние на колебательную частоту в переходном состоянии. В присутствии 0,0232 М пиридина реакция идет в 9,7 раза быстрее, чем без него; если бы мы имели дело с независимыми параллельными процессами, это означало бы, что на 90% реакция течет по пиридиновому пути. Тогда изотопный эффект должен быть равен 3,83, а не 6,01, как наблюдается в действительности.

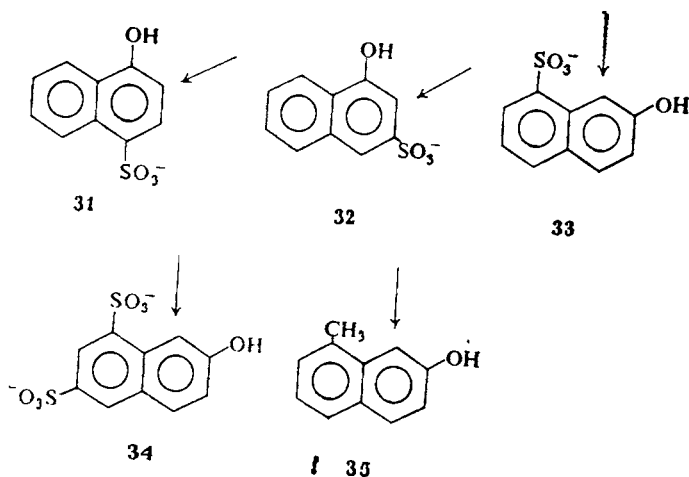
Наконец, необходимо будет сделать еще одно маловероятное допущение, а именно что понижение стандартного потенциала переходного состояния за счет структурных изменений в диазо-катионе приведет к уменьшению изотопного эффекта.

С другой стороны, двухстадийный механизм находится и в качественном, и в количественном соответствии с различными экспериментальными данными, которые трудно объяснить в рамках согласованного механизма. В тех случаях, когда не обнаруживается катализ пиридином и изотопный эффект водорода, вывод о двухстадийном механизме представляет собой экстраполяцию, которая, как всякая экстраполяция, содержит некоторый элемент неопределенности.

6.26. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ВЛИЯНИЯ В РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ

Для реакции *n*-хлорфенилдиазония с пространственно затрудненной 2-нафтол-6,8-дисульфокислотой k_1 равна $244 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Если реакция незатрудненной 1-нафтол-4-сульфокислоты протекает по такому же механизму, для нее $k = k_1$ и равна $404 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [59]. Поэтому кажется, что скопление заместителей вблизи реакционного центра оказывает небольшое влияние на разность стандартных потенциалов реагентов и первого переходного состояния, например 28; другими словами, существуют лишь незначительные препятствия для приближения азоазота к нафтольному углероду. Однако это скопление оказывает большое влияние на разность стандартных потенциалов первого и второго переходных состояний. Для реакции с водой при отсутствии пространственных затруднений μ_w^* должно быть по крайней мере на 2 ккал меньше, чем μ_w^+ , — в противном случае наблюдалось бы усложнение кинетики. При наличии пространственных затруднений μ_w^+ на 3,5 ккал больше, чем μ_1^+ , так как k_w/k_{-1} равно 0,0025. Следовательно, пространственные эффекты определяются разностью стандартных потенциалов переходных состояний 28 и 30; иначе говоря, они связаны с препятствиями подходу основания при образовании переходного состояния 30.

Влияние структурных изменений в фенольной компоненте согласуется с предсказанным на основании моделей. В реакции сочетания с *n*-хлорфенилдиазонием величины k_H/k_D равны 1,04 для соединения **31**, 3,10 для **32**, 6,2 для **33**, 6,55 для **34**. Как и ожидалось, *пери*-сульфогруппы в соединениях **33** и **34** оказывают большее влияние, чем *орто*-сульфогруппа в соединении **32**. Катализ основаниями наблюдается и при сочетании соединения **35**; следовательно, пространственные препятствия может создавать не только отрицательно заряженная сульфогруппа.



Хотя пиридин — более слабое основание, чем третичные алкиламины, он является более эффективным катализатором; однако каталитическое действие хинуклидина сильнее, чем триэтиламина [62, 63]. В табл. 6.2 приведе-

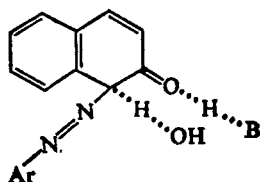
Таблица 6.2

Влияние производных пиридина на скорость реакции азосочетания *n*-хлордiazобензола с 2-нафтол-6,8-дисульфокислотой [62]

	Пиридин	2-Пиколин	3-Пиколин	4-Пиколин	2,6-Лутидин
k_2/k_{-1}	1,30	0,65	1,60	2,50	0,20
pK_a	5,50	6,37	6,12	6,43	7,09

ны величины k_2/k_{-1} , наблюдавшиеся при катализе некоторыми метилпиридинами, и значения pK_a последних. Из данных таблицы очевидно, что в отсутствие пространственных влияний более сильное основание является более эффективным катализатором. 2-Замещенные пиридины менее эффективны, чем следовало бы из их основности.

Эти результаты указывают, что во втором переходном состоянии основание находится вблизи места скопления заместителей, и позволяют исключить структуру 36,



36

где кольцевой водород связывается гидроксильным ионом, а катион пиридиния одновременно передает протон фенольному кислороду. (Переходное состояние такого типа не может быть исключено на основании только кинетических данных, так как в этом случае скорость была бы пропорциональна произведению $[C_5H_5NH^+][OH^-]$, т. е. концентрации пиридина, что соответствует наблюдаемой кинетике.)

Аналогичные проблемы возникали при выяснении строения переходного состояния многих других реакций, проявляющих чувствительность к общему кислотному или основному катализу [64], и также были решены путем изучения пространственных влияний на скорость реакции [65].

6.27. ЭНТРОПИЯ АЗОСОЧЕТАНИЯ

o-Нитрофенилдиазоний сочетается с 1-нафтол-3-сульфонокислотой (32) и в положение 2 (*орто*), и в положение 4 (*пара*) [66]. Удельная скорость реакции, даже если ее проводить при одинаковых pH, зависит от природы и концентрации буферного раствора. Это является харак-

терной особенностью реакций, чувствительных к общему кислотному или основному катализу (разд. 10.1). На рис. 6.9 представлены данные, относящиеся к буферным растворам ацетат натрия — уксусная кислота (1 : 1); ордината — k из уравнения (34). Сочетание в *орто*-положение слабо ускоряется основаниями, и ускорение быстро достигает своего верхнего предела. Верхняя кривая на

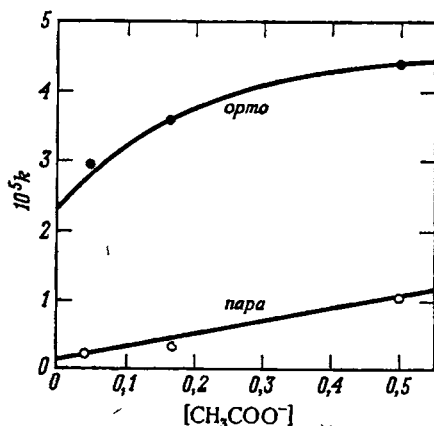


Рис. 6.9. Влияние ацетат-ионов на скорость сочетания диазотированного *о*-нитроанилина с 1-нафтол-3-сульфокислотой в *орто*- и *пара*-положения по отношению к оксигруппе [66].

†

рис. 6.9 построена по уравнению (39) при $k_1 = 5,5 \cdot 10^{-5}$, $k_0/k_{-1} = 0,7$ и $k_2/k_{-1} = 6,0$; k_2 представляет собой удельную скорость реакции промежуточного соединения с ацетат-ионом. Из этих величин следует, что в 0,5 М ацетатном буфере удельная скорость *орто*-сочетания составляет $0,8 k_1$, т. е. в значительной степени лимитирующей является первая стадия.

Для сочетания в *пара*-положение картина соответствует значительно большим пространственным трудностям: имеется сильный катализ ацетат-ионом, и в отсутствие катализатора скорость намного меньше, чем для *орто*-сочетания. Вероятно, пространственные препятствия создает атом водорода в *пери*-положении.

В 0,5 М ацетатном буфере было исследовано влияние температуры на скорость сочетания в оба положения и найдено, что для *орто*-сочетания энтропия активации на 28 ± 8 кал/°С более положительна, чем для сочетания в *пара*-положение. Возможно, что это различие объясняется неодинаковым составом эффективных переходных состояний обеих реакций. Для *орто*-сочетания наблюдаемая удельная скорость по существу равна k_1 и поэтому определяется изменением стандартного потенциала при переходе от растворенных ионов диазония и нафтолята к переходному состоянию лимитирующей первой стадии. Для *пара*-сочетания при высоких концентрациях катализатора удельная скорость определяется главным образом стандартным потенциалом второго переходного состояния, которое образуется из трех растворенных веществ — ионов диазония, нафтолята и ацетата. Это может привести к понижению энтропии активации *пара*-сочетания по сравнению с *орто*-сочетанием, даже если картина осложнена сольватационными влияниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips H., J. Chem. Soc., 123, 44 (1923); Kenyon J., Phillips H., Turley H. G., *ibid.*, 127, 399 (1925); Phillips H., *ibid.*, 127, 2552 (1925); Gough G. A. C., Hunter H., Kenyon J., *ibid.*, 1926, 2052; Kenyon J., Phillips H., Pittman V. P., *ibid.*, 1935, 1072; Bean C. M., Kenyon J., Phillips H. *ibid.*, 1936, 303.
2. Holmberg B., J. Prakt. Chem., (2) 88, 553 (1913).
3. Hughes E. D., Juliusberger F., Masterman S., Topley B., Weiss J., J. Chem. Soc., 1935, 1525; Hughes E. D., Juliusberger F., Scott A. D., Topley B., Weiss J., *ibid.*, 1936, 1173; Cowdrey W. A., Hughes E. D., Nevell T. P., Wilson C. L., *ibid.*, 1938, 209.
4. Streitwieser A., Jr., Solvolytic Displacement Reactions, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
5. Oliver S. C. I., Berger G., Rec. Trav. Chim., 45, 712 (1926); Ward A. M., J. Chem. Soc., 1927, 2285; Ingold C. K., Ann. Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc., London), 24, 156 (1927).
6. Bateman L. C., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1940, 974.
7. Benfey O. T., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1952, 2488.
8. Bunton C. A., Nayak B., J. Chem. Soc., 1959, 3854.
9. Bailey T. H., Fox J. R., Jackson E., Kohnstam G., Queen A., Chem. Commun., 1966, 122.
10. Cooper K. A., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1937,

- 1280; Cooper K. A., Hughes E. D., Ingold C. K., MacNulty B. J., *ibid.*, 1948, 2038.
11. Lucas G. L., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 64, 1938 (1942).
 12. Winstein S., Hojo M., Smith S., Tetrahedron Letters, 1960, 12.
 13. Clarke G. A., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., 84, 2295 (1962).
 14. Farinacci N. T., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., 59, 2542 (1937); *ibid.*, 60, 3097 (1938).
 15. Ward A. M., J. Chem. Soc., 1927, 2285.
 16. Norris J. F., Morton A. A., J. Am. Chem. Soc., 50, 1795 (1928).
 17. Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 251 и след.
 18. Streitwieser A., Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 1117 (1955).
 19. Cocivera M., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., 85, 1702 (1963).
 20. Cram D. J., Sahyun M. R. V., J. Am. Chem. Soc., 85, 1257 (1963).
 21. Catchpole A. G., Hughes E. D., J. Chem. Soc., 1948, 1.
 22. Goering H. L., Briody E. G., Levy J. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 3059 (1963).
 23. Goering H. L., Chang S., Tetrahedron Letters, 1965, 3607.
 24. Levy H. A., Brockway L. O., J. Am. Chem. Soc., 59, 2085 (1937).
 25. Ogg R. A., Jr., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., 31, 604 (1935).
 26. Hammett L. P., Physical Organic Chemistry, 1st ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1940.
 27. Young W. G., Winstein S., Goering H. L., J. Am. Chem. Soc. 73, 1958 (1951).
 28. Winstein S., Appel B., Baker R., Diaz A., Chem. Soc. (London) Spec. Publ. 19, 1965.
 29. Weiner H., Sneen R. A., J. Am. Chem. Soc., 87, 287, 292 (1965).
 30. Sneen R. A., Larsen J. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 2593 (1966).
 31. De la Mare P. D. B., Vernon C. A., J. Chem. Soc., 1954, 2504.
 32. Winstein S., Robinson G. C., J. Am. Chem. Soc., 80, 169 (1958).
 33. Goering H. A., Levy J. F., J. Am. Chem. Soc., 86, 120 (1964).
 34. Winstein S., Clippinger E., Fainberg A. H., Robinson G. C., J. Am. Chem. Soc., 76, 2597 (1954).
 35. Winstein S., Klinedienst P. E., Jr., Robinson G. C., J. Am. Chem. Soc., 83, 885 (1961). В этой статье в знаменателе уравнения (22) вместо k_{-1} ошибочно стоит k_1 .
 36. Allred E. L., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., 89, 3998 (1967).
 37. Cowdrey W. A., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1937, 1208; 1938, 1243.
 38. Grunwald E., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., 70, 841 (1948).
 39. Polanyi M., Szabo A. L., Trans. Faraday Soc., 30, 508 (1934).
 40. Olson A. R., Miller R. J., J. Am. Chem. Soc., 60, 2687 (1938).
 41. Winstein S., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., 61, 1575, 2845 (1939).
 42. Winstein S., Grunwald E., Ingraham L. L., J. Am. Chem. Soc., 70, 821 (1948); Grunwald E., *ibid.*, 73, 5458 (1951).
 43. Winstein S., Lindegren C. R., Marshall H., Ingraham L. L., J. Am. Chem. Soc., 75, 147 (1953).
 44. Cram D., J. Am. Chem. Soc., 71, 3863, 3975 (1949); *ibid.*, 86, 3767 (1964).

45. *Smith W. B., Showalter M.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4136 (1964).
46. *Brown H. C.*, Chem. Soc. (London) Spec. Publ. **16**, 1962, p. 140.
47. *Brown H. C., Morgan K. J., Chloupek F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2137 (1965); *Cram D. J., Thompson J. A.*, *ibid.*, **89**, 6766 (1967).
48. *Whitmore F. C.*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932).
49. *Hine J.*, Physical Organic Chemistry, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
50. *Cope A. C., Fenton S. W., Spencer C. F.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5884 (1952); *Urech H. J., Prelog V.*, Helv. Chim. Acta, **40**, 477 (1957); *Dunitz J. D., Prelog V.*, Angew. Chem., **73**, 896 (1960).
51. *Берлинер Э.*, в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 444.
52. *Цоллингер Г.*, Химия азокрасителей, Госхимиздат, Л., 1960.
53. *Wittwer C., Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **37**, 1954 (1954).
54. *Lewis E. S., Suhr H.*, Ber., **91**, 2350 (1958).
55. *Conant J. B., Peterson W. D.*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1220 (1930); *Wistar R., Bartlett P. D.*, *ibid.*, **63**, 413 (1941).
56. *Pütter R.*, Angew. Chem., **63**, 188 (1951).
57. *Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **38**, 1597 (1955).
58. *Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **38**, 1617 (1955).
59. *Ernst R., Stamm O. A., Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **41**, 2274 (1958).
60. *Melander L.*, Arkiv Kemi, **2**, 213 (1950); Chem. Soc. (London) Spec. Publ. **16**, 1962, p. 77; The Use of Nuclides in the Determination of Organic Reaction Mechanisms, University of Notre Dame Press, Notre Dame, 1965.
61. *Zollinger H.*, Chem. Ind. (London), **1965**, 885.
62. *Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **38**, 1623 (1955).
63. *Zollinger H.*, Angew. Chem., **70**, 204 (1958).
64. *Pedersen K. J.*, J. Phys. Chem., **38**, 581 (1934).
65. *Zucker L., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2785 (1939).
66. *Stamm O. A., Zollinger H.*, Helv. Chim. Acta, **40**, 1955 (1957).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К РАЗДЕЛУ 6.2

67. *Рогинский С. З.*, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, изд-во АН СССР, М., 1956.

К РАЗДЕЛУ 6.3

68. *Thornton E. R.*, Solvolysis Mechanisms, Ronald Press Co., New York, 1964.

К РАЗДЕЛАМ 6.4, 6.17, 6.18 и 6.20

69. *Бетел Д., Голд В.*, Карбониевые ионы, изд-во «Мир», М., 1970.

К РАЗДЕЛУ 6.19

70. *Molecular Rearrangements* (de Mayo P., ed.), John Wiley & Sons, New York, 1963.

К РАЗДЕЛУ 6.20

71. Шатеништейн А. И., Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, изд-во АН СССР, М., 1960.
72. *Banthorpe D. V.*, « π -Complexes as Reaction Intermediates», *Chem. Rev.*, **70**, 295 (1970).

К РАЗДЕЛУ 6.21

73. *Lewis E. S.*, *Kotcher P. G.*, «NMR Demonstration of the Rearrangement of ^{15}N -Labelled p-Anisole diazonium Ion», *Tetrahedron*, **25**, 4873 (1969).
74. Кетлинский В.А., Багал И. Л., Парай-Кошиц Б. А., «Кислотно-основные свойства диазогидрата», Реакц. способн. орг. соед., **8**, 753 (1971) и предыдущие статьи.

К РАЗДЕЛАМ 6.26 и 6.27

75. *Сергеева Ж. Ф.*, *Степанов Б. И.*, «О соотношении изомеров при азосочетании», *ЖОрХ*, **4**, 638 (1968) и предыдущие статьи.

7.1. УРАВНЕНИЕ БРЕНСТЕДА

Солевой эффект является единственным количественно предсказуемым эффектом среды и поэтому занимает важное положение в теории скоростей реакций в растворах. Он описывается уравнением Бренстеда

$$k = k^{\circ} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \quad (1)$$

которое связывает удельную скорость k реакции между ионами А и В с природой и концентрацией ионов, присутствующих в растворе. k° обозначает предельную величину удельной скорости, соответствующую нулевым концентрациям всех ионов; γ_A и γ_B — коэффициенты активности А и В, а $\gamma_{\ddagger}$ — коэффициент активности молекулярной формы, заряд которой равен алгебраической сумме зарядов А и В. Поэтому $\gamma_{\ddagger}$ можно интерпретировать как коэффициент активности переходного состояния.

7.2. ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЗАКОН
ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

Теория Дебая — Хюккеля предсказывает, что коэффициент активности иона i (разд. 2.18) подчиняется зависимости

$$\lim_{I \rightarrow 0} \frac{d \lg \gamma_i}{d I^{1/2}} = -A z_i^2 \quad (2)$$

где I — ионная сила раствора, равная

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3)$$

Суммирование проводится по всем присутствующим в растворе ионам, включая i ; c_j — концентрация, а z_j — заряд иона j . Коэффициент A определяется выражением

$$A = 0,4343 \frac{(2\pi N_0)^{1/2} e^3}{(10ekT)^{3/2}} = 1,825 \cdot 10^8 (eT)^{-3/2} \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Для воды A равно 0,512 при 25 °С, 0,492 при 0 °С, 0,608 при 100 °С.

Следовательно, наклон зависимости $\lg \gamma - I^{1/2}$ должен приближаться к $-Az^2$, когда $I^{1/2}$ стремится к нулю. Это предсказание было многократно подтверждено измерениями средних ионных коэффициентов активности и активности растворителя (разд. 2.16), а также влиянием ионной силы на растворимость сильных электролитов и на другие равновесия с участием ионов (см., например, [1] или [2]). Установлено, что оно справедливо не только для воды, но и для растворителей со значительно более низкими диэлектрическими проницаемостями. Еще более тщательной проверке было подвергнуто аналогичное предсказание относительно зависимости электропроводности от концентрации (см., например, [3]).

Объединяя уравнение Бренстеда с предельным законом Дебая — Хюккеля, получим

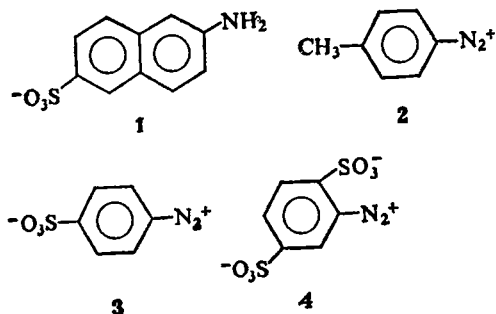
$$\lim_{I \rightarrow 0} \frac{d \lg k}{d I^{1/2}} = 2z_A z_B A \quad (5)$$

Сомножитель $2z_A z_B$ появляется потому, что $z_{\pm} = z_A + z_B$ и, следовательно, $z_A^2 + z_B^2 - z_{\pm}^2 = -2z_A z_B$. Таким образом, наклон зависимости $\lg k - I^{1/2}$ будет положительным, если A и B имеют заряды одинакового знака, и отрицательным, если знаки зарядов противоположны. В любом случае величина наклона должна быть равна $2z_A z_B$; если A или B представляют собой нейтральную молекулу, наклон будет равен нулю.

7.3. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ

Правильность сделанных предсказаний подтверждается данными Цоллингера [4] по реакции азосочетания 2-наф-

тиламин-6-сульфо кислоты (1) с различными диазосоединениями (2—4).



Реакции проводились при 10 °С в 0,005 М ацетатном буфере, где 2-нафтамин-6-сульфо кислоты практически

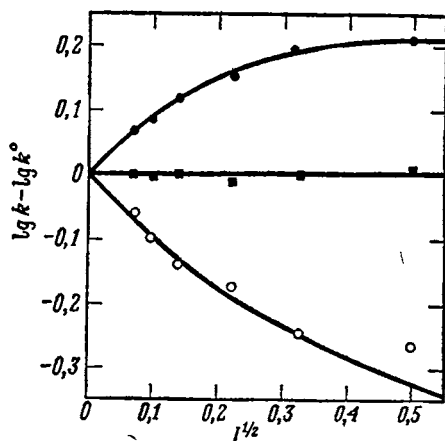


Рис. 7.1. Влияние ионной силы на скорость сочетания нафтамин-сульфо кислоты 1 с диазосоединениями 2, 3 и 4 [4].

○ соединение 2, $\lg k^0 = -0,532$; ■ соединение 3, $\lg k^0 = 1,835$; ● соединение 4, $\lg k^0 = 1,586$.

полностью присутствует в виде однозарядного аниона (1). Концентрации реагентов составляли 10^{-3} — 10^{-5} М, а ионная сила регулировалась добавлением соответствующего

количества хлористого калия. Для реакции с положительно заряженным 4-дiazотолуолом (2) наклон отрицателен ($z_A z_B = -1$), для реакции с электронейтральной 4-дiazобензолсульфокислотой (3) удельная скорость практически не зависит от ионной силы ($\lg k \cong 1,835$), а для отрицательно заряженной diaзобензол-2,5-дисульфокислоты (4) наклон положителен (рис. 7.1).

Между теорией и экспериментом существует не только качественное, но и удовлетворительное количественное согласие. Кроме единственной отклоняющейся точки при $I^{1/2} = 0,5$, все данные для положительно заряженного diaзосоединения могут быть представлены уравнением

$$\lg k = -0,532 - 1,016I^{1/2} + 0,73I \quad (6)$$

и поэтому соответствуют величине предельного наклона $-1,016$, которая равна $2z_A z_B A$ при температуре эксперимента. Данные для отрицательно заряженного diaзосоединения хорошо описываются уравнением

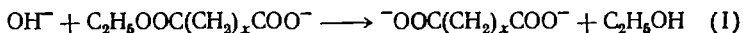
$$\lg k = 1,586 + 1,016I^{1/2} - 1,46I + 0,53I^{3/2} \quad (7)$$

и также согласуются с предельным наклоном $2z_A z_B A$.

7.4. ПРИМЕНИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНОГО ЗАКОНА К НЕСИММЕТРИЧНЫМ ИОНАМ

В теории Дебая — Хюккеля ион рассматривается как сферически симметричная заряженная частица, погруженная в среду с диэлектрической проницаемостью, равной измеряемой макроскопической диэлектрической проницаемости растворителя. Очевидно, что ионы типа 1—4 не являются сферическими и что их заряд распределен несимметрично. Тем не менее теория удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемое поведение этих ионов, возможно, потому, что в очень разбавленных растворах ионы удалены друг от друга на достаточно большое расстояние и тогда взаимодействие между ними можно представить как взаимодействие заряженных сфер.

Еще более высокая степень локализации заряда должна быть у ионов — участников реакции щелочного гидролиза ионов алифатических моноэфиров



Любая мыслимая модель переходного состояния этой реакции включает два удаленных друг от друга единичных заряда. Расстояние между ними увеличивается при

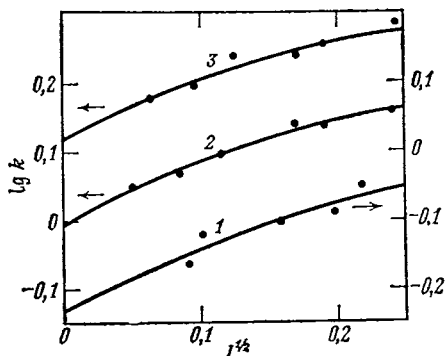


Рис. 7.2. Щелочной гидролиз анионов моноэфиров двухосновных карбоновых кислот [5].

1 — малоновой; 2 — янтарной; 3 — адипиновой.

мерно от 4 Å в оксалате ($x = 0$) до 7 Å в адипинате ($x = 3$). Нильсен [5] изучил солевой эффект при x , равном 0, 1, 2 и 3. Концентрации реагентов составляли 0,0009—0,011 М, а ионная сила изменялась от $I^{1/2} = 0,05$ до $I^{1/2} = 0,25$ и регулировалась добавлением хлористого калия. На рис. 7.2 показана зависимость $\lg k$ для трех реакций от величины $I^{1/2}$, относящихся к началу реакции (эфир щавелевой кислоты ведет себя аналогичным образом). По мере протекания реакции ионная сила раствора увеличивается, но удельная скорость остается постоянной, вероятно, потому, что она зависит только от природы и концентрации присутствующих катионов (разд. 7.9). Приведенные на рисунке кривые соответствуют уравнению

$$\lg k = \lg k^\circ + 1,012I^{1/2} - bI \quad (8)$$

где b равно 1,2, 1,4 и 1,6 для эфира малоновой, янтарной и адипиновой кислот соответственно. Коэффициент 1,012 есть величина $2z_A z_B A$ при температуре эксперимента (20 °C). Таким образом, при низких концентрациях соли для всех эфиров наблюдается одинаковый солевой эффект, который соответствует предельному закону Дебая — Хюккеля.

7.5. ПРИМЕНИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНОГО ЗАКОНА К МНОГОЗАРЯДНЫМ ИОНАМ

На рис. 7.3 приведены данные Баррета и Баксендейла [6] по реакции $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ с Fe^{2+} в очень разбавленных растворах, где ионная сила не превышала 0,006. Влия-

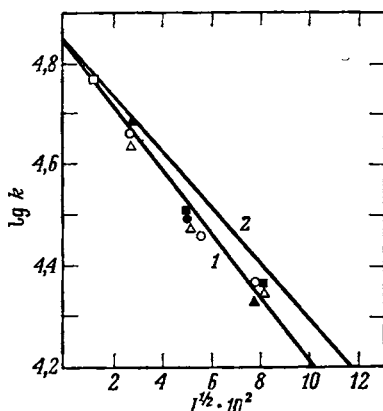


Рис. 7.3. Влияние ионной силы на скорость реакции Fe^{2+} с $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [6].

Добавки: ● KNO_3 ; ○ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; ▲ K_2SO_4 ; △ MgSO_4 ; ■ NaCl ; □ посторонняя соль не добавлялась. Прямая 1 соответствует предельному закону Дебая — Хюккеля; прямая 2 отражает многочисленные данные по влиянию добавок KClO_4 и HClO_4 .

!

ние солей самых разных валентных типов на удельную скорость этой реакции между многозарядными ионами соответствует предельному закону Дебая — Хюккеля. Это особенно важно, так как в присутствии

многозарядных ионов обоих знаков уже при чуть больших ионных силах появляются резкие отклонения от предельного наклона.

7.6. ВЛИЯНИЕ УМЕРЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЛЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Если бы предельный закон Дебая — Хюккеля был справедлив для конечных концентраций и не являлся только пределом, соотношение $\lg \gamma = -Az^2$ можно было бы использовать для таких концентраций, которые имеют и практический и теоретический интерес. Но даже если в растворе присутствуют только однозарядные ионы, отклонения от этого уравнения становятся заметными при ионной силе 0,01 и значительными при ионной силе 0,1. В случае многозарядных ионов отклонения еще больше.

При этом в двух растворах одинаковой ионной силы, но содержащих различные электролиты, коэффициенты активности иона уже не будут одинаковыми. Следовательно, желательно работать с системами, в которых все или почти все ионы образуются из одного и того же электролита; например, можно изучать влияние различных концентраций одного электролита на растворимость какой-либо труднорастворимой соли. Концентрация ионов, получающихся из труднорастворимой соли, столь мала, что их влияние должно описываться предельным законом; при этом должны четко проявляться характерные особенности влияния добавляемых солей.

Подобными исследованиями было обнаружено два различных случая поведения солей. Один, который можно назвать случаем слабых взаимодействий, проявляется в водных растворах, не содержащих ни многозарядных катионов, ни многозарядных анионов. Наблюдаемые величины $\lg \gamma$ постепенно отклоняются от предельного закона в сторону завышения, причем экспериментальные данные можно хорошо представить рядом по степеням $I^{1/2}$

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 AI^{1/2} + BI - CI^{3/2} \quad (9)$$

по крайней мере до ионных сил порядка нескольких десятых. Но если в водном растворе присутствуют много-

зарядные ионы обоих знаков, отклонения от предельного закона резко проявляются при низких ионных силах и первоначально направлены в сторону занижения коэффициентов активности. Это случай сильных взаимодействий или значительной ассоциации ионов.

Оба случая хорошо иллюстрируются рис. 7.4, который опирается на работу Ла Мера и Мэйсона [7]. Труднорас-

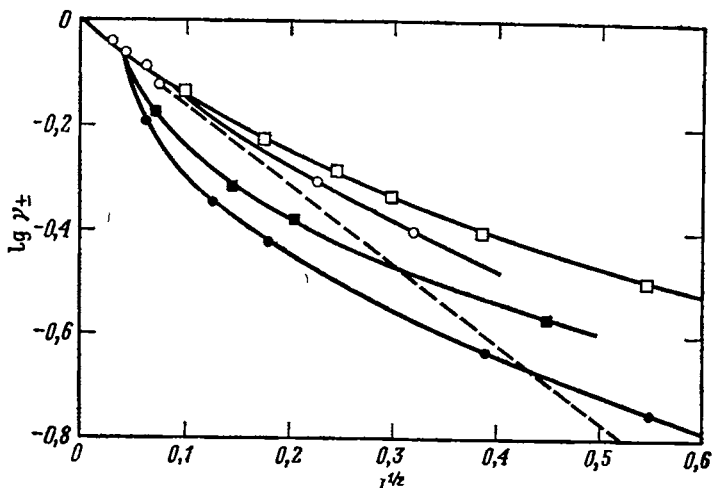


Рис. 7.4. Влияние различных солей на средний ионный коэффициент активности $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ [7].

○ KNO_3 ; □ BaCl_2 ; ■ MgSO_4 ; ● K_2SO_4 .

творимая соль состояла из трехзарядного катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и однозарядного аниона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$; ее растворимость в воде при 25 °C составляла $1,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для солей такого валентного типа средний коэффициент активности (разд. 2.18) равен

$$\lg \gamma_{\pm} = 1/4 (\lg \gamma_+ + 3 \lg \gamma_-) \quad (10)$$

В любых двух насыщенных растворах отношение величин $\gamma_{\pm}$ равно обратному отношению растворимостей, а абсолютное значение коэффициента активности в случае слабых взаимодействий находят экстраполяцией к нулевой ионной силе.

Из уравнений (9) и (10) следует, что

$$\lg \gamma_{\pm} = -1,536I^{1/2} + 1/4 (B_+ + 3B_-)I - \\ - 1/4 (C_+ + 3C_-)I^{3/2} \quad (11)$$

На рис. 7.4 предельному закону соответствует пунктирная линия с наклоном $-1,536$. При добавлении азотно-кислого калия или натрия наблюдаются только слабые взаимодействия, и экспериментальные данные хорошо передаются уравнением

$$\lg \gamma_{\pm} = -1,536I^{1/2} + 0,88I \quad (12)$$

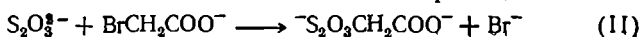
Влияние добавок хлористого бария, в котором анион опять-таки однозаряден, соответствует уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = -1,536I^{1/2} + 1,76I - 1,1I^{3/2} \quad (13)$$

Однако поведение растворов, содержащих наряду с трехзарядным катионом гексамминокобальтата двухзарядный сульфат-анион, типично для случая сильных взаимодействий. Уже при низких ионных силах наблюдается резкое уменьшение коэффициента активности; хотя при ионной силе около 0,02 величина наклона приблизительно соответствует предельному закону, коэффициент активности оказывается заниженным примерно на 20%. При увеличении ионной силы кривая пересекает линию предельного закона, и коэффициент активности становится завышенным. Разительный контраст между влиянием солей типа 2 : 1 (например, BaCl_2) и типа 1 : 2 (например, K_2SO_4) является типичным.

7.7. ВЛИЯНИЕ УМЕРЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ

Такое же различие между сильными и слабыми взаимодействиями обнаруживается во влиянии добавленного электролита на скорость реакций между ионами. На рис. 7.5 представлены типичные данные из работы Ла Мера и Фессендена [8]. Исследовалась реакция



причем в реакционной смеси присутствовали катионы только одного вида. Согласно предельному закону, для реакции двухзарядного аниона с однозарядным анионом при 25 °С наклон должен быть равен 2,048. Эксперимен-

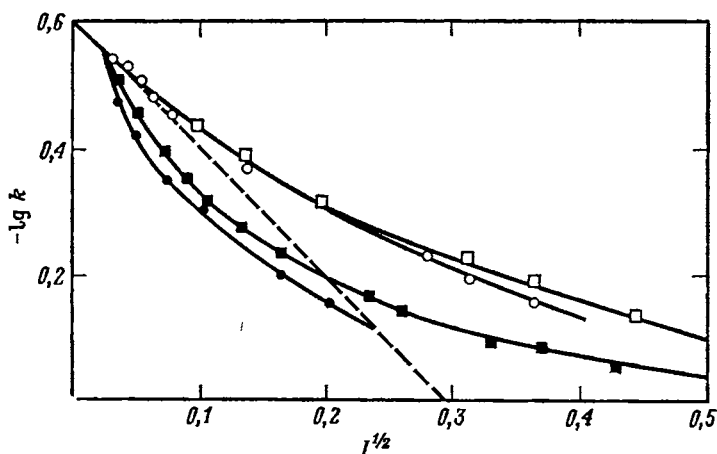


Рис. 7.5. Влияние ионной силы и природы катиона на скорость реакции анионов бромацетата и тиосульфата [8].

□ Na⁺; ○ K⁺; ■ Mg²⁺; ● Ba²⁺.

тальные данные для калиевых и натриевых солей хорошо описываются уравнениями (14) и (15) соответственно:

$$\lg k = -0,606 + 2,05I^{1/2} - 3,2I + 2,6I^{3/2} \quad (14)$$

$$\lg k = -0,606 + 2,05I^{1/2} - 3,91I + 3,86I^{3/2} \quad (15)$$

Однако, когда катион был двухзарядным (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺), уже при низких ионных силах наблюдались резкие отклонения от предельного закона. Направление отклонений противоположно в случае двухзарядных и однозарядных катионов. Таким образом, существует точный параллелизм между солевыми эффектами в скоростях реакций и в равновесных процессах типа растворимости солей. В обоих случаях проявляются и сильные, и слабые взаимодействия, а природа солевых эффектов остается по существу одинаковой.

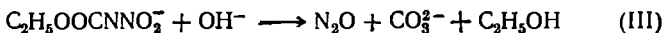
7.8. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ КАК ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ТЕОРИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Вся совокупность явлений, связанных с солевыми эффектами, показывает, что изменение среды, в которой протекает реакция, влияет на ее скорость таким же образом, как и на равновесие ассоциации между реагентами. И для скоростей, и для равновесий справедлив один и тот же предельный закон, а отклонения от этого закона, связанные с сильными или слабыми взаимодействиями, проявляются в одинаковых условиях и имеют ту же самую форму.

Идентичность влияний на скорость и равновесие убедительно подтверждает справедливость общей теории переходного состояния. Это, в частности, показывает, что заряженное переходное состояние подвержено тем же самым взаимодействиям с присутствующими в растворе ионами, что и стабильная заряженная молекула. Подобное справедливо и в случае только слабых взаимодействий, и при наличии так называемой ассоциации ионов.

7.9. ПРАВИЛО ОЛСОНА — СИМОНСОНА

Олсон и Симонсон [9] показали, что в водном растворе при ионных силах 0,01—0,1 скорость реакций между одноименно заряженными ионами не зависит от заряда присутствующих ионов того же знака. Об одном примере этого эффекта сообщалось в более ранней работе Бренстеда и Дельбанко [10], которые исследовали реакцию аниона нитроуретана с гидроксидом



Как видно из данных табл. 7.1, для систем с одинаковой концентрацией иона калия удельная скорость остается постоянной, несмотря на то что ионная сила изменяется от 0,101 до 0,171.

Олсон и Симонсон установили, что скорость реакции

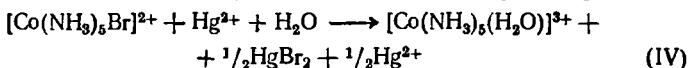


Таблица 7.1

Солевые эффекты в реакции аниона нитроуретана с гидроксидом [10].
 $[C_2H_5OOCNNO_2^-] = 0,00581 \text{ M}$; $[OH^-] = 0,0250 \text{ M}$

Соль	Концентрация соли, M	$[K^+]$	I	k
KCl	0,07	0,101	0,101	0,242
K ₂ SO ₄	0,035	0,101	0,136	0,243
K ₃ Co(CN) ₆	0,0233	0,101	0,171	0,247
Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	0,035		0,136	0,306
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	0,0233		0,171	0,586

в присутствии добавок NaClO₄ совпадает со скоростью в присутствии добавок La(ClO₄)₃, если концентрация перхлората-аниона остается одинаковой; большие различия в ионной силе не оказывают влияния (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Солевые эффекты в реакции монобромпентаминкобальтата с катионом двухвалентной ртути [9].
 $[Co(NH_3)_5Br^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[Hg^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Соль	Концентрация соли, M · 10 ³	$10^3 [ClO_4^-]$	$10^3 I$	k
NaClO ₄	7,06	0,25	1,75	103,8
La(ClO ₄) ₃	2,35	7,31	8,81	145,0
NaClO ₄	11,70	7,30	15,85	146,7
La(ClO ₄) ₃	3,90	11,95	13,45	162,2
NaClO ₄	23,56	11,95	25,25	164,2
La(ClO ₄) ₃	7,85	23,81	25,31	200,4
		23,80	48,85	200,4

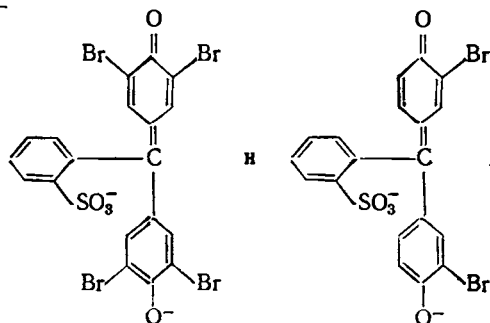
При 0,001 M концентрациях реагентов удельная скорость реакции (II) в присутствии 0,02 M KNO₃, 0,01 M K₂SO₄ и 0,0067 M K₃Co(CN)₆ равна 0,472, 0,472 и 0,462 соответственно [9]. Во всех этих растворах концентрация иона калия была одинаковой, хотя ионная сила изменялась (0,0240, 0,0340 и 0,0440 соответственно). Кисс и Васс [11] показали, что в присутствии MgSO₄ или Mg(NO₃)₂ удельная скорость этой реакции одинакова, если одинакова концентрация ионов магния.

В водном растворе скорости реакций двухзарядных анионов бромфенолового синего и бромфенолового красного* с гидроксидом оказываются одинаковыми в присутствии KCl , K_2SO_4 , $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$, если концентрация катиона поддерживается постоянной; нормальность раствора соли при этом изменялась от 0,02 до 0,2 [12]. Скорость щелочного гидролиза иона моноэтилового эфира малоновой кислоты одинакова в присутствии $NaCl$, Na_2SO_4 , $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$ и $Na_5P_5O_{10}$ при одинаковых нормальностях растворов солей до 0,08 н. Хотя правило Олсона — Симонсона справедливо для щелочного гидролиза ионов моноэтиловых эфиров щавелевой и малоновой кислот в водных растворах, при щелочном гидролизе ионов моноэтиловых эфиров адипиновой и себацдиновой кислот K_2SO_4 и KNO_3 оказывают одинаковое влияние при идентичной ионной силе [14]. Для щелочного гидролиза иона моноэтилового эфира янтарной кислоты в 70%-ном этаноле скорость оказывается одной и той же как в присутствии, так и в отсутствие двухзарядного аниона янтарной кислоты при условии, что концентрация катиона одинакова [15].

7.10. ПОДАВЛЕНИЕ СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОРЯДКА РЕАКЦИЙ

При определении порядка ионной реакции желательно работать с минимально возможными концентрациями реагирующих ионов в присутствии инертной одно-одно-

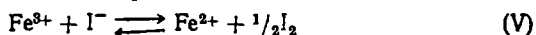
*



Прим. перев.

валентной соли с концентрацией несколько десятых моля на литр; в противном случае найденный порядок реакции может быть ошибочным. Определение порядка реакции требует изменения концентраций реагентов, что может привести к значительным изменениям коэффициентов активности переходного состояния и самих реагентов. Вследствие этого скорость изменится таким образом, который никак не связан с порядком реакции. Так как при высоких суммарных концентрациях ионов изменение коэффициентов активности с концентрацией происходит менее резко, чем при низких, добавление большого избытка инертной соли способствует большему постоянству коэффициентов активности. По существу эквивалентным приемом является поддержание постоянной ионной силы раствора за счет добавления инертной соли в количестве, компенсирующем изменение концентраций реагентов.

Использование больших избытков инертной соли для подавления солевых эффектов в скоростях и равновесиях ионных реакций было предложено Бренстедом [16]. Эффективность такого приема видна из данных табл. 7.3, относящихся к равновесию реакции



В присутствии 1,65 М KCl и 0,1 М HCl константа равновесия

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]} \quad (16)$$

Таблица 7.3

Константы равновесия реакции (V) при 25 °C [17].

[KCl] = 1,65 М; [HCl] = 0,1 М

$10^3[\text{Fe}^{2+}]$	$10^3[\text{Fe}^{3+}]$	$10^3[\text{I}_2]$	$10^3[\text{I}^-]$	K
1,257	1,223	5,3	1,14	20,7
3,536	2,644	1,29	2,24	21,4
7,535	4,83	2,38	3,58	21,3
15,74	9,00	4,15	5,49	20,5
3,856	1,104	1,04	5,26	21,4
0,804	0,436	0,32	1,61	20,5
10,45	1,92	1,85	10,17	21,0
5,752	0,43	0,76	17,13	21,6

с удовлетворительной точностью остается постоянной, хотя индивидуальные концентрации реагентов изменяются более чем в 10 раз.

7.11. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ТЕОРИИ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

В теории Дебая — Хюккеля ион рассматривается как проводящая сфера, погруженная в непрерывную среду с постоянной диэлектрической проницаемостью. Предполагается, что распределение положительных и отрицательных ионов вокруг данного иона является больцмановским и что к этому распределению приложимо заимствованное из электростатики уравнение Пуассона. Исходя из этих предпосылок, Дебай и Хюккель получили дифференциальное уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_j c_j z_j \exp \left(-\frac{z_j e \varphi}{kT} \right) \quad (17)$$

где r — расстояние от центра данного иона, помещенного в начало координат; φ — электрический потенциал на расстоянии r ; ϵ — макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя; c_j — концентрация ионов j ; z_j — их валентность. Суммирование ведется по всем присутствующим видам ионов. По-видимому, нет сомнений в теоретической ценности этого соотношения для очень разбавленных растворов при малых z и больших ϵ , но, когда эти условия не выполняются, возникают значительные трудности*.

Если перечисленные условия все же выполняются, уравнение (17) можно упростить, разлагая экспоненциальный член в ряд

$$\exp \left(-\frac{z_j e \varphi}{kT} \right) = 1 - \frac{z_j e \varphi}{kT} + \dots \quad (18)$$

и пренебрегая всеми членами разложения, кроме первых двух. Таким образом Дебай и Хюккель превратили нелинейное дифференциальное уравнение (17) в линейное, интегрирование которого от $r = a$ (диаметр иона, поме-

* См., например, обсуждение в работе [18], стр. 515—520.

щенного в начало координат) до $r = \infty$ приводит к известному соотношению

$$\lg \gamma_i = - \frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (19)$$

Коэффициент b равен

$$b = \frac{50,3}{(\epsilon T)^{1/2}} a \quad (20)$$

где a — диаметр в Å. Для воды при 25 °C $b = 0,328 a$ [18]*.

7.12. МОДИФИКАЦИЯ ТЕОРИИ ДЛЯ СЛУЧАЯ СЛАБЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Не имеется ни теоретических, ни практических оснований сомневаться в справедливости предельного закона Дебая — Хискеля, [т. е. уравнения (2), в которое преобразуется уравнение (19) при низких ионных силах]. Однако и в теории, и на практике следует критически относиться к уравнению (19). Оно не очень хорошо передает наблюдаемые изменения коэффициентов активности с ионной силой. Даже если его и можно применить, необходимо для этого величину a можно предсказать только грубо приближенно, да и то если вообще знать, как рассчитывать диаметр хотя бы сферического иона, находящегося в растворе.

Согласие с опытными данными может быть значительно улучшено введением дополнительного слагаемого, линейного относительно концентрации

$$\lg \gamma_i = - \frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \sum_j \beta_{ji} c_j \quad (21)$$

Здесь суммирование осуществляется только по тем ионам, которые заряжены разноименно с ионом i . Применительно к случаю среднего ионного коэффициента активности

* Более подробный вывод можно найти в [18], гл. 21, в книгах [1] и [2] или, с той или иной степенью упрощения, в почти любом современном учебнике по физической химии.

одного электролита и к ряду других важных случаев это уравнение эквивалентно

$$\lg \gamma_I = - \frac{Az_I^2 I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \beta I \quad (22)$$

Гуггенгейм [19] установил, что известные данные по средним ионным коэффициентам активности обычных сильных неорганических электролитов в воде хорошо описываются соотношением

$$\lg \gamma_I = - \frac{Az_I^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \beta I \quad (23)$$

т. е. уравнением (22) при $b = 1$. Согласно Скетчарду [20], лучшее соответствие наблюдается при $b = 1,5$. В то же время Питцер и Бруэр [21] считают, что имеющиеся данные не позволяют отдать предпочтение какому-либо одному значению, так как для некоторых веществ несколько более лучшее соответствие достигается при использовании одного коэффициента, а для других веществ — другого.

Поскольку при $I^{1/2} < 1$

$$\frac{1}{1 + I^{1/2}} = 1 - I^{1/2} + I - I^{3/2} + \dots \quad (24)$$

то уравнения Гуггенгейма и Скетчарда эквивалентны соотношениям

$$\lg \gamma_I = - Az_I^2 I^{1/2} + (\beta + Az_I^2)I - Az_I^2 I^{3/2} \quad (25)$$

и

$$\lg \gamma_I = - Az_I^2 I^{1/2} + (\beta + 1,5Az_I^2)I - 1,5Az_I^2 I^{3/2} \quad (26)$$

соответственно. Применимость этих уравнений означает только то, что экспериментальные данные могут быть представлены в виде ряда по степеням $I^{1/2}$, где коэффициент при первом члене предсказывается теорией, а коэффициент при третьем члене фиксирован с такой степенью точности, что невозможно с уверенностью утверждать, имеет он или нет одинаковое значение для всех электролитов. Конечно, возможность представления экспериментальных данных в виде степенного ряда не следует счи-

тать теоретическим достижением, хотя и существенно, что разложение в ряд происходит по степеням $I^{1/2}$, а не I . Это показывает, что в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью действительное поведение разбавленных растворов низковалентных электролитов согласуются с приближением Дебая — Хюккеля.

7.13. ПРИБЛИЖЕНИЕ БЬЕРРУМА

В случае сильных взаимодействий теория Дебая — Хюккеля совершенно не согласуется с фактами, но их можно объяснить в рамках другого подхода к решению уравнения Пуассона — Больцмана [уравнение (17)], который был предложен Бьеррумом [22]. Этот подход основывается на следующих соображениях: 1) ионы, находящиеся на большом расстоянии от данного иона, оказывают значительное влияние на его энергию, так как число ионов на расстоянии r пропорционально r^2 ; 2) непосредственно окружающие ионы противоположного знака также оказывают значительное влияние, поскольку сила взаимодействия изменяется обратно пропорционально r ; 3) в непосредственном окружении число ионов того же знака вследствие взаимного отталкивания столь мало, что их влияние незначительно; 4) на промежуточных расстояниях влияние ионов обоих знаков невелико, так как ни число ионов, ни энергия взаимодействия не являются значительными.

Поэтому целесообразно влияние двух групп ионов рассматривать отдельно. Влияние ионов, которые удалены от данного на расстояние, превышающее некоторую определенную величину d , описывается уравнением (19), где

$$b = \frac{50,3}{(\epsilon T)^{1/2}} d \quad (27)$$

Влияние непосредственно окружающих ионов описывается тем же образом, что и любая ассоциация молекул двух различных веществ, т. е. с помощью константы равновесия K_i для ассоциации рассматриваемого иона i с каждым из видов противоположно заряженных ионов j . Подобно

любой константе равновесия ионной реакции K_j подвержена влиянию солевых эффектов.

В рамках этих представлений формальное значение коэффициента активности иона i дается уравнением

$$\gamma_i^{(p)} = \alpha_i \gamma_i^{(s)} \quad (28)$$

где α_i — доля свободного (неассоциированного с j) i , а

$$\lg \gamma_i^{(s)} = - \frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (29)$$

причем I рассчитывается только по свободным ионам, а b — с помощью уравнения (27). Тогда средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}^{(p)}$ симметричного электролита при его формальной концентрации c и отсутствии других электролитов можно найти решением уравнений

$$\gamma_{\pm}^{(p)} = \alpha \gamma_{\pm}^{(s)} \quad (30)$$

$$\frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{K^0(\gamma_{\pm}^{(s)})^2} \quad (31)$$

$$\lg \gamma_{\pm}^{(s)} = - \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (32)$$

$$I = z^2 ac \quad (33)$$

Бьеррум предположил, что d равно такому расстоянию, при котором вероятность нахождения ионов j в сферической оболочке толщиной dr минимальна ([18], стр. 511). Тогда

$$d = - \frac{z_j z_i e^2}{2\epsilon kT} \quad (34)$$

Для одно-одновалентного электролита в воде при 25 °C $d = 3,57$ Å, откуда $b = 1,17$. Для двух-двухвалентного электролита в тех же условиях $d = 14,28$ и $b = 4,68$.

Функциональная зависимость между γ и c , определяемая уравнениями (30)–(33), включает два регулируемых параметра и поэтому характеризуется высокой «приспособляемостью». Однако Дэвис [23] установил, что многие данные по водным растворам высоковалентных электролитов могут быть интерпретированы при выборе $d = 3,7$ Å для всех ионов и что рассчитанные для данной

соли величины K по существу совпадают с полученными из несколько упрощенной теории зависимости электропроводности от концентрации. Тем не менее предложенный Дэвисом выбор расстояния d не согласуется с интерпретацией уравнений (30)—(33) как приближенного решения уравнения Пуассона — Больцмана.

Плодотворность подхода Бьеррума при условии подходящего выбора d была продемонстрирована Гуггенгеймом [24] путем сравнения с результатами точного численного решения уравнения для одно-одно- и двух-двухвалентных электролитов различных ионных диаметров. Таким же образом он показал, что одинаково хорошее согласие может быть получено при значительном интервале изменения пар d и K . Для водного раствора двух-двухвалентного электролита величина $d = 10 \text{ \AA}$ так же хорошо описывает экспериментальные данные, как и величина $d = 14,3 \text{ \AA}$, полученная из уравнения (34), но при меньших значениях d соответствие значительно ухудшается. При $d = 10 \text{ \AA}$ K° на 20% больше, чем при $d = 14,3 \text{ \AA}$. Чем меньше d , тем меньше ионов j насчитывается в непосредственном окружении и больше — на далеком расстоянии. Это приводит к увеличению α и уменьшению γ , но произведение $\alpha\gamma$ почти не изменяется. Следовательно, изучение электропроводности или коэффициентов активности не может являться очень точным способом определения степени ассоциации ионов. Это вообще характерно для такой ситуации, когда экспериментальные данные описываются двухпараметрической функцией.

Рассматривая статистическую сумму пар ионов, расстояние между которыми изменяется от a до d , как статистическую сумму гармонического осциллятора, Бьеррум получил функциональную зависимость с одним регулируемым параметром — диаметром иона a . Фуосс ([3], стр. 210) предложил другое однопараметрическое соотношение, которое часто удовлетворительно объясняет наблюдаемую зависимость электропроводности от концентрации в случае растворителей с низкой или средней диэлектрической проницаемостью и электролитов, состоящих из больших симметричных ионов. Зависимости Бьеррума и Фуосса важны как эффективные критерии чисто электростатического взаимодействия; отклонения от

них могут быть связаны со специфическими силами взаимодействия между ионами или между ионами и молекулами растворителя.

7.14. ИОННЫЕ ПАРЫ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Дэвис и Уильямс [25] привлекли идею ионных пар к анализу данных Ла Мера и Фессендена (разд. 7.7) по реакции тиосульфата магния с бромацетатом магния. Для этой реакции уравнение Бренстеда имеет вид

$$k = k^{\circ} \frac{\gamma_B^{(p)} \gamma_T^{(p)}}{\gamma_{\neq}^{(p)}} \quad (35)$$

где индекс Т относится к тиосульфату, В — к бромацетату, а $\neq$ — к переходному состоянию. По теории ионных пар каждый коэффициент $\gamma^{(p)}$ равен произведению $\alpha\gamma^{(s)}$. Для $\gamma^{(s)}$ использовалось соотношение

$$\lg \gamma^{(s)} = -Az^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \quad (36)$$

которое экспериментально неотличимо от

$$\lg \gamma^{(s)} = - \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + 1,2I^{1/2}}, \quad (37)$$

и поэтому соответствует расстоянию Бьеррума $d = 3,7 \text{ \AA}$. Это составляет лишь небольшую долю от значения $d = 14,3 \text{ \AA}$, даваемого уравнением (34) для электролита типа 2 : 2, что, однако, серьезно не сказывается на сделанных выводах, так как та же зависимость использовалась при определении K_B и K_T из данных по электропроводности и растворимости [26]. Были найдены значения $K_B = 3,57$ и $K_T = 69$.

Если $[T^{2-}]$ — концентрация свободных тиосульфатных ионов, $[M^{2+}]$ — концентрация свободных ионов магния, а $[MT]$ — концентрация магний-тиосульфатных ионных пар, то

$$\frac{[MT]}{[T^{2-}][M^{2+}]} = K_T \gamma_T^2 \quad (38)$$

где γ_2 — величина $\gamma^{(s)}$, вычисляемая по уравнению (36) для двухзарядного иона. Пусть формальная концентрация и тиосульфата, и бромацетата равна c , тогда

$$\frac{[\Gamma^{2-}]}{c} = \alpha_T = \frac{1}{1 + K_T^\circ \gamma_2^2 [M^{2+}]} \quad (39)$$

Подобным же образом из соотношения

$$\frac{[MB^+]}{[B^-][M^{2+}]} = K_B^\circ \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_3} \quad (40)$$

следует, что

$$\alpha_B = \frac{1}{1 + K_B^\circ \gamma_2 [M^{2+}]} \quad (41)$$

Аналогично

$$\alpha_+ = \frac{1}{1 + K_+^\circ (\gamma_2 \gamma_3 / \gamma_1) [M^{2+}]} \quad (42)$$

где K_+° — константа ассоциации (ср. разд. 5.26) свободного переходного состояния, несущего заряд -3 , с ионом магния с образованием ионной пары, имеющей заряд -1 . Из уравнений (39), (41) и (42) и соотношений материального баланса и сохранения зарядов получим

$$\frac{1}{c} = \frac{\gamma_{2/2}}{[M^{2+}]} - \frac{K_T^\circ \gamma_2^2}{1 + K_T^\circ \gamma_2^2 [M^{2+}]} - \frac{K_B^\circ \gamma_2}{1 + K_B^\circ \gamma_2 [M^{2+}]} \quad (43)$$

откуда можно вычислить концентрацию свободных ионов магния. Из уравнения (35)

$$k = k^\circ \frac{\alpha_B \alpha_T}{\alpha_+} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_3} \quad (44)$$

Подстановка α_B , α_T и α_+ из уравнений (39), (41) и (42) приводит к

$$k^{(p)} = k^\circ \frac{\{1 + K_+^\circ (\gamma_2 \gamma_3 / \gamma_1) [M^{2+}]\} (\gamma_1 \gamma_2 / \gamma_3)}{(1 + K_B^\circ \gamma_2 [M^{2+}]) (1 + K_T^\circ \gamma_2^2 [M^{2+}])} \quad (45)$$

Так как k° известно из экстраполяции данных по натриевым и калиевым солям, где образование ионных пар предполагается незначительным, а все γ можно вычислить из

соотношения (36), в уравнении (45) содержится только один регулируемый параметр $K_{\neq}^{\circ}$. Это уравнение можно преобразовать к виду

$$\lg \frac{k^{(p)} (1 + K_B^{\circ} \gamma_2 [M^{2+}]) \{1 + K_T^{\circ} \gamma_2^2 [M^{2+}] - k^{\circ} (\gamma_1 \gamma_2 / \gamma_3)\}}{[M^{2+}]} = \\ = \lg k^{\circ} K_{\neq}^{\circ} - 2 \lg \gamma_2 \quad (46)$$

Если ввести обозначение

$$x = \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \quad (47)$$

а левую часть уравнения (46) обозначить через y , то, согласно этому уравнению, между y и x должна существо-

вать линейная зависимость с наклоном $-4,07$. Такая зависимость показана на рис. 7.6, причем там приведены данные Ла Мера и Фессендена не только для магниевых, но и для кальциевых и бариевых солей, а также некоторые данные Кисса и Васса [11], которые изучали влияние добавок нитрата или сульфата магния на реакцию бромацетата натрия с тиосульфатом натрия. Все прямые имеют предсказанный наклон $-4,07$.

Уравнение скорости, использованное Дэвисом

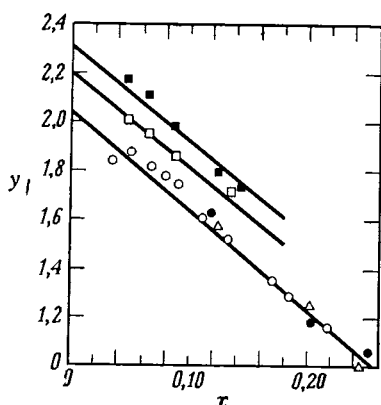


Рис. 7.6. Солевые эффекты в реакции тиосульфатов с бромацетатами [25].

■ Ba^{2+} ; □ Ca^{2+} ; ○ Mg^{2+} [8]; добавки: ● $Mg(NO_3)_2$; △ $MgSO_4$ [11].

и Уильямсом, имело вид

$$-\frac{d[T^{2-}]}{dt} = k_1 [T^{2-}] [B^-] \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_3} + k' [M^{2+}] [T^{2-}] [B^-] \gamma_2^2 \quad (48)$$

что эквивалентно вышеприведенным уравнениям при $k_1 = k^{\circ}$ и $k' = k^{\circ} K_{\neq}^{\circ}$.

Отрезок по оси y , отсекаемый прямой, соответствующей уравнению (46), позволяет вычислить для реакции магниевых солей $K_{\neq}^{\circ} = 450$. Это больше, чем $K_T = 69$ или $K_B = 3,57$, что и понятно, так как для трехзарядного переходного состояния ассоциация должна быть сильнее, чем для двухзарядного тиосульфат-иона, а для последнего — сильнее, чем для однозарядного бромацетат-иона.

7.15. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР И ПРАВИЛО ОЛСОНА — СИМОНСОНА

Дэвис и Уильямс рассчитали концентрацию свободных ионов магния и ионную силу в некоторых системах, исследованных Киссом и Вассом, основываясь на приведенных в предыдущем разделе значениях K_B и K_T , а также независимо определенных величинах $K^{\circ} = 143$ для $MgSO_4$ и $K^{\circ} = 5,3$ для $NaSO_4^-$. В табл. 7.4 приведены ре-

Таблица 7.4

Влияние добавок магниевых солей на скорость реакции
тиосульфата с бромацетатом [11]

Соль	$[Mg^{2+}]$	I	α_B	α_T	$\alpha_{\neq}$	$\frac{\alpha_B \alpha_T}{\alpha_{\neq}}$	$\frac{\gamma_B \gamma_T}{\gamma_{\neq}}$	$\frac{k}{k^{\circ}}$
$Mg(NO_3)_2$	0,0496	0,150	0,94	0,75	0,60	1,17	3,24	3,80
$MgSO_4$	0,0330	0,138	0,93	0,81	0,67	1,16	3,11	3,60

зультаты расчета для реакции 0,00125 М тиосульфата натрия с 0,00125 М бромацетатом натрия в присутствии 0,05 М нитрата магния или 0,05 М сульфата магния. Как видно из последней колонки таблицы, отношение скоростей реакции в присутствии сульфата и нитрата равно 0,95, что в точности соответствует экспериментальному значению и согласуется с правилом Олсона — Симонсона.

Согласно результатам расчета, концентрация ионов магния в растворе сульфата значительно меньше, чем в растворе нитрата, но ионная сила меньше всего на 8%, так как вклад одного сульфат-иона в ионную силу равен вкладу двух нитрат-ионов. Поэтому для двух растворов

отношение коэффициентов γ отличается не очень значительно. Хотя константа $K_{\neq}^{\circ} = 450$ довольно велика, при ионных силах около 0,15 величина $K_{\neq}^{\circ} \gamma_2 \gamma_3 / \gamma_1$ равна только 13. Из уравнения (42) следует, что в таком случае $\alpha_{\neq}$ не очень чувствительна к изменению концентрации ионов магния в области 0,05 М. Еще меньшую чувствительность проявляют величины α_B и α_T , и хотя они изменяются при замене сульфат-иона нитрат-ионом, их изменения компенсируются изменениями $\alpha_{\neq}$. Этот анализ позволяет глубже понять правило Олсона — Симонсона.

7.16. О ПОНЯТИИ ИОННЫХ ПАР

Под термином «ионная пара» или «ионный ассоциат» подразумевают два иона противоположного знака, которые находятся в контакте, но обладают по существу той же электронной структурой, что и разделенные ионы. Как это часто бывает, классификацию здесь трудно довести до рабочего определения. К счастью или к несчастью, но рассмотрение ассоциации в приближении Бьеррума и обычной ионизации слабого электролита с разрывом ковалентной связи приводят к одинаковой форме зависимости формального значения коэффициента активности от состава раствора. Дэвис в своем анализе сохранял форму уравнений Бьеррума, однако Гуггенгейм показал (разд. 7.13), что требуемая для этого величина параметра d не согласуется с уравнением Пуассона — Больцмана.

Вообще говоря, это и не удивительно. Два разноименно заряженных тела, обладающих свойствами реальных ионов, нельзя привести в тесное соприкосновение без некоторого перераспределения заряда внутри ионов — перераспределения, которое в пределе могло бы завершиться образованием ковалентной связи. Когда в газовой фазе сближаются ион цезия и ион фтора, перераспределение, по-видимому, настолько мало, что, говоря словами Полинга [27], связь между цезием и фтором оказывается по существу ионной с небольшой долей ковалентного характера. Однако результатом сближения ионов водорода и иода в газовой фазе будет возникновение молекулы иодистого водорода, где на орбитали, концентрирующейся

между ядрами водорода и иода, находится два электрона. Тем не менее в молекуле сохраняется некоторый избыток отрицательного заряда на атоме иода и равный избыток положительного заряда на атоме водорода; поэтому молекула имеет дипольный момент. Связь в ней является по существу ковалентной с небольшой долей ионного характера. Независимо от того, велико или мало перераспределение электронов, вызванное близостью ионов, оно обязательно понижает энергию системы. Следовательно, работа разделения ионов будет тем больше, чем больше степень ковалентного характера связи.

Даже в агрегате, который еще можно назвать ионной парой, работа разделения ионов больше, когда свободные ионы имеют несимметричное распределение заряда, чем когда распределение заряда сферически симметрично. Диссимметрия заряда, которая существует в большинстве ионов, интересующих химиков-органиков, может на много порядков изменить константу ассоциации. Это особенно справедливо при наличии водородной связи.

Так, из измерений электропроводности Уинн-Джонс [28] нашел, что константы ассоциации в нитробензоле равны от $5 \cdot 10^2$ до $7 \cdot 10^2$ для перхлоратов пиперидиния и дипропиламмония, $6 \cdot 10^3$ для пикратов пиперидиния и дипропиламмония, $5 \cdot 10^4$ для пикрата дифенилгуанидиния, но для пикрата тетраэтиламмония константа ассоциации столь мала, что измерить ее не удастся. Электропроводность пикрата пиперидиния не изменяется при небольших добавках пиперидина или пикриновой кислоты и, следовательно, не связана с равновесием переноса протона от пикриновой кислоты к пиперидину. Наблюдаемые закономерности объясняются образованием водородной связи между кислым атомом водорода замещенных аммониевых ионов и кислородными атомами аниона. Это взаимодействие сильнее в более кислом ионе дифенилгуанидиния, слабее в менее кислых ионах пиперидиния и дипропиламмония. Более основной пикрат-ион легче образует водородные связи, чем менее основной перхлорат-ион. Четвертичный аммониевый ион не образует водородных связей, так как не содержит кислых атомов водорода. Электропроводность вторичных аммониевых солей заметно увеличивается при добавлении небольших коли-

честв этанола, который конкурирует с аммониевым ионом за образование водородной связи с анионом.

Можно ожидать, что образование ионных пар будет соответствовать модели взаимодействия двух заряженных сфер в среде непрерывного диэлектрика только при особо благоприятных обстоятельствах. Ассоциация должна быть меньше, когда заряд иона рассредоточен, а не локализован на единственном атоме. Если заряд локализован, структурные особенности его окружения могут оказывать значительное влияние на возможность сближения с другим ионом, например, путем пространственных препятствий.

Ионы могут образовывать между собой не только водородные связи, но и комплексы с переносом заряда (разд. 8.29). Кроме того, возможно комплексообразование за счет мультипольного взаимодействия одной ионной пары с другой или с любой полярной молекулой (разд. 8.30). В воде и, вероятно, в других растворителях присутствие заряженных или незаряженных молекул растворенного вещества оказывает возмущающее действие на высокоструктурированную жидкую систему. Несомненно, что ионные пары и разделенные ионы влияют на структуру растворителя неодинаковым образом. Все эти факторы могут сказываться на изменении энергии, которое сопровождает образование ионных пар, и, следовательно, на степени ассоциации.

7.17. О СЛАБОЙ АССОЦИИИ ИОНОВ

Отсутствие сильного взаимодействия (разд. 7.6) еще не доказывает отсутствия ассоциации ионов. Зависимость, выражаемую уравнениями (30)—(33), можно разложить в ряд Маклорена

$$\lg \gamma^{(0)} = -Az^2y + (Az^2b - 0,43K^\circ)y^2 - Az^2b^2y^3 \quad (49)$$

где $y = (cz^2)^{1/2}$ представляет собой корень квадратный из формального значения ионной силы. При $K^\circ < 2,3 Ab$ будет преобладать характерная картина слабых взаимодействий, выражаемая знакоперевающимся рядом по степеням корня квадратного из ионной силы, несмотря

на то что имеет место некоторая ассоциация. Произведение Ab всегда положительно, но большинство данных по водным растворам одно-одновалентных электролитов указывает на то, что коэффициент при y^2 более положителен, чем любое разумное значение Az^2b . Следовательно, помимо влияний, передаваемых членами Az^2b и $0,43K^\circ$, должны существовать и другие, которые не удастся объяснить в рамках модели, служащей основой для уравнения Пуассона — Больцмана.

7.18. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ*

В водном растворе влияние электролита на коэффициент активности неэлектролита выражается формулой

$$\lg \gamma_i = \kappa_i c_i \quad (50)$$

где γ_i — коэффициент активности неэлектролита i , а c_j — концентрация электролита j . При низких и средних концентрациях электролита уравнение (50) превосходно согласуется с экспериментальными данными. Для малорастворимых неэлектролитов оно эквивалентно уравнению Сеченова [30]

$$\lg \frac{s_0}{s} = Kc \quad (51)$$

где s_0 — растворимость в воде, а s — растворимость в растворе электролита с концентрацией c .

Подобно большинству характеристик сильных электролитов в разбавленных водных растворах, величины κ обнаруживают явную аддитивность. Так, для данного неэлектролита разность между величинами κ хлорида и бромида по существу не зависит от катиона, а разность κ натриевой и калиевой соли не зависит от аниона. Порядок влияния различных электролитов почти одинаков для всех неэлектролитов, за исключением кислых или основных неэлектролитов типа анилина или бензойной кислоты. Некоторые величины κ для бензола: NaCl 0,195; KCl 0,166; LiCl 0,141; RbCl 0,141; NH₄Cl 0,103; CsCl

* Этот раздел в значительной степени опирается на обзор Лонга и МакДивита [29].

0,088; HCl 0,048; Na_2SO_4 0,548; NaF и NaOH 0,255; NaBr 0,155; NaClO_4 0,106; HClO_4 —0,041; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ —0,01; $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ —0,24. Для четвертичной аммониевой соли χ отрицательна, что вообще характерно для электролитов с большими ионами независимо от того, являются ли они катионами или анионами. Это явление было названо гидротропией [31].

Порядок влияния различных электролитов для неполярных неэлектролитов типа бензола и полярных неэлектролитов почти одинаков, но в последнем случае все χ становятся более отрицательными. Так, для сернистого ангидрида χ равны: NaCl 0,01; NaBr —0,05; KI —0,13.

Имеется сходство между последовательностями изменения величин χ и многих других свойств водных растворов электролитов. В классической коллоидной химии (см. например, [32]) это ряды Гофмейстера, которые характеризуют высаливающее действие электролитов на ряд белков. Как показал Траубе [33], в таком же порядке изменяется влияние солей на сжимаемость и поверхностное натяжение воды, а также на многие другие свойства, представляющие биологический интерес. Траубе назвал этот порядок порядком давления сцепления раствора (другие использовали термины «внутреннее давление» или «эффективное давление»). Развитый Тамманном [34] и Гибсоном [35] метод его определения основан на том факте, что сжимаемость раствора соли при низком давлении равна сжимаемости воды при более высоком давлении и аналогичным образом зависит от изменения давления. Дополнительное давление, которое следует приложить к воде, чтобы сделать ее сжимаемость равной сжимаемости раствора соли при более низком давлении, Гибсон назвал эффективным давлением соли P_e . Лонг и МакДивит установили, что величины dP_e/dc_s , где c_s — концентрация соли, изменяются параллельно величинам χ , характеризующим влияние различных солей на коэффициенты активности бензола, кислорода и водорода в водных растворах.

Эти эффекты можно объяснить следующим образом. Вода представляет собой высокоструктурированную жидкость, между молекулами которой существует сильное и достаточно направленное взаимодействие. Введение не-

полярных соединений требует совершения работы против этих сил. Большинство электролитов уменьшают объем и сжимаемость и, следовательно, увеличивают работу, требующуюся для введения неполярной молекулы. Поэтому в присутствии электролита возрастают стандартный потенциал и коэффициент активности неэлектролита. Если бы действие электролита заключалось бы, по терминологии Франка и Эванса [36], только в разрушении структуры, т. е. в разрушении открытой льдоподобной структуры воды в соседстве с ионом, то влияние электролита уменьшалось бы по мере увеличения размера ионов, так как напряженность электрического поля вблизи большого иона меньше, чем вблизи маленького иона. Действительно, влияние уменьшается в последовательности Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Однако из этого ряда выпадает Li^+ , который лежит между K^+ и Cs^+ ; положение NH_4^+ , H_3O^+ и OH^- также не соответствует кристаллографическим данным. Поэтому, согласно Франку и Эвансу, следует считать, что небольшие ионы оказывают на структуру не только разрушающее, но и созидающее влияние. Правдоподобно, что вокруг небольших ионов также координируются четыре молекулы воды, как, вероятно, и вокруг любой индивидуальной молекулы воды. Вследствие этого такие ионы оказывают относительно малое разрушающее действие на нормальную структуру воды. Повидимому, особое положение небольших ионов специфично для водных растворов; оно не обнаруживается в метаноле или этиленгликоле [37].

Неэлектролиты основного характера обычно проявляют повышенную чувствительность к изменению аниона соли. Так, величины κ для анилина равны: KOH 0,22; KCl 0,13; KBr 0,07; KI 0,00. Литиевые и натриевые соли обычно обладают более отрицательными значениями κ , чем калиевые соли. Для аммиака величины κ равны: KCl 0,057; NaCl 0,033; LiCl —0,024. Для кислых неэлектролитов величины κ литиевых солей становятся относительно более положительными, а влияние аниона — относительно небольшим. Так, для бензойной кислоты значения κ равны: LiCl 0,189; NaCl 0,182; KCl 0,144; NaNO_3 0,075; NaClO_4 0,052; KBr 0,109; KI 0,049.

Для правдоподобного объяснения этих явлений можно предположить [1, 38], что молекулы воды, окружающие катионы и особенно небольшие катионы и ониевые ионы типа NH_4^+ и H_3O^+ , стремятся ориентироваться протонами наружу и могут взаимодействовать с молекулами основных неэлектролитов. Молекулы воды, окружающие небольшие анионы, ориентируются кислородом наружу и их влияние на кислые и основные неэлектролиты противоположно наблюдаемому в случае катионов.

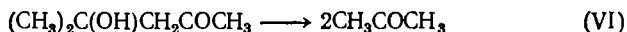
7.19. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Когда ион взаимодействует с нейтральной молекулой, заряд переходного состояния равен заряду реагирующего иона. Если для неэлектролита $\lg \gamma$ линейно изменяется с ионной силой, предельный наклон зависимости $\lg k - I^{1/2}$ будет равен нулю. Во многих случаях отклонения от предельного наклона взаимно погашаются в разности между переходным состоянием и реагентами, и тогда в широком интервале ионных сил скорость остается постоянной. Примером может служить реакция аниона 2-нафтиламин-6-сульфокислоты с электронейтральным *n*-сульфопенилдиазонием (рис. 7.1). Большое число других примеров имеется в классической статье Бренстеда [39], где впервые было предложено уравнение (1).

Такое явление иногда наблюдается при удивительно высоких концентрациях соли. Так, удельная скорость гидролиза этилацетата не зависит от добавок хлористого натрия вплоть до концентрации 0,5М [40]. Переходное состояние имеет большой объем и заряд в нем локализован; поэтому не удивительно, что логарифм его коэффициента активности равен сумме соответствующих величин для подобной незаряженной молекулы — этилацетата и небольшой заряженной частицы — гидроксил-иона. В растворах с постоянной ионной силой, которые содержат и хлористый кальций, и хлористый натрий, удельная скорость гидролиза не зависит от концентрации хлористого кальция вплоть до 0,16М. Однако из влияния гидроокиси

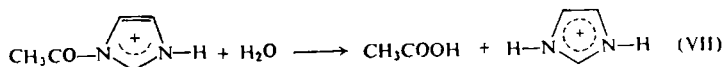
кальция на растворимость иодата кальция известно, что между ионами кальция и гидроксила имеется сильное взаимодействие с константой ассоциации около 20. Поэтому вероятно, что между ионом кальция и переходным состоянием существует сильное специфическое взаимодействие примерно той же интенсивности. Замена хлористого кальция хлористым барием увеличивает скорость на 10% при концентрации бариевой соли 0,0592 М. Это указывает на более сильное взаимодействие иона бария с переходным состоянием, чем с гидроксил-ионом.

С другой стороны, реакция разложения диацетонового спирта



катализируемая ионами гидроксила, сильно и специфично тормозится ионами кальция или бария [41]. Удельная скорость $k = v/c_a c_{\text{OH}^-}$ (где c_a — концентрация диацетонового спирта, а c_{OH^-} — формальная концентрация гидроксил-ионов) в случае гидроокисей калия и рубидия не зависит от c_{OH^-} в широком интервале концентраций. Для гидроокиси натрия она уменьшается только на 7% при изменении концентрации от 0 до 0,4 М. Однако для гидроокиси кальция уменьшение составляет 12% уже при 0,036 М, а для гидроокиси бария — даже несколько больше. По-видимому, взаимодействие отрицательно заряженного переходного состояния этой реакции с ионами щелочноземельных металлов незначительно.

Величины $\lg k$ для гидролиза ионов ацетилимидазолия



в 0,1 М НСl при добавлении самых разнообразных одно- и двухвалентных солей линейно уменьшаются по мере увеличения их концентрации вплоть до 4 М [42]. Для перхлората натрия имеются данные до концентрации 8 М; в этой точке скорость в 20 раз меньше, чем в отсутствие соли, но линейность все еще сохраняется. Сульфат несколько увеличивает скорость, но его влияние вскоре выравнивается. Магний, кальций и лантан проявляют сильный нелинейный тормозящий эффект. Действие различных солей не

имеет отношения к их влиянию на активность воды. Различия между эффектами катионов малы, но $dl\lg k/dc_s$ равно $-0,301$ для NaClO_4 , $-0,240$ для $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, $-0,255$ для NaBr , $-0,150$ для NaCl и $-0,141$ для NaNO_3 . Ясно, что для положительно заряженного переходного состояния и для реагирующего иона члены с $I^{1/2}$ и $I^{3/2}$ в уравнении (9) практически одинаковы, но для переходного состояния коэффициент при линейном члене значительно более положителен, чем для реагента.

7.20. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА РЕАКЦИИ МЕЖДУ ИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ЖИДКОМ СЕРНИСТОМ АНГИДРИДЕ

При 0°C сернистый ангидрид представляет собой слабо диссоциирующий растворитель с диэлектрической проницаемостью 15,6. Типичные константы диссоциации ионных пар равны $2,14 \cdot 10^{-3}$ для бромистого тетраэтиламмония, $1,43 \cdot 10^{-4}$ для бромистого калия, $2,7 \cdot 10^{-5}$ для бромистого лития. Лихтин и Рао [43] установили, что удельная скорость $v/c_s [\text{RBr}]$ обменной реакции n -нитробензилбромид с бромидом щелочных металлов и четвертичным аммониевым бромидом уменьшается в 3,6 раза при увеличении концентрации соли от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-2}$. Изменение скорости количественно описывается уравнением

$$v = [\text{RBr}] (k_f [\text{Br}^-] + k_p [\text{MBr}]) \quad (52)$$

где константы k_f и k_p не зависят от концентрации соли. Константа равновесия

$$\frac{[\text{MBr}]}{[\text{M}^+][\text{Br}^-]} = K^\circ \gamma_\pm^2 \quad (53)$$

рассчитывается из данных по электропроводности, а коэффициент активности — по формуле

$$\lg \gamma_\pm = - \frac{AI^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (54)$$

Соответствие с экспериментальными данными улучшается при использовании больших значений b ; так, при b ,

соответствующем расстоянию Бьеррума 30 Å, оно примерно в 2 раза лучше, чем при b , соответствующем расстоянию Бьеррума 3,28 Å.

Уравнение (52) можно преобразовать к виду

$$k^{(p)} = k_f \frac{1 + (k_p/k_f) K^\circ \gamma_{\pm}^2 [M^+]}{1 + K^\circ \gamma_{\pm}^2 [M^+]} \quad (55)$$

На основании теории переходного состояния можно написать

$$k^{(p)} = k_f \frac{1 + K^\neq \gamma_{\pm}^2 [M^+]}{1 + K^\circ \gamma_{\pm}^2 [M^+]} \quad (56)$$

где $K^\neq$ — предельное значение константы равновесия для превращения переходного состояния, не содержащего M^+ , в переходное состояние, которое содержит M^+ (разд. 5.26). Поэтому величина $(k_p/k_f) K^\circ \gamma_{\pm}^2$ характеризует тенденцию переходного состояния к образованию ионных пар. Так как ионные пары и свободные ионы находятся в подвижном равновесии, не имеет значения, по какому механизму образуется переходное состояние, содержащее M^+ .

Константы k_f не зависят от катиона, но константы k_p , а следовательно, и $K^\neq$ увеличиваются в той же последовательности, что и K° [Li^+ , K^+ , $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$], хотя и менее быстро.

7.21. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кларке и Тафт [44] изучили влияние электролитов на коэффициент активности *трет*-бутилхлорида в водном растворе (γ_b) и на коэффициент активности переходного состояния в реакции гидролиза этого вещества ($\gamma_\neq$). Определение основывалось на зависимости $k_p = v/P_b$, где v — скорость гидролиза, а P_b — предельное значение парциального давления *трет*-бутилхлорида над раствором в нулевой момент времени. Изменение P_b с концентрацией соли характеризует величину γ_b , а изменение k_p — величину $\gamma_\neq$. Как показано на рис. 7.7, $\lg \gamma_b$ и $\lg \gamma_\neq$ линейно зависят от концентрации соли. Коэффи-

коэффициенты γ_b для величин γ_b хорошо коррелируются с коэффициентами γ для бензола; исключения составляют бензоат натрия и бромид тетраметиламмония, для которых γ_b значительно более положительны, чем можно было бы ожидать на основании этой корреляции. В табл. 7.5

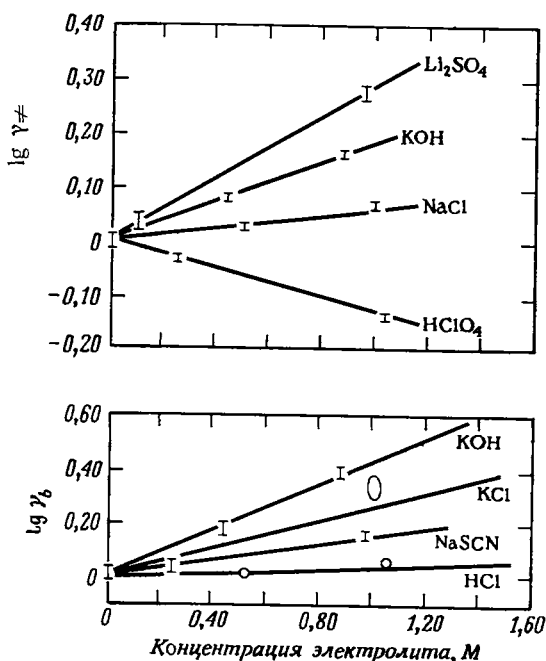


Рис. 7.7. Влияние электролитов на коэффициент активности исходного и переходного состояний реакции гидролиза *трет*-бутилхлорида в водном растворе [44].

показано, как изменяются γ_b под влиянием различных катионов и анионов; влияние анионов дано относительно иона хлора, катионов — относительно иона натрия.

Для натриевых, калиевых и литиевых солей данного валентного типа влияния на γ_b и $\gamma_{\pm}$ столь параллельны, что для двенадцати одно-одновалентных солей среднее значение $d \lg k / dc$, равно 0,24 со стандартным отклонением 0,05; это меньше, чем погрешность усредняемых величин.

Таблица 7.5

Относительное влияние различных ионов на коэффициенты активности *трет*-бутилхлорида и переходного состояния реакции его гидролиза [4 4]

Ион	κ_b	$\kappa_{\neq}$	Ион	κ_b	$\kappa_{\neq}$
Na ⁺	(0)	(0)	OH ⁻	0,12	0,14
H ₃ O ⁺	-0,28	-0,09	Br ⁻	-0,07	-0,07
Li ⁺	-0,06	-0,03	I ⁻	-0,14	-0,15
K ⁺	0,06	-0,01	NO ₃ ⁻	-0,04	-0,02
NH ₄ ⁺	-0,21	-0,05	ClO ₄ ⁻	-0,08	-0,11
(CH ₃) ₄ N ⁺	-0,17	0,00	SCN ⁻	-0,18	-0,16
Cl ⁻	(0)	(0)	CH ₃ COO ⁻	-0,06	0,15
F ⁻	0,25	0,15	SO ₄ ²⁻	0,6	0,2

Однако взаимное погашение влияний на основное и переходное состояния отсутствует для кислот, солей аммония и органических электролитов. Так, $dl\lg k/dc_s$ равно $-0,05$ для HNO₃, $0,14$ для HClO₄, $0,16$ для NH₄Cl, $0,08$ для CH₃COONa, $0,02$ для (CH₃)₄NBr. Для пяти одно-двухвалентных солей средняя величина составляет $0,63$ со стандартным отклонением $0,06$.

7.22. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Влияния солей на коэффициенты активности неэлектролита в водном растворе и на константу k/k° сольволизической реакции являются экспоненциальными, т. е.

$$\gamma = e^{2,3\kappa_{cs}} \quad (57)$$

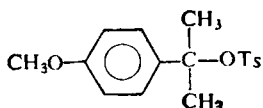
Величины κ столь малы, что при концентрации соли до $0,1$ М криволинейный характер зависимости $\gamma - c_s$ или $(k/k^\circ) - c_s$ нераспознаваем. Наклон кажущейся линейной части этих зависимостей равен $2,3 \kappa$ и находится в пределах от $-0,5$ до $+0,5$.

В уксусной кислоте влияние перхлората, толуолсульфоната и ацетата лития, перхлората и ацетата дифенилгуанидиния, а также толуолсульфокислоты на сольволиз различных реагентов, несомненно, является линейным

(за исключением области особого солевого эффекта, см. разд. 6.15) и неэкспоненциальным [45]. Наклоны графиков $k/k^\circ - c_s$ изменяются от 0,5 до 34, т. е. они на порядок больше, чем при сольволизе в воде.

Нет оснований считать, что между этими влияниями в воде и в уксусной кислоте имеется что-либо общее, кроме того, что, к сожалению, оба они называются солевыми эффектами. Концентрации ионов велики в водных растворах солей, но крайне малы в уксуснокислых растворах. Солевые эффекты в воде можно представить себе как влияние ионов соли на работу, затрачиваемую на создание ячейки для молекулы неэлектролита. Солевые эффекты в уксусной кислоте можно понять как ассоциацию молекулы соли (или ионной пары, если этот термин кажется предпочтительнее) с переходным состоянием реакции сольволиза (разд. 5.26).

Влияние перхлората лития на поляриметрическую константу k_a (разд. 6.13) сольволиза соединения 5 является



5

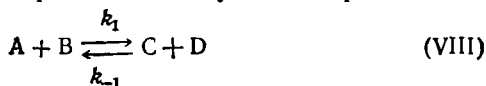
ся линейным до концентрации соли 0,06 или 0,1M [46]. Наклон b равен 12,2 для уксусной кислоты и 13,1 для 50%-ной уксусной кислоты. В диметилсульфоксиде наклон крайне мал, в диметилформамиде равен только 1,4, но в тетрагидрофуране достигает величины 482, а в этилацетате — 553.

В 50%-ном (по весу) диоксане $\lg \gamma$ для нафталина и для 1-нафтойной кислоты во многих случаях линейно зависят от концентрации солей [47], причем величины наклонов сравнимы с типичными для водных растворов. Для некоторых солей обнаруживается искривление зависимости, и знак кривизны совпадает со знаком наклона. Влияние солей на сольволиз соединения 5 и на рацемизацию *трео*-3-фенил-2-бутилтозилата в этом растворителе сходно с влиянием солей на коэффициенты активности производных нафталина [48].

7.23. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Хотя Льюис ввел функцию активности в 1907 г., еще в начале 20-х годов ее использование для точного термодинамического исследования растворов электролитов находилось в зачаточном состоянии. Однако идея о полной ионизации сильных электролитов носилась в воздухе, и коэффициенты активности выражались через общую концентрацию ионных компонентов, а не через величины, которые по теории Аррениуса предполагались истинными концентрациями ионов. Считалось, что определенные таким образом коэффициенты активности в разбавленном водном растворе всегда уменьшаются с увеличением концентрации электролита.

Так как на языке термодинамики условием равновесия реакции



является

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K^\circ \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C \gamma_D} \quad (58)$$

любое выражение для константы скорости, согласующееся с термодинамикой, должно включать коэффициенты активности реагентов. Кажется, что такого соответствия можно достигнуть, записав выражение для константы скорости v в виде

$$v = k_1^\circ [A][B] \gamma_A \gamma_B - k_{-1}^\circ [C][D] \gamma_C \gamma_D \quad (59)$$

В то время совсем не было или почти не существовало каких-либо данных по коэффициентам активности неэлектролитов, которые могли бы послужить для проверки этой идеи, и большинство химиков принимало догму, что все реакции между ионами протекают мгновенно. Однако Бренстед был ассистентом Йоргенсена, а под руководством Йоргенсена Копенгаген стал центром исследования кобальтамминов. Никто из химиков, знакомых с реакциями кобальтамминов, не мог согласиться с догмой мгновенности. В 1922 г. Бренстед [39] указал, что, если бы уравнение (59) было справедливым, известные факты о коэффициентах активности требовали бы, чтобы все реакции, в которых участвует хотя бы один ион, замедлялись

при увеличении концентрации электролита. Он привел много примеров, когда солевой эффект не сказывался на скорости реакции между ионом и неэлектролитом, а также несколько случаев, когда скорость реакции между двумя одноименно заряженными ионами заметно увеличивалась при добавлении электролита.

В самом деле, согласованность уравнений скорости и равновесия требует только того, чтобы уравнение скорости имело вид

$$v = k_1^+ [A] [B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\phi} - k_1^- [C] [D] \frac{\gamma_C \gamma_D}{\phi} \quad (60)$$

где ϕ может иметь любое значение или быть любой функцией состава системы. Бренстед предположил, что величина ϕ равна коэффициенту активности иона, заряд которого равен алгебраической сумме зарядов А и В или, что то же самое, С и D. Бренстед исходил из того, что «вероятность перехода молекулярной системы из нормального состояния в маловероятное пропорциональна отношению коэффициентов активности нормального и маловероятного состояний».

Это предположение о природе кинетического солевого эффекта было высказано за год до появления теории Дебая — Хюккеля. Оно вышло из лаборатории, где было детально изучено влияние солевых добавок на растворимость кобальтамминов и сделаны следующие выводы: 1) логарифм коэффициента активности, относимый к иону i , почти полностью определяется природой и концентрацией ионов, заряженных противоположно i ; 2) в интервале, легко доступном для измерений, логарифм активности изменяется с достаточной точностью пропорционально корню кубическому из концентрации электролита; 3) влияние иона j , заряженного разноименно с i , быстро возрастает с увеличением заряда i или j , причем эквивалентная концентрация иона j передает его влияние лучше, чем молярная концентрация; 4) имеются менее значительные эффекты, специфичные и для i и для j , которые накладываются на влияние заряда иона; 5) следовательно, принцип ионной силы, эмпирически введенный Льюисом и Рендаллом в 1921 г., не обладает универсальной применимостью.

Когда в 1923 г. появилась теория Дебая — Хюккеля, Бренстед сразу же применил ее к кинетическим проблемам и показал [10], что она хорошо описывает влияние солей на скорость реакции (III), если присутствуют только однозарядные ионы; в присутствии многозарядных ионов обнаруживались значительные отклонения (табл. 7.1). Бренстед считал, что картина согласуется с принципом специфического взаимодействия ионов, предложенным им в 1922 г., так как реагирующие ионы и образующийся из них критический комплекс заряжены отрицательно и поэтому особенно подвержены влиянию природы и валентности положительно заряженных ионов.

Обо всем этом быстро забыли под влиянием восторгов, которые вызвала теория Дебая — Хюккеля. В 1930 г. Ливингстон [49] привел ныне хорошо известный рисунок,* на котором было показано влияние солей на реакции шести парионов различных типов зарядности от $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$. Для каждого типа экспериментальные точки хорошо укладывались на прямые, соответствующие предельному закону. Этот рисунок воспроизводился снова и снова, вошел во многие общие учебники по физической химии и даже в некоторые учебники по химической кинетике. Ливингстон сообщил, что «точки отражают все эксперименты, в которых добавленные соли относились к одно-одновалентному типу», но не объяснил, почему не использованы данные по другим солям. В учебниках часто не приводится и эта оговорка.

На этом фоне появление статьи Олсона и Симонсона вызвало нечто вроде шока. Одни считали это революцией, которую стоит (или не стоит) приветствовать, другие заявляли, что в статье не содержится ничего принципиально нового, а, по мнению многих, сама постановка таких вопросов являлась признаком не очень хорошего вкуса. Во всяком случае, важный позитивный вклад, сделанный Олсоном и Симонсоном, был в основном забыт. Это всеобщее смятение является примером неприятных последствий, к которым приводит распространенная педагогическая ошибка, заключающаяся в преуменьшении или замалчивании недостатков теории.

* См., например, [53, 54]. —Прим. перев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харнед Г., Оуэн В., Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
2. Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
3. Fuoss R. M., Accascina F., Electrolyte Conductance, Interscience Publishers, New York, 1959.
4. Zollinger H., Helv. Chim. Acta, **36**, 1723 (1953).
5. Nielsen R. F., J. Am. Chem. Soc., **58**, 206 (1938).
6. Barrett J., Baxendale J. E., Trans. Faraday Soc., **52**, 210 (1958).
7. LaMer V. K., Mason C. F., J. Am. Chem. Soc., **49**, 410 (1927).
8. LaMer V. K., Fessenden R. W., J. Am. Chem. Soc., **54**, 2351 (1932).
9. Olson A. R., Simonson T. R., J. Chem. Phys., **17**, 1167 (1949).
10. Brønsted L. N., Delbanco A., Z. Anorg. Allgem. Chem., **144**, 248 (1925).
11. Von Kiss A., Vass P., Z. Anorg. Allgem. Chem., **217**, 305 (1934).
12. Rudra L., Das M. N., J. Chem. Soc., **A1967**, 630.
13. Indelli A., Nolan G., Jr., Amis E. S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3237 (1960).
14. Indelli A., Trans. Faraday Soc., **59**, 1827 (1963).
15. Burnett R. L., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2415 (1958).
16. Brønsted J. N., Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst., **5**, 1 (1919).
17. Brønsted J. N., Pedersen K., Z. Physik. Chem., **103**, 307 (1923).
18. Davidson N., Statistical Mechanics, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
19. Guggenheim E. A., Phil. Mag., **19**, 588 (1935); Guggenheim E. A., Turgeon J. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 747 (1955).
20. Scatchard G., в книге «The Structure of Electrolyte Solutions» (Hamer W. J., ed.), John Wiley & Sons, New York, 1939, p. 9.
21. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, 2nd ed., rev. by Pitzer K. S., Brewer L., McGraw-Hill Book Co., New York, 1961, p. 327.
22. Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd., **7** (9), (1926).
23. Davies C. W., J. Chem. Soc., **1938**, 2093; Discussions Faraday Soc., **24**, 83 (1957).
24. Guggenheim E. A., Discussions Faraday Soc., **24**, 53 (1957).
25. Davies C. W., Williams I. W., Trans. Faraday Soc., **54**, 1547 (1958).
26. Denney T. O., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **47**, 992 (1951); Davies C. W., Wyatt P. A. H., ibid., **45**, 770 (1949).
27. Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
28. Wynne-Jones W. F. K., J. Chem. Soc., **1931**, 785; см. также Davis M. M., Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents, Natl. Bur. Std. U. S. Monograph 105, 1938, p. 41 и сл.
29. Long F. A., McDevit W. F., Chem. Rev., **51**, 119 (1952).
30. Setchenov J., Z. Physik. Chem., **4**, 117 (1889).
31. Neuberg C., Biochem. Z., **76**, 107 (1916).

32. Thomas A. W., Colloid Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York, 1934, p. 344.
33. Traube J., J. Phys. Chem., 14, 452 (1910).
34. Tammann G., Aggregatzustände, Voss, Leipzig, 1923.
35. Gibson R. E., J. Am. Chem. Soc., 56, 4, 865 (1934); *ibid.*, 57, 284 (1935).
36. Frank H. S., Evans M. W., J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
37. Gibson R. E., J. Am. Chem. Soc., 59, 1521 (1937).
38. Kruyt H. R., Robinson C., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 29, 1244 (1926); Meyer K. H., Dunkel M., Z. Physik. Chem. (Bodenstein Festband), 1931, 553.
39. Brønsted J. N., Z. Physik. Chem., 102, 169 (1922).
40. Bell R. P., Waide G. M., J. Chem. Soc., 1950, 1979.
41. Bell R. P., Prue J. E., J. Chem. Soc., 1949, 362.
42. Marburg S., Jencks W. P., J. Am. Chem. Soc., 84, 232 (1962).
43. Lichtin N. N., Rao K. N., J. Am. Chem. Soc., 83, 2417 (1961).
44. Clarke G. A., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., 84, 2295 (1962).
45. Fainberg A. H., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., 78, 2763, 2780 (1956).
46. Winstein S., Smith S., Darwish D., J. Am. Chem. Soc., 81, 5511 (1959).
47. Grunwald E., Butler A. F., J. Am. Chem. Soc., 82, 5647 (1960).
48. Duynstee E. F. J., Grunwald E., Kaplan M. L., J. Am. Chem. Soc., 82, 5654 (1960).
49. Livingston R., J. Chem. Educ., 7, 2887 (1930).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К РАЗДЕЛАМ 7.2, 7.11—7.13

50. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, изд-во «Химия», М., 1966.

К РАЗДЕЛАМ 7.14 и 7.16

51. Шеварц М., «Ионы и ионные пары», Усп. хим., 39, 1260 (1970)

К РАЗДЕЛУ 7.18

52. Сергеева В. Ф., «Высаливание и всаливание неэлектролитов», Усп. хим., 34, 717 (1965).

К РАЗДЕЛУ 7.23

53. Мельвин-Хьюз Е. А., Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, Л.—М., 1938, стр. 143—157.
54. Памченков Г. М., Лебедев В. П., Химическая кинетика и катализ, изд-во МГУ, 1961, стр. 326—336.

8.1. ОСНОВНОЙ ПРИНЦИП

Влияние растворителя на положение равновесия химической реакции определяется разностью влияний на стандартные потенциалы исходных и конечных веществ. Существование солевого эффекта убедительно показывает, что влияние свойств среды на скорость реакции определяется разностью влияния на стандартные потенциалы реагентов и переходного состояния, причем влияние на переходное состояние в принципе не отличается от влияния на стабильную молекулу. Поэтому в случае как скорости, так и равновесия проблема влияния растворителя на реакционную способность сводится к вопросу о влиянии растворителя на стандартный потенциал растворенного вещества. Этот эффект относительно понятен, когда растворенное вещество является электролитом.

8.2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ
ВКЛАД В ХИМИЧЕСКИЙ
ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОЛИТА

Рассмотрим изолированное тело макроскопических размеров, погруженное в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Для того чтобы поместить на него заряд Q , необходимо совершить работу, и если тело представляет собой сферу радиуса a , то работа будет равна $Q^2/2a\epsilon$ (см. обсуждение в работе [1]). Примем эту макроскопическую систему в качестве модельной для поведения иона с зарядом ze ; тогда электростатический вклад в химический потенциал иона равен $N_0 z^2 e^2 / 2a\epsilon$. Это будет вклад именно в химический потенциал, так как величина вклада от-

ражает обратимую работу, т. е. измеряет свободную энергию. Вследствие зависимости ϵ от температуры свободная энергия не равна потенциальной энергии или энтальпии.

Для бинарного электролита электростатический вклад μ_{e1}^0 дается выражением

$$\mu_{e1}^0 = \frac{N_0 z^2 e^2}{2\epsilon} \left(\frac{1}{a_+} + \frac{1}{a_-} \right) \quad (1)$$

Теория, приводящая к этому уравнению, опирается на допущение, что только небольшая часть молекул растворителя ориентируется в электрическом поле ионов. Поэтому весьма вероятно, что оно применимо при малых z и больших ϵ и a .

По-видимому, можно надеяться, что уравнение (1) будет полезным приближением даже для крайне асимметричных ионов типа ацетатных или метиламмониевых, если их радиус a приравнять к радиусу фрагментов, на которых сконцентрирован заряд (CO_2 или NH_3). Однако можно ожидать, что наличие метильной группы увеличит энергию по сравнению с предсказываемой, так как метильная группа вытеснит часть молекул растворителя из объема, примыкающего к заряду. С другой стороны, можно ожидать, что в пикрат-ионе заряд будет рассредоточен по нескольким атомам и что этот ион будет вести себя подобно большим и не очень асимметричным ионам.

8.3. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР; СЛУЧАЙ ИДЕАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Когда два разноименно заряженных иона образуют ионную пару, получающийся агрегат имеет дипольный момент. Электростатическая энергия диполя зависит от диэлектрической проницаемости окружающей среды (см., например, работу [2]). Согласно Джеддесу и Краусу [3], дипольный момент ионной пары, образованной пикратом типичной четвертичной аммониевой соли, равен примерно половине того момента, которым она обладала бы при отсутствии деформации зарядов, т. е. равен примерно $a\epsilon$ вместо $2a\epsilon$. Любая разумная модель приводит к выводу,

что величина $d\mu_{el}^0/d(1/\epsilon)$ для такого диполя составляет только небольшую часть от вычисленной по уравнению

$$\frac{d\mu_{el}^0}{d(1/\epsilon)} = \frac{N_0 z^2 e^2}{a_{\pm}} \quad (2)$$

где μ_{el}^0 — электростатический вклад в стандартный потенциал разделенных ионов, а $1/a_{\pm} = 1/a_+ + 1/a_-$. Если эта часть не просто мала, а пренебрежимо мала, то

$$\frac{d \lg K}{d(1/\epsilon)} = \frac{N_0 z^2 e^2}{a_{\pm} RT} \quad (3)$$

где K — константа равновесия для образования ионных пар. Уравнение (3) также вытекает из теоретических расчетов Денисона и Рэмси [4] и Фуосса [5].

8.4. АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ

Значительная часть сведений об ассоциации ионов была получена при изучении электропроводности четвертичных аммониевых солей в различных растворителях. (см. превосходный обзор [6]). Пионерами и ведущими исследователями в этой области были Краус и Фуосс.

Проблема несколько осложнена тем обстоятельством, что теория электропроводности претерпела в своем развитии ряд усовершенствований [7]. По этой причине константы ассоциации, вычисляемые из одной и той же серии данных по электропроводности, отличаются до полутора раз в зависимости от сложности использованного подхода [8] и могут не совпадать с приведенными в оригинальной публикации.

Несмотря на подобные осложнения, часто оказывается, что для четвертичных аммониевых солей с не слишком асимметричными анионами $\lg K$ линейно зависит от $1/\epsilon$ растворителя, особенно если использованные растворители не образуют прочных водородных связей и не сильно сольватируют катионы. Типичный пример показан на рис. 8.1. Растворители изменялись от *m*-дихлорбен-

зола ($\epsilon = 5,04$) до нитробензола ($\epsilon = 34,69$). Прямая на рис. 8.1 отвечает уравнению

$$\lg K = -0,470 + \frac{46}{\epsilon} \quad (4)$$

Из величины наклона с помощью уравнения (3) можно вычислить, что $a = 5,3 \cdot 10^{-8}$; это находится в соответствии с размерами ионов.

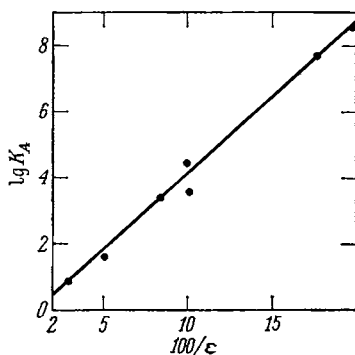


Рис. 8.1. Зависимость константы ассоциации пикрата тетра-*n*-бутиламмония от диэлектрической проницаемости растворителя [9].

На основании уравнения (3) можно ожидать, что ассоциация будет тем сильнее, чем меньше размеры ионов. Вайтшонгке и Краус [10] установили, что ассоциация пикрата тетра-*n*-бутиламмония настолько мала, что ее не удастся обнаружить с помощью метода, принятого в то время для анализа данных по электропроводности. Константы равновесия образования ионных пар для пикрата, хлорида и бромидов тетраэтиламмония оказались равными 7, 80 и 62 соответственно.

8.5. ИОННЫЕ ТРИПЛЕТЫ И ПОЛИМЕРЫ СОЛЕЙ

Так как ионная пара представляет собой диполь, ее ассоциация с третьим ионом любого знака обязательно сопровождается уменьшением электростатической энер-

гии. Ионные триплеты играют важную роль в электропроводности четвертичных аммониевых солей и других электролитов, когда диэлектрическая проницаемость растворителя меньше 12. Ассоциация двух ионных пар с образованием димера соли также сопровождается уменьшением электростатической энергии, и дальнейшее уменьшение энергии происходит при присоединении к димеру других ионов или иных ионных пар; в конце концов этот процесс приводит к кристаллу соли. Степень ассоциации можно определить криоскопически как отношение среднего молекулярного веса к молекулярному весу мономерной соли. В бензоле ($\epsilon = 2,3$) степень ассоциации для объемистых четвертичных аммониевых иодидов, перхлоратов и тиоцианатов составляет от 2,4 до 3,2 при концентрации соли 0,001 М (в расчете на мономер) в 1000 г растворителя [11]. Для тиоцианата тетра-*n*-бутиламмония степень ассоциации постепенно увеличивается с концентрацией соли, достигая 32 при формальной концентрации 0,3 М, и далее уменьшается, вероятно, потому, что в этой точке объемная концентрация соли равна примерно 0,1. В таких растворах частицы растворенного вещества больше напоминают фрагменты кристалла, а не свободные ионы или ионные пары, а среда весьма сходна с умеренно разбавленным солевым расплавом.

8.6. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

На степень образования ионных пар может сильно влиять неравномерность распределения заряда, столь обычная для органических ионов. Эта неравномерность приводит к существованию вблизи иона локализованных областей с высоким градиентом потенциала, обеспечивающих сильное притяжение между катионом и анионом; примером может служить водородная связь. В условиях, благоприятствующих образованию водородной связи между катионом и анионом, константа ассоциации увеличивается на несколько порядков (разд. 8.7).

Когда атом водорода ковалентно связан с сильно электроотрицательным атомом (например, фтором, кислородом, азотом или даже углеродом в молекулах типа хлороформа или ацетилена), ядро атома водорода не внед-

ряется глубоко в электронную оболочку, сосредоточенную главным образом вокруг электроотрицательного атома. Следовательно, у поверхности молекулы вблизи водородного ядра будет иметься область с очень крутым градиентом потенциала. С другой стороны, у поверхности электроотрицательных атомов, обладающих неподеленными парами электронов, существует большой градиент противоположного знака. Если в одной и той же молекуле или в разных молекулах две области с противоположными знаками градиентов могут прийти в соприкосновение, то этот процесс будет сопровождаться значительным уменьшением энергии, вероятно до 9 ккал ($37,68 \cdot 10^3$ Дж). Подобная связь между двумя молекулами или между двумя функциональными группами в одной молекуле называется водородной связью. Молекулу или группу, предоставляющую атом водорода, естественно называть донором водородной связи, хотя иногда используют и другую терминологию; тогда молекула или группа, принимающая атом водорода, будет называться акцептором. В структурных формулах водородную связь часто обозначают пунктирной линией.

Прямым подтверждением существования водородной связи являются отрицательные отклонения от идеальности в приблизительно эквимоллярных смесях донора и акцептора: в таких смесях потенциалы или молярные энтальпии компонентов значительно меньше предсказываемых на основании законов идеальных растворов. Важным подтверждением также служит понижение частоты валентного колебания связи O—D в дейтерированном спирте или другие подобные изменения в ИК-спектрах.

Понижение частоты в ИК-спектре указывает на уменьшение силовой постоянной колебания. Можно ожидать, что в пределах серии не слишком различающихся веществ это уменьшение силовой постоянной отражает увеличение энергии образования связи с акцептором. И действительно, между pK кислород- или азотсодержащих оснований и происходящими при их смешивании с CH_3OD сдвигами частоты O—D существует хорошая линейная корреляция [12]. В недавнем обзоре Арнетта [13] показано, что из 42 точек только одна отклоняется от прямой линии больше чем на 2 единицы; при этом экспериментальные

данные охватывали область в 22 единицы pK . Из рассмотрения были умышленно исключены пиридин и хинолин, которые при том же сдвиге примерно на 4 единицы pK слабее алифатических аминов [14]. Существует много бесспорных случаев, когда пространственное отталкивание оказывает важное влияние на водородную связь, однако этот фактор не должен быть существенным для такого донора, как метанол, у которого протон легко доступен.

Имеются качественные данные о зависимости между интенсивностью водородной связи и силой донора как кислоты, но количественных данных, по-видимому, немного.

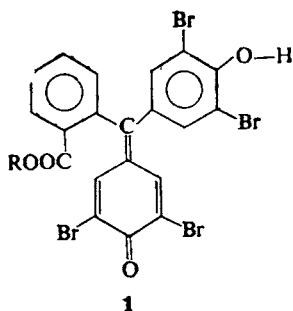
87 ИОННЫЕ ПАРЫ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Некоторые данные о существовании водородной связи между анионами и неполностью замещенными аммониевыми ионами были приведены в разд. 7.16. Существует множество дополнительных подтверждений, полученных из дипольных моментов, ИК- и УФ-спектров, а также из коллигативных свойств; они глубоко и критически обобщены Дэвисом [15]. Краус с сотр. [6, 10, 11] показал, что в растворителях типа бензола, хлорбензола и нитробензола, относительно инертных по отношению к водородным связям, константы ассоциации пикратов аммония, а также пикратов первичных, вторичных и третичных аммониевых ионов примерно в 10^3 раз больше константы ассоциации пикрата четвертичного аммониевого иона. Ассоциация с иодид-ионом несколько больше, чем с пикрат-ионом, а с перхлорат-ионом — на порядок меньше.

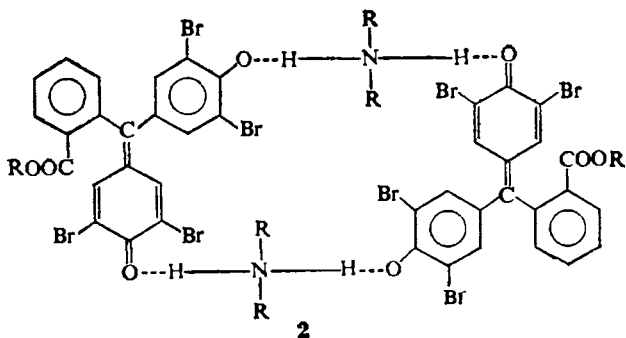
Как правило, ионные пары с сильной водородной связью проявляют относительно слабую тенденцию к полимеризации. Степень ассоциации пикратов три-*n*-бутил-аммония и триизоамиламмония в бензоле равна только 1,01 при формальной концентрации соли 0,001 и возрастает лишь до 2,2 при концентрации 0,3 [11] (ср. разд. 8.5).

Поведение интенсивно окрашенных солей бромфталенового красного (1) существенно различно для солей с третичными аммониевыми катионами и для солей с таки-

ми катионами, которые содержат более одного кислого атома водорода [16].



Оксигруппа в бромфталейновом красном сопряжена с большой ненасыщенной системой, и поэтому окружение оксигруппы очень сильно влияет на электронный спектр молекулы. Сам неионизированный краситель имеет желтый цвет ($\lambda_{\text{макс}}$ 4000 Å), а его тетрабутиламмониевая соль — синий (в самых разных растворителях $\lambda_{\text{макс}}$ около 6050 Å). Триэтиламмониевая соль — красная (в углеводородах и их галогенпроизводных, в простых и сложных эфирах $\lambda_{\text{макс}}$ около 5400 Å), хотя в растворителях, более благоприятствующих ионной диссоциации, цвет изменяется до синего. Соли с вторичными аммониевыми катионами имеют синий цвет, но другого оттенка по сравнению с солью четвертичного аммониевого катиона ($\lambda_{\text{макс}}$ около 5750 Å). Дэвис предполагает, что соли с вторичными аммониевыми катионами имеют димерную структуру 2



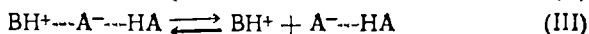
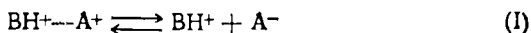
Имеются ИК-спектроскопические данные, свидетельствующие о том, что ацетат диэтиламмония димеризован в большей степени, чем ацетат триэтиламмония, вероятно, благодаря образованию цикла с участием обоих протонов иона диэтиламмония ([15], стр. 66—67, 94, [17]).

Строение соединения из нейтрального основания В и нейтральной кислоты НА, имеющего состав 1 : 1, вызвало большую дискуссию. На основании данных по ИК-спектрам Барроу [18] предполагал, что существует подвижное равновесие между ионными парами с водородной связью $\text{ВН}^+ \cdots \text{А}^-$, где протон перенесен от кислоты к основанию, и изомерным соединением $\text{В} \cdots \text{НА}$, где протон ковалентно связан с А^- . Чем сильнее основание и слабее кислота, тем больше равновесие сдвинуто в сторону ионной пары. Дэвис ([15], стр. 72) сомневается в обоснованности такого вывода, и предполагает, что в каждом случае образуется только одно соединение, в котором по мере увеличения силы основания и уменьшения силы кислоты протон сдвигается от А^- к В.

8.8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНОВ С ДОНОРАМИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Имеется очень много доказательств того, что доноры водородной связи образуют соединения как со свободными анионами, так и с анионами, которые являются частью ионных пар; образование такого соединения сдвигает равновесие между ионами и ионными парами в сторону свободных ионов (см. обзор [15], стр. 112). Это явление было тщательно изучено Кольтгофом с сотрудниками и Котзи с сотрудниками, которые в качестве растворителя использовали ацетонитрил. Диэлектрическая проницаемость ацетонитрила при 20 °С равна 37,5, и такие типичные четвертичные аммониевые соли, как перхлорат, салицилат и *n*-нитрофенолят, в этом растворителе почти или совсем не образуют ионных пар [19]. На рис. 8.2 показана кривая кондуктометрического титрования, полученная Кольтгофом и Чантуни [20] при добавлении триэтиламина к раствору 3,5-динитробензойной кислоты в ацетонитриле. Этим кривым можно дать не только качествен-

ное, но и количественное объяснение, исходя из представлений о полном переносе протона от кислоты к основанию и из реакций



Константа диссоциации K_I простой соли $\text{BH}^+ \cdots \text{A}^-$ и предельная электропроводность ионов определялись из концентрационной зависимости электропроводности соли. Константа сопряжения K_{II} определялась из данных по влиянию кислоты на растворимость динитробензоата калия. Константа ионной диссоциации K_{III} сопряженной

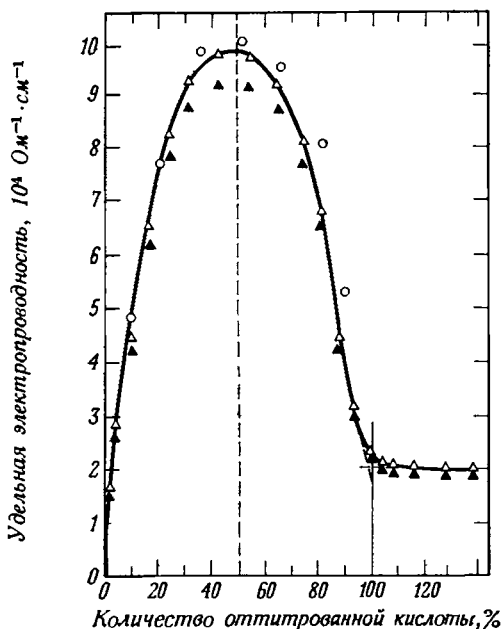


Рис. 8.2. Кондуктометрическое титрование 0,0619 М раствора 3,5-динитробензойной кислоты триэтиламино [20].

▲ экспериментальные точки; △ экспериментальные точки, исправленные на вязкость; ○ вычисленные значения.

соли $\text{BH}^+ \cdots \text{A}^- \cdots \text{HA}$ и предельная электропроводность ее ионов были найдены из данных по электропроводности растворов амина в больших избытках кислоты. При построении расчетной кривой (рис. 8.2) использовались следующие значения констант: $K_I = 1,2 \cdot 10^{-6}$, $K_{II} = 1,7 \cdot 10^{-4}$, $K_{III} = 3,0 \cdot 10^{-2}$. Ясно, что соединение $\text{A}^- \cdots \text{HA}$ весьма стабильно: при 0,1 М концентрации оно было бы только на 5% диссоциировано на A^- и HA . Далее, константа ионной диссоциации сопряженной соли в 400 раз больше, чем простой соли. В этом типичном примере проявляется общее правило: сила данной водородной связи ослабляется, когда та же акцепторная молекула образует дополнительную водородную связь.

Ассоциацию кислоты HA с анионом A^- Кольтгоф называет гомосопряжением, а ассоциацию кислоты HR с анионом A^- — гетеросопряжением. Явление гетеросопряжения было детально изучено Кольтгофом и Чантуни [21]. Исходя из данных по влиянию резорцина на растворимость динитробензоата калия в ацетонитриле, они вычислили константы равновесия для реакций



где A^- — 3,5-динитробензоатный ион, а HR — резорцин. Эти константы оказались равными $3,4 \cdot 10^2$ и $5,1 \cdot 10^3$. Кроме того, они исследовали влияние добавок резорцина на кондуктометрическое титрование динитробензойной кислоты триэтиламино. Оказалось, что это влияние можно объяснить количественно, если константы ионной диссоциации $\text{A}^- \cdots \text{HR}$ и $\text{A}^- \cdots (\text{HR})_2$ принять равными 0,01. Очень похожие результаты были получены при использовании *n*-бромфенола вместо резорцина. То, что в этих системах фенол играет роль донора водородной связи, убедительно подтверждается данными ИК-спектроскопии. Стандартные потенциалы различных соединений с водородной связью приведены на рис. 8.3.

В соединении $\text{BH}^+ \cdots \text{A}^- \cdots (\text{HR})_2$ акцепторный динитробензоатный ион связан с тремя донорами. В этом ионе имеются два особенно благоприятных центра для такого связывания (атомы кислорода двух карбоксильных

групп), но нельзя совершенно исключить возможность связывания с помощью нитрогруппы. Однако возможно, что один акцепторный атом будет образовывать сильную связь более чем с одним донором. Агарвел и Даймонд [22] исследовали распределение гидроокиси тетрапентил- или тетрагексиламмония между водой и бензолом, содержащим различные количества бензилового или децилового спирта. Они установили, что в бензольном растворе гидроокись присутствует главным образом в виде ионной пары, связанной с тремя молекулами спирта. Аналогичные эксперименты по распределению гидроокиси тетрапропил- или тетрабутиламмония между водой и нитробензолом, содержащим бензиловый или 4-метилгексильный спирт, показали, что гидроокись существует в основном в виде свободных ионов, связанных с тремя молекулами спирта. Молекулы спирта почти наверняка связаны с гидрокисильным ионом, а не с катионом.

ИК-спектроскопические данные Буфалини и Стерна [23] ясно показывают, что спирты по отношению к анионам могут выступать как доноры водородной связи. В бензольных растворах метанола с концентрацией ниже 0,03 М имеется полоса поглощения 2,75 м, относящаяся к валентным колебаниям O—H; при более высоких концентрациях появляется другая полоса при 3,0 м. Изменение относительной интенсивности двух полос с концентрацией метанола согласуется с отнесением второй полосы к димеру метанола. Добавление бромистого тетрабутиламмония к таким растворам, где поглощение при

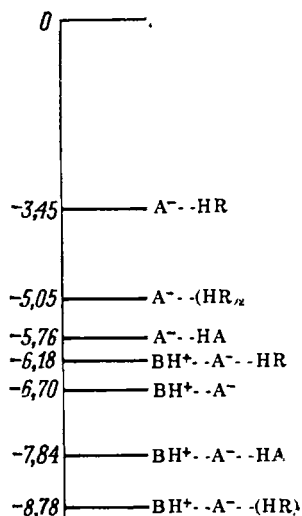


Рис. 8.3. Стандартные потенциалы соединений, образуемых триэтиламинном (В) с 3,5-динитробензойной кислотой (НА) и резорцином (HR) [21].

3,0 μ незначительно, приводит к появлению полосы при 2,98 μ . Количественная интерпретация этого явления затруднена, так как большая часть соли присутствует в виде димера. Однако оно показывает, что при низких концентрациях спирта одна его молекула образует ассоциат с одной ионной парой и что димеры солей также присоединяют спирт. Взаимодействие метанола с пикратом тетрабутиламмония слишком незначительно, чтобы его можно было обнаружить таким путем; интенсивность взаимодействия с другими солями увеличивается в ряду: формиат, нитрат, бромид, хлорид.

С хлоридом диметиланилина метанол взаимодействует слабее, чем с хлоридом тетрабутиламмония, возможно, потому, что в первом соединении ион хлора уже связан водородной связью с катионом и поэтому менее доступен для образования второй водородной связи. N-Метилацетамид, нормальные и третичные бутиловые спирты также взаимодействуют с бромистым тетрабутиламмонием, причем третичный спирт несколько слабее, чем первичный, и оба значительно слабее, чем метанол.

Взаимодействие доноров водородной связи с анионами изучалось и многими другими способами. В диоксановом растворе степень переноса протона от HCl к индикаторному основанию увеличивается в присутствии таких доноров, как спирты, фенолы и уксусная кислота [24]. Можно предполагать, что образование водородной связи смещает электроны в молекуле кислоты в таком направлении, которое способствует переносу протона к основанию.

Ассоциация с анионами приводит к сдвигу частот валентных колебаний O—H, N—H и C—H в спиртах, фенолах, аминах и в соединениях с достаточно кислыми СН-связями типа хлороформа [25, 26]. Эти данные показывают, что интенсивность взаимодействия аниона с донором водородной связи увеличивается в последовательности иодид, бромид, хлорид, фторид, т. е. возрастает с уменьшением ионного радиуса. Взаимодействие с ионом пикрата или перхлората является относительно слабым. В ряду фенолов интенсивность взаимодействия, как правило, возрастает с увеличением кислотности фенола [24, 25], однако о-дизамещенные фенолы могут существенно отклоняться от этой зависимости. Частотные сдвиги для

хлоридов тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, N-гексадецилпиридиния и тетрафениларсония равны 334, 355, 324 и 305 см^{-1} [26], но для бромидов и иодидов они почти не зависят от катиона. Это указывает на специфическое взаимодействие катиона с относительно небольшим ионом хлора и на значительное ослабление такого взаимодействия при увеличении размеров иона галогена.

8.9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ С АКЦЕПТОРАМИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Взаимодействие катион — акцептор подтверждается данными такого же характера, что и взаимодействие анион — донор (см. обзор [15], стр. 79—88). Электропроводность соли $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}^+ \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$ в нитробензоле заметно увеличивается при добавлении воды, пиридина, триэтиламина или пиперидина [10]. Электропроводность пикрата или бромида трибутиламмония в *о*-дихлорбензоле или в хлорбензоле увеличивается при добавлении производных пиридина [27]; повышение электропроводности происходит в порядке, соответствующем увеличению основности: 4-цианпиридин, пиридин, 4-метилпиридин. Проведенные в ацетонитриле измерения рН с помощью стеклянного электрода [28] показывают, что самые разнообразные первичные, вторичные и третичные амины образуют гомосопряженные катионы $\text{BH}^+ \cdots \text{B}$.

8.10. ДРУГИЕ ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Между ионами и нейтральными молекулами возможны сильные специфические взаимодействия, не сопровождающиеся образованием водородной связи. Лихтин [29] отмечает, что, судя по спектральным данным, превращение трифенилхлорметана в ионную пару протекает в среде сернистого ангидрида в 10^8 раз эффективнее, чем в среде нитробензола, хотя диэлектрическая

проницаемость и дипольный момент сернистого ангидрида (15,4 и 1,62) меньше, чем нитробензола (34,5 и 4,24 соответственно). Спектральные данные показывают, что сернистый ангидрид образует ассоциат с хлорид-ионом, а не с ионом трифенилкарбония. Ассоциация сернистого ангидрида с ионами галогенов протекает, по-видимому, за счет образования комплексов с переносом заряда [29, 30].

В метаноле или в нитрометане константа ассоциации бромида тетрабутиламмония в ионную пару слишком мала для прямых измерений (т. е. меньше 10), но в нитробензоле она равна 56 [31]. Различие между метанольными и нитробензольными растворами можно объяснить образованием водородной связи между метанолом и бромид-ионом, однако не очевидно, может ли нитрометан вообще в значительной степени ассоциироваться с каким-нибудь ионом. Хайн [32] предполагает, что нитробензол специфически взаимодействует с ионной парой. Все три растворителя имеют примерно равные диэлектрические проницаемости.

Даже объемистые четвертичные аммониевые ионы могут образовывать специфические ассоциаты с некоторыми типами нейтральных молекул. Джилкерсон и Эзел [33] показали, что электропроводность перхлората или иодида метилтри-*n*-бутиламмония в *o*-дихлорбензольном растворе увеличивается при добавлении окиси трифенилфосфина. Характер увеличения можно количественно объяснить образованием соединения состава 1 : 1 из окиси фосфина и катиона. Подвижность полученного комплексного иона меньше, чем подвижность некомплексного иона, по-видимому, вследствие увеличения объема. Вряд ли в реакцию ассоциации вступает анион, так как константа ассоциации одинакова для перхлората и иодида и равна 39,0. Кроме того, можно предполагать, что по своему строению окись трифенилфосфина способна ассоциироваться с катионами, а не с анионами. Эта молекула несет доступный отрицательный заряд, локализованный на атоме кислорода, вблизи которого должен существовать высокий градиент электрического потенциала. В то же время компенсирующий положительный заряд хорошо экранирован.

Аналогичные данные свидетельствуют об ассоциации окиси трифенилфосфина с катионом метилтрибутиламмония в дихлорэтилене, но здесь константа ассоциации равна только 6,8. Это указывает на конкуренцию между окисью фосфина и молекулами растворителя и, следовательно, на специфическую ассоциацию растворителя с четвертичным аммониевым ионом.

8.11. ОБЗОР ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Александр и Паркер [34] определили растворимость многих труднорастворимых электролитов в ряде растворителей с диэлектрической проницаемостью выше 30 и на основании этих данных вычислили логарифмы стандартной активности a° (табл. 8.1). Величины отнесены к раст-

Таблица 8.1

Логарифмы условных стандартных активностей анионов,
отнесенные к раствору в диметилформамиде при 25 °C^a [19]

Анион	H ₂ O (78,5)	CH ₃ OH (32,6)	ФА (109)	ДМСО (46,7)	CH ₃ CN (37,5)	ГМФТ	ДМАА (37,8)	A
CH ₃ COO ⁻	-18,4	-11,9		-3,0	-2,4		1,0	-11,2
Cl ⁻	-15,3	-9,2	-8,8	-1,3	-1,2	0,2	1,3	-9,2
Br ⁻	-13,3	-7,6	-7,3	-1,6	-1,7	0,1	1,0	-7,7
N ₃ ⁻	-13,0	-7,6		-1,7	-1,2	0,2	1,3	-7,5
OTs ⁻	-10,6	-5,9	-5,0					-5,8
I ⁻	-10,4	-5,3		-1,6	-1,2	-1,3	0,4	-5,6
SCN ⁻	-10,2	-5,4		-1,6	-1,1		0,5	-5,6
Pic ⁻	-5,0	-2,0			-0,3			-2,4
ClO ₄ ⁻	-6,7	-2,0		0,3				-2,9
I ₃ ⁻	-0,7	-0,7			-0,6		-1,0	-0,9
B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
S	1,76	1,0	0,92	0,24	0,19	-0,08	-0,11	

^a Условные обозначения: ФА—формамид, ДМСО—диметилсульфоксид, ГМФТ—гексаметилфосфотриамид, ДМАА—диметилацетамид, OTs⁻—толуолсульфонат-ион, Pic⁻—пикрат-ион. В скобках под наименованиями растворителей приведены их диэлектрические проницаемости; диэлектрическая проницаемость диметилформамида равна 36,7. По определению, в диметилформамиде S и все lg a° равны нулю. Приведенные для пикрат- и перхлорат-ионов величины относительно неточны.

вору в диметилформамиде, так как для этого растворителя имеется много данных и он крайне плохо сольватирует анионы. Стандартные активности индивидуальных анионов (разд. 2.18) вычислялись в предположении, что для наименее сольватированного тетрафенилборид-иона эта величина равна нулю. Поэтому условная стандартная активность иона i в растворителе j равна

$$RT \lg a_{ij}^{\circ} = (\mu_{ij}^{\circ} - \mu_{0j}^{\circ}) - (\mu_{i0}^{\circ} - \mu_{00}^{\circ}) \quad (5)$$

где μ_{0j}° — стандартный потенциал $B(C_6H_5)_4^-$ в растворителе j , μ_{i0}° — стандартный потенциал аниона i в диметилформамиде, μ_{00}° — стандартный потенциал $B(C_6H_5)_4^-$ в диметилформамиде. Таким образом, расчет величины $\lg a_{ij}^{\circ}$ требует определения четырех произведений растворимости и их последовательного вычитания.

Кроме того, рассматриваемые условные активности по способу их определения относятся к растворам с конечной, хотя и очень малой концентрацией, и по этой причине могут не вполне совпадать с предельными значениями. Если учесть эти обстоятельства, а также большое разнообразие изученных ионов и растворителей, то может показаться удивительным, как вообще могут существовать закономерности, обнаруживаемые при рассмотрении табл. 8.1. За некоторыми незначительными исключениями, последовательность изменения стандартных активностей ионов одинакова во всех растворителях, а последовательность влияния растворителя на стандартную активность одинакова для всех ионов. Симметричный бромид-ион и асимметричный азид-ион характеризуются примерно равными величинами $\lg a^{\circ}$ независимо от природы растворителя; та же картина наблюдается для симметричного иодид-иона и асимметричного тиоцианат-иона. Для всех ионов $\lg a^{\circ}$ в ацетонитриле и в диметилсульфоксиде примерно одинаковы.

Последовательности, наблюдаемые для симметричных ионов, соответствуют порядку изменения их кристаллографических радиусов, причем сольватация тем больше, чем меньше радиус «голого» иона. Однако последовательность влияния растворителей на $\lg a_i^{\circ}$ одинакова у симметричных и несимметричных ионов. Поэтому разумно предположить, что сольватирующую способность раство-

рителя можно охарактеризовать одним параметром, а тенденцию аниона к сольватации — другим. Параметры растворителей S , приведенные в табл. 8.1, представляют усредненные величины $\lg a_{ij}/(\lg a_{i0}^\circ)$, где растворитель «0» — метанол. Параметры анионов A являются усредненными величинами $(\lg a_{ij}^\circ)/S$. Приведенные в таблице значения $\lg a_{ij}^\circ$ могут быть вычислены как произведения SA со стандартным отклонением 0,5.

Таблица 8.2

Логарифмы условных стандартных активностей катионов, отнесенные к раствору в ацетонитриле при 25 °C^a [34]

Катион	H ₂ O	ФА	CH ₃ OH	ДМСО	ГМФТ	ДМФА
Na ⁺			-2,4	(-3,9)	-4,4	(-4,6)
K ⁺	-2,2		0,1	(-3,3)	0,1	-1,3
Cs ⁺	-2,9	-2,5	-0,2			-1,1
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	-0,4		0,0			
As(C ₆ H ₅) ₄ ⁺	0	0	0	0	0	0

^a Величины в скобках относительно неточны. ДМФА — диметилформамид; условные обозначения других растворителей приведены в примечании к табл. 8.1.

В табл. 8.2 приведены величины $\lg a^\circ$ для серии катионов, отнесенные к раствору в ацетонитриле. Они вычислены в предположении, что для иона тетрафениларсония $\lg a^\circ = 0$. В этом случае данных меньше, чем для анионов, но они также указывают на значительные различия в сольватирующей способности растворителей. Влияние изменения растворителя тем сильнее, чем меньше катион.

Изученные растворители можно разделить на три группы. Вода, метанол и формамид сильно сольватируют и катионы и анионы. Ацетонитрил плохо сольватирует все ионы. Диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид и гексаметилфосфотриамид сильно сольватируют катионы и плохо сольватируют анионы. Обобщив многие данные, Паркер [35] расположил растворители в порядке уменьшения их способности сольватировать катионы в следующий ряд: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$, >

$> (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, SO_2 , $\text{H}_2\text{O} > (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, сульфолан $> \text{CH}_3\text{OH} \gg \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{NO}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Все приведенные растворители, кроме воды, метанола и сернистого ангидрида, плохо сольватируют анионы.

Имеется много качественных данных по растворимости, электропроводности и кинетике [35], которые показывают, что в растворителях, сольватирующих катионы, ион лития обладает значительно более отрицательной величиной $\lg a^\circ$, чем ион натрия. Аналогичные данные указывают, что в растворителях, сольватирующих анионы, ионы фтора и гидроксиды характеризуются весьма отрицательными величинами $\lg a^\circ$. Например, отношение растворимости фтористого калия к растворимости хлористого калия равно 0,36 в метаноле и лишь 0,029 в ацетоне, который плохо сольватирует анионы [36].

Для ионов щелочных металлов и галогенов интенсивность сольватации параллельна степени сольватации, что иллюстрируется данными Пру и Шеррингтона [37] (табл. 8.3). Стоксовские радиусы ионов вычисляются из

Таблица 8.3

Стоксовские (r_s) и кристаллографические (r_c) радиусы ионов [37]

Радиус	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-	ClO_4^-
r_s , CH_3OH	3,8	3,3	2,9				2,7	2,4	2,1
r_s , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	4,1	3,4	3,3	3,2	3,0	1,9	1,9	2,0	2,0
r_c	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,81	1,95	2,16	2,4

данных по электропроводности на основании закона Стокса, т. е. в предположении, что ионы ведут себя подобно макроскопическим сферическим телам, движущимся в бесструктурной вязкой среде. Стоксовские радиусы не следует рассматривать слишком серьезно как действительные радиусы ионов в растворе, но их относительные значения для различных ионов, несомненно, передают действительные отношения. Из полученных данных, по-видимому, вытекает, что: 1) средний размер агрегата, образованного катионом с ассоциированными молекулами рас-

творителя, тем больше, чем меньше несольватированный катион; 2) в метаноле сольватация анионов значительна и тем сильнее, чем меньше несольватированный ион; 3) в диметилформамиде сольватация анионов относительно невелика.

8.12. РОЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрическая проницаемость среды оказывает влияние на стабильность ионов, но это влияние существенно только тогда, когда диэлектрическая проницаемость мала. В хлорбензоле ($\epsilon = 5,62$) электростатическая энергия моля ионов с радиусом $2 \text{ \AA}$ на 21,6 ккал меньше, чем в бензоле ($\epsilon = 2,27$). Однако в воде ($\epsilon = 78,5$) и в метаноле ($\epsilon = 32,6$) соответствующая разность равна только 1,48 ккал. В средах с диэлектрической проницаемостью около 10 и меньше роль диэлектрической проницаемости должна быть по крайней мере сравнима с ролью специфической сольватации. В средах с диэлектрической проницаемостью около 30 и выше ее роль незначительна по сравнению с ролью специфической сольватации.

Преобладающее влияние специфической сольватации в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью отмечалось 40 лет назад Фреденхагеном [38]. Он показал, что синильная кислота ($\epsilon = 113$ при 22°C) является значительно худшим растворителем для электролитов, чем вода. При 0°C концентрации насыщенных растворов в синильной кислоте равны: для хлорида калия 0,037 М, для нитрата калия 0,050 М, для цианида калия 0,1 М. Фреденхаген также отмечал, что в жидком аммиаке, который образует весьма стабильные комплексы с ионами серебра, растворимость иодида серебра очень велика; растворимость бромида и хлорида меньше, а фторид серебра является труднорастворимым веществом. В воде, которая сильно сольватирует малые анионы, но слабее аммиака сольватирует ионы серебра, порядок изменения растворимости становится противоположным: фторид серебра является растворимой солью, а другие галогениды — труднорастворимыми, причем растворимость уменьшается в ряду: хлорид, бромид, иодид.

8.13. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

По терминологии Фуосса, неорганические соли щелочных металлов являются ионофорами, т. е. сами имеют ионное строение. В противоположность им HCl представляет собой ионоген, т. е. ионизируется путем передачи протона. В кристаллическом состоянии соли имеют ионную решетку, в которой не содержится простых молекул. При высоких температурах соли переходят в парообразное состояние, где они существуют в виде простых или полимерных молекул типа KCl или $(\text{KCl})_2$; связи в этих молекулах, по-видимому, не обладают сколько-нибудь заметным ковалентным характером. Соли хорошо растворимы в воде, а в водных растворах почти или совсем не ассоциированы в ионные пары или в более сложные агрегаты. За немногими исключениями, растворимость солей в органических растворителях крайне низка.

В противоположность этому соли, состоящие из катиона щелочного металла и большого органического аниона, могут обладать значительной растворимостью в органических растворителях. Однако даже в растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью концентрация свободных ионов в растворе невелика. В нитробензоле ($\epsilon = 35,7$) пикраты калия, натрия и лития присутствуют главным образом в виде ионных пар с константами диссоциации на свободные ионы, равными $6,9 \cdot 10^{-4}$, $2,8 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-8}$ соответственно [10].

В растворителях с низкой полярностью простые ионные пары ассоциируются в полимеры; в предельных случаях образующиеся агрегаты приближаются по размерам к коллоидным частицам. 0,14 М бензольный раствор натриевого производного этилового эфира бутилмалоновой кислоты не обнаруживает измеримого понижения температуры замерзания относительно бензола [39]; поэтому степень полимеризации по меньшей мере равна 40.

Литийалкилы умеренно летучи и могут растворяться в средах с низкой полярностью. И в парах, и в растворе они существуют в виде стабильных полимеров вполне определенного состава. В бензоле этиллитий гексамерен

[40], а в парах, по-видимому, является тетрамером или гексамером или их смесью [41]. В бензольном растворе легко образуются смешанные полимеры, содержащие этиллитий и *трет*-бутиллитий [42]. В этиловом эфире или в гексане, содержащем эфир, *н*-бутиллитий дает стабильное соединение, состоящее из двух молекул бутиллития и одной молекулы эфира [43]. Некоторые авторы считают, что эти соединения и полимеры имеют электростатическую природу, обусловленную присутствием ионов лития и карбанионов. По мнению других [43, 44], происходит трех- или четырехцентровое связывание по атомам лития и углерода.

Алкильные производные натрия и более тяжелых металлов практически не растворяются в тех растворителях, с которыми они не реагируют. Так как кристалл представляет собой просто предельный случай высокомолекулярного полимера, возможно, что эти соединения отличаются от литийалкилов только в количественном отношении.

Натриевые, калиевые и литиевые производные фенилметанов растворимы даже в таком неполярном растворителе, как бензол. Детальное исследование поведения металлических производных флуорена в различных растворителях было проведено Хоген-Эшем и Смидом [45, 46]. Они показали, что для этих производных существует подвижное равновесие двух спектроскопически различных форм, которые они называли контактными ионными парами и ионными парами, разделенными растворителем. Как видно из данных табл. 8.4, с понижением атомного номера щелочного металла и с увеличением способности растворителя сольватировать катионы равновесие сдвигается в сторону разделенных растворителем ионных пар. Аналогично действует и понижение температуры. В тетрагидрофуране константа равновесия для превращения контактных ионных пар в разделенные растворителем равна 0,064 при 24,2°C и 6,15 при -63°C, что соответствует $\Delta H^\circ = -7,6$ ккал ($31,82 \cdot 10^3$ Дж). Все сказанное согласуется с предположением, что контактная форма, как и следовало ожидать, сольватирована в меньшей степени, чем форма, разделенная растворителем, и что сольватация заключается во взаимодействии растворителя с ионом щелочного металла или с неким объектом, не очень отли-

Таблица 8.4

Доля (f_s) разделенных растворителем ионных пар, максимумы поглощения контактных и разделенных растворителем ионных пар (λ_c и λ_s , нм) для металлических производных флуорена^a [45]

Катион	Тетрагидрофуран			Диметоксиэтан		
	λ_c	λ_s	f_s	λ_c	λ_s	f_s
Li ⁺	349	373	0,80		373	1,00
Na ⁺	356	373	0,05	358	373	0,95
K ⁺	362	373	0,0	362		~0,1
Cs ⁺	364		0,0	364		0,0
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	368		0,0			

^a С Li⁺ или Na⁺ в диоксане, с Li⁺ в толуоле разделенных растворителем ионных пар не обнаружено: для литневых соединений наблюдался максимум при 346–348 нм, для натриевого — при 353 нм. С Li⁺ или Na⁺ в пиридине или в диметилсульфоксиде контактных ионных пар не обнаружено: наблюдался максимум при 373 нм.

чающимся от иона щелочного металла. Отражаемые в табл. 8.4 закономерности не являются следствием полимеризации или диссоциации, так как разбавление в 100 раз не влияет на относительные количества двух форм. Кроме того, относительные количества двух форм не изменяются при добавлении тетрафенилборида натрия, который в этом растворителе сильно диссоциирован на свободные ионы. Электропроводность растворов металлических производных флуорена очень мала. На наличие только двух форм указывает резкая изобестическая точка (ср. разд. 9.20), наблюдаемая при добавлении небольших количеств диметилсульфоксида к диоксановому раствору флуорениллития.

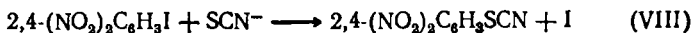
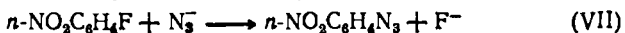
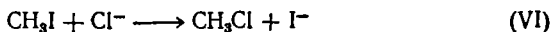
Другим подтверждением природы этих ионных пар является положение максимумов поглощения. Для разделенных растворителем ионных пар $\lambda_{\text{макс}}$ не зависит от природы растворителя и размеров катиона. Для контактных ионных пар $\lambda_{\text{макс}}$ тем меньше, чем меньше размеры катиона, что указывает на большую интенсивность взаимодействия.

8.14. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ АНИОНА НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА С НЕЙТРАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛОЙ

Огромное влияние растворителей на скорость реакций анионов с нейтральными молекулами удалось в полной мере оценить только тогда, когда стали доступными растворители типа диметилсульфоксида и диметилформамида. Инертность галогена, связанного с ароматическим ядром, в реакциях гетеролитического типа общеизвестна. Однако в диметилсульфоксиде бромбензол легко реагирует с *трет*-бутилатом калия при комнатной температуре, в то время как в *трет*-бутиловом спирте реакция протекает с заметной скоростью только при температурах выше 180 °C [47].

К настоящему времени стало ясно, что подобные влияния являются весьма общими; их объяснение опирается на гипотезу Миллера и Паркера [35, 36, 48]. Авторы считают, что переходное состояние реакций такого типа выглядит как объемистый анион с хорошо рассредоточенным зарядом (например, пикрат-ион). Поэтому с донорами водородной связи переходное состояние взаимодействует менее энергично, чем компактные анионы-реагенты (хлориды, бромиды, азиды). Тогда при переносе из растворителя, слабо сольватирующего анионы (диметилформамид, диметилсульфоксид), в растворитель, сильно сольватирующий анионы (метанол, бутанол), стандартный потенциал иона-реагента уменьшится сильнее, чем стандартный потенциал переходного состояния. В результате увеличится $\Delta\mu^\ddagger$ и уменьшится удельная скорость реакции.

Влияние растворителя на скорость реакций анионов с нейтральными молекулами хорошо описывается параметрами растворителя S , приведенными в табл. 8.1. На рис. 8.4 показаны такие корреляции для трех реакций:



В каждом случае с параметрами S коррелировались величины $\lg(k/k_d)$, где k_d — удельная скорость реакции в

диметилформамиде. Если влияние растворителя на скорость действительно определяется изменением отношения $a^\circ/a^\ddagger$, где величина a° относится к реагенту, а величина $a^\ddagger$ — к переходному состоянию, то наклон прямых на рис. 8.4 равен разности $A^\circ - A^\ddagger$. Зная параметры ионов A° (табл. 8.1) и экспериментальные наклоны прямых ($-6,3, -4,2, -1,6$), можно найти для переходных состоя-

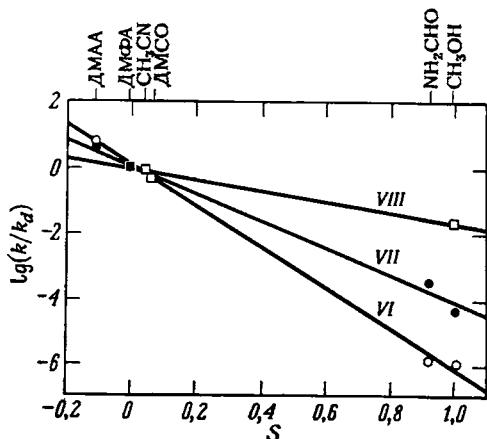


Рис. 8.4. Относительные скорости реакций анионов с нейтральными молекулами [35, 48].

ний реакций (VI)—(VIII) величины $-2,9, -3,3$ и $-4,0$ соответственно. Эти величины лишь немногим более отрицательны, чем параметр A° пикрат-иона, рассматриваемого Миллером и Паркером в качестве модельного.

Из $A^\ddagger = -4,0$ для переходного состояния реакции (VIII) и данных Миллера и Паркера вытекает, что для нитрометана $S = 0,38$, а для сульфолана $S = 0,09$. Величина, которую можно получить тем же способом для ацетона, была бы весьма сомнительной, так как в ацетоне велика катион-анионная ассоциация.

Чувствительность объемистых переходных состояний к изменению растворителя не только должна быть меньше, чем чувствительность компактного иона-реагента, но и должна в меньшей степени зависеть от природы входящего в переходное состояние аниона. Последнее положе-

ние иллюстрируется данными по реакции иодистого метила с различными анионами (табл. 8.5). Величины $A^\ddagger$,

Таблица 8.5

Удельные скорости реакции $\text{CH}_3\text{I} + \text{X}^-$ в метаноле (k_m)
и в диметилформамиде (k_d) и параметры $A^\ddagger$
переходных состояний [48]

X^-	$10^6 k_m$	k_d	$\lg \frac{k_m}{k_d}$	$A^\ddagger$
SCN^-	2,0	0,011	-2,74	-2,9
N_3^-	0,30	0,136	-4,66	-2,8
Cl^-	0,010	0,130	-6,11	-3,1

которые отражают чувствительность переходного состояния к изменению растворителя, отличаются на 0,3, в то время как величины A° для анионов-реагентов на 3,8.

Чем больше объем переходного состояния и чем равномернее распределен его заряд, тем менее чувствительна его стандартная активность к изменению растворителя. Величины, приведенные в последней колонке табл. 8.6,

Таблица 8.6

Отношение удельных скоростей реакций
в метаноле и в диметилформамиде (k_m/k_d)
[49]

Реакция	k_m	$\frac{(k_m/k_d)_1}{(k_m/k_d)_X}$
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{N}_3^-$	$20 \cdot 10^{-5}$	0,05
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{N}_3^-$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,17
$\text{CH}_3\text{I} + \text{N}_3^-$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	(1)
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{SCN}^-$	0,025	0,17
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{SCN}^-$	0,010	0,23
$\text{CH}_3\text{I} + \text{SCN}^-$	0,0043	(1)

а Отношение величин k_m/k_d для реакций CH_3I и CH_3X с одним и тем же реагентом (N_3^- или SCN^-).

равны отношениям $a^\circ a_X^\ddagger / a_X^\circ a_I^\ddagger$, где a — стандартные активности в метаноле, отнесенные к таковым в диметилфор-

мамиде. Так как значения этого отношения для однотипных реакций с тиоцианат- и с иодид-ионами отличаются друг от друга, его изменение не может определяться только величиной a_1/a_x , которая не зависит от природы аниона. Поэтому должны существовать различия в стандартных активностях переходных состояний, и имеющиеся данные согласуются с предположением, что сольватация переходного состояния метанолом тем значительнее, чем меньше уходящий ион, и что влияние изменения уходящего иона тем значительнее, чем меньше входящий ион.

815 ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ АНИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

В отсутствие сильной сольватации, и особенно в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, катион-анионное взаимодействие оказывает сильное влияние на скорости реакций анионов с нейтральными молекулами. Обычно (ср. разд. 8.14) это взаимодействие значительно сильнее с анионом-реагентом, чем с переходным состоянием, в результате чего скорость реакций относительно мала. Тогда переход к растворителям с сильной специфической сольватацией катионов, т. е. к таким, в которых взаимодействие катион — анион не заменяется взаимодействием анион — растворитель, может привести к значительному увеличению скорости. Для реакции натриевого производного этилового эфира *n*-бутилмалоновой кислоты с *n*-бутилбромидом относительные скорости в различных растворителях равны: в бензоле 1, в тетрагидрофуране 14, в диметилловом эфире этиленгликоля (моноглиме) 80, в диметилформамиде 970, в диметилсульфоксиде 1420 [39, 50]. Значительное влияние оказывают даже относительно небольшие добавки растворителей, сильно сольватирующих катионы. Добавление к бензолу ацетона в концентрации 1 М увеличивает скорость реакции в 1,4 раза, пиридина — в 1,9 раза, этанола — в 6,4 раза, моноглима — в 10,6 раза, диметилизобутирамида — в 20 раз, диметилбензамида — в 34 раза, диметил-

формамида — в 36 раз, диметилацетамида — в 41 раз, N-метилпирролидона-2 — в 57 раз, N-метилпиридона-2 — в 141 раз. Заугг нашел, что высокая способность к сольватации катионов связана с высокой электронной плотностью на π -орбитали амидного кислорода, но не коррелируется с дипольным моментом молекулы.

Интенсивность катион-анионного взаимодействия, по-видимому, зависит от природы ионов в основном таким же образом, как и любой вид взаимодействия ионов с растворителем, т. е. для симметричных ионов интенсивность тем больше, чем меньше ион. Это приводит к интересным обращениям порядка реакционной способности. В ацетоне относительные удельные скорости реакции галогенидов тетрабутиламмония с изобутиловым эфиром толуолсульфокислоты равны: для иодида 1, для бромида 4,9, для хлорида 18, однако в реакции галогенидов лития соответствующие величины составляют: для иодида 1, для бромида 0,92, для хлорида 0,16 [51]. Различие можно полностью объяснить, приняв, что в переходном состоянии не происходит образования ионных пар с ионом лития, и вычислив степень диссоциации галогенида лития на ионные пары по данным электропроводности. Эта диссоциация уменьшается с уменьшением размера аниона. В растворителе, сольватирующем анионы, сольватация аниона тем сильнее, чем меньше ион. В смесях вода — диоксан относительные скорости реакции этилового эфира толуолсульфокислоты с галогенидами натрия или калия равны: для иодида 1, для бромида 0,32, для хлорида 0,14 [52]. В диметилформамиде, который сольватирует катионы значительно лучше, чем ацетон, относительные удельные скорости реакции метилового эфира толуолсульфокислоты с галогенидами лития составляют: для иодида 1, для бромида 3,4, для хлорида 9,1 (при экстраполяции на нулевую ионную силу) [53]. Присутствие воды в концентрации 5 М снижает удельную скорость реакции с хлоридом в 24 раза, а реакции с иодидом — только в 2 раза.

Порядок реакционной способности, часто называемый порядком нуклеофильности, для несвязанных анионов, по-видимому, увеличивается в ряду: иодид, бромид, хлорид. Однако в том же порядке возрастает интенсивность взаимодействия аниона с растворителем или с катионом.

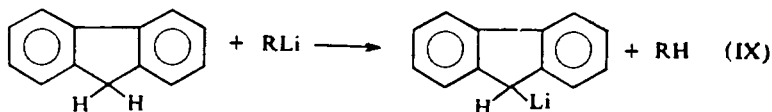
Это возрастание часто бывает настолько резким, что приводит к обращению порядка нуклеофильности в растворителях, сольватирующих анионы, или в условиях, благоприятствующих сильному катион-анионному взаимодействию.

8.16. ХЕЛАТНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ КАТИОНОВ

Во многих случаях, и в частности при алкилировании производных натрмалонового эфира, реакции анионов с нейтральными молекулами протекают в диметиловом эфире этиленгликоля значительно быстрее, чем в тетрагидрофуране или в диэтиловом эфире [54—56]. Это было объяснено [56] хелатной координацией иона металла с двумя атомами кислорода в эфире гликоля. По энтропийным соображениям такая координация значительно выгоднее, чем координация с двумя отдельными кислородсодержащими молекулами. Данное объяснение подтверждается исследованием электропроводности тетрафенилборидов в двух растворителях [57]. Константы равновесия ионной ассоциации и стоксовские радиусы ионов указывают на то, что ион натрия связывается с двумя молекулами эфира гликоля или с четырьмя молекулами тетрагидрофурана, а ион цезия координируется с эфиром гликоля и не координируется с тетрагидрофураном. Чан и Смид [46] на основании данных спектроскопии и ЯМР показали, что флуорениллитий и флуоренилнатрий образуют соединения с эфирами полигликолей $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3$ ($x = 1 - 4$).

8.17. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ИОННЫХ АГРЕГАТОВ

В бензольном растворе реакция



имеет первый порядок по углеводороду. При использовании *n*-бутиллития порядок реакции по алкиллитию равен 0,18, а при использовании *трет*-бутиллития — 0,26. Почти такие же величины получены для реакции литий-алкилов с 1,1-дифенилэтиленом [58]. В бензольном растворе *n*-бутиллитий существует в виде гексамера [59], а *трет*-бутиллитий — в виде тетрамера [60]. Поэтому кинетические данные наводят на мысль, что существует подвижное равновесие полимерного и мономерного алкиллития, причем переходное состояние образуется из мономера и одной молекулы углеводорода.

Совершенно иная картина наблюдается при алкилировании производных натрмалонового эфира (разд. 8.15), для которых в бензольном растворе степень полимеризации равна по меньшей мере 40. Начальная скорость реакции алкилирования пропорциональна концентрации натриевого соединения (правда, с течением времени возникают некоторые осложнения) и пропорциональна концентрации алкилгалогенида. Эти явления можно объяснить, считая, что в переходное состояние входит одна молекула мономерного натриевого производного и одна молекула алкилгалогенида. Концентрация мономера, находящегося в подвижном равновесии



почти не зависит от величины n , если n велико. Другим объяснением может служить то, что реакция протекает на поверхности полимерных агрегатов. Если средняя степень полимеризации не очень чувствительна к изменению концентрации, то число центров, по которым может протекать реакция (а следовательно, и ее скорость), будет приблизительно пропорционально общей концентрации натриевого соединения. Криоскопические данные показывают, что при добавлении диметилформамида к раствору натриевого соединения последнее остается высокополимеризованным. В присутствии диметилформамида или другого растворителя, сильно сольватирующего катионы, реакция алкилирования протекает по первому порядку по крайней мере до 80%-ной степени превращения. Скорость катализируемой реакции, т. е. дополнительной

реакции, вызываемой добавлением сольватирующего агента, пропорциональна концентрации катализатора в степени от единицы до полутора.

Реакции алкиллития или натрмалонового эфира имеют первый порядок по мономерному металлалкилу. Поэтому в переходное состояние должны входить нейтральный реагент, анион и ион металла. Отсюда следует, что ускорение, вызываемое добавкой растворителей, способных сольватировать катионы, не связано с образованием свободных анионов. Необходимо только, чтобы взаимодействие сольватирующего агента с ионом металла в переходном состоянии было более сильным, чем взаимодействие с ионом металла в реагенте. Это приведет к снижению энергетического барьера реакции аниона с нейтральной молекулой; напротив, растворители, сольватирующие анионы, могут увеличить высоту барьера.

8.18. ИНЕРТНОСТЬ ТВЕРДЫХ РЕАГЕНТОВ

Такие реакции, как взаимодействие бромбензола с *трет*-бутилатом калия (разд. 8.14), протекают значительно быстрее в растворителях, специфически сольватирующих катионы, чем в инертных растворителях при введении твердого алкоголята. Вообще говоря, сравнивать между собой гомогенные и гетерогенные реакции рискованно, так как гетерогенная реакция, быстрая в других условиях, может быть подавлена образованием непроницаемого слоя продукта реакции на поверхности частиц реагента. Если отвлечься от этого обстоятельства, то реакция твердого вещества по сути своей идентична реакции растворенных высокополимерных агрегатов, имеющих малое отношение поверхность/объем. Растворение, даже растворение полимера, эквивалентно значительному увеличению числа центров, по которым может протекать реакция. Оно также эквивалентно увеличению поперечного сечения диффузионного слоя, который необходимо пройти мономерному реагенту, чтобы вступить во взаимодействие в основной части раствора.

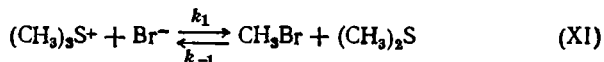
8.19. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ
АМБИДЕНТНЫХ АНИОНОВ

По терминологии Корнблума, β -нафтолят-ион является амбидентным. Он может взаимодействовать с алкилирующими агентами либо по кислороду, образуя алкилнафтоловый эфир, либо по углероду, образуя 1-алкилнафтол-2. При реакции β -нафтолята натрия с бромистым бензилом в диметилформамиде или диметилсульфоксиде С-алкилирования не наблюдается, однако оно составляет 22% при проведении реакции в диметиловом эфире этиленгликоля, 36% — в тетрагидрофуране, 34% — в метаноле, 28% — в этаноле, 85% — в 2,2,2-трифторэтаноле и 84% — в воде [61]. Аналогичное влияние растворителя на соотношение продуктов реакции обнаружено для алкилирования β -нафтолята натрия *n*-пропилбромидом и для алкилирования фенолятов щелочных металлов хлористым бензилом, хлористым или бромистым аллилом [62]. В метаноле или этаноле состав продуктов реакции почти не зависит от природы катиона алкоголята, но в диэтиловом эфире, тетрагидрофуране, бензоле или толуоле доля С-алкилирования уменьшается в следующей последовательности катионов: литий, натрий, калий и тетраалкиламмоний.

Эти данные показывают, что когда фенолят-ион сильно сольватирован или связан с небольшим катионом в прочную ионную пару, то он реагирует преимущественно по углеродному атому. По-видимому, сольватация или взаимодействие с катионом происходят за счет атома кислорода, который становится экранированным от алкилирующего агента. С другой стороны, свободный фенолят-ион или фенолят-ион, связанный в ионную пару с объемистым или сильно сольватированным катионом, реагирует преимущественно по кислородному атому. Доли С-алкилирования в диметиловом эфире этиленгликоля и в тетрагидрофуране заметно отличаются друг от друга. Диэлектрические проницаемости этих растворителей почти одинаковы (6,8 и 7,3 соответственно), но эфир гликоля лучше сольватирует катионы.

8.20. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИИ КАТИОНОВ С АНИОНАМИ

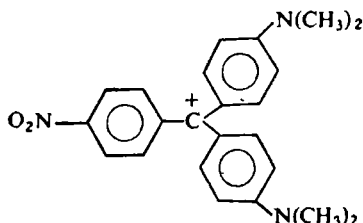
При низких ионных силах и температуре 100 °C удельная скорость k_1 реакции



равна 11 700 в диметилформамиде и 3,6 в 88%-ном (по весу) метаноле [63]. Константы равновесия в тех же растворителях составляют 290 и 0,06. Отношение удельных скоростей равно 3300, а отношение констант равновесия—4800. Следовательно, влияние растворителя на стандартный потенциал переходного состояния не очень сильно отличается от его влияния на стандартный потенциал продукта реакции. В то же время энтропия активации в диметилформамиде равна 31, а увеличение стандартной энтропии при переходе от реагентов к продуктам составляет 71. Различие в стандартной энтропии переходного состояния и продуктов реакции настолько велико, что почти целиком или вообще целиком его следует отнести за счет освобождения молекул растворителя в ходе процесса. По-видимому, при образовании переходного состояния из реагентов сольватация аниона в отличие от сольватации катиона значительно уменьшается. В диметилформамиде анион сольватирован меньше, чем в водно-метанольной смеси, поэтому в гидроксилсодержащем растворителе увеличение потенциала больше, а скорость меньше. Тогда исчезновение сольватации катиона при продвижении от переходного состояния к продукту реакции ответственно за увеличение энтропии на 40 кал/°C, но так как с катионом взаимодействуют оба растворителя, то в них обоих различие между стандартными потенциалами переходного состояния и продуктов реакции почти одинаково.

Для образования ионных пар из $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+$ и Br^- в диметилформамиде $\Delta S^\circ = 28$ кал/°C, что близко к энтропии активации реакции (XI). Это свидетельствует о примерно одинаковой интенсивности взаимодействия растворителя с ионной парой и с переходным состоянием.

Удельная скорость реакции *n*-нитропроизводного малахитового зеленого (3) с азид-ионом в метаноле равна $6,1 \cdot 10^4$, а в диметилсульфоксиде она заведомо больше $5 \cdot 10^7$ [64].



3

Таким образом, отношение удельных скоростей в двух растворителях больше 300, тогда как отношение констант равновесия составляет только 120. Следовательно, переход от диметилсульфоксида к метанолу увеличивает разность стандартных потенциалов переходного состояния и исходного соединения 3 сильнее, чем разность стандартных потенциалов азида *n*-нитропроизводного малахитового зеленого и того же исходного соединения 3. Что касается непосредственного окружения реакционного центра, то можно ожидать, что переходное состояние, в котором, вероятно, еще сохраняется некоторая степень ионного характера, будет взаимодействовать с метанолом сильнее, чем продукт реакции. Однако следует учитывать, что диметиламиногруппы могут образовывать с метанолом водородные связи. В продукте реакции это взаимодействие должно быть более сильным, чем в переходном состоянии, где еще сохраняется некоторый перенос положительного заряда карбониевого углерода на аминогруппы.

8.21. ДИСПЕРСИОННЫЕ СИЛЫ

В отсутствие таких сильных и специфических взаимодействий, как водородная связь, между электронейтральными молекулами действуют только такие силы, которые описываются константой *a* в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Эти силы очень быстро уменьшаются с расстоянием, так что в разбавленном растворе, если действуют только они, лишь немногие молекулы растворителя оказывают заметное влияние на растворенное вещество. Согласно квантово-механической интерпретации Лондона [65], эти силы зависят от числа электронов в молекуле и степени рыхлости образованных ими связей. Так как число электронов в молекуле возрастает с увеличением ее объема, энергия, требуемая для переноса молекулы из конденсированной фазы в разреженный газ, имеет тенденцию увеличиваться с возрастанием молярного объема. Так как вклады в статистические суммы, описывающие такой перенос, отражают полностью возбужденные движения (разд. 3.4), то изменение энтальпии при испарении должно быть параллельным изменению потенциальной энергии. Рассматриваемые силы называют либо силами Ван-дер-Ваальса, либо силами Лондона, либо дисперсионными силами.

8.22. ПЛОТНОСТЬ КОГЕЗИОННОЙ ЭНЕРГИИ

Параллелизм между энтальпией испарения и молярным объемом соблюдается не точно. Отношение $\Delta \bar{H}^\circ / \Delta \bar{V}$ называется плотностью когезионной энергии и измеряется в калориях на 1 см³. У насыщенных углеводородов оно изменяется от 40 для пропана до 65 для гексадекана. $\Delta \bar{H}^\circ / \Delta \bar{V}$ равно 57 для *n*-гексана, 73 для циклогексана, 90 для бензола, 34 для перфторгексана, 81 для четыреххлористого углерода и 100 кал/см³ для диоксана ([66], стр. 435—439).

8.23. РЕГУЛЯРНЫЕ И ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Если между молекулами обоих компонентов бинарной смеси действуют только дисперсионные силы, а молярные объемы компонентов не очень сильно отличаются друг от друга, то поведение каждого компонента во всем интервале концентраций с хорошей точностью описывается уравнением

$$\mu_a = \mu_a^i + RT \ln x_a + \Phi_a^2 \bar{V}_a (\delta_a - \delta_b)^2 \quad (6)$$

(см. [66], особенно гл. XIII и XVII). Здесь x_a — мольная доля, а $\bar{V}_a$ — мольный объем компонента a , Φ_b — объемная доля компонента b , индекс l обозначает чистую жидкость, а параметр растворимости δ приближенно равен корню квадратному из плотности когезионной энергии. Однако соответствие с опытом улучшается, если считать δ регулируемым параметром, характеризующим каждый компонент. Растворы, поведение которых адекватно передается уравнением (6), Гильдебранд называ~~л~~ регулярными.

При $\delta_a = \delta_b$ уравнение (6) упрощается до

$$\mu_a = \mu_a^l + RT \ln x_a \quad (7)$$

и в этом случае раствор называют идеальным. Идеальные растворы могут образовывать не только очень сходные между собой вещества, например бензол и толуол, но и такие, сходство между которыми менее очевидно, например бензол и хлористый этилен, хлорбензол и нафталин. Если считать, что пары ведут себя как идеальные газы, то из уравнения (7) с необходимостью вытекает закон Рауля

$$P_a = P_a^l x_a \quad (8)$$

где P — давление пара. Так как $\ln x$ не зависит от температуры, другими необходимыми следствиями (разд. 2.19) являются соотношения

$$\bar{H}_a = \bar{H}_a^l \quad (9)$$

и

$$\bar{S}_a = \bar{S}_a^l - R \ln x_a \quad (10)$$

Следовательно, теплота смешения компонентов идеального раствора равна нулю. Предполагается, что в идеальном растворе интенсивность межмолекулярных взаимодействий между однородными и между разнородными молекулами одинакова. Поэтому не удивительно, что изменения объема при смешении также равны нулю или очень близки к нулю.

Так как каждый сомножитель в последнем слагаемом правой части уравнения (6) положителен, потенциал каждого компонента регулярного раствора должен быть

больше, чем в воображаемом идеальном растворе того же состава. Отсюда

$$P_a > P_a^I x_a \quad (11)$$

т. е. давление пара каждого компонента регулярного раствора также больше, чем в воображаемом идеальном растворе того же состава. Дифференцируя величину μ_a/T по температуре, получим

$$\begin{aligned} \bar{H}_a = \bar{H}_a^I + \Phi_b^2 \bar{V}_a (\delta_a - \delta_b)^2 - \\ - T \frac{\partial [\Phi_b^2 \bar{V}_a (\delta_a - \delta_b)^2]}{\partial T} \end{aligned} \quad (12)$$

Если последний член уравнения не является большим и положительным (а этого, по-видимому, никогда и не наблюдалось), то мольная энтальпия компонентов регулярного раствора больше мольной энтальпии чистых жидких компонентов, а теплота смешения положительна.

Разность между параметрами δ различных веществ может доходить до 5 кал^{1/2}/см^{3/2}. Поэтому при $\bar{V} = 100$ см³/моль стандартный потенциал компонента a регулярного раствора, определенный как

$$\mu_a^\circ = \lim_{x_a \rightarrow 0} (\mu_a - RT \ln x_a) \quad (13)$$

может превышать стандартный потенциал чистого жидкого вещества на 2,5 ккал.

Гильдебранд предположил, что для регулярных растворов

$$\bar{S}_a^\circ \equiv \lim_{x_a \rightarrow 0} (\bar{S}_a + R \ln x_a) = \bar{S}_a^I \quad (14)$$

Это эквивалентно допущению, что последний член в правой части уравнения (12) равен нулю. Отсюда следует сомнительный вывод, что молекулярное окружение не влияет на силовые константы, определяющие частоты колебаний или либраций молекул в жидкой системе, но влияет на энергию молекул. Гораздо более правдоподобно в соответствии с правилом Барклея — Батлера (разд. 3.10) предположить, что $\bar{S}^\circ$ связана линейной зависимостью с $\bar{H}^\circ$ и тем самым также с μ° .

8.24. ПЕРЕНОС РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ОДНОГО РЕГУЛЯРНОГО РАСТВОРА В ДРУГОЙ

Если стандартный потенциал растворенного вещества a определяется уравнением (13), то разность $\Delta\mu^\circ$ для переноса a из регулярного раствора в растворителе b в регулярный раствор в растворителе c на основании уравнения (6) будет равна

$$\Delta\mu_a^\circ = \bar{V}_a^\circ (\delta_c - \delta_b) (\delta_b + \delta_c - 2\delta_a) \quad (15)$$

Если стандартный потенциал a определить несколько иначе, а именно как

$$\mu_a^\circ = \lim_{c_a \rightarrow 0} (\mu_a - RT \ln c_a) \quad (16)$$

то в правой части уравнения (15) появится дополнительный член $RT \ln (\bar{V}_c^\circ / \bar{V}_b^\circ)$. Стандартный потенциал a не изменится, если b и c имеют одинаковые параметры растворимости или если параметр для a является средним арифметическим параметров для b и c .

Уравнение (15) ([66], стр. 201) обладает тем же теоретическим правдоподобием, что и уравнение (6). Согласно уравнению (15), перенос растворенного вещества a из чистой жидкости a в смесь растворителей b и c характеризуется той же величиной $\Delta\mu^\circ$, что и перенос в гипотетическую жидкость с параметром растворимости δ_m , равным взвешенному среднему из параметров δ_b и δ_c , т. е.

$$\delta_m = \varphi_b \delta_b + \varphi_c \delta_c \quad (17)$$

Отсюда следует, что переносу a из раствора в b в смесь растворителей b и c соответствует функция

$$\Delta\mu_a^\circ = \bar{V}_a^\circ (\delta_c - \delta_b) [\varphi_c (\delta_c - \delta_b) - 2(\delta_a - \delta_b)] \quad (18)$$

которая не очень резко зависит от φ_c , равна нулю при $\delta_b = \delta_c$, всюду выпукла вниз и имеет физически реальный минимум, только если δ_a лежит между δ_b и δ_c . В минимуме

$$\varphi_c = \frac{\delta_a - \delta_b}{\delta_c - \delta_b} \quad (19)$$

и

$$\Delta\mu_a^c = \bar{V}_a(\delta_a - \delta_b)^2 \quad (20)$$

8. 25. ВЛИЯНИЕ СИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Из теоретических соображений, на которых основывается уравнение (6), следует, что оно применимо только в таких случаях, когда энергия взаимодействия двух

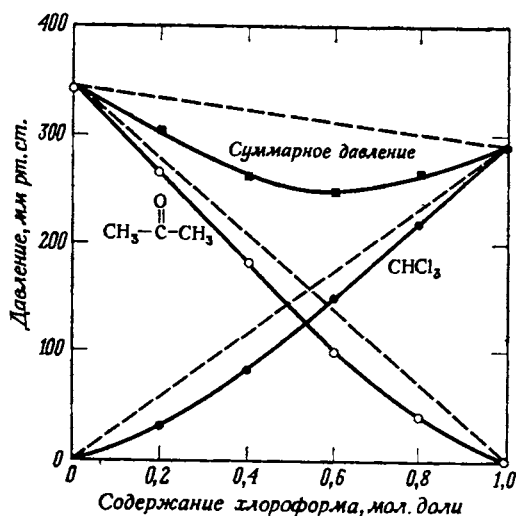


Рис. 8.5. Диаграмма давление пара — состав для системы хлороформ — ацетон при 25 °С [68].

разнородных молекул равна среднему геометрическому из энергий взаимодействия однородных пар. В исключительных случаях это требование может выполняться и при наличии сильных взаимодействий. Несмотря на то что и в метаноле, и в этаноле существуют сильные водородные связи, давления паров в смеси этих веществ описываются уравнением (8), т. е. отвечают случаю идеального раствора [67].

Более типичным примером является поведение смеси ацетон — хлороформ. Как видно из рис. 8.5, давления паров компонентов значительно меньше, чем вычисленные в предположении идеальности раствора. Для образования эквимольной смеси $\Delta \bar{H} = \bar{H}_a - \bar{H}_a' + \bar{H}_b - \bar{H}_b' = -45$ кал; соответствующая величина $\Delta \bar{S}$ равна 0,27 кал/°С, что на 2,5 кал/°С меньше значения, отвечающего идеальному раствору [69]. Все эти явления указывают на сильное взаимодействие молекул ацетона и хлороформа, вероятно, за счет водородной связи.

Когда один компонент бинарной смеси образует водородные связи «сам с собой», а второй компонент в этом процессе не участвует, то давления паров намного превышают вычисленные в предположении идеальности раствора, а $\Delta \bar{H}$ скорее всего будет сложным образом зависеть от состава смеси. Для смесей метанола и четыреххлористого углерода при большом содержании метанола величина $\Delta \bar{H}$ отрицательна, а в остальной области положительна [70].

8.26. ИЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ

ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Согласно правилу Барклея — Батлера (разд. 3.10), теплота испарения $\bar{H}^g - \bar{H}^o$ и энтропия испарения $\bar{S}^g - \bar{S}^o$ компонента раствора связаны линейной зависимостью с наклоном около 800 как при изменении состава и строения компонента, так и при изменении растворителя. Следовательно, в случае применимости этого правила, что, вероятно, справедливо только в отсутствие сильных взаимодействий, при изменении растворителя должно соблюдаться соотношение

$$\delta_M \bar{H}^o = 800 \delta_M \bar{S}^o \quad (21)$$

Здесь δ_M — оператор Леффлера — Грюнвальда, который описывает влияние изменения растворителя на функцию, стоящую после оператора [71]. Далее, энтропия и энталь-

пия активации для реакции в растворе должны быть связаны уравнением

$$\delta_M \Delta \bar{H}^\ddagger = 800 \delta_M \Delta \bar{S}^\ddagger \quad (22)$$

По-видимому, не имеется данных по реакциям в таких системах, где отсутствуют сильные взаимодействия, и поэтому не удается проверить уравнение (22). Однако

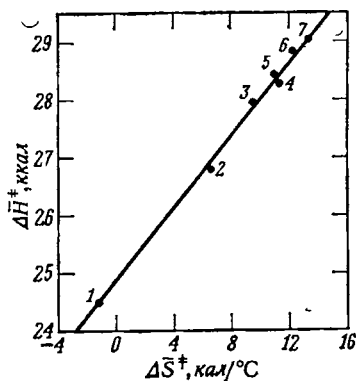


Рис. 8.6. ИзокINETическая зависимость для реакции разложения $C_6H_5N = NC(C_6H_5)_3$ [73].

Растворители: 1 — циклогексан; 2 — бензол; 3 — малоновый эфир, 4 — нитробензол; 5 — хлорбензол; 6 — анизол; 7 — бензонитрил.

Леффлер [72] отметил, что для многих реакций при значительном изменении растворителя справедливо соотношение

$$\delta_M \Delta \bar{H}^\circ = \beta \delta_M \Delta \bar{S}^\circ \quad (23)$$

названное изокINETической зависимостью. Параметр β меняется от реакции к реакции и чаще всего равен 300—400, а не 800. Подобная изокINETическая зависимость с $\beta = 320$ показана на рис. 8.6. Леффлер и Грюнвальд [71] сообщили о 25 случаях применимости уравнения (23) с коэффициентом корреляции 0,95 или выше. Число этих случаев можно значительно увеличить, если включить и такие, для которых $\delta_M \Delta \bar{H}^\ddagger$ или $\delta_M \Delta \bar{S}^\ddagger$ настолько малы,

что зависимость между ними смазана всегда имеющимся разбросом, но выполняются соотношения

$$\delta_M \Delta \mu^\ddagger = \left(1 - \frac{T}{\beta}\right) \delta_M \Delta \bar{H}^\ddagger \quad (24)$$

или

$$\delta_M \Delta \mu^\ddagger = (T - \beta) \delta_M \Delta \bar{S}^\ddagger \quad (25)$$

с необходимостью вытекающие из уравнения (23).

В общем случае

$$\delta_M \Delta \bar{H}^\ddagger = \delta_M \Delta E_0^\ddagger + \delta_M \Delta \left(RT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad (26)$$

и

$$\delta_M \Delta \bar{S}^\ddagger = \delta_M \Delta R \ln Q + \delta_M \Delta \left(RT \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad (27)$$

По-видимому (разд. 3.10), правило Барклея — Батлера справедливо только тогда, когда $\delta_M (\partial \ln Q / \partial T) = 0$ и отношение $\delta_M \ln Q / \delta_M E_0$ не зависит ни от природы растворителя, ни от растворенного вещества. Вероятно, это имеет место, если в системе действуют только дисперсионные силы. Изокинетическая зависимость возможна и при более специфичных взаимодействиях растворителя с веществом, когда отношение $\delta_M \ln Q / \delta_M E_0$, хотя и зависит от природы растворителя, но одинаково для реагента и переходного состояния, и по-прежнему $\delta_M \Delta (\partial \ln Q / \partial T) = 0$.

Не удивительно, что эти весьма жесткие условия выполняются не всегда, и изокинетическая зависимость часто отсутствует, особенно при включении смешанных растворителей. Леффлер и Грюнвальд [71] отмечают, что зависимость $\Delta \bar{H}^\ddagger - \Delta \bar{S}^\ddagger$ иногда имеет вид крючка, иногда — N-образный вид, а в случае сольволиза *трет*-бутилхлорида в водно-спиртовых смесях — еще более сложный вид.

8.27. СОЛЬВОЛИЗ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ

При 25 °С скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида в воде на семь порядков выше, чем в этаноле [74], и $\Delta \mu^\ddagger$ является ничем особенным не выдающейся функцией моль-

ной доли воды (рис. 8.7). Так как переходное состояние, вероятно, более полярно, чем реагент (т. е. по своему строению более близко к карбониевому иону и хлорид-иону), то казалось бы естественным объяснить это явление понижением стандартного потенциала переходного состояния при замене менее полярного растворителя

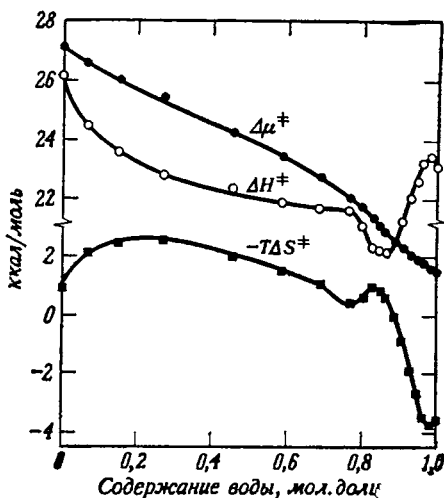


Рис. 8.7. Сольволи *трет*-бутилхлорида в водном этаноле [75].

(спирта) на более полярный (воду). Однако Олсон и Халфорд показали, что $\Delta\mu^\ddagger$ изменяется параллельно стандартному потенциалу (μ°) *трет*-бутилхлорида. Таким образом, влияние растворителя определяется главным образом теми же факторами, которые приводят к меньшей растворимости *трет*-бутилхлорида в воде по сравнению с этанолом.

Уинстейн и Файнберг [75] исследовали влияние температуры на скорость реакции и обнаружили, что поведение энтропии и энтальпии активации в отличие от $\Delta\mu^\ddagger$ сложным образом зависит от состава растворителя (рис. 8.7). Почти такая же картина наблюдается в водно-диоксановых смесях и в смесях воды с уксусной кислотой.

Арнетт и сотр. [76] недавно сконструировали калориметр с записывающим устройством, который не только позволяет непосредственно измерить теплоту растворения реагирующего вещества, но и делает такие измерения удобными. Авторы нашли, что стандартная энтальпия растворения $\bar{H}_a$ трет-бутилхлорида максимальна при моль-

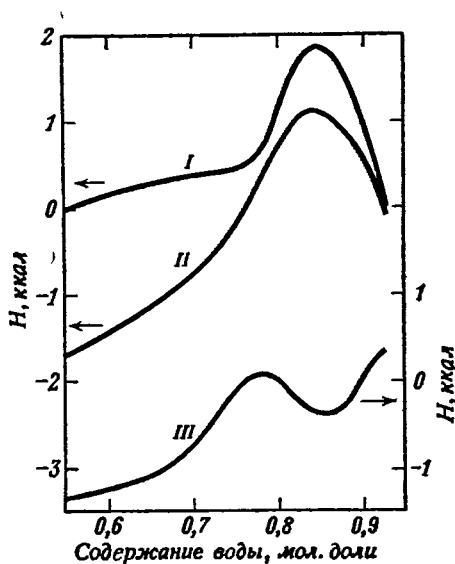


Рис. 8.8. Сольволиз трет-бутилхлорида в водно-этанольных смесях [75, 76].

I — $22 - \Delta \bar{H}^\ddagger$; II — $\bar{H}^\circ$ трет-бутилхлорида; III — $\bar{H}^\ddagger$ переходного состояния. Для двух последних функций за моль условно приняты значения, отвечающие мольной доле воды 0,765.

ной доле воды около 0,85, т. е. почти в той точке, где минимальна стандартная энтальпия активации сольволиза (рис. 8.8). По-видимому, стандартная энтальпия переходного состояния $\bar{H}^\ddagger$ имеет в этой области небольшой минимум. Однако это может быть и не так, поскольку при высоком содержании воды исследование скорости становится затруднительным, и данные других работ не

согласуются с приводимой Уинстейном и Файнбергом величиной $\Delta \bar{H}^\ddagger$ для сольволиза в чистой воде [77].

Кроме того, Арнетт и сотрудники установили, что в водно-спиртовых смесях теплоты растворения самых различных неэлектролитов и органических электролитов изменяются подобно теплоте растворения *трет*-бутилхлорида, т. е. имеют максимум при мольной доле воды между 0,8 и 0,9. Так ведут себя *n*-бутилхлорид, изопропилбромид, четыреххлористый углерод, *трет*-бутиловый спирт, этилацетат. Этот эффект особенно заметен в случае тетрафенилборида натрия, иодида тетра-*n*-бутиламмония, хлорида тетрафениларсония и натриевой соли бензолсульфокислоты. Для хлорида, иодида и бромида калия, хлорида тетраметиламмония и иодида *трет*-бутилдиметилсульфония наблюдаются лишь слабые максимумы.

Величина $\Delta C_p^\ddagger$ для сольволиза *трет*-бутилхлорида также сильно зависит от состава растворителя. Мартин и Робертсон [78] приводят величины -83 , -116 , -49 и -34 кал/°С, относящиеся к мольным долям воды 1, 0,89, 0,85 и 0,75 соответственно.

При наличии сильных взаимодействий растворителя с растворенным веществом можно ожидать, что небольшие изменения стандартного потенциала будут сопровождаться значительными изменениями энтальпии и даже еще более значительными изменениями теплоемкости. Это согласуется с концепцией Франка и Эванса (разд. 3.11), согласно которой в разбавленном водном растворе молекула растворенного вещества упорядочивает структуру окружающего слоя воды. Такое упорядочивание уменьшает энтропию системы и, следовательно, должно также уменьшать энтальпию. Структурообразование вокруг растворенного вещества конкурирует с внутренним структурообразованием самой воды (т. е. воды вокруг молекулы воды), а когда добавляются небольшие количества другого растворителя, например спирта, то и со структурообразованием вокруг молекул спирта. Так как структурообразование затрагивает много молекул воды, незначительное уменьшение активности воды приводит к большому уменьшению степени структурообразования и поэтому к большому увеличению моль-

ной энтальпии и энтропии растворенного вещества. Когда структурообразование вокруг молекул растворенного вещества практически исчезает, дальнейшее добавление спирта уменьшает среднюю интенсивность взаимодействия между молекулами растворителя и соседними с ними молекулами. При этом будут уменьшаться мольная энтальпия и энтропия растворенного вещества, так как объемистые молекулы типа *трет*-бутилхлорида могут легче «протискиваться» в систему.

8.28. ИНЫЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ СОЛЬВОЛИЗА

Маловероятно, чтобы отсутствие зависимости термодинамических свойств переходного состояния от состава растворителя, наблюдаемое при сольволитических реакциях в водно-спиртовых смесях, представляло собой общий случай. В инертных растворителях добавление небольших количеств доноров водородной связи оказывает влияние на реакции, родственные сольволизу; причем это влияние трудно объяснить чем-либо иным, кроме образования водородной связи с зарождающимся ионом X^+ . Так, перегруппировка камфенгидрохлорида в нитробензоле ускоряется хлористым водородом и фенолами. Влияние фенолов тем сильнее, чем выше их кислотность [79].

Когда влияние растворителя на скорость сольволиза одного реагента сравнимо с его влиянием на скорость сольволиза другого реагента, наблюдаются ограниченно применимые линейные зависимости свободных энергий. Согласно Грюнвальду и Уинстейну [80],

$$\lg k - \lg k^\circ = mY \quad (28)$$

где k — удельная скорость сольволиза реагента R в растворителе S , k° — удельная скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида в стандартном растворителе (смесь воды с этанолом в объемном отношении 20 : 80), Y — разность логарифмов удельных скоростей сольволиза *трет*-бутилхлорида в растворителе S и в стандартном растворителе, m — наклон зависимости $\lg k$ (для реагента R) от Y .

Если бы величины m и Y определялись исключительно природой реагента и растворителя соответственно, то для данного реагента и любых растворителей зависимость $\lg k - Y$ выражалась бы единой прямой линией с наклоном m , а отсекаемый на оси ординат отрезок был равен удельной скорости сольволиза реагента R в стандартном растворителе.

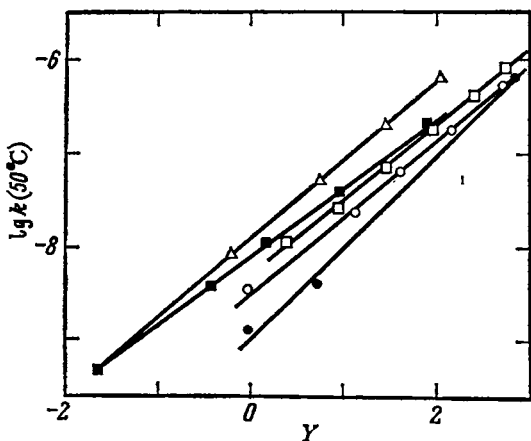


Рис. 8.9. Зависимость $\lg k - Y$ для сольволиза неопилхлорида [81]. Растворители: $\circ$ этанол — вода; $\square$ метанол — вода; $\bullet$ диоксан — вода; $\blacksquare$ уксусная кислота — вода; $\triangle$ уксусная кислота — муравьиная кислота.

Оказывается, что в пределах смеси данной пары растворителей графики действительно линейны, но для различных пар растворителей в общем случае не совпадают [81]. Это иллюстрирует рис. 8.9, где показаны зависимости $\lg k - Y$ для сольволиза неопилхлорида (2,2-диметил-2-фенилэтилхлорида).

Параметр Y считали характеристикой «ионизирующей силы растворителя». Однако Смит, Файнберг и Уинстейн [82] считают, что скорость сольволиза n -метоксинеофиллового эфира толуолсульфокислоты характеризует «полярность растворителя» лучше, чем скорость сольволиза *трет*-бутилхлорида, так как сольволиз первого не ослож-

нен заметным внутренним возвратом (разд. 6.12). Следовательно, наблюдаемая удельная скорость относится к процессу ионизации, а не равна величине $k_1k_2/(k_{-1} + k_2)$, которая вполне могла бы иметь более сложную зависимость от природы растворителя.

Согласно Свену и сотр. [83], влияние растворителя на скорость самых разнообразных реакций сольволитического типа описывается четырехпараметрическим уравнением

$$\lg(k/k^\circ) = c_1d_1 + c_2d_2 \quad (29)$$

где k и k° — удельные скорости сольволиза реагента R в растворителе S и 80%-ном водном этаноле соответственно. Параметры c_1 и c_2 равны нулю для *трет*-бутилхлорида и зависят только от природы реагента, а параметры d_1 и d_2 равны нулю в 80%-ном этаноле и зависят только от природы растворителя. По дальнейшим условиям нормировки c_1 принято равным 3,00 c_2 для метилбромидов и 0,33 c_2 для трифенилметилфторидов. Характер реагентов изменялся от *n*-нитробензоильных производных до производных трифенилметана и от фторидов до арилсульфонатов. Соответствие с опытными данными было превосходным: средняя ошибка для всех соединений была равна лишь 0,33 k , хотя отношение k/k° изменялось в пределах девяти порядков.

Эту зависимость Свен и сотрудники объясняют тем, что переходное состояние реакции сольволиза соединения RX взаимодействует с растворителем двумя различными способами: в первом случае молекула растворителя связывается с X, а во втором — с зарождающимся карбониевым атомом углерода (со стороны, противоположной X). Вероятно, можно дать и другую интерпретацию, а именно: каждый член в правой части уравнения (29) относится к независимой реакции, причем в одной из них в переходном состоянии молекула растворителя связана с карбониевым углеродом, а в другой — нет. Или же можно считать, что один член отражает влияние среды на реагент, а второй — на переходное состояние. В любом случае следует учитывать, что использование четырехпараметрических уравнений является эффективным приемом, позволяющим коррелировать любые экспериментальные данные.

8.29. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Из двух молекул, одна из которых (донор) содержит слабо связанные электроны, а вторая (акцептор) обладает высоким сродством к электронам, часто образуются весьма стабильные соединения. Согласно теории, детально разработанной Малликеном [84], в образующемся соединении имеется перенос некоторой части электронного заряда от донора к акцептору. Поэтому строение такого соединения можно изобразить резонансным гибридом структуры $A + D$ со структурой $A^- + D^+$, в которой между A и D действуют электростатические силы. Очень характерной особенностью таких соединений являются относительно низко лежащие энергетические уровни возбужденного электронного состояния и низкочастотные полосы поглощения, которые не связаны с поглощением самих A или D . В результате бесцветные компоненты часто образуют окрашенное соединение, а окрашенные компоненты — соединение, поглощающее при более низких частотах. Соединения такого типа называют комплексами с переносом заряда или π -комплексами. Последний термин объясняется тем, что слабо связанные электроны донора обычно занимают π -орбитали.

Примером комплексов с переносом заряда могут служить комплексы иона серебра с олефинами [85], иода с производными бензола [86], а также многочисленные комплексы полинитропроизводных с ароматическими соединениями, например 1,3,5-тринитробензола с нафталином.

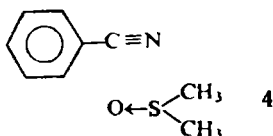
В четыреххлористом углероде константы равновесия для образования комплексов иода с производными бензола изменяются от 0,151 для бензола до 1,52 для гексаметилбензола [88]. Константа равновесия для комплекса пикриновой кислоты с нафталином в хлороформе равна 1,51 [89], а для комплекса 1,3,5-тринитробензола с ацетонафеном — 2,43 [90].

В общем случае, хотя, возможно, и не всегда, скорости образования и диссоциации комплексов с переносом заряда имеют значительную величину. Эти комплексы могут оказывать большое влияние на кинетику реакций (разд. 4.19).

В превосходном обзоре Берлинера [91] обсуждены аргументы за и против того, что комплексы с переносом заряда играют важную роль в реакциях ароматического замещения.

8.30. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЗА СЧЕТ МУЛЬТИПОЛЬНОГО ИЛИ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

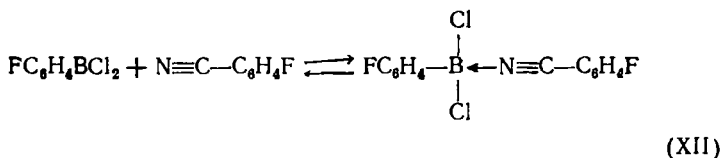
Многие данные показывают, что молекулы, содержащие группы с большими локализованными электрическими диполями, могут образовывать весьма стабильные соединения, причем стабильность их зависит от силы локализованного диполя. Так, Ричи и сотр. [92] установили, что добавление диметилсульфоксида к разбавленному раствору бензонитрила в четыреххлористом углероде сопровождается уменьшением интенсивности поглощения в той области ИК-спектра, которая характерна для группы $C\equiv N$. Характер уменьшения можно объяснить образованием комплекса нитрила с сульфоксидом состава 1:1. Константа равновесия для образования комплекса равна 0,9; та же величина найдена для *n*-хлор-, *n*-нитро- и *m*-нитробензонитрила. Суммарный дипольный момент молекулы *n*-производного намного меньше, чем молекулы незамещенного бензонитрила, однако приближительная аддитивность групповых дипольных моментов в ряду производных бензола показывает, что заместители почти не влияют на величину собственного дипольного момента группы $C\equiv N$. С другой стороны, те же заместители оказывают большое влияние на скорость и равновесие реакций, на первом этапе протекающих по атому азота или атому углерода рассматриваемой группы. Поэтому Ричи и сотрудники считают, что комплексообразование бензонитрила с диметилсульфоксидом происходит за счет бокового взаимодействия диполей групп $C\equiv N$ и $O \leftarrow S$



Тафт с сотр. [93] обнаружил, что в растворе четыреххлористого углерода химический сдвиг атома фтора в молекуле *p*-фторнитробензола, измеренный относительно фторбензола, сильно зависит от концентрации *p*-фторнитробензола. Для концентраций до 2 М характер зависимости соответствует образованию димера с константой ассоциации 0,25 и химическим сдвигом относительно мономера, равным—1,7. м.д. Для 3,4-дифторнитробензола константа ассоциации равна 0,29. Обычно атом фтора в положении 3 относительно нитрогруппы оказывает большее влияние на скорость и равновесие, чем атом фтора в положении 4. Поэтому кажется вероятным, что константа ассоциации самого нитробензола также близка к 0,25. Если принять это значение константы ассоциации и допустить, что димер имеет нулевой дипольный момент, то удастся количественно объяснить данные Хюндаля (цитируются по [94]), касающиеся диэлектрической проницаемости растворов нитробензола в четыреххлористом углероде с концентрацией до 2 М. Приняв константу димеризации равной 0,4 при 3 °С, можно количественно объяснить данные Бери и Дженкинса [95] по температурам замерзания растворов нитробензола в бензоле. И малое влияние атома фтора в положении 3 на химический сдвиг, и данные по диэлектрической проницаемости нитробензольных растворов подтверждают гипотезу о том, что димер образуется за счет электростатического взаимодействия диполей нитрогрупп в двух противоположным образом ориентированных молекулах.

Серьезным подтверждением также служит тот факт [96], что при образовании комплекса состава 1 : 1 из *p*-фторнитробензола и *p*-фторнитрозобензола (константа равновесия около 1) сигналы обоих атомов фтора сдвигаются в сторону слабых полей по сравнению с их сигналами в свободных компонентах. Сдвиги равны примерно —1,80 м. д. для нитрозосоединения и —1,06 м. д. для нитросоединения. В противоположность этому во всех равновесиях с переносом протона, с образованием водородной связи и с взаимодействием кислоты и основания Льюиса сигнал атома фтора кислого компонента сдвигается в сторону сильных полей, а сигнал атома фтора основ

ного компонента — в сторону слабых полей. Так, в реакции

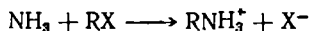


сдвиг равен 12 м. д. для атома фтора в борсодержащем соединении и —10,9 м. д. для атома фтора в нитриле. В комплексе *n*-фторфенола с *n*-фторацетофеноном, образованном за счет водородной связи, сдвиг для атома фтора фенола составляет около 2 м. д., а для атома фтора кетона — около —2 м. д.

Образование соединений такого типа протекает очень быстро, во всяком случае в шкале времени ЯМР; Ричи называет их биполярными, а Тафт — мультиполярными комплексами.

Тафт и сотрудники приводят аналогичные данные, свидетельствующие об образовании соединений состава 1 : 1, состоящих, с одной стороны, из веществ общей формулы *n*-XC₆H₄F (X=NO, NO₂, CN, COCH₃, CF₃, COCF₃, SO₂F, SO₂CF₃), а с другой стороны, из веществ с сильно локализованным дипольным моментом; при этом по крайней мере один из компонентов не является ни хорошим донором, ни хорошим акцептором водородной связи. К веществам второй группы относятся диметилсульфоксид, ацетонитрил, нитробензол, диметилформамид, уксусный ангидрид, пиридин, диэтилкетон и этилацетат. Константы ассоциации в грубом приближении параллельны величине локального дипольного момента наиболее сильно поляризованной группы.

Как отмечал Тафт, переходное состояние реакций сольволиза или реакций типа



имеет сильный локализованный диполь. Поэтому оно должно образовывать мультиполярные комплексы с растворителями, также содержащими сильные локализованные диполи. И действительно, сдвиги в спектрах ЯМР, вызванные образованием таких комплексов, изменяются

параллельно скоростям типичных сольволитических реакций. На рис. 8.10 показана зависимость логарифмов удельных³ скоростей сольволиза *n*-метоксинеофилового эфира толуолсульфокислоты от химических сдвигов атома фтора в *p*-фторнитрозобензоле, измеренных относительно фторбензола. Для растворителей, не являющихся активными донорами водородной связи, корреляция превосход-

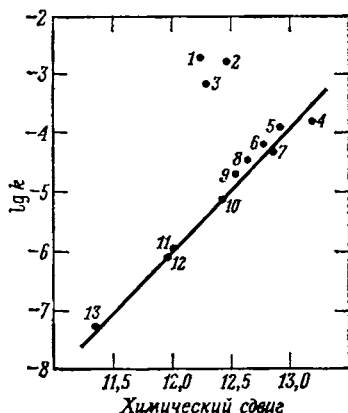
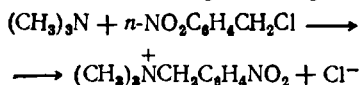


Рис. 8.10. Зависимость $\lg k$ для сольволиза *n*-метоксинеофилового эфира толуолсульфокислоты от химических сдвигов ^{19}F в *p*-фторнитрозобензоле.

Растворители: 1 — уксусная кислота; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — диметилсульфоксид; 5 — нитрометан; 6 — ацетонитрил; 7 — диметилформамид; 8 — уксусный ангидрид; 9 — пиридин; 10 — ацетон; 11 — этилацетат; 12 — тетрагидрофуран; 13 — диэтиловый эфир [96].

на и охватывает интервал удельных скоростей, превышающий три порядка. Как и следовало ожидать, в уксусной кислоте, метаноле и этаноле скорости значительно выше, чем в растворителях, дающих с *p*-фторнитрозобензолом соединения той же степени стабильности, но не образующих водородные связи. Подобный параллелизм найден и для реакций замещения второго порядка, например:



Ясно, что образование мультиполярных комплексов между полярными растворителями и переходными состоя-

ниями или реагентами, а то и ими обоими является важным компонентом влияния растворителя на реакционную способность. Хорошим тестом на такое взаимодействие служат химические сдвиги атомов фтора [97].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gurney R. W., *Ionic Processes in Solutions*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1953.
2. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).
3. Geddes J. A., Kraus C. A., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 585 (1936).
4. Denison J. T., Ramsay J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2615 (1955).
5. Fuoss R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).
6. Kraus C. A., *J. Chem. Educ.*, **35**, 324 (1958).
7. Fuoss R. M., Onsager L., *J. Phys. Chem.*, **67**, 628 (1963).
8. Nash G. R., Monk C. B., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1650 (1958); Kay R. L., Evans D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2748 (1964).
9. Inami Y. H., Bodenseh H. K., Ramsey J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4745 (1961).
10. Witschongke C. R., Kraus C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2472 (1947).
11. Copenhafer D. T., Kraus C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4557 (1951); Young H. S., Kraus C. A., *ibid.*, **73**, 4732 (1951).
12. Gordy W. C., Stanford S. C., *J. Chem. Phys.*, **8**, 170 (1940); Hammett L. P., *J. Chem. Phys.*, **8**, 644 (1940).
13. Арнетт Е. М., в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 195.
14. Tamres M., Searles S., Leighly E. M., Mohrman D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3983 (1954).
15. Davis M. M., *Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents*, Natl. Bur. Std. U.S. Monograph 105, 1968.
16. Davis M. M., Schuhman P. J., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **39**, 221 (1947), Davis M. M., Paabo M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5081 (1960).
17. Yerger E. A., Barrow G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6206 (1955).
18. Barrow G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5802 (1956).
19. Coetzee J. F., Cunningham G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2534 (1965).
20. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 426 (1963).
21. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2195 (1963).
22. Agarwall B. R., Diamond R. M., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2785 (1963).
23. Bufalini J., Stern K. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4362 (1961).
24. Bartlett P. D., Dauben H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1339 (1940).
25. Lund H., *Acta Chem. Scand.*, **12**, 298 (1958).
26. Allerhand A., Schleyer P. von R., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1233 (1963).
27. Ralph E. K., III, Gilkerson W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4783 (1964).

28. Coetzee J. F., Padmanabhan G. R., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5005 (1965).
29. Лухтин Н. Н., в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 69.
30. Lippincott E. R., Welch F. E., Spectrochim. Acta, **17**, 47 (1956).
31. Kay R. L., Evans D. F., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2748 (1964).
32. Hyne J. B., J. Am. Chem. Soc., **85**, 304 (1963).
33. Gilkerson W. R., Ezell J. B., J. Am. Chem. Soc., **87**, 3812 (1965).
34. Alexander R., Parker A. J., J. Am. Chem. Soc., **89**, 5549 (1967).
35. Parker A. J., Quart. Rev. (London), **16**, 163 (1962).
36. Miller J., Parker A. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
37. Prue J. E., Sherrington P. J., Trans. Faraday Soc., **57**, 1795 (1961).
38. Fredenhagen K., Dahmlos J., Z. Anorg. Allgem. Chem., **179**, 77 (1929); Fredenhagen K., *ibid.*, **186**, 1 (1930).
39. Zaugg H. E., Horrom B. E., Borgwardt S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2895 (1960).
40. Brown T. L., Rogers M. T., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1859 (1957).
41. Berkowitz J., Bafus D. A., Brown T. L., J. Phys. Chem., **65**, 1380 (1961).
42. Weiner M. A., West R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 485 (1963).
43. Cherma Z. K., Gibson G. W., Eastham J. F., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3517 (1963).
44. Brown T. L., Dickerhoof D. W., Bafus D. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1371 (1962).
45. Hogen-Esch T. E., Smid J., J. Am. Chem. Soc., **88**, 307, 318 (1966).
46. Chan L. L., Smid J., J. Am. Chem. Soc., **89**, 4547 (1967).
47. Cram D. J., Rickborn B., Knox G. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6412 (1960).
48. Parker A. J., J. Chem. Soc., 1961, 1328.
49. Coniglio B. O., Giles D. E., McDonald W. R., Parker A. J., J. Chem. Soc., **B1966**, 152.
50. Zaugg H. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2903 (1960); *ibid.*, **83**, 837 (1961).
51. Winstein S., Savedoff L. G., Smith S., Stevens I. D. R., Gall J. S., Tetrahedron Letters, **1960**, 24.
52. McCleary H. R., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2254 (1941).
53. Weaver W. M., Hutchinson J. D., J. Am. Chem. Soc., **86**, 261 (1964).
54. Wittig G., Stahnecker E., Ann., **605**, 69 (1957).
55. Zook H. D., Russo T., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1258 (1960).
56. Zook H. D., Gumbly W. L., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1386 (1960).
57. Carvajal C., Tölle K. J., Smid J., Swarc M., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5548 (1965).
58. Evans A. G., George D. B., J. Chem. Soc., 1961, 4653; Evans A. G., Rees N. H., *ibid.*, 1963, 6039; Casling R. A. H., Evans A. G., Rees N. H., *ibid.*, **B1966**, 519.
59. Margerison D., Newport J. P., Trans. Faraday Soc., **59**, 2058 (1963).

60. *Weiner M., Vogel G., West R.*, Inorg. Chem., **1**, 654 (1962).
61. *Kornblum N., Seltzer R., Haberfield P.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1148 (1963).
62. *Kornblum N., Berrigan P. J., le Noble W. J.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1142 (1963).
63. *Mac Y. C., Millen W. A., Parker A. J., Watts D. W.*, J. Chem. Soc., **B1967**, 525.
64. *Ritchie C. D., Skinner G. A., Badding V. G.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2063 (1967).
65. *London F.*, Z. Physik, **63**, 245 (1930).
66. *Hildebrand J. H., Scott R. L.*, The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950. (Имеется перевод второго издания: Гильдебранд Д. Г., Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М., 1938.)
67. *Schmidt G. C.*, Z. Physik. Chem., **99**, 71 (1921).
68. *Zawidzki J.*, Z. Physik. Chem., **35**, 129 (1900).
69. *Prigogine I., Defay R.*, Thermodynamique chimique, Desoer, Liège, 1950, p. 414.
70. *Scatchard G., Wood S. E., Mochel J. M.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1962 (1946).
71. *Leffler J. E., Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1963.
72. *Leffler J. E.*, J. Org. Chem., **20**, 1201 (1955).
73. *Alder M. G., Leffler J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1425 (1954).
74. *Olson A. R., Halford R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2644 (1937).
75. *Winstein S., Fainberg A. H.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5937 (1957).
76. *Arnett E. M., Duggleby P. M., Burke J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1351 (1963); *Arnett E. M., Bentrude W. G., Burke J. J., Duggleby P. M.*, *ibid.*, **87**, 1541 (1965).
77. *Moelwyn-Hughes E. A., Robertson R. E., Sugamori S.*, J. Chem. Soc., **1965**, 1965.
78. *Martin J. G., Robertson R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5354 (1966).
79. *Bartlett P. D., Pockel I.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1585 (1938); *Bartlett P. D., Dauben H. J.*, *ibid.*, **62**, 1339 (1940). О других примерах подобного влияния см. *Bartlett P. D., Nebel R. W.*, *ibid.*, **62**, 1345 (1940); *Gelles E., Hughes E. D., Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., **1954**, 2918; *Hawthorne M. F., Cram D. J.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3451 (1954); *Swain C. G., Kreevoy M. W.*, *ibid.*, **77**, 1122 (1955).
80. *Grunwald E., Winstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
81. *Fainberg A. H., Winstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1608 (1957).
82. *Smith S. G., Fainberg A. H., Winstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 618 (1961).
83. *Swain C. G., Mosely R. B., Bown D. E.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3731 (1955).
84. *Mulliken R. S.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952).
85. *Eberz W. F., Wedge H. J., Yost D. M., Lucas H. J.*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 54 (1937).
86. *Benesi H. A., Hildebrand J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2832 (1948); **71**, 2703 (1949).

87. Briegleb G., Elektronen-Donator Komplexe, Springer-Verlag, 1961.
88. Keefer R. M., Andrews L., J., J. Am. Chem. Soc., 77, 2164 (1955).
89. Ross S. D., Kuntz I., J. Am. Chem. Soc., 76, 74 (1954).
90. Von Halban H., Zempelman E., Z. Physik. Chem., A117, 461 (1925).
91. Берлинер Э., в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 444.
92. Ritchie C. D., Bierl B. A., Honour R. J., J. Am. Chem. Soc., 84, 4687 (1962); Ritchie C. D., Pratt A. L., *ibid.*, 86, 1571 (1964).
93. Taft R. W., Klingensmith G. B., Ehrenson S., J. Am. Chem. Soc., 87, 3620 (1965).
94. Smyth C. P., Dielectric Constant and Molecular Structure, The Chemical Catalog Co., 1931, p. 173.
95. Bury C. R., Jenkins H. O., J. Chem. Soc., 1934, 688.
96. Taft R. W., Klingensmith G. B., Price E., Fox I. R., U. S. Army Res. Off. Symp. Linear Free Energy Correlations, Durham, N. C. Oct. 21, 1964, preprints of papers, p. 265 [перепечатка: Реакц. способн. орг. соед., 2, № 1; (1965) (приложение)].
97. Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T., J. Am. Chem. Soc., 85, 709, 3146 (1963); Karplus M., Das T. P., J. Chem. Phys., 34, 1683 (1961); Prosser F., Goodman L., *ibid.*, 38, 374 (1963); Taft R. W., Prosser F., Goodman L., Davis G. T., *ibid.*, 38, 380 (1963).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ

98. Амиц Э., Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, изд-во «Мир», М., 1968.
99. Чубар Б., «Некоторые аспекты роли растворителя в органической химии», Усп. хим., 34, 1227 (1965).
100. Паркер А., «Применение полярных апротонных растворителей в органической химии», Усп. орг. хим., 5, 5 (1968).
101. Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», Л., 1967, гл. 14.
102. Норман А., «Гексаметилфосфотриамид в органической химии», Усп. хим., 39, 990 (1970).
103. Темникова Т. И., Современные представления об органических растворителях и их роли в процессах замещения в алифатическом ряду, в кн. «Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений», изд-во ЛГУ, Л., 1971, стр. 26.

К РАЗДЕЛАМ 82—85

104. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, изд-во «Химия» 1966.

К РАЗДЕЛАМ 86—89

105. Пиментелл Дж., Мак-Келлан О., Водородная связь, изд-во «Мир», М., 1964.

106. Водородная связь, изд-во «Наука», М., 1964.
107. *Сергеев И. Д., Минкин В. И., Луцкий А. Е.*, «Внутримолекулярная водородная связь и реакционная способность органических соединений», Усп. хим., **39**, 380 (1970).
108. *Ковалева А. Г.*, «Физико-химические и спектральные характеристики ассоциированных соединений и их растворов», Усп. хим., **39**, 168 (1970).

К РАЗДЕЛУ 8.19

109. *Хьюиг С.*, «Реакционная способность амбидентных катионов», Усп. хим., **36**, 693 (1967).
110. *Шевелев С. А.*, «Двойственная реакционная способность амбидентных анионов», Усп. хим., **39**, 1773 (1970).

К РАЗДЕЛУ 8.14

111. *Parker A. J.*, «Protic — Dipolar Aprotic Solvent Effect on Rates of Bimolecular Reactions», Chem. Rev., **69**, 1 (1969).

К РАЗДЕЛУ 8.29

112. *Эндрюс Л., Кифер Р.*, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», М., 1967.
113. *Косовер Э. М.*, Реакции с участием комплексов с переносом заряда, в книге «Новые проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1969, стр. 36.

§ 1. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В химической литературе часто встречаются понятия «более (или менее) кислый», «более (или менее) основной». К сожалению, этим понятиям невозможно придать одновременно и общий, и точный смысл.

Однако применительно к разбавленным водным растворам рН легко определяется электрометрически с помощью продажных приборов, является достаточно точной величиной и приносит большую пользу, особенно при исследовании биологических систем и регулировании промышленных процессов. рН исследуемого водного раствора инструментально определяется как

$$\text{рН}_x = -\frac{F}{2,303RT} (\epsilon_x - \epsilon_0) \quad (1)$$

где ϵ_x — э. д. с. гальванического элемента

Электрод сравнения	Раствор сравнения	Насыщенный раствор KCl	Исследуемый раствор	Измеритель- ный электрод

ϵ_0 определяется как

$$\epsilon_0 = \epsilon_{st} + \frac{2,303RT}{F} \text{рН}_{st} \quad (2)$$

где ϵ_{st} — э. д. с. элемента

Электрод сравнения	Раствор сравнения	Насыщенный раствор KCl	Стандартный раствор	Измеритель- ный электрод

В обоих элементах электрод сравнения, раствор сравнения и измерительный электрод одинаковы.

Электрометрически найденное значение рН интерпретируют как $-\lg a_{H^+}$, т. е. как отрицательный логарифм активности водородных ионов. Однако такая интерпре-

тация осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, неизбежно существует скачок потенциала на границе насыщенного раствора KCl и исследуемого (или стандартного) раствора, который сказывается на измеряемой э. д. с. элемента. Теория, которая позволяет уверенно предсказать величину этого диффузионного потенциала, пока отсутствует и вряд ли появится в ближайшем будущем.

Во-вторых, активности индивидуальных ионов имеют смысл только при произвольно выбранном значении этой величины для какого-либо одного иона (разд. 2.18). При измерении рН в водных растворах принято считать, что коэффициент активности иона хлора равен

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + 1,5 I^{1/2}} \quad (3)$$

Следуя этому приближению, Бейтс [1] измерил э. д. с. элементов, которые содержали ионы водорода и хлора, и в которых диффузионный потенциал был незначительным. На основании этих измерений можно получить точные значения произведений $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$, а с помощью подобных измерений э. д. с. элементов, которые содержат только разбавленную водную соляную кислоту, определить их таким образом, чтобы

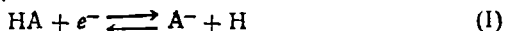
$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-}} = 1 \quad (4)$$

Тогда активность водородных ионов будет равна $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} / c_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}$, где γ_{Cl^-} рассчитывается по уравнению (3).

Таким путем Бейтс создал внутренне согласованный ряд стандартных растворов. Согласно данным Кинга [2], рН между 2 и 12, измеренные в смешанных растворителях, почти целиком состоящих из воды, при ионной силе не более 0,01, не зависят от использованного стандартного раствора с точностью до 0,02 ед. То, что электрометрическое определение рН работает здесь так же, как и в разбавленном водном растворе, можно рассматривать только как счастливое стечение обстоятельств. Несомненно, любое расширение данной выше интерпретации инструментального определения рН является рискованным.

9.2. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Тем не менее электрометрическое определение кислотности в пределах одного неводного растворителя находит ценное применение. На пригодном для этой цели электроде происходит процесс



где H — газообразный водород в случае водородного электрода и некоторая растворимая в стекле форма водородного иона в случае стеклянного электрода. Изображенному процессу соответствует вклад в величину э. д. с., равный $(1/F)(\mu_{\text{HA}} - \mu_{\text{A}^-} - \mu_{\text{H}})$. Это относится к любой присутствующей кислоте, включая SH^+ — сопряженную кислоту растворителя S, при условии что различные кислотно-основные пары находятся в подвижном равновесии. Следовательно, $\mu_{\text{HA}} - \mu_{\text{A}^-}$ можно заменить на $\mu_{\text{SH}^+} - \mu_{\text{S}}$. При идентичных электродах величины μ_{H} в исследуемом и в стандартном растворах одинаковы, а если растворы разбавленные, то почти одинаковыми будут и величины μ_{S} . Если можно пренебречь различиями во влиянии двух диффузионных потенциалов, рН исследуемого раствора относительно стандартного раствора в том же растворителе будет равно

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{st}} - \frac{(\mu_{\text{SH}^+})_x - (\mu_{\text{SH}^+})_{\text{st}}}{RT} \quad (5)$$

Для придания смысла величинам μ_{SH^+} необходимо задаться некоторыми условиями. За отсутствием лучшего в качестве полезного приближения принимают, что во всех растворах $\gamma_{\text{SH}^+} = 1$.

В качестве солевого мостика для водных растворов используют хлористый калий, основываясь на том, что его растворимость велика, а подвижности катиона и аниона одинаковы. Хотя совсем не очевидно, что равная подвижность является важным фактором, кажется вероятным, что по обе стороны мостика не должны находиться различные растворители и что в мостике желательна высокая концентрация электролита. Солевой мостик не обязателен, если цель исследования позволяет иметь

одинаковую, относительно высокую концентрацию одного и того же электролита в исследуемом и в стандартном растворах. В этом случае значение γ_{SH^+} в обоих растворах будет почти одинаковым, и нет необходимости дважды проводить измерения с электродом сравнения. Вероятно, это относится и к тому случаю, когда электролит в одном растворе подобен, хотя и не идентичен, электролиту в другом растворе, например, когда каждый раствор представляет собой буферную смесь объемистой органической кислоты с ее солью при одинаковых катионах.

Даже в столь отличных от воды растворителях, как ацетонитрил [3, 4] и диметилсульфоксид [5, 6], определение рН с помощью стеклянного электрода, по-видимому, приводит к полезной характеристике кислотности. В обоих случаях в качестве солевого мостика рекомендуется 0,1 М раствор перхлората тетраэтиламмония в исследуемом растворителе, а в качестве электрода сравнения — серебро в растворе серебряной соли в том же растворителе.

Если в исследуемом и в стандартном растворах растворитель не одинаков, то измерениям трудно придать какой-либо смысл.

9.3. ИЗМЕРЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРОВ

Кислотно-основным индикатором называют вещество, для которого в некоторой доступной области спектра светопоглощение сопряженной кислоты значительно отличается от светопоглощения сопряженного основания. Первоначально термин «индикатор» использовали только для таких веществ, которые обладали видимыми глазу различиями в интенсивности или характере окраски кислот и основной форм. Однако при современном состоянии техники эксперимента нет смысла ни в этом ограничении, ни в сужении понятия индикатора до такой степени, что оно связывалось бы лишь с абсорбционной спектрофотометрией. Для эффективных измерений с помощью индикаторов необходимо, чтобы интенсивность светопоглощения или другого измеряемого свойства была достаточно велика. Тогда измерения могут быть выполнены при малых концентрациях индикатора, которые практически не оказывают влияния на кислотность исследуемого раствора.

Зная интенсивность светопоглощения, можно вычислить величину I — отношение концентрации кислой формы индикатора к концентрации его основной формы. Константу кислотно-основного равновесия индикатора можно записать как

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}}{a_{\text{A}}} = K^{\circ\circ} \quad (6)$$

где a — активности водородных ионов, основной формы В и кислой формы А. $K^{\circ\circ}$ равна пределу

$$K^{\circ\circ} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{[\text{SH}^+][\text{B}]}{[\text{A}]} \quad (7)$$

в стандартном растворителе S, где, согласно определению, для всех рассматриваемых веществ $\lim a/c = 1$. Так как концентрации А и В малы, γ_{A} и γ_{B} могут быть приняты равными единице в любом растворителе. Тогда из уравнения (6) следует, что

$$I = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}^{\circ}}{K^{\circ\circ} a_{\text{A}}^{\circ}} \quad (8)$$

где a_{A}° и a_{B}° — стандартные активности* (разд. 2.10) двух форм индикатора, рассматриваемых в качестве единственных растворенных веществ.

Если к отдельным частям хорошо забуференного раствора добавлены малые концентрации двух индикаторов X и Y, то

$$\frac{I_{\text{X}}}{I_{\text{Y}}} = \frac{K_{\text{Y}}^{\circ}}{K_{\text{X}}^{\circ}} \quad (9)$$

где K° — индикаторная константа в данной рассматриваемой среде, равная

$$K^{\circ} = K^{\circ\circ} \frac{a_{\text{A}}^{\circ}}{a_{\text{B}}^{\circ}} \quad (10)$$

Поэтому оказывается возможным определить отношение констант K° для любых двух индикаторов в любой среде,

* В предыдущих работах вместо a° я использовал символ $\bar{f}$; другие применяли обозначение γ . Для настоящего обсуждения важно помнить о различии между a° и γ и о соотношении $a^{\circ}\gamma = a$ (разд. 2.7 и 2.10);

где для обоих можно измерить I . В общем случае это отношение является функцией среды, так как от среды зависит отношение a_A/a_B . Возьмем крайний случай: воду в качестве стандартного растворителя и два индикатора, имеющих одинаковые значения K^∞ , но основной формой X будет электронейтральная молекула производного анилина, а основной формой Y — отрицательно заряженный замещенный фенолят-ион. Тогда K_Y^∞/K_X^∞ в разбавленном водном растворе HCl равно 1, а в разбавленном спиртовом растворе HCl — приблизительно 10^6 .

При измерениях в одном растворителе a_A и a_B постоянны, и

$$a_{H^+} = [SH^+] \gamma_{SH^+} \quad (11)$$

где SH^+ — ион лиония, т. е. сопряженная кислота растворителя. С этим и только с этим ограничением определение I и знание величины K^∞ дают возможность определить кислотность раствора, которая не будет зависеть от использованного индикатора.

9.4. ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ H_0

На основании измерений с помощью индикаторов можно получить если не уникальную характеристику кислотности раствора, которая не ограничена каким-либо одним растворителем, то по крайней мере объяснимый набор характеристик. Для этого необходимо подобрать ряд индикаторов, которые имеют максимально сходную молекулярную структуру вблизи группы, принимающей или отдающей протон. Такой ряд образуют, например, первичные нитроанилины.

В стандартном растворителе — воде — n -нитроанилин представляет собой достаточно сильное основание, для того чтобы определение I проводить в настолько разбавленном водном растворе кислоты, что K^∞ можно с удовлетворительной точностью вычислить по уравнению (7). Исходя из хорошо согласующихся результатов, относящихся к широкому кругу водных растворов сильных кислот, Пауль и Лонг [7] получили для n -нитроанилина $pK^\infty = -\lg K^\infty = 0,99$.

В водной серной кислоте значения I для n -нитроанилина можно измерять с удовлетворительной точностью только при концентрации кислоты не выше 24%. В этих пределах инструментальной характеристикой кислотности раствора может служить величина H_0 , равная

$$H_0 = pK^{\circ\circ} - \lg I \quad (12)$$

На основании уравнения (8)

$$H_0 = -\lg a_{H^+} + \frac{a_B^{\circ}}{a_A^{\circ}} \quad (13)$$

Поэтому H_0 характеризует потенциал раствора для переноса протона к такому основанию, для которого под влиянием среды a_B°/a_A° изменяется так же, как и для n -нитроанилина.

Чтобы распространить эту характеристику на область более высоких концентраций кислоты, используют следующие факты: 1) в интервале концентраций серной кислоты от 9 до 24% удастся измерить I как для n -нитроанилина, так и для более слабого основания — o -нитроанилина; 2) в этом интервале разность $\lg I$ двух оснований заметно не изменяется; 3) эта разность примерно одинакова в смесях воды с самыми разнообразными сильными кислотами: 1,24 в серной, 1,28 в соляной, 1,31 в азотной, 1,30 в хлорной. На основании уравнений (9) и (10)

$$\lg I_o - \lg I_n = pK_o^{\circ\circ} - pK_n^{\circ\circ} \frac{a_{B_o}^{\circ} a_{A_n}^{\circ}}{a_{B_n}^{\circ} a_{A_o}^{\circ}} \quad (14)$$

где индекс n относится к n -нитроанилину, а индекс o — к o -нитроанилину. Постоянство разности $\lg I_o - \lg I_n$ в пределах области перекрывания двух индикаторов означает, что для соответствующих этой области смесей сильной кислоты с водой последний член в уравнении (14) не зависит от среды. Разумно предположить, что такое постоянство существует и вне области перекрывания, в частности в очень разбавленных водных растворах кислоты; тогда последний член в уравнении (14) будет равен нулю. В пределах справедливости этого допущения

$$\lg I_o - \lg I_n = pK_o^{\circ\circ} - pK_n^{\circ\circ} \quad (15)$$

Таким образом удастся определить предельную величину индикаторной константы *o*-нитроанилина, отнесенную к воде как к стандартному растворителю; по Паулю и Лонгу [7], наилучшим значением является $-0,29$. Этот метод позволяет получать величины $K^{\circ\circ}$ таких оснований, для которых прямое определение $K^{\circ\circ}$ невозможно. Его часто называют методом перекрывания, а допущение, на котором он основан, — допущением перекрывания. Зная $pK^{\circ\circ}$ *o*-нитроанилина, можно получить значения H_0 для растворов серной кислоты с концентрацией 24—35%. В этой области можно измерять индикаторное отношение I для *o*-нитроанилина, но для *n*-нитроанилина оно слишком мало и измерить его прямым путем не удастся.

Для *n*-хлор-*o*-нитроанилина I можно измерить в интервале концентраций водной серной кислоты от 19 до 51%. В области 19—35%, где можно определять I и для *o*-нитроанилина, разность $\lg I$ двух оснований практически постоянна и равна 0,72. Принимая допущение перекрывания, Пауль и Лонг [7] получили для *n*-хлор-*o*-нитроанилина наилучшее значение $pK^{\circ\circ} = -1,03$. Бэскомб и Белл [8], используя современные спектрофотометрические методы, нашли $pK^{\circ\circ} = -1,02$.

Эту операцию перекрывания можно повторять до тех пор, пока имеются подходящие индикаторы. Из ранней работы Гаммета и Дейрупа [9] и недавней работы Йоргенсона и Хартера [10] известна серия первичных нитроанилинов, которая позволяет иметь значения I по крайней мере для двух индикаторов в любых смесях серной кислоты с водой вплоть до концентрации 98%. Зависимость $\lg I$ от процентного содержания кислоты показана на рис. 9.1. В каждой области перекрывания разность $\lg I$ двух любых индикаторов близка к постоянной величине; индикаторы 6 и 7,8 являются скорее кажущимся, а не реальным исключением. В табл. 9.1 приведены $pK^{\circ\circ}$ использованных индикаторов, а в табл. 9.2 показано, как изменяется H_0 с изменением концентрации серной кислоты. Зависимость H_0 от концентрации кислоты изображена на рис. 9.2.

Эйтс и Уэй [11] повторно определили $pK^{\circ\circ}$ ряда первичных нитроанилинов, опираясь на тщательные измерения

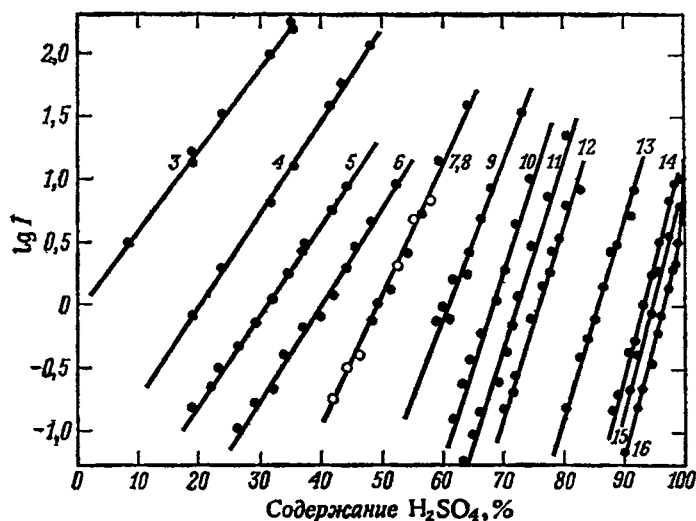


Рис. 9.1. Значения $\lg I$ для индикаторов типа H_0 в смесях серной кислоты с водой; обозначения соответствуют табл. 9.1 [10].

Таблица 9.1

pK^{00} индикаторов типа H_0 в смесях серная кислота—вода
и хлорная кислота—вода

Номер	Индикатор	$H_2SO_4^a$	$HClO_4^b$
1	<i>m</i> -Нитроанилин	2,50	
2	<i>p</i> -Нитроанилин	0,99	
3	<i>o</i> -Нитроанилин	-0,29	-0,29
4	4-Хлор-2-нитроанилин	-1,03	-1,07
5	2,5-Дихлор-4-нитроанилин	-1,78	-1,79
6	2-Хлор-6-нитроанилин	-2,43	-2,41
7	2,6-Дихлор-4-нитроанилин	-3,27	-3,20
8	2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,27	
9	2,4-Динитроанилин	-4,53	-4,26
10	2,6-Динитроанилин	-5,54	-5,25
11	4-Хлор-2,6-динитроанилин	-6,14	-6,12
12	2-Бром-4,6-динитроанилин	-6,68	-6,69
13	3-Метил-2,4,6-триинитроанилин	-8,22	-8,56
14	3-Бром-2,4,6-триинитроанилин	-9,46	-9,77
15	3-Хлор-2,4,6-триинитроанилин	-9,71	
16	2,4,6-Триинитроанилин	-10,10	

^a Данные Гаммета и Дейрупа [9], пересмотренные Паулем и Лонгом [7], а также данные Иоргенсона и Хартера [10].

^b Данные Эйтса и Уэя [11].

в смесях хлорной кислоты с водой, и получили значения H_0 для этих смесей до концентрации хлорной кислоты 78,6%. Найденные ими величины pK^{∞} приведены в табл. 9.1; в большинстве случаев они почти равны полученным в смесях серной кислоты с водой. Следует отметить, что константа для 2,4-динитроанилина основывает-

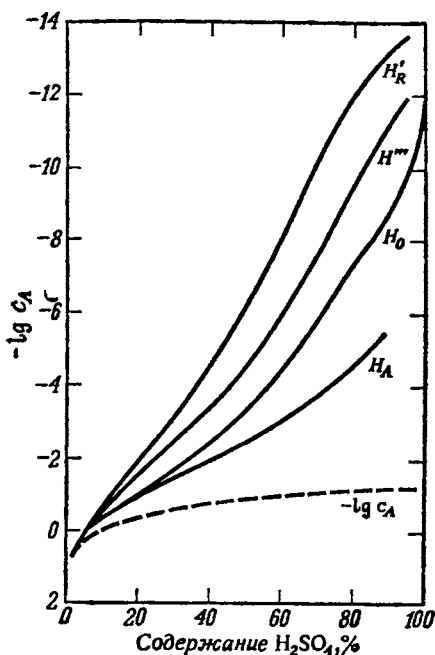


Рис. 9.2. Функции кислотности для смесей серной кислоты с водой.

ся на более старых данных, полученных визуальной колориметрией, и, вероятно, является одной из наименее надежных величин, полученных таким образом в смесях серной кислоты с водой. Значения H_0 для водных растворов хлорной и серной кислот замечательно близки при концентрации ниже 50%. При более высоких concentra-

Таблица 9.2

Функции кислотности и некоторые другие характеристики
смесей серной кислоты с водой^а

Содержание кислоты, %	H_0	H'''	H_I	H'_R	H_A	$\lg a_w$	$\lg c_A$	$H_0 + \lg c_A$
5	0,11	0,01	0,05	-0,06			-0,28	-0,17
10	-0,31	-0,53	-0,55	-0,69	-0,29	-0,026	0,03	-0,28
15	-0,66	-0,99	-0,97	-1,28	-0,70		0,228	-0,43
20	-1,01	-1,47	-1,42	-1,86	-1,00	-0,059	0,367	-0,64
25	-1,37	-1,96	-1,85	-2,46	-1,25	-0,086	0,479	-0,89
30	-1,72	-2,44	-2,35	-3,10	-1,50	-0,124	0,572	-1,15
35	-2,06	-2,93	-2,88	-3,82	-1,74	-0,175	0,653	-1,41
40	-2,41	-3,46	-3,42	-4,55	-2,00	-0,246	0,726	-1,68
45	-2,85	-4,01	-4,02	-5,31	-2,24	-0,341	0,782	-2,07
50	-3,38	-4,54	-4,65	-6,15	-2,51	-0,454	0,853	-2,53
55	-3,91	-5,11	-5,32	-7,07	-2,77	-0,604	0,910	-3,00
60	-4,46	-5,91	-6,06	-8,13	-3,10	-0,793	0,962	-3,50
65	-5,08	-6,73	-6,87	-9,13	-3,38	-1,040	1,014	-4,07
70	-5,80	-7,65	-7,79	-10,16	-3,74	-1,363	1,061	-4,74
75	-6,56	-8,53			-4,15	-1,765	1,106	-5,45
80	-7,34	-9,44		-11,84	-4,62	-2,282	1,148	-6,19
85	-8,14	-10,30			-5,02	-2,79	1,187	-6,95
90	-8,92	-11,14		-13,23	-5,57	-3,51	1,221	-7,70
95	-9,85	-11,89		-13,61		-4,47	1,249	-8,60
100	-12,2							

^а Для концентраций серной кислоты до 55% включительно приведены значения H_0 , взятые из работы Пауля и Лонга [7]. За исключением пересмотра процесса экстраполяции к воде как стандартному растворителю, эти значения основаны на колориметрических данных Гаммета и Дейрупа [9]. Значения H_0 для концентраций кислоты выше 60% даются по Иоргенсону и Хартеру [10]. Значения H''' взяты из работы Арнетта и Маха [18], иногда с интерполяцией. H_I получены

интерполяцией данных Хайнмана и Лэнга [19]. Значения H'_R вычислены из величин H_R , определенных Дено, Яруаельским и Шризгеймом [22] с использованием приведенных в таблице величин $\lg a_w$. Значения H_A получены интерполяцией данных Эйтса, Стевенса и Катрицкого [20], дополненных данными Джоисона, Катрицкого и Шакира [21]. Величины $\lg a_w$ для концентраций кислоты до 65% приводятся по Шенкману и Гордону [12], для более высоких концентраций — по International Critical Tables, vol. III, p. 302.

циях кислотность растворов хлорной кислоты увеличивается быстрее, чем кислотность растворов серной кислоты. Так, H_0 равна $-10,75$ для 80%-ной HClO_4 и $-7,34$ для 80%-ной H_2SO_4 .

Функции H_0 , построенные при использовании только первичных нитроанилинов, известны для водных растворов соляной кислоты (до концентрации 38%), фосфорной кислоты (до 85%) и *n*-толуолсульфокислоты (до 55%) [13]. Известны также функции кислотности для смесей $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ с содержанием кислоты от 0 до 100% [14, 15], $\text{DCl} - \text{D}_2\text{O}$, $\text{D}_2\text{SO}_4 - \text{D}_2\text{O}$ [16] и для ряда смесей других кислот с водой [7], но не все из них построены при использовании только первичных нитроанилинов. Функции кислотности дейтерированных систем близки к таковым для соответствующих протиевых аналогов.

9.5. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ*

В 1923 г. и, вероятно, даже немного позже я с удовлетворением сообщал студентам в курсе качественного анализа, что HCl в бензоле является менее сильной кислотой, чем в воде, так как в бензоле ионизация происходит в меньшей степени, и что это подтверждается отсутствием реакции между карбонатом кальция и бензольным раствором HCl . К 1927 г. я уже не сомневался, что: 1) вода является основанием в том же смысле, что и аммиак; 2) в водном растворе ионы водорода в действительности находятся в форме H_3O^+ , что аналогично NH_4^+ в жидком аммиаке; 3) если руководствоваться данными по скорости или равновесию любой гомогенной реакции, то в бензоле HCl является более сильной кислотой, чем в воде; 4) выступая в качестве основания, вода маскирует или нивелирует различия в силе сильных кислот и препятствует определению в водном растворе относительной силы слабых оснований. Этот переворот в моих представлениях был вызван главным образом идеями Ганча [17], хотя сильное влияние оказал также Бренстед и работа Франклина по растворам в жидком аммиаке.

* Этот раздел представляет собой в основном выдержку из статьи автора в *J. Chem. Educ.*, 43, 464 (1966).

Опираясь на эти идеи, Дейруп и я выбрали серию перекрывающихся основных индикаторов, с помощью которой измерили кислотность различных систем — от воды до 100%-ной серной кислоты [9]. Мы ввели понятие функции кислотности H_0 и показали, что эта характеристика кислотности оказывает существенную помощь в понимании дегидратирующего и конденсирующего действия сильных кислот. Аппаратура, которой мы располагали, состояла только из визуального колориметра и установки для определения температуры замерзания по Бекману. Именно недостатки этой аппаратуры, а отнюдь не осознанный выбор, заставили нас остановиться на таком наборе индикаторов, который в основном состоял из первичных нитроанилинов. Сейчас мы понимаем, что это была счастливая случайность и что если бы мы имели более широкий выбор, то, вполне возможно, оказались бы в полном тупике. Несмотря на недостатки аппаратуры, качество экспериментальной работы Дейрупа было столь высоким, что его данные (за исключением относящихся к концентрации серной кислоты выше 60%) ни в чем существенном не были пересмотрены в более поздней работе с современными спектрофотометрами.

9.6. ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ

H''' , H_I и H_A

Время показало, что функция H_0 не является единственно возможной мерой кислотности. Так, Арнетт и Мах [18] отобрали 15 N,N-диалкилнитроанилинов и N-алкилнитродифениламинов и на их основе построили функцию кислотности H''' , которая с увеличением концентрации кислоты растет значительно быстрее, чем H_0 . С этой группой индикаторов во всех смесях воды с серной кислотой (до 96%) I удастся измерить по крайней мере для двух соединений. Индикаторные области хорошо перекрываются, и разность величин $\lg I$ с хорошей точностью не зависит от концентрации кислоты. Значения pK° , полученные методом перекрывания, изменяются от 0,66 для N,N-диметил-4-нитроанилина до —10,56 для N-метил-2,2',4,4'-тетранитродифениламина. Используя эти pK° , авторы построили функцию кислотности

$H''' = pK^\infty + \lg I$. Функция H''' изображена на рис. 9.2, а ее численные значения приведены в табл. 9.2.

Подобным же образом Хайнман и Лэнг [19] предложили функцию кислотности H_1 , основанную на поведении группы алкилированных индолов, для которых pK^∞ изменялись от 0,30 для 1,2-диметилиндола до -6,31 для триптамина. Индикаторные области хорошо перекрываются, и разность величин $\lg I$ для перекрывающихся индикаторов с удовлетворительной точностью не зависит от концентрации кислоты. Значения функции H_1 для смесей серной кислоты с водой приведены в табл. 9.2; они близки к значениям функции H''' .

Эйтс, Стевенс и Катрицкий [20] на основании поведения группы амидов построили функцию H_A , которая с увеличением концентрации кислоты изменяется менее быстро, чем H_0 . Значения pK^∞ изменяются от -1,23 для амида 2-пирролкарбоновой кислоты до -4,08 для амида 2,4,6-тринитробензойной кислоты; при этом имеются хорошие условия для применения метода перекрывания. Установлено, что зависимости $\lg I$ от концентрации серной кислоты для ряда N-окисей пиридинового ряда параллельны таковым для ряда амидов [21]. Это дало возможность использовать наиболее основные N-окиси для лучшей фиксации шкалы H_A при низких кислотностях, а 5,10-диокись феназина — для расширения шкалы H_A в сторону несколько более высоких кислотностей. Функция H_A для смесей серной кислоты с водой изображена на рис. 9.2, а ее численные значения приведены в табл. 9.2.

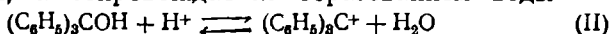
Функция H_0 как мера кислотности не имеет никаких преимуществ перед другими функциями кислотности, если не считать большого количества накопленных данных вследствие более раннего появления.

9.7. ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ

H_R и H'_R

Второе по возрасту место среди функций кислотности принадлежит функции H_R предложенной Дено, Ярузельским и Шризгеймом [22]. Она основана на перекрывающейся серии арилкарбинолов, где pK^∞ изменяется от

0,82 для 4,4',4"-триметокситрифенилкарбинола до —16,27 для 4,4',4"-тринитротрифенилкарбинола и —17,38 для 2,4,6-триметилбензилового спирта. Спектрофотометрически контролируемая реакция, положенная в основу функции H_R , в отличие от рассмотренных выше не сводится к простому присоединению протона нейтральным основанием, а сопровождается образованием воды



причем степень превращения воды в ион оксония зависит от концентрации кислоты. Поэтому соотношение, определяющее функцию H_R :

$$H_R = pK^{\circ\circ} - \lg I \quad (16)$$

эквивалентно

$$H_R = -\lg a_{H^+} \frac{a_{ROH}^{\circ}}{a_{R^+}^{\circ}} + \lg a_w \quad (17)$$

где a_w — активность воды. Если ввести функцию H'_R , равную

$$H'_R = pK^{\circ\circ} - \lg I - \lg a_w \quad (18)$$

то

$$H'_R = -\lg a_{H^+} \frac{a_{ROH}^{\circ}}{a_{R^+}^{\circ}} \quad (19)$$

Поэтому можно ожидать, что H'_R будет ближе к H_0 и к другим обсужденным выше функциям кислотности, чем H_R . И действительно, Дено, Гровс и Сайнс [23] показали, что при присоединении протона к диарилолефинам типа 1,1-дифенилэтилена наклон зависимости $\lg I - H'_R$ в пределах погрешности эксперимента равен единице. Функция H'_R для смесей серной кислоты с водой изображена на рис. 9.2, а ее численные значения приведены в табл. 9.2. С увеличением концентрации кислоты H'_R изменяется значительно быстрее, чем любая из ранее обсужденных функций кислотности; H_R увеличивается почти точно в два раза быстрее по сравнению с H_0 .

9.8. ДРУГИЕ ДАННЫЕ ПО ФУНКЦИЯМ КИСЛОТНОСТИ

Известны функции H''' для водных растворов соляной, фосфорной и толуолсульфокислот [24]; функция H_I для хлорной кислоты [19]; H_A для соляной кислоты [25];

H_R и H'_R для хлорной и азотной кислот [26]; H_R и H'_R для соляной, фосфорной и телуолсульфокислот [24].

9.9. ГИПОТЕЗА ТРЕХ ПЕРЕМЕННЫХ

Как видно из рис. 9.2, графики различных функций кислотности, не пересекаясь, разворачиваются веером. Поэтому можно предположить, что в смесях сильных кислот с водой степень превращения какого-либо основания в его сопряженную кислоту определяется тремя и только тремя переменными. Разумно считать, что одной из них является степень превращения основания в его сопряженную кислоту при некоторых стандартных условиях. Ее можно назвать силой основания и характеризовать величинами pK° . Следует, однако, помнить, что эти величины отражают относительную силу группы оснований только в произвольно выбранной стандартной среде. Вторая переменная, которую можно назвать кислотностью раствора, характеризует тенденцию раствора к передаче протона основанию вообще — тенденцию, которая увеличивается с возрастанием концентрации кислоты. Третья переменная, которую можно назвать сольватационной, должна отражать различия, существующие в ответной реакции различных оснований равной силы на воздействие одной и той же среды. Серьезным доводом в пользу гипотезы трех переменных является почти полная идентичность функций H''' и H_I , а также пригодность функции H_A для описания поведения N-окисей пиридинового ряда.

9.10. СОЛЬВАТАЦИОННАЯ ПЕРЕМЕННАЯ ϕ

В качестве второй переменной можно было бы использовать одну из функций кислотности — предположительно H_0 , как наиболее старшую по возрасту. Однако Баннет и Олсен [27] отметили, что значительное преимущество имеет использование величины $H_0 + \lg c_A$, где c_A — мо-

лярная концентрация кислоты. Как видно из рис. 9.3 и 9.4, для любой функции кислотности H_X , отличной от H_0 , зависимость $H_X + \lg c_A$ от $H_0 + \lg c_A$ гладко проходит через начало координат, в то время как для зависимости H_X от H_0 в этой области наблюдается резкое искривление. Да и в целом зависимости, изображенные на

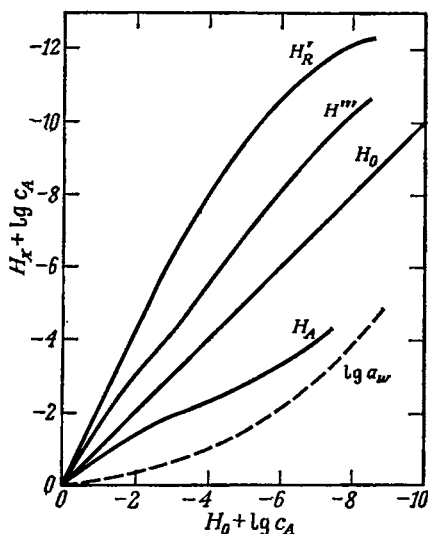


Рис. 9.3. Зависимости $H_X + \lg c_A$ от $H_0 + \lg c_A$ для различных функций кислотности в смесях серной кислоты с водой.

рис. 9.3 и 9.4, ближе к линейным, чем зависимости H_X от H_0 .

Баннет и Олсен характеризовали основание i сольватационной переменной Φ_i , где Φ_i — 1 равно наклону зависимости $\lg I_i - \lg c_A$ от $H_0 + \lg c_A$. Если поведение класса оснований, к которому принадлежит i , описывается функцией H_X , то по определению

$$\lg I_i - \lg c_A = pK_i^\circ - (H_X + \lg c_A) \quad (20)$$

Следовательно,

$$1 - \varphi = \frac{\delta (H_X + \lg c_A)}{\delta (H_0 + \lg c_A)} \quad (21)$$

т. е. $1 - \varphi$ равно наклону зависимости $H_X + \lg c_A$ от $H_0 + \lg c_A$.

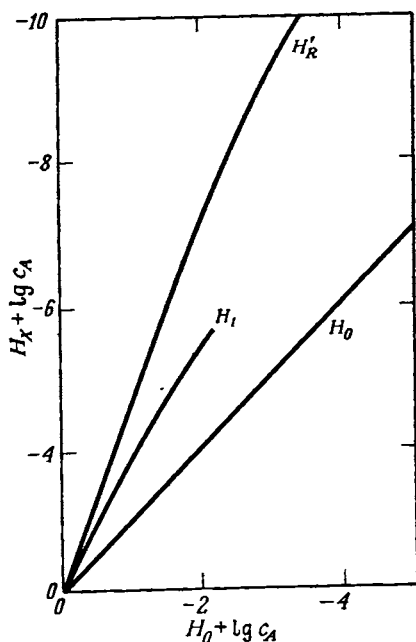


Рис. 9.4. Зависимости $H_X + \lg c_A$ от $H_0 + \lg c_A$ для различных функций кислотности в смесях хлорной кислоты с водой.

Если бы этот наклон был постоянен (Баниет и Олсен полагают, что кривизна, особенно в случае функции H_A , вызвана ошибками в определении H_X по методу перекрытия), то уравнение (21) можно было бы привести к виду

$$\lg I_i - \lg c_A = pK_i^{\infty} + (\varphi - 1)(H_0 + \lg c_A) \quad (22)$$

Отсюда следует, что отрезок по оси ординат, отсекаемый зависимостью $\lg I_i - \lg c_A$ от $H_0 + \lg c_A$, равен pK° . В пределах той умеренной точности, которой обладает уравнение (22), оно открывает возможность оценки величин pK° для оснований неизвестного класса и предсказания величин I для оснований известного класса. Процедуру, вероятно, можно было бы улучшить при учете кривизны.

Значения ϕ в некоторой произвольно выбранной среде, например в такой, где $H_0 + \lg c_A = -4$, являются подходящим набором численных значений сольватационной переменной.

Известно большее число данных по величинам $\lg I$ индивидуальных оснований или малых групп родственных оснований. Величины ϕ для многих из них приведены в статье Баннета и Олсена. Совершенно ясно, что ϕ или выбранная любым другим способом сольватационная переменная является непрерывной и что линии, проведенные на рис. 9.2—9.4, представляют собой просто отдельные примеры из бесконечного числа непересекающихся линий того же характера.

Основания с очень сильно различающимся строением могут характеризоваться одинаковой сольватационной переменной, что следует из близости функций H''' и H_I . С другой стороны, основания, казалось бы, близкого строения могут иметь различные сольватационные переменные. Так, Хайнман и Лэнг [19] смогли построить функцию H_I , которая характеризуется величиной $\phi = 0,5$, опираясь на согласующееся между собой поведение группы алкилированных индолов, хотя для самого индола ϕ близко к нулю, а для других замещенных индолов сильно отличается от 0,5.

9.11. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ПОНЯТИЯ КИСЛОТНОСТИ

Сейчас совершенно очевидно, что однозначное экспериментальное определение кислотности системы представляет собой недостижимую цель. Конечно, когда говорят, что 80%-ная водная серная кислота более кислая, чем

5%-ная, то в этом содержится некоторая качественная информация. Эти слова отражают и смысловое изменение; так, 50 лет назад сказали бы, что 80%-ная кислота обладает менее кислыми свойствами, так как она ионизована в меньшей степени. Однако если руководствоваться реакцией с основаниями типа H'_R , то 80%-ная кислота на 11,8 логарифмических единиц более кислая, чем 5%-ная, а если использовать другой стандарт — реакцию с основаниями типа H_A , то разница в кислотности составит всего 4,3 логарифмических единиц. Понятие кислотности приобретает еще большую неопределенность при сравнении различных кислот: так, 80%-ная фосфорная кислота по сравнению с 55%-ной серной кислотой на 0,86 единицы менее кислая, если руководствоваться реакцией с основаниями типа H_0 , но на 0,37 единицы более кислая, если исходить из реакции с основаниями типа H'_R [24].

9.12. СТАНДАРТНЫЕ АКТИВНОСТИ В СМЕСЯХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ С ВОДОЙ

Для применения к двум основаниям одной и той же функции кислотности необходимо, чтобы для них были одинаковы величины $\delta_M \lg(a_{BH^+}/a_B)$, где оператор δ_M описывает влияние изменяющейся концентрации кислоты. Линейный характер отдельных участков графиков, изображенных на рис. 9.3 и 9.4, требует, чтобы в пределах этих участков величины $\delta_M \lg(a_{BH^+}/a_B)$ для оснований различных классов были пропорциональны друг другу и, кроме того, пропорциональны величине $\delta_M \lg(a_{H^+}/a_A)$.

В свете этих требований поражает индивидуальность в поведении величин $\delta_M \lg a_B$ и $\delta_M \lg a_{BH^+}$. Их можно определить методами растворимости или распределения: первую — в растворах, где превращение В в BH^+ незначительно, а вторую — в растворах, где это превращение произошло практически нацело. Для труднорастворимого вещества В произведение sa° , где s — растворимость, почти не зависит от природы среды, если только не про-

исходит превращение В в ВН^+ . Следовательно, активная активность a_X° в среде X равна

$$a_X^\circ = \frac{s^\circ}{s_X}$$

где s_X — растворимость в среде X, а s° — в стандартной среде. На рис. 9.5 показаны

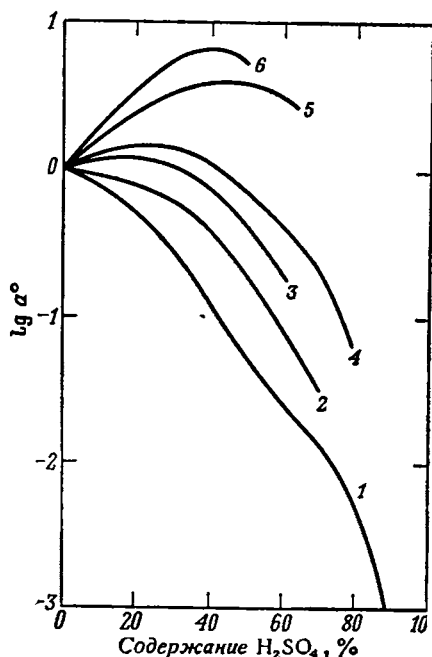


Рис. 9.5. Стандартные активности в смесях серной кислоты: 1 — 2,4,6-тринитроанилин; 2 — 2,4-динитроанилин; 3 — 2,6-динитроанилин [29]; 4 — нитробензол; 5 — бензойная кислота [28]; 6 — бензоин [29].

$\lg a^\circ$ от процентного содержания серной кислоты Гамметом, Чепменом [28] и Бойдом [29] использованных концентраций кислоты не подвергается заметному изменению в сопряженную кислоту. Свитинг и Эйтс [30]

растворимость бензамидов в смесях серной кислоты с водой. Изменение стандартной активности с концентрацией кислоты сходно с поведением нитроанилинов (рис. 9.5) Величины $\lg a^\circ$ для 2,4-динитробензамида и 2,4-динитроанилина находятся в линейной зависимости.

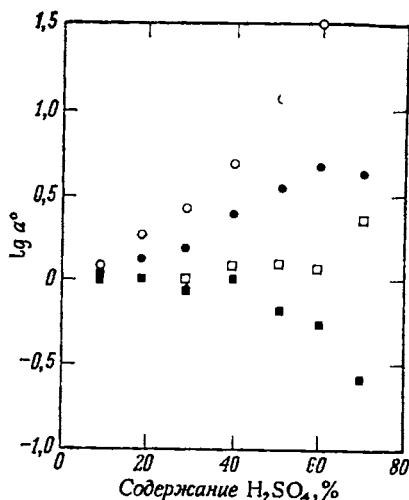


Рис. 9.6. Стандартные активности в смесях серной кислоты с водой отнесенные к активности нона тетраэтиламмония [29].

○ нон-анилиния; ● нон-диметиланилиния; □ нон-фенилтриметиламмония; ■ нон-трис-(*p*-метоксифенил)карбония.

Бойд [29] обнаружил, что пентацианпропеновые соли многих органических оснований плохо растворимы в смесях серной кислоты с водой. Из соотношения

$$\left(\frac{s_{XP}}{s_{XP}^\circ} \right)^2 = \frac{1}{a_X^\circ + a_P^\circ} \quad (24)$$

где X^+ — катион соли, а P^- — пентацианпропенидный анион, следует, что для солей двух катионов X^+ и Y^+

$$\left(\frac{s_{XP} s_{YP}}{s_{XP}^\circ s_{YP}^\circ} \right)^2 = \frac{a_Y^\circ}{a_X^\circ} \quad (25)$$

Зависимость некоторых величин $\lg a_Y^\circ / a_X^\circ$, где Y^+ — ион тетраэтиламмония, от концентрации серной кислоты показана на рис. 9.6. Значения $\lg (a_Y^\circ / a_X^\circ)$ для *n*-нитро- и

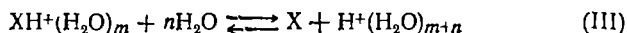
n-хлсранилиниевых ионов близки к таковым для иона анилина, а соответствующие величины для *m*-нитроанилиниевых ионов составляют примерно половину от найденных для иона анилина.

Эти результаты согласуются с предположением Дено [22, 23] и Тафта [31] о существовании прочных водородных связей между молекулами воды и NH_3^+ -группами анилиниевых ионов. По мере увеличения концентрации кислоты и уменьшения активности воды интенсивность этого взаимодействия уменьшается, что сопровождается увеличением стандартной активности анилиниевых ионов или его производного. В случае ионов диметиланилина взаимодействие слабее, и это различие почти количественно объясняет различие между функциями H''' и H_0 . С ионами карбония или четвертичными аммониевыми ионами образование водородных связей невозможно.

Очевидно, что различия во влиянии среды на стандартную активность оснований так же важны для их кислотно-основных свойств, как и различия во влиянии на стандартную активность сопряженных кислот. Индивидуальный характер влияния среды на стандартные активности дает некоторые основания для беспокойства по поводу справедливости допущения перекрывания, однако расхождений между этим допущением и экспериментальными данными пока не обнаружено.

9.13. О ВЛИЯНИИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ

Если принять, что: 1) катион XH^+ сольватирован постоянным числом m молекул воды; 2) это число одинаково для всех оснований, принадлежащих к классу, который описывается одной функцией кислотности, но изменяется от класса к классу, и 3) другие различия между классами оснований отсутствуют, то индикаторную реакцию можно представить в виде



где m положительное, а n может быть как положительным, так и отрицательным. Тогда функция кислотности H_X

будет равна

$$H_X = -\lg \frac{a_{H^+} a_X^0}{a_{XH^+}^0} + n_X \lg a_w \quad (26)$$

а функция кислотности H_0

$$H_0 = -\lg \frac{a_{H^+} a_B^0}{a_{BH^+}^0} + n_0 \lg a_w \quad (27)$$

где В — основание класса H_0 . Если принять допущение 3, то первые члены в правых частях уравнений (26) и (27) должны быть равны. Следовательно, должно соблюдаться равенство

$$H_X + \lg c_A = H_0 + \lg c_A + (n_X - n_0) \lg a_w \quad (28)$$

Отсюда вытекает, что пропорциональность величин $H_X + \lg c_A$ и $H_0 + \lg c_A$ возможна только в том случае, когда $(n_X - n_0) \lg a_w$ также пропорционально $H_0 + \lg c_A$. Как видно из рис. 9.3, такая зависимость для $\lg a_w$ не соблюдается. Если различие между индикаторами различных классов заключается только в неодинаковом числе молекул воды, сольватирующих катион, то для соответствия фактам необходимо дополнительно принять, что разность $n_X - n_0$ является функцией концентрации кислоты. Это предположение не кажется невозможным, но и не приносит большой пользы.

В смесях воды с серной, хлорной, соляной и азотной кислотами H_0 оказывается примерно одинаковой функцией $\lg a_w$ [32], причем в случае серной и хлорной кислот — с замечательной точностью во всем интервале концентрации, в котором она определена [11]. Однако для смесей воды с фосфорной или фтористоводородной кислотами существуют иные функциональные зависимости. Кроме того, ни функция H_R , ни функция H_I не имеют одинаковых значений в смесях воды с хлорной или серной кислотой, обладающих равными значениями a_w . В смесях воды с различными кислотами $H''' - H_0$ по-разному зависит от a_w [24].

Вместо того чтобы возлагать всю ответственность за сольватацию на воду, по-видимому, было бы более разумно предположить, что ионы XH^+ образуют связи с любым

из основных компонентов смеси кислота — вода. Замена воды ионом HSO_4^- по мере увеличения концентрации кислоты может привести к менее резкой зависимости энергии сольватации от концентрации кислоты по сравнению с зависимостью величины $RT \lg a_w$. В то же время увеличение интенсивности взаимодействия растворенного основания с кислыми компонентами раствора может привести к уменьшению стандартной активности основания.

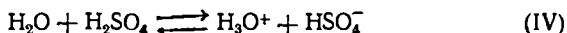
9.14. ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ ДЛЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

При концентрации серной кислоты выше 70% разности $H'_R - H_0$ и $H'' - H_0$ почти перестают зависеть от концентрации кислоты. Поэтому, если бы мы выбрали в качестве стандартного растворителя серную кислоту, а не воду, то различия между функциями кислотности начали бы проявляться при концентрациях воды около 30% и выше, а при более низких концентрациях воды величина $\alpha_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}} / \alpha_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ была бы равна единице для всех оснований. Этот вывод согласуется с другими данными, которые свидетельствуют о том, что в этом интервале концентраций для растворов серной кислоты характерно удивительно простое поведение.

Бранд [33] показал, что к растворам с концентрацией серной кислоты от 90 до 99,5% приложимо соотношение

$$H_0 = -8,36 + \lg \frac{x_{\text{HSO}_4^-}}{x_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (29)$$

где x — мольные доли, вычисленные в предположении, что реакция



доходит до конца. Считая $x/a = 1$ для каждого вещества, участвующего в реакции (IV), Дено и Тафт [34] смогли объяснить ход величин H_0 и $\lg a_w$ при концентрациях воды до 17%, причем константа равновесия

$$K = \frac{x_{\text{H}_3\text{O}^+} x_{\text{HSO}_4^-}}{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (30)$$

была равна 50. Предположив, что H_3O^+ и HSO_4^- в значительной степени, но не целиком существуют в виде моногидратов, а активность всех молекулярных форм равна их мольным долям, Виат [32] объяснил ход величин H_0 и $\lg a_w$ в интервале концентраций воды от 0 до 19,5%.

Тем не менее нельзя считать, что в этой области все a° не зависят от концентрации воды. Уже давно известно, что в этой области растворимость динитробензола и тринитротолуола резко уменьшается с увеличением концентрации воды [35], хотя, по данным криоскопии, эти вещества не образуют сопряженных кислот даже в по существу безводной серной кислоте [36]. Вероятно, почти безводная серная кислота представляет собой сложную систему, содержащую заметные концентрации SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и HS_2O_7 . Изменение растворимости нитросоединений можно объяснить их специфическим взаимодействием с одной из названных «примесей».

9.15. ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ И СКОРОСТИ КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КИСЛОТАМИ РЕАКЦИЙ

Когда состав переходного состояния отличается от суммарного состава реагентов всего на один протон, удельная скорость реакции описывается выражением

$$k^\circ = k^{\circ\circ} a_{\text{H}^+} \frac{a_{\text{S}}^\circ}{a^*} \quad (31)$$

где k° — удельная скорость в стандартном растворителе, a_{S}° — стандартная активность реагента S и a^* — стандартная активность переходного состояния в той среде, где протекает реакция. Следует ожидать, что отношение a_{S}°/a^* будет так же зависеть от состава среды, как и аналогичное отношение для равновесия переноса протона к тому или иному классу оснований, поскольку оба отношения отражают однотипные взаимодействия со средой. Если это так, то величина $\lg(a_{\text{H}^+} a_{\text{S}}^\circ/a^*)$ должна быть равна соответствующей функции кислотности H_X с обратным знаком, а для исследуемой реакции должно быть справед-

ливо уравнение*

$$\lg k^\circ = \lg k^{\circ\circ} - H_X \quad (32)$$

В смесях сильных кислот с водой, для которых $-1 < H_0 < -6$, зависимость различных функций кислотности от H_0 мало отличается от линейной. Поэтому

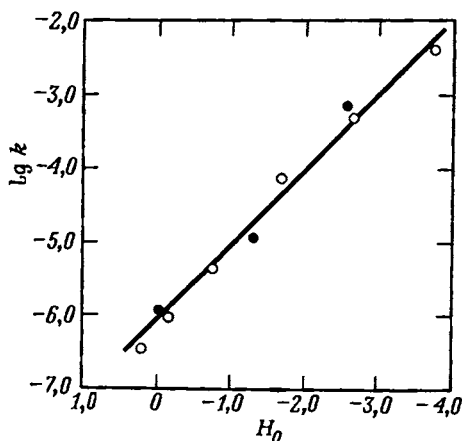


Рис. 9.7. Зависимость $\lg k$ от H_0 для катализируемого кислотами разложения триоксана [38].

○ водные растворы серной кислоты; ● водные растворы соляной кислоты.

не удивительно, что в этих средах для самых разнообразных кислотнокатализируемых реакций $\lg k^\circ$ линейно зависит от H_0 , но наклон часто отличается от единицы. Большое число подобных примеров приведено в обзоре Лонга и Пауля [37].

Особенно широко было изучено влияние кислотности на реакцию деполимеризации триоксана (рис. 9.7). Как показал Пауль [38], при 40 °С в самых разнообразных

* В виде $\lg k^\circ = \lg k^{\circ\circ} - H_0$ это уравнение впервые было предложено Цуккером и Гамметом в 1939 г., и его часто называют уравнением Цуккера — Гаммета или просто уравнением Гаммета. — *Прим. перев.*

смесях сильных кислот с водой существует линейная зависимость $\lg k - H_0$ с наклоном, равным единице. В более поздней работе Белла, Бэскомба и МакКубрея [15], которые изучали область только до $H_0 = -2$, для объединенных данных по влиянию серной, соляной и хлорной

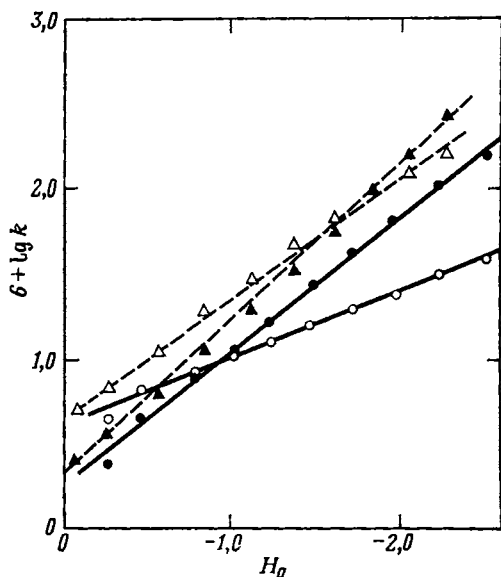


Рис. 9.8. Удельная скорость взаимопревращения кетонной и енольной форм циклогександиона-1,2 [39].

○ k_f, HClO_4 ; ● k_r, HClO_4 ; ▲ $k_r, \text{H}_2\text{SO}_4$; △ $k_f, \text{H}_2\text{SO}_4$.

кислот приводится наилучшее значение наклона, равное 1,2 (25 °C).

Рис. 9.8, взятый из работы Лонга и Бакуле [39], иллюстрирует, как хорошо может соблюдаться линейный характер зависимостей $\lg k - H_0$ и как широко могут различаться их наклоны. На этом рисунке k_f обозначает удельную скорость превращения енольной формы циклогександиона-1,2 в гидратированную кетоформу, а k_r — удельную скорость обратного процесса. Наклоны прямых для k_f и k_r соответственно равны: $-0,5$ и $-0,8$ в хлорной

кислоте, $-0,7$ и $-0,9$ в серной кислоте, $-0,7$ и $-1,0$ в соляной кислоте.

Многие из доступных кинетических данных проходят через область $H_0 \approx 0$, где может резко изменяться наклон зависимостей $H_X - H_0$, но сохраняется линейная связь между $H_X + \lg c_A$ и $H_0 + \lg c_A$ (разд. 9.10). В своем исчерпывающем обзоре Баннет и Олсен [27] рассмотрели 160 серий кинетических данных для умеренно концентрированных растворов сильных кислот в воде и показали широкую применимость уравнения

$$\lg k^\circ - \lg c_A = -(1 - \varphi)(H_0 + \lg c_A) + C \quad (33)$$

или эквивалентного ему соотношения

$$\lg k^\circ + H_0 = \varphi(H_0 + \lg c_A) + C \quad (34)$$

Если бы уравнение (22) было точным, константа C была бы равна $\lg k^\circ$. В среднем для всех 160 серий стандартное отклонение точек от линии регрессии составляет 0,03 логарифмической единицы, что лишь незначительно хуже вероятной ошибки эксперимента. На глаз не удастся обнаружить каких-либо систематических отклонений от линейности. На рис. 9.9 приведен типичный пример для реакции с большой положительной величиной φ — в данном случае, для гидролиза амида изоникотиновой кислоты, $\varphi = 0,90$. Стандартное отклонение точек от прямой линии равно 0,027. Как это типично для реакций с большими положительными значениями φ , если экспериментальные данные относятся к критической области вблизи $H_0 = 0$, то корреляция в координатах $\lg k^\circ - H_0$ является значительно худшей (стандартное отклонение равно 0,113).

Величины φ Баннета и Олсена изменяются от -1 до $+1,34$; при этом не наблюдается группировки вокруг определенных значений или каких-либо пробелов. При $\varphi = 1$ уравнение (33) упрощается до

$$\lg k^\circ = \lg c_A + C \quad (35)$$

т. е. удельная скорость становится пропорциональной c_A . Цуккер и Гаммет [40] отметили, что для логарифма удельной скорости иодирования ацетофенона в умеренно концентрированных водных кислотах существует луч-

шая линейная зависимость с $\lg c_A$, чем с H_0 . Они высказали предположение о качественном различии между реакциями, линейно коррелируемыми $\lg c_A$ и H_0 . Однако из анализа Баннета и Олсена стало ясно, что линейная зависимость от $\lg c_A$ не является особым случаем и может постепенно перейти в линейную зависимость от H_0 . И дей-

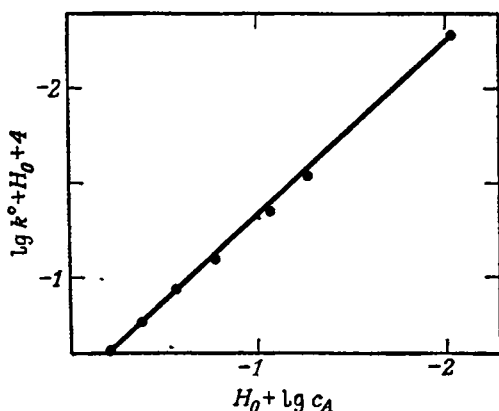


Рис. 9.9. Корреляция Баннета и Олсена [27] для гидролиза амида изоиникотиновой кислоты в растворах соляной кислоты.

ствительно, Баннет и Олсен установили, что данные Цуккера и Гаммета превосходно описываются уравнением (34) с $\phi = 0,62$ для серной кислоты и $\phi = 0,80$ для хлорной кислоты.

9.16 НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СМЕСЯХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ВОДОЙ

Для реакции нитрования нитробензола в смесях серной кислоты с водой существует линейная зависимость с наклоном, равным единице, между $-\lg k$ и H_R (функцией кислотности, построенной по равновесию арилкарбинол — ион карбония) (разд. 9.7) [41]. Это согласуется

с гипотезой, согласно которой активным нитрующим агентом является ион нитрония NO_2^+ , а лимитирующее переходное состояние образуется по реакции



9.17. СИСТЕМЫ, ОПИСЫВАЕМЫЕ ДВУМЯ ФУНКЦИЯМИ КИСЛОТНОСТИ

Если реагент S содержит два различных атома, каждый из которых способен присоединять протон, то реагент быстро и обратимо может превращаться в сопряженную кислоту SH^+ и относительно медленно — в продукт P через переходное состояние, изомерное SH^+ . В таком случае формальная концентрация c_s , т. е. сумма $[\text{S}] + [\text{SH}^+]$, будет равна

$$c_s = [\text{S}] \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}}^0}{K^{\circ\circ} a_{\text{SH}^+}^0} \right) \quad (36)$$

а формальное значение $k^{(p)}$ удельной скорости

$$k^{(p)} = k^{\circ\circ} \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}}^0}{a^+} \cdot \frac{1}{1 + (a_{\text{H}^+} a_{\text{S}}^0 / K^{\circ\circ} a_{\text{SH}^+}^0)} \quad (37)$$

Последнее уравнение эквивалентно

$$\lg k^{(p)} = \lg k^{\circ\circ} - H_+ - \lg \left(1 + \frac{h_s}{K^{\circ\circ}} \right) \quad (38)$$

так как

$$H_+ = -\lg \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}}^0}{a^+} \quad (39)$$

и

$$\lg h_s = -H_s = \lg \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}}^0}{a_{\text{SH}^+}^0} \quad (40)$$

Функция кислотности H_+ соответствует превращению S в переходное состояние, а функция H_s — превращению S в SH^+ .

При $h_s \ll K^\infty$, т. е. при низкой кислотности, уравнение (38) упрощается до

$$\lg k^{(p)} = \lg k^\infty - H_+ \quad (41)$$

и $\lg k^{(p)}$ линейно зависит от $-H_+$ с наклоном, равным единице.

При $h_s \gg K^\infty$ становится справедливым соотношение

$$\lg k^{(p)} = \lg k^\infty K^\infty - (H_+ - H_s) \quad (42)$$

Если $H_+ = H_s$, то при таких кислотностях $\lg k^{(p)}$ постоянен.

Если H_+ возрастает быстрее, чем H_s , то удельная скорость проходит через максимум и при еще более высоких кислотностях начинает уменьшаться.

Удельные скорости гидролиза амидов и тиамидов многих карбоновых кислот имеют максимальные значения при концентрации водного раствора сильной кислоты от 4 до 6 М [7]. Розенталь и Тэйлор [42] установили, что в растворах хлорной кислоты с концентрацией от 0,3 до 5 М гидролиз тиацетамида описывается уравнением (38), если принять $H_s = H_0$ и $H_+ = -\lg c_A$. Еще лучшего соответствия можно достигнуть, положив $\varphi_+ = 0,8$, т. е.

$$H_+ + \lg c_A = 0,2 (H_0 + \lg c_A) \quad (43)$$

и $\varphi_s = -0,8$. Выведенная на основании этих допущений зависимость

$$\begin{aligned} \lg k^{(p)} = & -4,7 + 0,8 \lg c_A - 0,2 H_0 - \\ & - \lg \left[1 + 0,00159 c_A \left(\frac{h_0}{c_A} \right)^{1,8} \right] \end{aligned} \quad (44)$$

изображена на рис. 9.10. Эйтс и Риордан [25] обнаружили, что аналогичная зависимость существует для гидролиза многих амидов в растворах соляной кислоты.

Шуберт и Квокчия [43] нашли, что в смесях хлорной кислоты с водой 1-метокси-3,5-диоксибензол имеет $pK^\infty = -3,60$ и принадлежит к основаниям класса H_0 . Когда протонизация является практически полной, удель-

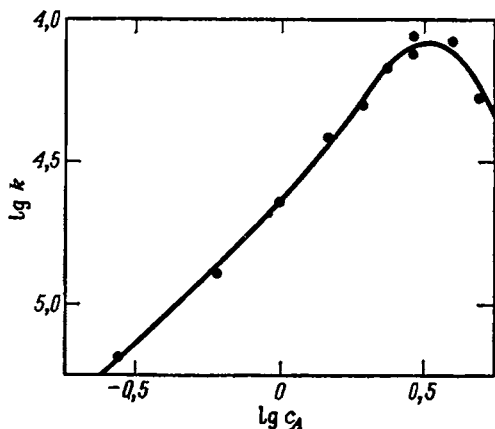


Рис. 9.10. Скорость гидролиза тиацетамида в растворах хлорной кислоты [42].

ная скорость гидролиза этого вещества непрерывно возрастает с увеличением концентрации кислоты. Такое поведение можно объяснить количественно, приняв $H_{\neq} = 1,30 H_0$. На рис. 9.11 точки изображают эксперимен-

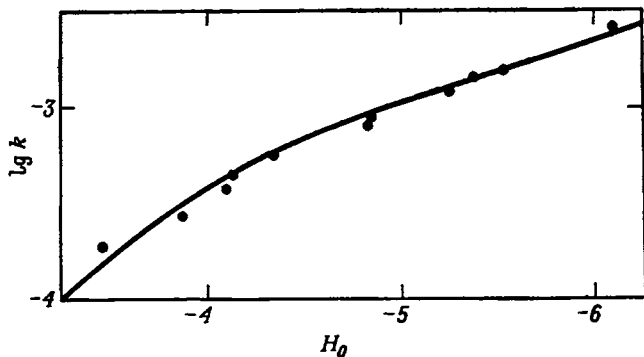


Рис. 9.11. Скорость гидролиза 1-метокси-3,5-диоксибензола в смесях хлорной кислоты с водой при 50 °C [43].

тальные данные Шуберта и Квокчия, а кривая линия соответствует уравнению

$$\lg k^{(w)} = -8,06 - 1,3H_0 - \lg \left(1 + \frac{h_0}{3,98 \cdot 10^3} \right) \quad (45)$$

9.18. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ПОНЯТИЯ СИЛЫ ОСНОВАНИЯ

Сила основания в данной среде А может быть охарактеризована величиной pK° , т. е.

$$pK^\circ = -\lg K^\circ = -\lg \frac{a_{H^+}}{I^\circ} \quad (46)$$

где I° — предельное значение стношения $[BH^+]/[B]$. Поэтому разность в силе оснований X и Y в этой среде будет равна $\lg I_X^\circ - \lg I_Y^\circ$. В любой другой среде, где величина $a_X a_{YH^+} / a_{XH^+} a_Y$ имеет то же значение, что и в среде А, сохранится такая же разность в силе X и Y. Но если основания X и Y принадлежат к таким классам, которые описываются разными функциями кислотности, то при изменении среды изменится отношение активностей и, следовательно, стнсительная сила X и Y. Если, например, сснование типа H'_R и сснование типа H_A имеют одинаковую силу в 40%-ной водной серной кислоте, то в разбавленном водном растворе основание типа H'_R будет на 2,54 единицы слабее, а в 80%-ной серной кислоте — на 4,78 логарифмической единицы сильнее, чем основание типа H_A .

Поэтому понятие абсолютной силы основания так же бессмысленно, как и понятие абсолютной кислотности раствора. Но, как сказал Арнетт [44], «изучение слабых оснований может служить прекрасным пробным камнем для развития структурной теории сольватации, в которой так нуждается органическая химия».

9.19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН pK^∞

Если для превращения основания в его сопряженную кислоту удастся с достаточной точностью измерить отношение I° в настолько широком интервале, чтобы опреде-

лить наклон зависимости $\lg I^\circ$ от любой подходящей меры кислотности, то соответствующую данному превращению функцию H_X можно найти либо среди значений, приведенных в табл. 9.2, либо путем их интерполяции. Тогда в пределах точности, с которой можно доверять процедуре перекрывания, величина pK° будет равна среднему значению суммы $H_X + \lg I^\circ$; ее погрешность будет определяться только надежностью процедуры перекрывания для функции H_X .

Для определения pK° Баннет и Олсен [27] использовали уравнение (22) или эквивалентное ему

$$\lg I^\circ + H_0 = \varphi(H_0 + \lg c_A) + pK^\circ \quad (47)$$

Такая методика основана на допущении, что φ не зависит от концентрации кислоты; это близко к истине для смесей серной кислоты с водой при концентрации кислоты менее 85%. Баннет и Олсен установили, что для всех оснований типов H_A , H''' , H_I и H_R , для которых удается измерить I° в интервале от 10 до 85%-ной концентрации серной кислоты, средняя разность между pK° , найденными их методом и полученными методом перекрывания, составляет только 0,25. Метод перекрывания обычно приводит к несколько более отрицательным значениям pK° , так как по мере возрастания концентрации кислоты φ становятся более положительными. Для растворов хлорной кислоты уравнения (22) или (47) оказываются значительно худшим приближением, чем для растворов серной кислоты.

9.20. НАЛОЖЕНИЕ ЭФФЕКТОВ СРЕДЫ ПРИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСНОВНОСТИ

Задача определения силы основания осложняется тем обстоятельством, что при изменении среды спектр растворенного вещества часто изменяется даже в отсутствие заметной химической реакции. Это явление иллюстрируется рис. 9.12, на котором изображены спектры поглощения ацетофенона в растворах серной кислоты различной концентрации. При увеличении концентрации кисло-

ты от 55 до 86% в спектрах наблюдаются быстрые качественные и количественные изменения: вероятно, это та область кислотности, где ацетофенон превращается в свою сопряженную кислоту. Однако и вне этой области также

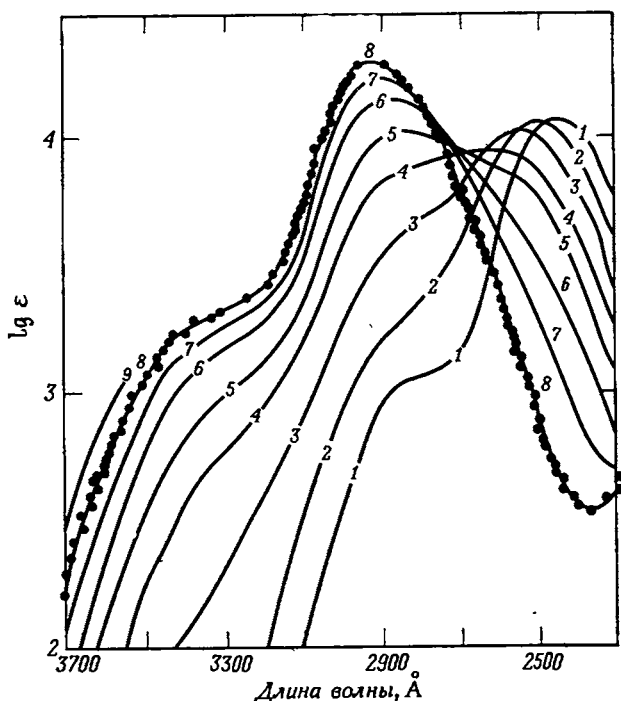


Рис. 9.12. Протонизация ацетофенона в водных растворах серной кислоты [45].

Концентрация кислоты, %: 1 — 0; 2 — 55; 3 — 65,15; 4 — 70,45; 5 — 73,65; 6 — 77,66; 7 — 80,40; 8 — 85,96; 9 — 95,99.

наблюдаются, хотя и относительно незначительные, изменения в спектрах. То, что такие изменения происходят и в области кислотно-основного превращения, следует из факта невыполнения требования изобестичности. Это требование должно выполняться для любой серии растворов, которые содержат два и только два вещества с

неизменяющимися спектрами [45]. В такой серии точка пересечения спектральных кривых, соответствующих любому двум растворам, должна быть общей точкой для спектральных кривых всех растворов*. Вследствие сдвига нельзя считать, что коэффициент экстинкции ϵ_B основной формы ацетофенона в интервале его кислотно-основного равновесия равен коэффициенту экстинкции в воде или в разбавленной кислоте. По аналогичным соображениям коэффициент экстинкции в 95- или 100%-ной серной кислоте не может быть принят равным коэффициенту экстинкции сопряженной кислоты ацетофенона в области протонирования.

Если, однако, в сравнительно узкой области, где протонирование в основном уже заканчивается, ϵ_B и ϵ_{BH^+} изменяются не очень резко, то в уравнении

$$\lg \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{BH^+}} = pK^\circ - H_X \quad (48)$$

* Такая точка называется изобестической (реже изобестической или изобастической). Ее физический смысл заключается в том, что при соответствующей ей длине волны коэффициент экстинкции компонента А равен коэффициенту экстинкции компонента В, и поэтому, если в смеси присутствуют только А и В, поглощение остается постоянным при любых изменениях соотношения [А]/[В].

Следует отметить, что если в спектрах двухкомпонентной системы (при условии пересечения хотя бы двух спектральных кривых и отсутствии влияния среды на спектры) всегда должна присутствовать изобестическая точка, то обратный вывод в общем случае неправилен: изобестическая точка может иметься в спектрах любой многокомпонентной системы, если между концентрациями всех ее компонентов существует линейная зависимость [97]. Однако во многих работах на это обстоятельство не обращают внимания и ошибочно считают изобестическую точку указанием на наличие в смеси двух и только двух компонентов.

Иногда по каким-либо причинам (например, из-за недоступности соответствующей спектральной области) убедиться в наличии или отсутствии изобестической точки не представляется возможным. Тогда можно использовать тот факт, что при наличии линейной зависимости между концентрациями всех компонентов многокомпонентной смеси (а следовательно, всегда в двухкомпонентной системе) между оптическими плотностями при любых двух длинах волн тоже должна существовать линейная зависимость [98].

Для точности необходимо оговорить, что все сказанное выше относится только к таким системам, где сумма концентраций всех компонентов, деленных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, является постоянной величиной. — *Прим. перев*

можно использовать их средние значения. При более ранних обсуждениях этой проблемы предполагалось, что для всех оснований $H_x = H_0$; в настоящее время известно, что это не так. Но инструментальное определение левой части уравнения (48) для каждого данного основания возможно лишь в относительно небольшом интервале кислотности, где зависимость между различными функциями кислотности с хорошим приближением можно представить как линейную. Поэтому уравнение (48) следует заменить на

$$\lg \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{BH^+}} = C - xH_0 \quad (49)$$

где C и x не зависят от концентрации кислоты. Если протонирование происходит при низких концентрациях кислоты, при которых наблюдаются существенные отклонения от линейных зависимостей между различными функциями кислотности, то следует использовать уравнение

$$\lg \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{BH^+}} + H_0 = \varphi(H_0 + \lg c_A) + C \quad (50)$$

(разд. 9.10). Каждое из уравнений содержит четыре регулируемых параметра и, хотя интервал допустимых изменений ε_B и ε_{BH^+} ограничен, постоянство этих двух

Таблица 9.3

Коэффициенты экстинкции ацетофенона в смесях серной кислоты с водой [45]

Концентрация H_2SO_4 , %	ε_{2400}	ε_{2500}	ε_{2600}	H_0
0	11 000	11 000	4300	
50,0	9 000	11 500	7700	—3,38
55,0	8 600	11 700	8400	—3,91
65,2	6 200	10 100	10 000	—5,10
70,5	4 300	7500	9000	—5,87
73,7	3 000	5800	7700	—6,36
77,7	1 650	3350	5800	—6,98
80,4	830	2000	4200	—7,40
86,0	375	900	2600	—8,29
96,0	200	400	1500	—10,04

величин не является абсолютно надежным. Поэтому определение x и C или ϕ и C сопряжено с огромными трудностями. Однако многого удается достигнуть при правильном выборе аналитической длины волны.

Как следует из рис. 9.12 и данных табл. 9.3, в случае ацетофенона особенно предпочтительной является длина волны 2500 Å. Она близка к $\lambda_{\text{макс}}$ основания и в воде и в

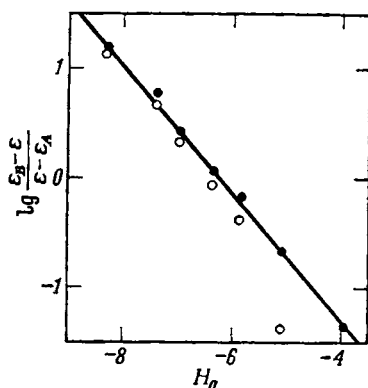


Рис. 9.13. Приложение уравнения (51) к протонизации ацетофенона: $\epsilon_B = 12\,100$ (●) или $10\,500$ (○), $\epsilon_{\text{BH}^+} = 220$.

50%-ной серной кислоте, и поэтому боковой сдвиг полосы при изменении среды оказывает незначительное влияние на коэффициент экстинкции. В то же время поглощение, обусловленное сопряженной кислотой, при этой длине волны так мало, что нет необходимости в точном значении величины ϵ_{BH^+} (за исключением тех случаев, когда I велико). На основании этих соображений можно использовать величины $\epsilon_B = 12\,000$, $\epsilon_{\text{BH}^+} = 220$ и уравнение

$$\lg \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{BH}^+}} = -3,62 + 0,582H_0 \quad (51)$$

которому соответствует прямая линия на рис. 9.13. Среднеквадратичное отклонение величин $\lg I$ равно 0,037.

Наклон графика сильно отличается от единицы; следовательно, протонизация ацетофенона не описывается

функцией кислотности H_0 . Если используемое значение ϵ_B понизить до неправдоподобной величины 10 500, то наклон в области полупревращения возрастет только до 0,7 и график приобретет заметную кривизну.

Если опираться на функцию H_A и считать $\epsilon_B = 12\,100$, то экспериментальные данные могут быть представлены уравнением

$$\lg I = -4,41 + 1,11H_A \quad (52)$$

со среднеквадратичным отклонением 0,021. Отсюда вытекает, что pK^{∞} ацетофенона составляет около -4 .

Однако Флексер, Гаммет и Дингуэлл [45], использовавшие те же экспериментальные данные, не обнаружили несогласованности с функцией H_0 (впрочем, другой они тогда и не знали) и пришли к выводу, что pK^{∞} ацетофенона несколько более отрицательно, чем -6 . Стюарт и Эйтс [46], опираясь на новые данные, получили ту же величину. В работе Флексера уравнение (48) было преобразовано к виду

$$\frac{\epsilon}{h_0(\epsilon - \epsilon_{BH^+})} = -\frac{1}{K^{\infty}} + \frac{1}{h_0(\epsilon - \epsilon_{BH^+})} \epsilon_B \quad (53)$$

Значение ϵ_{BH^+} определялось из спектров при высокой концентрации кислоты. Левая часть уравнения (53) линейно зависит от $1/h_0(\epsilon - \epsilon_{BH^+})$, и поэтому $1/K^{\infty}$ равно отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Удастся получить удовлетворительные линейные зависимости, положение которых лишь незначительно зависит от выбора ϵ_{BH^+} . Если учесть различие между нулевыми точками использованной шкалы H_0 и шкалы H_0 Пауля и Лонга [7], то из данных при 2500 Å следует, что $pK^{\infty} = -6,08$. Среднее значение, полученное аналогичным образом из данных по нескольким длинам волн, равно $-6,15$. Эти величины, которые опираются на значения H_0 по Паулю и Лонгу, нельзя непосредственно сравнивать с полученными из уравнения (51), так как оно основывается на значениях H_0 по Иоргенсону и Хартеру. При использовании значений H_0 по Паулю и Лонгу уравнение (51) преобразуется в

$$\lg I = -4,08 + 0,68H_0 \quad (54)$$

Среднеквадратичное отклонение равно 0,037; точке полупротонизации соответствует $H_0 = -6,00$.

Метод Флексера, Гаммета и Дингуэлла оказывается удивительно эффективным средством нахождения точки полупротонизации данного основания при использовании любой функции кислотности. Если в уравнении (53) h_0 заменить на h_A , то также получится хорошая линейная зависимость, однако pK^{∞} станет равным $-4,1$. Это находится в разумном соответствии с уравнением (52). Таким образом, метод удобен для тех, кто игнорирует или предпочитает не замечать, что используемая им функция кислотности в действительности неприменима.

Стюарт и Эйтс, используя H_0 по Паулю и Лонгу, также получили для ацетофенона $pK^{\infty} = -6,15$. Обработка экспериментальных данных проводилась по методике, предложенной Дэвис и Гейсманом [47]. Предполагалось, что величины $\epsilon_{B2} - \epsilon_{B1}$ и $\epsilon_{BH^+2} - \epsilon_{BH^+1}$ не зависят от спектральных сдвигов, вызываемых изменением среды (индексы 1 и 2 обозначают две различные длины волны). Это допущение справедливо только тогда, когда и ϵ_B и ϵ_{BH^+} линейно зависят от длины волны, что в общем случае сомнительно. Тем не менее эта методика часто приводит к таким значениям H_0 в точке полупротонизации, которые согласуются с полученными иными способами.

Поэтому нахождение H_0 в точке полупротонизации $[(H_0)_{1/2}]$ не вызывает значительных трудностей даже при наличии спектральных сдвигов, обусловленных влиянием среды. Гораздо сложнее найти соответствующую данному случаю функцию кислотности и тем самым величину pK^{∞} . Однако следует признать, что протонизация очень сходных веществ (например, ряда замещенных ацетофенонов, исследованных Стюартом и Эйтсом), вероятнее всего, описывается одной и той же функцией кислотности. Так как функции кислотности приблизительно линейно связаны с H_0 , то в серии сходных соединений величины pK^{∞} будут линейно зависеть от H_0 в точке полупротонизации. Поэтому остаются справедливыми те выводы, к которым пришли Стюарт и Эйтс на основании линейной зависимости между $(H_0)_{1/2}$ и константами заместителей.

К счастью, определение индикаторных отношений I , на которых строится функция кислотности, может быть

проведено или проверено в таких условиях, когда эффекты среды незначительны. Для измерений выбираются такие длины волн, при которых одна форма индикатора поглощает сильно, а другая — слабо, причем выбранная длина волны находится вблизи $\lambda_{\text{макс}}$ сильно поглощающей формы. Далее, эффекты среды вне области протонирования обычно сводятся к небольшим боковым сдвигам. В ранней работе [9] использовалась визуальная колориметрия, но позднее данные этой работы были либо проверены спектрофотометрическим методом [8], либо заменены более новыми [10].

Если данные по средней области индикаторного равновесия можно описать с помощью функции кислотности H_X , то в пределах этой области изменение отношения a_B/a_{BH^+} соответствует функции H_X . Согласованность графиков на рис. 9.2—9.4 убедительно показывает, что такое поведение существует и за пределами средней области. Это не опровергается кажущейся несогласованностью с данными по низким и высоким степеням превращения индикатора, так как в этих случаях возрастает погрешность определения I , вызванная неточностью величин ϵ_B и ϵ_{BH^+} .

9.21. МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ ПОПРАВOK НА ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ

Катрицкий, Уоринг и Эйтс [48] предположили, что влияние среды линейно зависит от H_0 . Это привело их к уравнению

$$\epsilon = \frac{1}{1+I} (\epsilon_B + G_B H_0) + \frac{I}{1+I} (\epsilon_{BH^+} + G_{BH^+} H_0) \quad (55)$$

Величины ϵ_B , ϵ_{BH^+} , G_B и G_{BH^+} вычисляются из спектров вне области протонирования. Тогда коэффициент экстинкции в точке полупротонизации можно рассчитать по уравнению

$$\epsilon_{1/2} = \frac{1}{2} [\epsilon_B + \epsilon_{BH^+} + H_0 (G_B + G_{BH^+})] \quad (56)$$

а H_0 в точке полупротонизации — из найденной зависимости между ϵ и H_0 .

В самом деле, наклон $d\varepsilon/dH_0$ равен

$$\frac{d\varepsilon}{dH_0} = \frac{e_{\text{BH}^+} - e_{\text{B}} + (G_{\text{BH}^+} - G_{\text{B}}) H_0}{(1 + I)^2} \frac{dI}{dH_0} + \frac{G_{\text{B}} + G_{\text{BH}^+} I}{1 + I} \quad (57)$$

Так как $|gI|$ линейно зависит от H_0 с наклоном $-x$, то

$$\frac{dI}{dH_0} = -\frac{xI}{0,434} \quad (58)$$

и

$$x = \frac{0,87 [2 (d\varepsilon/dH_0)_{1/2} - (G_{\text{B}} + G_{\text{BH}^+})]}{e_{\text{B}} - e_{\text{BH}^+} + (G_{\text{B}} - G_{\text{BH}^+}) (H_0)_{1/2}} \quad (59)$$

Вблизи точки полупротонизации наклон $d\varepsilon/dH_0$ резко не изменяется и может быть определен с относительно хорошей точностью. Другие величины, входящие в уравнение (59), известны, и значение x может быть вычислено с большой надежностью.

Для решения вопроса о степени влияния среды и необходимости его учета Ривс [49] использовал весьма сложный математический аппарат.

9.22 ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИЛЫ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Арнетт и сотр. [50] изучали распределение основания между водным раствором кислоты и инертным растворителем типа изооктана. Концентрация основания в инертном растворителе (c_0) определялась методом газовой хроматографии, а формальная концентрация в кислом растворе (c_a) рассчитывалась из относительного объема слоев и исходной концентрации в кислом растворе перед добавлением инертного растворителя; тогда равновесная константа распределения равна $D = c_0/c_a$. Связь формальной и истинной концентрации основания В в кислом растворе определяется выражением

$$c_a = [B] \left(1 + \frac{h_x}{K^{\text{с.о.}}} \right) \quad (60)$$

где

$$\lg h_x = -H_x \quad (61)$$

а H_x — соответствующая функция кислотности. С другой стороны,

$$[B] = \frac{c_0}{D^{\circ\circ} a_B^{\circ}} \quad (62)$$

где $D^{\circ\circ}$ — константа распределения для стандартного растворителя. Из этих уравнений вытекает, что

$$\lg \frac{D^{\circ\circ} a_B^{\circ} - D}{D} = pK^{\circ\circ} - H_x \quad (63)$$

Здесь, как и при спектрофотометрических определениях, существует проблема выбора подходящей функции кислотности. Отношение $(D^{\circ\circ} a_B^{\circ} - D)/D$ соответствует отношению $(\epsilon_B - \epsilon)/(\epsilon - \epsilon_{BH^+})$ в спектрофотометрическом методе. Правда, в методе распределения требуется на один регулируемый параметр меньше, но вероятность очень быстрого изменения a_B° в пределах области протонирования больше, чем вероятность подобного изменения ϵ_B или ϵ_{BH^+} .

Предполагая, что протонизация анизола описывается функцией H_0 и что a_B° не подвержена существенным изменениям в пределах области протонирования, методом распределения можно получить для анизола $pK^{\circ\circ} = -6,51$. Это хорошо согласуется с величиной $-6,54$, найденной спектрофотометрическим методом [51], и тем самым показывает, что метод распределения в общем случае позволяет правильно определять основность эфиров [52]. С другой стороны, он оказывается совершенно неприменимым к бензойной кислоте или нитробензолу (разд. 9.12); Арнетт и Ву приводят ряд подобных случаев.

Другие методы определения силы слабых оснований находят более или менее частное применение. Соотношение между смещением частоты водородной связи и силой основания (разд. 8.6) позволяет получить ценные данные для многих оснований, которые было бы трудно исследовать иным путем. Многие из этих методов, а также полученные с их помощью результаты рассмотрены в обзоре Арнетта [53]. Позднее Дено и Высотский [54] смогли ис-

пользовать спектроскопию комбинационного рассеяния света и критически рассмотрели возможность применения ядерного магнитного резонанса.

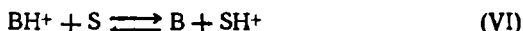
9.23. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Температурный коэффициент величины pK^∞ равен (разд. 2.20)

$$\frac{d(pK^\infty)}{dT} = -\frac{\Delta \bar{H}^\infty}{2,303RT^2} + \frac{d\varphi^\infty}{dT} \quad (64)$$

Если стандартным растворителем является вода, то член, содержащий ρ^∞ , при 300 К вносит в $\Delta \bar{H}^\infty$ только 36 кал/моль, что намного меньше экспериментальной ошибки любых известных данных; для типичных органических растворителей его влияние в несколько раз больше.

$\Delta \bar{H}^\infty$ равно изменению стандартной энтальпии реакции



в стандартном растворителе S.

В любой среде, отличной от стандартного растворителя, предельное значение изменения молярной энтальпии для превращения BH^+ в B будет равно

$$\Delta \bar{H}^\circ = \Delta \bar{H}^\infty - 2,303RT^2 \frac{d \lg (a_B^\circ / a_{BH^+}^\circ)}{dT} + \bar{H}_{H^+}^\circ - H_{SH^+}^\circ \quad (65)$$

Здесь $\bar{H}_{H^+}^\circ$ — молярная энтальпия всех форм сольватированного протона в исследуемой среде, $\bar{H}_{SH^+}^\circ$ — молярная энтальпия сольватированного протона в стандартном растворителе; пределом являются нулевые концентрации B и BH^+ . Это уравнение непосредственно вытекает из соотношения

$$\bar{H}_i - \bar{H}_i^\infty = -2,303RT^2 \frac{d \lg a_i^\circ}{dT} \quad (66)$$

Так как для двух оснований a и b , описываемых одной и той же функцией кислотности, отношение $a_B^\circ / a_{BH^+}^\circ$ имеет одинаковое значение, то для них и только для них

$$\Delta \bar{H}_a^\circ - \Delta \bar{H}_b^\circ = \Delta \bar{H}_a^\infty - \Delta \bar{H}_b^\infty \quad (67)$$

Температурный коэффициент функции кислотности равен

$$\frac{dH_x}{dT} = \frac{\bar{H}_{H^+} - \bar{H}_{SH^+}^{\circ} + \bar{H}_B^{\circ} - \bar{H}_B^{\circ\circ} - \bar{H}_{BH^+}^{\circ} + \bar{H}_{BH^+}^{\circ\circ}}{2,303RT^2} \quad (68)$$

Числитель в правой части уравнения (68) представляет собой разность между изменениями мольной энтальпии для превращения BH^+ в B в исследуемой и стандартной средах. Он также равен рассчитанному на 1 моль изменению стандартной энтальпии для процесса переноса эквивалентных бесконечно малых количеств B и H^+ из стандартной среды в исследуемую и переноса эквивалентного количества BH^+ в обратном направлении.

Гельбоштейн, Щеглова и Тёмкин [55] исследовали влияние температуры на индикаторное отношение I оснований типа H_0 в смесях серной кислоты с водой (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Термодинамические характеристики индикаторов типа H_0 при 50 °С [55]

Индикатор	$pK^{\circ\circ}$	$\Delta\mu^{\circ\circ}$	$\Delta\bar{H}^{\circ\circ}$	$\Delta\bar{S}^{\circ\circ}$
<i>n</i> -Нитроанилин	0,81	1190	4600	10,5
<i>o</i> -Нитроанилин	—0,36	—1240	3360	12,1
4-Хлор-2-нитроанилин	—1,09	—1610	3075	14,45
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	—3,07	—4530	1680	19,21
2,4-Динитроанилин	—4,42	—6530	420	21,5
6-Бром-2,4-динитроанилин	—6,59	—9710	0	30,14
2,4,6-Тринитроанилин	—9,08	—13 400	—3100	31,7

Величины $pK^{\circ\circ}$ для *n*-нитроанилина были получены экстраполяцией данных по разбавленным солянокислым растворам при каждой из исследованных температур, а именно при 20, 40, 60 и 80 °С. Для остальных индикаторов $pK^{\circ\circ}$ при каждой температуре определялись методом перекрывания. В действительности не наблюдается настоящего перекрывания между 2,4-динитроанилином и 6-бром-2,4-динитроанилином, между 6-бром-2,4-динитроанилином и 2,4,6-тринитроанилином. Так как для последних двух индикаторов пришлось воспользоваться неко-

торой экстраполяцией, данные по ним менее надежны, чем для остальных соединений. В каждом случае pK° линейно зависит от $1/T$ в пределах ошибок эксперимента. Величины pK° , $\Delta\mu^{\circ}$, $\Delta\bar{H}^{\circ}$ и $\Delta\bar{S}^{\circ}$ (все при температуре 50 °C) приведены в табл. 9.4.

Значения $\Delta\mu^{\circ}$ и $\Delta\bar{H}^{\circ}$ изменяются параллельно и между ними существует линейная зависимость

$$\Delta\bar{H}^{\circ} = 3940 + 0,49\Delta\mu^{\circ} \quad (69)$$

Стандартное отклонение равно 400, если рассматривать все индикаторы, и 160, если опустить два последних. Конечно, должна существовать подобная линейная зависимость между $\Delta\bar{S}^{\circ}$ и $\Delta\mu^{\circ}$, а также между $\Delta\bar{S}^{\circ}$ и $\Delta\bar{H}^{\circ}$.

В той степени, в какой ко всем этим основаниям приложима одна и та же функция кислотности, уравнение (69) должно выполняться во всех водных растворах кислот. В частности, оно должно выполняться и в 96,48%-ной серной кислоте, в растворе которой Арнетт и Бёрк [56] с помощью калориметрического метода определили $\Delta\bar{H}_i^{\circ}$ для процесса переноса ряда первичных анилинов из раствора в тетрахлорэтано в кислый раствор. Их измерения показали, что существует превосходная линейная зависимость между $\Delta\bar{H}_i^{\circ}$ и величинами $\Delta\mu^{\circ}$, вычисленными для превращения сопряженной кислоты в основание в водном растворе. Эта зависимость, судя по приведенному в статье Арнетта и Бёрка рисунку, имеет вид

$$\delta_M \Delta\bar{H}_i^{\circ} = -1,18\delta_M \Delta\mu^{\circ} \quad (70)$$

где δ_M — оператор Леффлера — Грюнвальда, отвечающий влиянию растворителя. Так как

$$\delta_M \Delta\bar{H}^{\circ} = \delta_M \bar{H}_B^{\circ} - \delta_M \bar{H}_{BH^+}^{\circ} \quad (71)$$

и

$$\delta_M \Delta\bar{H}_i^{\circ} = \delta_M \bar{H}_{BH^+}^{\circ} - \delta_M \bar{H}_{B(l)}^{\circ} \quad (72)$$

где $\bar{H}_B^{\circ}$ и $\bar{H}_{BH^+}^{\circ}$ — мольные энтальпии в кислом растворе, а $\bar{H}_{B(l)}^{\circ}$ — мольная энтальпия основания в инертном растворителе, то уравнения (69) и (70) приводят к

$$\delta_M \bar{H}_B^{\circ} - \delta_M \bar{H}_{B(l)}^{\circ} = \delta_M \Delta\bar{H}^{\circ} + \delta_M \Delta\bar{H}_i^{\circ} = -0,69\delta_M \Delta\mu^{\circ} \quad (73)$$

Таким образом, теплота не сопровождающегося протонированием переноса незаряженного основания из инертного растворителя в кислый раствор линейно связана с $\Delta\mu^\infty$ и, следовательно, с теплотой кислотно-основного превращения. Это не удивительно, если иметь в виду образование водородных связей между основанием и сильнокислыми компонентами концентрированной серной кислоты.

Как отметили Арнетт и Бёрк, простота найденных зависимостей является сильным аргументом в пользу правильности использованных значений pK^∞ и, следовательно, справедливости допущения перекрывания.

Приводимые Гельбштейном и др. величины dH_0/dT не обнаруживают резкой зависимости от концентрации кислоты. Производная dH_0/dT имеет минимальное значение, равное $-0,0025$, при 8%-ной концентрации серной кислоты. Для 12—18%-ной кислоты $dH_0/dT = -0,0020$, для 32—50%-ной кислоты $dH_0/dT = 0$. Затем наблюдается постепенное возрастание до значения $0,013$, соответствующего 100%-ной серной кислоте. Поэтому разность энтальпий в уравнении (68) изменяется от -1200 до 6000 кал/моль.

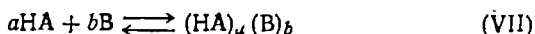
Арнетт и Башик [57] определили температурный коэффициент индикаторного отношения для серии индикаторов типа H_R в смесях серной кислоты с водой. С увеличением $\Delta\mu^\infty$ значения $\Delta\bar{H}^\infty$ и $\Delta\bar{S}^\infty$ уменьшаются, но зависимости, по-видимому, не являются линейными. Для 4,4',4''-тринитротрифенилкарбинола $\Delta\bar{S}^\infty$ достигает заметной величины 139 кал/°С, но для динитропроизводного $\Delta\bar{S}^\infty$ равно уже 82 кал/°С, а для 4,4'-диметокситрифенилкарбинола составляет -15 кал/°С. Такая величина энтропийных изменений должна отражать не только взаимодействие молекулы растворенного вещества с большим числом молекул растворителя, но также такое взаимодействие, степень которого сильно зависит от температуры, среды и структуры. Экспериментально обнаружено, что производная $dpK^\infty/d(1/T)$, по-видимому, не зависит от температуры в пределах исследованного интервала в 45°C , ио такое поведение может быть обманчивым.

При изменении температуры или концентрации кислоты величины $\Delta H_R/\Delta(1/T)$ изменяются каждый раз по-

своему. По мере увеличения концентрации кислоты выше 65% они неизменно становятся более положительными. В 80%-ной кислоте $\Delta H_R/\Delta(1/T) = -0,034$, что соответствует разности энтальпий в уравнении (68), равной $-13,5$ ккал.

9.24. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЛОХО ДИССОЦИИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Наиболее простыми для интерпретации являются кислотно-основные реакции, которые не сопровождаются значительной диссоциацией на ионы. В этом случае длиннодействующие эффекты оказывают очень малое влияние, и основная протекающая реакция



хорошо объясняется законами идеальных растворов. Вследствие гомосопряжения (разд. 8.8) зачастую не наблюдается одновременного равенства коэффициентов a и b единице, хотя для одного из коэффициентов такое равенство соблюдается в большинстве случаев (если не всегда). Литературные данные, относящиеся к подобным реакциям в инертных растворителях типа бензола, хлороформа, анизола и четыреххлористого углерода, тщательно и критически рассмотрены в обзоре, составленном ведущим исследователем в этой области [58]. Обширные исследования кислотно-основных реакций в уксусной кислоте проведены Кольтгофом и Брукенштейном [59].

Наиболее изучены водные растворы: в них велика диссоциация на ионы и существенны длиннодействующие взаимодействия, но последние до некоторой степени удаётся предсказать с помощью теории Дебая — Хюккеля. Наиболее трудными для изучения системами следует считать промежуточные, в которых значительны концентрации ионов, а длиннодействующие силы более существенны и труднее предсказуемы, чем в водных растворах. Имеется ценная работа Гасса и Кольтгофа [60] по кислотно-основным реакциям в метаноле, где не наблюдалось ни гомо-, ни гетеросопряжения. Весьма обширные иссле-

дования растворов в ацетонитриле, где важную роль играет сопряжение, выполнены Кольтгофом и Котзи; они систематизированы в обзоре Котзи [61].

9.25. ПОВЕДЕНИЕ ИНДИКАТОРОВ В НИТРОМЕТАНЕ И СУЛЬФОЛАНЕ

Интерес к нитрометану и сульфолану (тетраметилен-сульфону) вызван тем, что они могут быть использованы в качестве растворителей при изучении очень сильных кислот и очень слабых оснований. Эти растворители обладают средней диэлектрической проницаемостью (36 и 38), но плохо сольватируют ионы. Степень диссоциации на ионы значительна для четвертичных аммониевых солей [62, 63], но мала для таких солей, где между катионом и анионом существует сильная водородная связь. Нитрометан трудно очистить до такой степени, чтобы он обладал воспроизводимыми свойствами; сульфолан этим недостатком не обладает.

Измерения, проведенные с индикаторами типа H_0 в растворах серной кислоты в нитрометане [62, 64] и в сульфолане [65], согласуются со следующими предположениями: 1) при реакции индикаторного основания В с кислотой HA образуются два вида ионных пар, $BH^+ \cdots A^-$ и $BH^+ \cdots A(HA)_2^-$, ни одна из которых в значительной степени не диссоциирует на свободные ионы; 2) константы равновесия K_1 и K_3 для образования этих ионных пар не зависят от концентрации кислоты, по крайней мере до концентрации 1 М; отсюда следует, что в этом интервале концентраций коэффициенты активности близки к единице; 3) отношение $\alpha = K_1/K_3$ одинаково для различных индикаторов типа H_0 ; 4) определяемое спектрофотометрически индикаторное отношение I равно

$$\frac{[BH^+ \cdots A^-] + [BH^+ \cdots A(HA)_2^-]}{[B]}$$

Из этих предположений следует, что если концентрация кислоты (c_A) велика по сравнению с концентрацией индикатора, то

$$-\lg(c_A + \alpha c_A^3) = pK_1 - \lg I \quad (74)$$

Таблица 9.5

 pK° индикаторов в нитрометане [62]

Индикатор	pK°_{VIII}	$pK^{\circ\circ}_{ш}$	$pK^{\circ}_{VIII} - 4,09$
4-Хлор-2-нитроанилин	3,06	—1,03	—1,03
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	0,75	—3,27	—3,34
2,4-Динитроанилин	—0,08	—4,53	—4,17
6-Бром-2,4-динитроанилин	—2,37	—6,68	—6,46

Таблица 9.6

Наблюдаемые и вычисленные значения H_0 в нитрометане [62]

Значения H_0	$\lg c_A$					
	0	—0,5	—1,0	—1,5	—2,0	—2,5
Наблюдаемые	—3,15	—1,66	—0,23	1,03	1,95	2,64
Вычисленные	—3,16	—1,66	—0,19	1,11	1,97	2,49

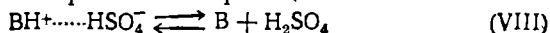
Таблица 9.7

 pK° индикаторов в сульфолане [65]

Индикатор	pK°_{rel}	$pK^{\circ\circ}_{ш}$
4-Хлор-2-нитроанилин	—1,03	—1,03
2,5-Дихлор-4-нитроанилин	—2,12	—1,78
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	—3,37	—3,32
2,4-Динитроанилин	—4,36	—4,53
Бензальацетофенон	—5,55	—5,73
6-Бром-2,4-динитроанилин	—6,55	—6,71
Антрахинон	—8,64	—8,27
2,4,6-Тринитроанилин	—8,82	—9,41

Для большей части индикаторов, исследованных в нитрометане (табл. 9.5 и 9.6) и в сульфолане (табл. 9.7), имеются значительные области перекрывания, внутри которых разности $\lg I$ с удовлетворительной точностью постоянны. Используемый в сульфолане набор индикаторов имеет некоторые пробелы в области высокой

кислотности, но здесь с изменением концентрации кислоты $\lg I$ изменяется так медленно, что этот недостаток не является очень серьезным. Для 4-хлор-2-нитроанилина в нитрометане значение pK_{VIII} , т. е. отрицательного логарифма константы равновесия реакции



может быть непосредственно определено по поведению в растворах с низкой концентрацией кислоты, где величиной κ_A^2 можно пренебречь. Для последующих индикаторов используется метод перекрывания. pK_{VIII}° изменяются параллельно pK_w° , относящимся к разбавленным водным растворам, причем параллелизм соблюдается гораздо лучше, чем можно было бы ожидать. Это можно оценить сравнением величин $pK_{VIII}^\circ - 4,09$ и pK_w° (табл. 9.5).

Если функцию кислотности для растворов серной кислоты в нитрометане определить как

$$H_0 = pK_{VIII}^\circ - 4,09 - \lg I \quad (75)$$

то можно считать, что в воде и в нитрометане равные значения H_0 соответствуют равной степени протонирования 4-хлор-2-нитроанилина. С умеренной степенью приближения это будет справедливо и для других оснований типа H_0 .

На рис. 9.14 показана зависимость определенной таким образом функции H_0 от $\lg c_A$ как для чистой серной кислоты, так и для кислоты, содержащей различные количества бисульфата пиридиния. Применимость уравнения (74) к сернокислым растворам иллюстрируется в табл. 9.6, где значения H_0 , взятые из сглаженных экспериментальных данных, сравниваются с вычисленными по уравнению $-4,09 - \lg(c_A + 1450 c_A^2)$. Как и предсказывает уравнение, наклон кривой для чистой серной кислоты близок к -3 при высоких концентрациях и к -1 при низких (рис. 9.14). Соответствие с опытными данными не улучшается при добавлении в уравнение третьего члена, отвечающего присутствию ионных пар $BH^+ \cdots ANA^-$.

Величины pK_{rel}° , определенные Арнеттом и Доути [65] для сернокислых растворов в сульфолане, приведены в табл. 9.7. pK_{rel}° определяется как

$$pK_{rel}^\circ = pK_{VIII}^\circ - pK_{rel}^\circ - 1,03 \quad (76)$$

где $pK_{\text{ref}}^{\circ} = pK_{\text{VII}}^{\circ}$ для 4-хлор-2-нитроанилина. В интервале концентрации кислоты от 0,1 до 1 М наклон зависимости $pK_{\text{rel}}^{\circ} - \lg I$ от $\lg c_A$ равен $-2,8$, что близко к -3 . Здесь также наблюдается тесный параллелизм величин pK_{rel}° и pK_w° : уравнение

$$pK_{\text{rel}}^{\circ} = -0,20 + 0,955 pK_w^{\circ} \quad (77)$$

описывает экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением 0,25.

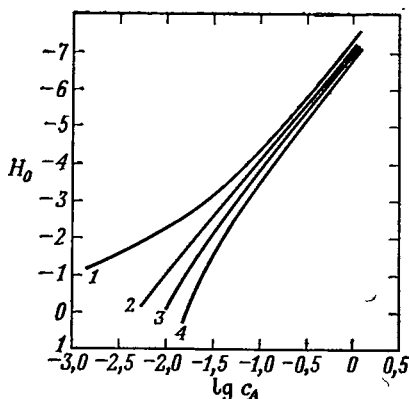


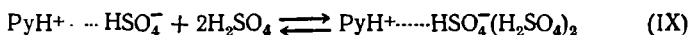
Рис. 9.14. Зависимость функции кислотности от молярной концентрации серной кислоты (нитрометан, 25 °C) [62].

Концентрация добавленного бисульфата пиридиния, М: 1 — 0; 2 — 0,0048; 3 — 0,0096; 4 — 0,0192.

Предположения, на которые опирается уравнение (74), подтверждаются и следующими соображениями. Нитрометан имеет диэлектрическую проницаемость 39, что больше, чем 33 у метанола, но не обладает такой выраженной способностью к сольватации анионов, как гидроксилсодержащие растворители. Из данных по электропроводности следует, что в нитрометане константа ассоциации бисульфата пиридиния равна 600 [62]. При такой константе степень диссоциации ионных пар в 0,1 М растворе будет составлять только 15%. Это и не удивительно, так как в похожем растворителе — нитробензоле, диэлектрическая проницаемость которого всего на 3 единицы мень-

ше, чем нитрометана, соли четвертичных аминов в значительной степени существуют в виде ионных пар (разд. 8.7). Так как сопряженные кислоты индикаторов, приведенных в табл. 9.5, на много порядков менее кислы, чем ионы пиридиния, они должны образовывать с анионом более прочную водородную связь.

Если бы образованные индикатором ионные пары $\text{BH}^+ \cdots \text{HSO}_4^-$ были подвержены значительной диссоциации, то при данной концентрации кислоты величина I уменьшалась бы с увеличением концентрации индикатора. Тщательное исследование, при котором концентрация индикаторов изменялась в 10—12 раз, не выявило такого эффекта для двух индикаторов при концентрации кислоты 0,05 М и выше; возможно, он проявляется для 4-хлор-2-нитроанилина при концентрациях кислоты ниже 0,005 М. Далее, если бы имела место значительная диссоциация, то добавление частично диссоциированной соли, каковой является бисульфат пиридиния, привело бы к большему уменьшению I . Как видно из рис. 9.14, некоторое уменьшение наблюдается, но его вполне можно объяснить реакцией



Что касается предположения 4 (см. стр. 389), то оно выглядит особенно правдоподобным, так как можно использовать такую область спектра, где в заметной степени не поглощают ни ионные пары, ни BH^+ . Однако в общем случае образование водородных связей и ионных пар, по-видимому, не оказывает сильного влияния на ультрафиолетовые спектры органических катионов.

Предположение 3 подтверждается постоянством разности величин $\lg I$ для перекрывающихся индикаторов в таких областях, где быстро изменяются относительные количества $\text{BH}^+ \cdots \text{HSO}_4^-$ и $\text{BH}^+ \cdots \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$.

Если руководствоваться степенью протонирования 4-хлор-2-нитроанилина, то разбавленные растворы серной кислоты в нитрометане примерно на 2 логарифмические единицы кислее, чем растворы той же концентрации в сульфолане. Последние примерно на столько же кислее растворов в уксусной кислоте, а уксуснокислые растворы в свою очередь более кислые, чем водные, причем здесь

разница несколько больше [62, 65]. Некоторые из этих соотношений легко объяснимы. И вода и уксусная кислота в 100%-ной серной кислоте практически полностью превращаются в свои сопряженные кислоты, в то время как нитрометан и сульфолан — лишь в незначительной степени. В воде серная кислота превращается в ион гидроксония H_3O^+ , менее легко отдающий протон; в уксусной кислоте она, по-видимому, образует ионные пары, содержащие сопряженную кислоту растворителя. Эти ионные пары являются лучшими донорами протона по сравнению с H_3O^+ , но худшими — по сравнению с H_2SO_4 . Различие между растворителями в нитрометане и в сульфолане указывает на то, что вещества типа $\text{BH}^+ \cdots \text{HSO}_4^-$ нитрометан сольватирует более прочно, чем сульфолан, или вещества B и H_2SO_4 — менее прочно, чем сульфолан. Возможно и совместное действие обоих эффектов.

Альдер, Чалкли и Уайтинг [66] опубликовали краткое сообщение о поведении в сульфолане некоторых очень сильных кислот. На основании реакции с индикаторами типа H_0 они пришли к выводу, что в 0,1 М растворе серная кислота сильнее соляной в 1,3 раза, бромистоводородная — в 3,6 раза, фторсульфоновая, хлорная и борфтористоводородная — примерно в 6 раз, а HPF_6 — в 7 раз.

При наличии гомосопряжения степень превращения основания в его сопряженную кислоту и, следовательно, скорость реакций с участием кислот изменяются быстрее, чем концентрация кислоты в первой степени. Например, так обстоит дело в реакции присоединения HCl к изобутилену в нитрометане, которая имеет второй порядок по HCl [67].

9.26. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Одним из интересных свойств диметилсульфоксида является необычайно широкий (около 30 логарифмических единиц) интервал кислотности, который удается получить в этом растворителе в пределах разбавленных растворов. Это делает возможным количественные исследования очень

слабых кислот*. Так как диметилсульфоксид очень сильно сольватирует катионы (разд. 8.11) и имеет относительно высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 47$), то разнообразные щелочные соединения и четвертичные аммониевые соли ведут себя в нем как сильные электролиты. При образовании водородных связей диметилсульфоксид выступает как активный акцептор, поэтому в нем наверняка не наблюдается гомосопряжения [68]. Исключение представляют алкоголяты, в случае которых имеется сильное гомосопряжение и возможна неполная диссоциация ионных пар. Поведение кислотно-основных систем в воде и в диметилсульфоксиде имеет много общего; в диметилсульфоксиде даже можно использовать удобный стеклянный электрод (разд. 9.2).

Ричи и Ушолд [6] установили электрометрическую шкалу рН в диметилсульфоксиде по разбавленным растворам моногидрата толуолсульфокислоты, для которого при концентрациях 10^{-4} — 10^{-2} М э. д. с. линейно зависит от логарифма концентрации кислоты с наклоном 0,059, характерным для сильных кислот. Предполагалось, что вода значительно менее основна, чем растворитель, так что наблюдаемая картина относится к поведению сильной кислоты, а не соли оксония. При титровании разнообразных слабых кислот в 0,001 М концентрации цезиевой солью диметилсульфоксида ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{Cs}$) зависимость э.д.с. от $\lg x/(1-x)$, где x —оттитрованная доля, линейна и имеет наклон 0,059. Это указывает на то, что электрод функционирует правильно, а осложнения, вызванные неполной диссоциацией цезиевой соли или гомосопряжением, несущественны. Эти электрометрически найденные рК приведены в табл. 9.8.

Возможность электрометрического определения рН и справедливость установленной шкалы рН подтверждается спектрофотометрическим определением степени ионизации 2,6-динитро-4-хлорфенола [6], 4-нитрофенола и 2,4-динитрофенола [68]. Использование этих перекрывающихся индикаторов приводит к рК уксусной кислоты,

* Для подобных исследований необходим диметилсульфоксид весьма высокой степени чистоты. Обзор по методам очистки диметилсульфоксида опубликован Редди [104]. — *Прим. перев.*

Таблица 9.8

pK° кислот в диметилсульфоксиде (ДМСО)
и в циклогексиламинe (ЦГА)

Кислота	ДМСО ^а	ЦГА ^б
Азотистоводородная кислота	7,9	
9-Метоксикарбонилфлуорен	10,3	
4-Нитрофенол	10,4	
Уксусная кислота	11,6	
Нитрил малоновой кислоты	11,0	
Бензоилацетон	12,1	
<i>трис</i> -(<i>п</i> -Нитрофенил)метан	12,2	
Синильная кислота	12,9	
Ацетилацетон	13,4	
2,4-Динитроанилин	14,8	
Нитрометан	15,9	
9-Фенилфлуорен	16,4	(16,4)
4-Нитроанилин	18,4	
Инден	18,5	17,8
9-Метилфлуорен	19,7	
4,5-Метилефенантрен	20,0	20,5
Флуорен	20,5	20,6
9-Фенилксантен	24,1	26,4
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	26,8	
<i>н</i> -Пропиловый спирт	26,2	
Трифенилметан	27,1	29,4
Дифенилметан	28,5	31,0
Диметилсульфоксид	31,2	

^а Данные по трем последним соединениям, 4-нитроанилину и 9-фенилксантену взяты из работ Штайнера с сотр. [69, 70], остальные — из работ Ричи и Ушолда [6, 71].

^б Из работы Стрейтвизера и сотр. [74].

равному 11,4, в то время как величина, найденная Ричи и Ушолдом электрометрически, равна 11,6.

С помощью спектрофотометрического метода Штайнер и др. [69, 70] установили, что разность pK 9-фенилфлуорена и 2,4-динитроанилина равна 1,9, а флуорена и 2,4-динитроанилина — 5,8. Хорошее согласие с величинами 1,6 и 5,7, найденными электрометрически, дает дополнительное подтверждение применимости электрометрического метода и позволяет на твердой основе перевести результаты Штайнера в абсолютную шкалу.

Значения pK двух спиртов основаны на положении равновесия реакции трифенилметана с алкоголями цезия [71]. Применительно к диметилсульфоксиду та же методика приводит к $pK = 31,3$, что находится в хорошем соответствии со значением Штайнера.

По шкале, установленной для разбавленного раствора сильной кислоты в диметилсульфоксиде, pH 0,01 М раствора цезиевого производного диметилсульфоксида в диметилсульфоксиде равно примерно 29. pH любого разбавленного раствора в воде можно интерпретировать как $-\lg[H_3O^+]$, если пренебречь незначительными отклонениями раствора от идеального. В диметилсульфоксиде аналогичное отождествление pH с величиной $-\lg [(CH_3)_2SOH^+]$ справедливо лишь до тех пор, пока система не слишком основна. Ясно, однако, что концентрация 10^{-29} М не имеет физического смысла. Цифра 29 в показателе степени означает, что изменение стандартного потенциала при переносе протона, скажем, из 0,01 М раствора сильной кислоты в раствор с pH 29 в 27 раз больше величины 2,303 RT , т. е. при 25 °С составляет 36 800 кал.

927. ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ
И СИЛА ОСНОВАНИЙ
В ДРУГИХ ВЫСОКООСНОВНЫХ
СРЕДАХ*

В циклогексилаmine как растворителе при использовании его цезиевого производного удалось определить pK значительного числа относительно кислых углеводов [74]. Величины, приведенные в табл. 9.8, основаны на произвольном допущении о равенстве pK 9-фенилфлуорена в циклогексилаmine и в диметилсульфоксиде. Однако, как видно из данных таблицы, между pK в этих двух растворителях имеются существенные расхождения, которые, по-видимому, увеличиваются с ростом pK . В этой связи Штайнер и Старки [70] отметили значительную зависимость от растворителя относительной силы C—H—

* Имеются недавно опубликованные обзоры Рочестера [72] и Боудена [73].

кислоты — 9-фенилфлуорена и N—H-кислоты — *n*-нитроанилина. Здесь, как и в других случаях, невозможна абсолютная мера силы кислоты, не зависящая от среды.

Стюарт и сотр. [75, 76] построили шкалу H_- , используя перекрывающийся ряд нитроанилинов и нитродифениламинов*. Этот ряд простирается от 2,4,6-тринитроанилина, для которого прямыми измерениями в разбавленном водном растворе было найдено $pK^\infty = 12,20$, до 4-нитроанилина, для которого методом перекрывания установлено $pK^\infty = 18,37$. pK^∞ перекрывающихся индикаторов достаточно близки, и в различных смесях диметилсульфоксида с водой, содержащих 0,011 М гидроокиси тетраметиламмония, разности их $\lg I$ не зависят от состава растворителя. Однако отличие найденных pK^∞ от полученных в смесях воды с сульфоланом достигает 0,3 единицы.

9.28. СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ В СИЛЬНООСНОВНЫХ СРЕДАХ

В смесях метанола с диметилсульфоксидом, содержащих 0,025 М метилата натрия, функция H_- круто возрастает при увеличении содержания диметилсульфоксида, причем зависимость H_- от мольной доли диметилсульфоксида не очень сильно отличается от линейной (рис. 9.15). Как показано на рис. 9.16, логарифм удельной скорости рацемизации (+)-2-метил-3-фенилпропионитрила также примерно линейно зависит от H_- с наклоном 0,87. Скорость рацемизации приблизительно равна скорости дейтерообмена, и поэтому наблюдаемая скорость реакции является, вероятно, скоростью отрыва протона с образованием симметричного или быстро рацемизирующегося карбаниона. Заслуживает внимания не только большое общее изменение скорости рацемизации или положения

* Дейруп и я использовали символ H_0 для функции кислотности, построенной по индикаторной реакции $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$, и предложили символ H_- для функции, построенной по реакции $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$. Шкала H_- для водных растворов была создана Бойдом [77] с помощью C—H-кислот, содержащих нитрильную группу; шкалу H_+ для тех же систем установили Джаффе и Изакс [78]. Для систем сильная кислота — вода ни одна из шкал очень сильно не отличается от H_0 .

равновесия индикаторной реакции, но также и большое изменение, вызываемое весьма малыми добавками диметилсульфоксида.

Большой общий эффект понять не трудно. Разумно предполагать, что отрицательный заряд метилат-иона

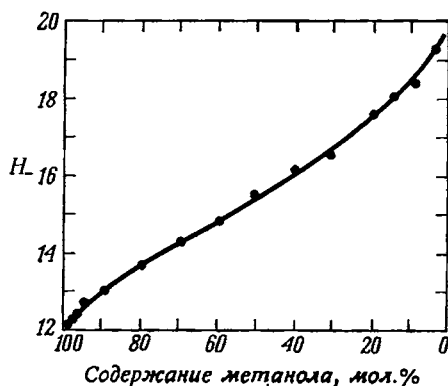


Рис. 9.15. H_- как функция содержания метанола в смесях метанола с диметилсульфоксидом при концентрации метилата натрия 0,025 М (25 °С) [79].

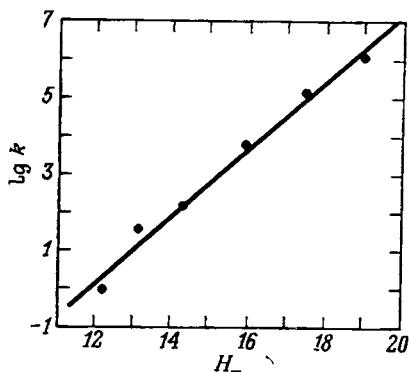
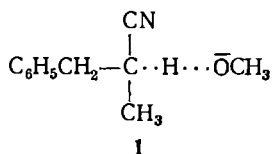


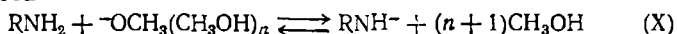
Рис. 9.16. Влияние основности среды на скорость рацемизации (+)-2-метил-3-фенилпропионитрила в смесях диметилсульфоксида с метанолом, содержащих 0,025 М метилата натрия (25 °С) [79].

сильно локализован, а заряд аниона использованных индикаторов или переходного состояния 1



в значительной степени рассредоточен. Поэтому величина $\Delta\mu^\circ$ для образования аниона индикатора или переходного состояния с участием метилат-иона в диметилсульфоксиде должна быть более отрицательной, чем в растворителях типа метанола, сильно сольватирующих анионы (разд. 8.14).

Труднее объяснить приближенно линейную зависимость $\Delta\mu^\circ$ или $\Delta\mu^\neq$ от мольной доли диметилсульфоксида. При образовании водородных связей этот растворитель выступает как сильнейший акцептор. При его смешении с водой выделяется большое количество тепла: 600 кал/моль при мольной доле диметилсульфоксида 0,35 [80]. Сильное взаимодействие такого же типа, вероятно, происходит и в смесях диметилсульфоксида с метанолом, что уменьшает возможность сольватации метилат-ионов метанолом. Но для того, чтобы объяснить это явление исходя из процесса



потребовалась бы, по-видимому, непомерно большая величина n .

Скорости реакций иодистого метила с гидроксил-ионом в смесях диметилсульфоксид — вода, с метилат-ионом в смесях метанол — диметилсульфоксид, с этилат-ионом в смесях этанол — диметилсульфоксид быстро и примерно линейно возрастают с увеличением мольной доли диметилсульфоксида [81]. Та же картина наблюдается и для ряда других реакций метилат-иона в смесях метанол — диметилсульфоксид [82].

Функция H_- разбавленных (0,011 М) растворов гидроксида тетраметиламмония с увеличением мольной доли диметилсульфоксида возрастает почти линейно от 12 в воде до 21,2 при мольной доле 0,85 [76]. При более высо-

ком содержании диметилсульфоксида H_- резко возрастает, достигая значения 26,2 при мольной доле 0,996. Для реакции иодистого метила с гидроксил-ионом также наблюдается быстрое и почти линейное увеличение $\lg k$ при повышении мольной доли диметилсульфоксида [81]. Скорость реакции этилацетата с едким натром изменяется значительно медленнее: при мольной доле 0,7 реакция ускоряется только в 9 раз [83].

Если принять, что при 25 °С активность воды в смесях с диметилсульфоксидом будет такой же, как и при 70 °С [80], то для объяснения возрастания H_- на основании реакции типа (X) потребовалась бы величина $n = 11$. Но так как теплота смешения велика и отрицательна, увеличение содержания диметилсульфоксида должно уменьшать активность воды при 25 °С быстрее, чем при 70 °С. Поэтому предсказываемая величина n должна быть значительно меньше 11. В понимании этих явлений существенную помощь могли бы оказать данные по влиянию умеренных концентраций диметилсульфоксида на стандартный потенциал гидроокисей щелочных металлов и солей объемистых анионов с щелочными металлами в водных растворах.

В *трет*-бутиловом спирте исследовано влияние диметилсульфоксида и сульфолана на функцию H_- (с помощью нитроанилинов) и на скорость ряда реакций с участием *трет*-бутилатов [84], но в этом растворителе ситуация осложняется сильной ассоциацией ионов. Вероятно, именно поэтому даже при 0,001 М концентрациях функция H_- для растворов гидроокиси тетраметиламмония на три с лишним единицы более положительна, чем для растворов бутилата калия.

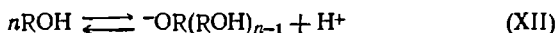
9.29. ОСНОВНОСТЬ АЛКОГОЛЯТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В диметилсульфоксиде щелочные соли карбоновых кислот (или фенолов), а также щелочные производные фенилметанов являются, по-видимому, сильными электролитами, для которых отсутствуют осложнения, вызываемые гомосопряжением. Совсем иная картина наблю-

дается для алкоголятов щелочных металлов. Штайнер и Гильберт [69] работали с алкоголями калия и использовали в качестве индикаторов углеводороды. Они установили, что *н*- и *трет*-бутиловый спирты участвуют в реакции



для которой pK на 3,8 единицы меньше, чем pK растворителя, при условии, что отношение $[\text{RON}]/[\text{RO}^-]$ меньше 1/2. Когда это отношение больше 1/2, с увеличением концентрации спирта pH уменьшается значительно быстрее, что свидетельствует о замене реакции (XI) реакцией



Уменьшение pH в случае *н*-бутилового спирта происходит быстрее, чем для *трет*-бутилового спирта. Вероятно, из-за пространственных влияний третичные спирты взаимодействуют с третичными алкоголят-ионами в меньшей степени, чем первичные спирты с первичными алкоголят-ионами.

Удельная скорость рацемизации метилфенилпропионитрила в *трет*-бутиловом спирте с *трет*-бутилатом калия в $4 \cdot 10^6$ раз больше, чем в метиловом спирте с метилатом калия [85]. Это согласуется с выводами Штайнера и Гильберта о большем гомосопряжении в случае первичных алкоголят-ионов по сравнению с третичными.

Имеются кинетические данные, свидетельствующие о неполной диссоциации в диметилсульфоксидном растворе по крайней мере некоторых алкоголятов [86]. Удельная скорость рацемизации 1-фенил-1-метокси-1-D-этана в диметилсульфоксидном растворе, содержащем *трет*-бутилат калия и 0,9 экв *трет*-бутилового спирта, имеет примерно половинный порядок по основанию при его концентрации от 0,05 до 0,23 М. Скорость значительно уменьшается при добавлении иодистого калия, который в этом растворителе является сильным электролитом. Когда содержание *трет*-бутилата натрия составляет только 0,32 экв на 1 экв *трет*-бутилового спирта, удельная скорость приблизительно в 100 раз меньше, чем в присутствии *трет*-бутилата калия,

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейтс Р., Определение рН, изд-во «Химия», Л., 1968.
2. King E. J., Acid-Base Equilibria, The Macmillan Co., New York, 1965.
3. Romberg E., Cruse K., Z. Elektrochem., 63, 404 (1959).
4. Coetzee J. F., Progr. Phys. Org. Chem., 4, 64 (1967) и цитированная там литература.
5. Kolthoff I. M., Reddy T. B., Inorg. Chem., 1, 189 (1962).
6. Ritchie C. D., Uschold R. E., J. Am. Chem. Soc., 89, 1721, 2752 (1967).
7. Paul M. A., Long F. A., Chem. Rev., 57, 1 (1957).
8. Bascombe K. N., Bell R. P., J. Chem. Soc., 1959, 1096.
9. Hammett L. P., Deyrup A. J., J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
10. Jorgenson M. J., Hartter D. R., J. Am. Chem. Soc., 85, 878 (1963).
11. Yates K., Wai H., J. Am. Chem. Soc., 86, 5408 (1964).
12. Shankman S., Gordon A. R., J. Am. Chem. Soc., 61, 2370 (1939).
13. Arnett E. M., Mach G. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 1177 (1966).
14. Hyman H. H., Kilpatrick M., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc., 79, 3668 (1957).
15. Bell R. P., Bascombe K. N., McCoubrey J. C., J. Chem. Soc., 1956, 1286.
16. Högfeldt E., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., 82, 15 (1960).
17. Hantzsch A., Z. Elektrochem., 29, 221 (1923); 30, 194 (1924); 31, 167 (1925).
18. Arnett E. M., Mach G. W., J. Am. Chem. Soc., 86, 2671 (1964).
19. Hinman R. L., Lang J., J. Am. Chem. Soc., 86, 3796 (1964).
20. Yates K., Stevens J. B., Katritzky A. R., Can. J. Chem. 42, 1957 (1964).
21. Johnson C. D., Katritzky A. R., Shakir N., J. Chem. Soc., B1967, 1235.
22. Deno N. C., Jaruzelski J. J., Schriesheim A., J. Am. Chem. Soc., 77, 3044 (1955).
23. Deno N. C., Groves P. T., Saines G., J. Am. Chem. Soc., 81, 5790 (1959).
24. Arnett E. M., Mach G. W., J. Am. Chem. Soc., 88, 1177 (1966).
25. Yates K., Riordan J. C., Can. J. Chem., 43, 2328 (1965).
26. Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. L., Peterson H. J., J. Am. Chem. Soc., 81, 2344 (1959).
27. Bunnett J. F., Olsen F. P., Chem. Commun., 1956, 601; Can. J. Chem., 44, 1899, 1917 (1966).
28. Hammett L. P., Chapman R. P., J. Am. Chem. Soc., 56, 1282 (1934).
29. Boyd R. H., J. Am. Chem. Soc., 85, 1555 (1963).
30. Sweeting L. M., Yates K., Can. J. Chem., 44, 2395 (1966).
31. Taft R. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 82, 1965 (1960).
32. Wyatt P. A. H., Discussions Faraday Soc., 24, 162 (1957).
33. Brand J. C. D., J. Chem. Soc., 1950, 997.
34. Deno N. C., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., 76, 244 (1954).

35. *Hough A., Savage W., van Marle D. J.*, Chem. Met. Eng., **23**, 666 (1920).
36. *Hantzsch A.*, Z. Physik. Chem., **61**, 257 (1907); **65**, 41 (1908).
37. *Long F. A., Paul M. A.*, Chem. Rev., **57**, 935 (1957).
38. *Paul M. A.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3813 (1950); **74**, 141 (1952).
39. *Long F. A., Bakule R.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2313 (1963).
40. *Zucker L., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2791 (1939).
41. *Westheimer F. H., Kharasch M. S.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1871 (1946).
42. *Rosenthal D., Taylor T. I.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2684 (1957).
43. *Schubert W. M., Quacchia R. H.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1278, 1284 (1963).
44. *Арнетт Е. М.*, в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 195.
45. *Flexser L. A., Hammett L. P., Dingwall A.*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2103 (1935).
46. *Stewart R., Yates K.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6355 (1958).
47. *Davis C. T., Geissman T. A.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3507 (1954).
48. *Katritzky A. R., Waring A. J., Yates K.*, Tetrahedron, **19**, 4651 (1963).
49. *Reeves R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2240 (1966).
50. *Arnett E. M., Wu C. Y., Anderson J. N., Bushick R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1674 (1962).
51. *Arnett E. M., Wu C. Y.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5660 (1960).
52. *Arnett E. M., Wu C. Y.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1680, 1684 (1962).
53. *Арнетт Е. М.*, в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 195.
54. *Deno N. C., Wisotsky M. J.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1735 (1963).
55. *Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Темкин М. И.*, ЖНХ, **1**, 506 (1956).
56. *Arnett E. M., Burke J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4308 (1966).
57. *Arnett E. M., Bushick R. D.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1564 (1964).
58. *Davis M. M.*, Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents, Natl. Bur. Std. Monograph 105, 1968.
59. *Kolthoff I. M., Bruckenstein S.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1 (1956); **79**, 1 (1957); *Bruckenstein S., Kolthoff I. M.*, *ibid.*, **78**, 10, 2974 (1956); **79**, 5915 (1957).
60. *Guss L. S., Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1494 (1940).
61. *Coetzee J. F.*, Progr. Phys. Org. Chem., **4**, 45 (1967).
62. *Van Looy H., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3872 (1959).
63. *Burwell R. L., Langford C. H.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3799 (1959).
64. *Smith L. C., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 301 (1950); *Natoli R.*, Ph. D. Dissertation, Columbia University, 1955, Univ. Microfilms Publ. 21809.
65. *Arnett E. M., Douty C. F.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 409 (1964).
66. *Alder R. W., Chalkley G. R., Whiting M. C.*, Chem. Commun., **1966**, 405.
67. *Pocker Y.*, J. Chem. Soc., **1960**, 1292.
68. *Clare B. W., Cook D., Ko E. C. F., Mac Y. C., Parker A. J.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1911 (1966).

69. *Steiner E. C., Gilbert J. M.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 382 (1965).
70. *Steiner E. C., Starkey J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2751 (1967).
71. *Ritchie C. D., Uschold R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2960 (1967).
72. *Rochester C. H.*, Quart. Rev. (London), **20**, 511 (1966).
73. *Bowden K.*, Chem. Rev., **66**, 119 (1966).
74. *Streitwieser A., Jr., Ciuffarin E., Hammons J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 63 (1967).
75. *Stewart R., O'Donnell J. P.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 493 (1962); Can. J. Chem., **42**, 1681 (1964).
76. *Dolman D., Stewart R.*, Can. J. Chem., **45**, 911 (1967).
77. *Boyd R. H.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4288 (1961).
78. *Isaks M., Jaffé H. H.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2209 (1964).
79. *Stewart R., O'Donnell J. P., Cram D. J., Rickborn B.*, Tetrahedron, **18**, 917 (1962).
80. *Kentämaa J., Lindberg J. J.*, Suomen Kemistilehti, **B33**, 32, 98 (1960).
81. *Murto J.*, Suomen Kemistilehti, **B34**, 92 (1961).
82. *Kingsbury C. A.*, J. Org. Chem., **29**, 3262 (1964).
83. *Tommila E., Murto M.-L.*, Acta Chim. Scand., **17**, 1947 (1963).
84. *Bethell D., Cockerill A. F.*, J. Chem. Soc., **B1966**, 913, 917, 920; *Cockerill A. F., Rottschaefer S., Saunders W. H., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 901 (1967).
85. *Cram D. J., Rickborn B., Kingsbury C. A., Haberfield P.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3678 (1961).
86. *Cram D. J., Kingsbury C. A., Rickborn B.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3688 (1961).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА ОБЩАЯ

87. *Rochester C. H.* Acidity Functions, Academic Press, London, 1970.

К РАЗДЕЛАМ 9.1—9.5.

88. *Шатеништейн А. И.*, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, М., 1949.
89. *Шатеништейн А. И.*, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, изд-во АН СССР, М., 1960.
90. *Измайлов Н. А.*, Электрохимия растворов, изд-во «Химия», М., 1966.

К РАЗДЕЛУ 9.4

91. *Bolton P. D., Johnson C. D., Katritzky A. R., Shapiro S. A.*, «Consistency of the Indicator Overlap Method with Linear Free Energy—Enthalpy Correlations», J. Am. Chem. Soc., **92**, 1567 (1970).

К РАЗДЕЛУ 9.8

92. *Sierra J., Ojeda M., Wyatt P. A. H.*, «The D_0 Acidity Function in Deuterium Sulphate Solutions at 25 °C», J. Chem. Soc., **B1970**, 1570.

93. Винник М. И., «Функции кислотности водных растворов сильных кислот», Усп. хим., **35**, 1922 (1966).

К РАЗДЕЛАМ 9.9, 9.10 и 9.13

94. Халдна Ю. Л., «Слабые основания в водных растворах сильных кислот; роль специфической сольватации», Реакц. спос. орг. соед., **5**, 489 (1968).
95. Родима Т. К., Халдна Ю. Л., «К учету коэффициентов активности при сравнении функций кислотности», Реакц. спос. орг. соед., **7**, 1273 (1970).

К РАЗДЕЛУ 9.12

96. Vinnik M. I., Librovich N. B., «The Activity Coefficients of the Non-ionized Form of Some Acid Indicators», Tetrahedron, **22**, 2245 (1966).

К РАЗДЕЛУ 9.20

97. Cohen M. D., Fisher E., «Isobestic Points», J. Chem. Soc., **1962**, 3044.
98. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л., «Графический способ определения молярных коэффициентов экстинкции», Опт. и спектр., **15**, 705 (1963).

К РАЗДЕЛУ 9.21

99. Халдна Ю. Л., «О методах вычисления констант основности из результатов спектрофотометрических измерений», Реакц. спос. орг. соед., **1**, № 2, 180 (1964).
100. Терещенко Г. Ф., Смирнова Т. И., Колдобский Г. И., Островский В. А., Енин А. С., Багал Л. И., ЖОрХ, **8**, 236 (1972) (сравнение различных способов введения поправок на эффекты среды при спектрофотометрическом определении pK_a).

К РАЗДЕЛУ 9.23

101. Johnson C. D., Katritzky A. R., Shapiro S. A., «The Temperature Variation of the H_0 Acidity Function in Aqueous Sulfuric Acid Solutions», J. Am. Chem. Soc., **91**, 6654 (1969).
102. Tickle P., Briggs A. G., Wilson J. M., «The Protonation of Weak Bases; a Study of the Protonation of Some Nitroaniline Indicators and the Determination of the H_0 Values of Aqueous Sulphuric Acid (over the range 15—55 °C)», J. Chem. Soc., **B1970**, 65.
103. Arnett E. M., Quark R. P., Burke J. J., «Heats of Ionization of Amines in Fluorosulfuric and Sulfuric Acids; a New General Basicity Scale», J. Am. Chem. Soc., **92**, 1260 (1970).

К РАЗДЕЛУ 9.26

104. Reddy T. B., «The Purification of Dimethylsulphoxide for Electrochemical Experimentation», Pure and Appl. Chem., **25**, 457 (1971).

10.1. ОБЩИЙ КИСЛОТНЫЙ И ОБЩИЙ ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

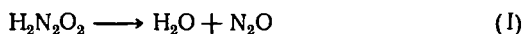
После первой вспышки энтузиазма, вызванного теорией электролитической диссоциации, стало догмой, что скорость реакций, катализируемых кислотами или основаниями, пропорциональна соответственно концентрации ионов водорода или гидроксил-ионов. Однако в 1924 г. Бренстед и Педерсен [1] открыли явление общего основного катализа. Характерные проявления такого рода катализа иллюстрируются данными (табл. 10.1), относящи-

Таблица 10.1

Катализ разложения нитрамида в бензоатных буферах

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}]$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$	$10^3 k$	$10^3 k_t$
0,0225	0,0125	7,76	3,16
0,0167	0,00830	5,92	3,17
0,01125	0,00625	4,30	3,26
0,00750	0,00375	2,90	3,01

мися к реакции разложения нитрамида (I) в бензоатных



буферных растворах. Отношение $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ в использованных буферных растворах было примерно постоянным — от 0,50 до 0,56. На основании соотношения

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (1)$$

концентрация ионов гидроксония также должна быть постоянной (если пренебречь очень небольшим солевым эффектом). Так как

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (2)$$

то постоянной должна быть и концентрация ионов гидроксила. Однако с увеличением концентрации буфера скорость реакции возрастает, причем линейно; поэтому катализ вызван не ионами водорода и не ионами гидроксила. Другие эксперименты показали, что скорость реакции не зависит от концентрации бензойной кислоты и что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением

$$k = 1,45 \cdot 10^{-5} + 3,25 \cdot 10^{-3}[\text{A}^-] \quad (3)$$

где k — удельная скорость первого порядка, а $[\text{A}^-]$ — концентрация бензоат-ионов. Следовательно, именно бензоат-ионы являются катализатором.

Дальнейшие исследования показали, что каталитическое действие на эту реакцию оказывают анионы самых разнообразных карбоновых кислот. Катализ тем меньше, чем сильнее кислота, т. е. чем меньше сродство аниона к протону. Так, в ацетатных буферах справедливо уравнение

$$k = 1,45 \cdot 10^{-5} + 1,94 \cdot 10^{-2}[\text{A}^-] \quad (4)$$

где $[\text{A}^-]$ — концентрация ацетат-ионов. Аналогичная ситуация существует при использовании буферов типа анилин — гидрохлорид анилина: анилин выступает как катализатор и скорость реакции не зависит от концентрации ионов анилина [2]. Каталитическое действие могут оказывать и катионы типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ [3]. Гидроксильные ионы — настолько эффективные катализаторы, что в щелочных растворах реакция протекает с очень большой скоростью, которую не удается измерить.

Все перечисленные катализаторы, по-видимому, не имеют между собой ничего общего, кроме сродства к протону; поэтому разумно считать, что каталитическое действие связано именно с [протонным сродством. Член $1,45 \cdot 10^{-5}$, присутствующий в уравнениях (3) и (4), свидетельствует о подобном же участии в реакции молекул воды. Следовательно, выражение для удельной скорости

разложения нитрамида целесообразно представить в виде

$$k = \sum_i k_i [B_i] \quad (5)$$

где В — любая молекула, положительно или отрицательно заряженный ион, которые имеют сродство к протону. Множитель k_i называют каталитическим коэффициентом основания В [4].

Исследование катализа кислотами показало, что термин кислота следует распространить на все молекулы или ионы, способные отщеплять протон с образованием основания, например H_3O^+ , NH_4^+ , H_2O , CH_3COOH .

Реакция разложения нитрамида особенно удобна для обнаружения общего основного катализа. Она катализируется кислотами очень слабо или вообще не катализируется [5], а катализ анионами карбоновых кислот или молекулами анилина резко выражен даже в кислых растворах, где каталитическим действием гидроксильных ионов можно пренебречь. Более сложные случаи требуют более сложных уравнений скорости, и в них намного труднее разобраться экспериментально. Белл и Джонс [6] установили, что в ацетатных буферах при постоянной ионной силе 0,2 удельная скорость иодирования ацетона описывается выражением

$$k = 4,7 \cdot 10^{-10} + 2,7 \cdot 10^{-5} [H_3O^+] + 0,25 [OH^-] + \\ + 8,3 \cdot 10^{-8} [HA] + 2,5 \cdot 10^{-7} [A^-] + 3,3 \cdot 10^{-7} [HA] [A^-] \quad (6)$$

Подобное же выражение справедливо для реакции в триметилацетатных или гликолятных буферах.

Общий кислотный или общий основной катализ наблюдается не во всех реакциях, катализируемых кислотами или основаниями. При инверсии сахарозы, разложении диазоуксусного эфира, гидролизе этилортоформиата в разбавленных водных растворах удельная скорость пропорциональна концентрации ионов гидроксония в пределах точности измерений; такой катализ называют специфическим катализом ионами лиония. Если скорость реакции в водном растворе пропорциональна концентрации ионов гидроксила или в спиртовом растворе — ионов этилата, то такой катализ называют специфическим катализом лиат-ионами.

10.2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БРЕНСТЕДА

Каталитическое уравнение Бренстеда для катализа основаниями может быть представлено в форме

$$\delta_R \lg k_c = \beta \delta_R \lg K_b \quad (7)$$

а для катализа кислотами

$$\delta_R \lg k_c = \alpha \delta_R \lg K_a \quad (8)$$

Оно связывает удельную скорость данной каталитической реакции (k_c), катализируемой рядом кислот или

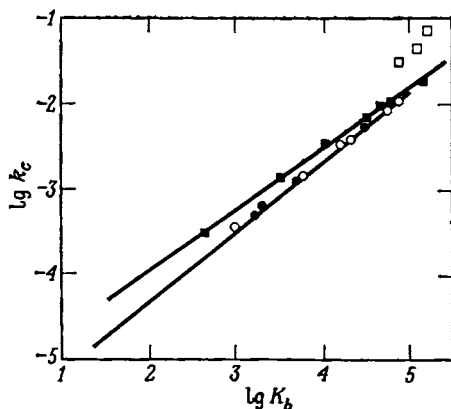


Рис. 10.1 Связь каталитических констант k_c с константами основности катализатора K_b в реакции разложения нитрамида [1]. ○ анионы одноосновных карбоновых кислот; ● однозарядные анионы двухосновных карбоновых кислот, ■ замещенные в ядре анилины; □ прочие амины.

оснований, с константами равновесия K_a или K_b , характеризующими силу кислоты или основания. δ_R — оператор Леффлера — Грюнвальда [7], отражающий влияние изменения строения, в данном случае строения катализатора, на какую-либо зависящую от него величину. Параметры α и β характеризуют каталитическую реакцию и не зависят от катализатора.

При катализе разложения нитрамида ионами карбоновых кислот константы K_b представляют собой констан-

ты равновесия реакции



и, следовательно, равны обратной величине константы кислотности кислоты RCOOH . На рис. 10.1 показана зависимость логарифмов каталитических констант для реакции разложения нитрамида от логарифмов констант основности аниона-катализатора. Данные для шести анионов, образованных одноосновными карбоновыми кислотами, подчиняются уравнению

$$\lg k_c = -5,964 + 0,822 \lg K_b \quad (9)$$

со среднеквадратичным отклонением 0,024. Данные для семи замещенных в кольце анилинов следуют зависимости

$$\lg k_c = -5,418 + 0,718 \lg K_b \quad (10)$$

с отклонением 0,037.

10.3 СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПОПРАВКИ

Если не вводить статистических поправок, то точки для однозарядных анионов двухосновных карбоновых кислот будут значительно отклоняться от прямой линии, проведенной по точкам для анионов одноосновных кислот. Поправки следует вводить на том основании, что K_b не является настоящей мерой основности ионов типа $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COO}^-$, так как эти ионы могут образовываться из кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ двумя эквивалентными путями, а именно отщеплением протона от одной или от другой карбоксильной группы. Поэтому при совершении работы, необходимой для удаления протона, вероятность образования таких ионов будет в два раза выше, и правильной мерой этой работы будет не K_a , а $K_a/2$. По той же причине правильной мерой основности ионов будет не K_b , а $2K_b$. На рис. 10.1 зачерненные кружки относятся именно к однозарядным анионам двухосновных карбоновых кислот; при построении графика их абсцисса принималась равной $2K_b$. Отклонение точек от прямой составляет только 0,018, но если поправок не вводить, то они расположатся на 0,3 единицы левее прямой*.

* Общее обсуждение поправок на симметрию, частным случаем которых являются статистические поправки, можно найти у Бенсона [8]. Уэстгеймер [9] рассмотрел случай многоосновных кислот, в которых протоны структурно не эквивалентны.

10.4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Три незачерненных квадрата на рис. 10.1 относятся к третичным аминам: пиридину, хиолину и диметиланилину. Независимо от того, введены или нет статистические поправки, эти точки не удается поместить на прямую, проведенную через точки для первичных анилинов. То же явление обнаружено в более поздней работе [10]: как правило, в реакции разложения нитрамида третичные амины оказываются примерно в два раза более эффективными катализаторами, чем первичные амины с той же величиной K_b . Это является одним из проявлений общей ограниченной применимости принципа линейной зависимости свободных энергий (разд. 11.10) к таким случаям, когда структурные изменения происходят в непосредственной близости от реакционного центра. Эффекты такой же природы наблюдались и в ряде других реакций, сопровождающихся переносом протона [11].

Поэтому тот факт, что точки для анионов карбоновых кислот и точки для замещенных анилинов не лежат на одной прямой, нельзя объяснить только электронейтральностью одной группы оснований и отрицательным зарядом другой. И действительно, для таких оснований, как CH_3COO^- , $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$, $^-\text{OOCCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ и $^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, заряд которых изменяется от -1 до $+1$, но реагирующая группа (COO^-) постоянна, не обнаружено систематического влияния заряда на реакцию разложения нитрамида [12].

105. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БРЕНСТЕДА И ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Произведение — $RT \ln k_i$, где k_i — каталитический коэффициент кислоты HA_i , характеризует разность между суммой стандартных потенциалов HA_i и реагента и стандартным потенциалом переходного состояния катали-

зируемой реакции — состояния, в котором протон связан и с реагентом, и с основанием A_1^- . Произведение $-RT \ln K_i$, где K_i — константа кислотности HA_1 , характеризует $\Delta\mu^\circ$ для полного переноса протона от A_1^- к стандартному основанию. Поэтому каталитическое уравнение Бренстеда равнозначно линейной зависимости между $\Delta\mu^\circ$ и $\Delta\mu^\ddagger$, т. е. является частным случаем линейной зависимости свободных энергий. [1] [2]

Следовательно, это уравнение можно представить в виде [13]

$$\delta_R(\mu^\ddagger - \mu_{HA}^\circ) = \alpha \delta_R(\mu_{A^-}^\circ - \mu_{HA}^\circ) \quad (11)$$

откуда

$$\delta_R \mu^\ddagger = \alpha \delta_R \mu_{A^-}^\circ + (1 - \alpha) \delta_R \mu_{HA}^\circ \quad (12)$$

Таким образом, влияние изменения строения кислоты на стандартный потенциал переходного состояния реакции, подверженной общему кислотному катализу, равно взвешенному среднему из влияний на стандартный потенциал катализирующей кислоты и ее сопряженного основания. Весовым множителем служит параметр Бренстеда α . Когда он велик, изменение $\mu^\ddagger$ примерно равно изменению $\mu_{A^-}^\circ$; если он мал, то изменение $\mu^\ddagger$ становится близким к изменению μ_{HA}° .

Из аналогичных соображений следует, что влияние изменения строения основания на стандартный потенциал переходного состояния реакции, подверженной общему основному катализу, равно взвешенному среднему из влияний на стандартный потенциал основания и его сопряженной кислоты. Весовым множителем служит параметр Бренстеда β , так что

$$\delta_R \mu^\ddagger = \beta \delta_R \mu_{BH^+}^\circ + (1 - \beta) \delta_R \mu_B^\circ \quad (13)$$

Эти заключения качественно выглядят понятными. Если в переходном состоянии перенос протона между катализатором и реагентом только начинается, то изменение строения катализатора должно влиять на свойства переходного состояния почти так же, как и на свойства катализатора. Если же в переходном состоянии перенос протона близок к завершению, то изменение строения ка-

тализатора будет оказывать примерно одинаковое влияние на свойства переходного состояния и на свойства сопряженного основания катализатора в кислотнокатализируемой реакции или на свойства сопряженной кислоты катализатора в реакции, катализируемой основаниями. Однако количественные соотношения не вытекают из теории с такой очевидностью*.

106 КАТАЛИЗ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЯ, ИОНАМИ ЛИОНИЯ И ЛИАТА

Бренстед и Педерсен [1] предположили, что член $1,45 \cdot 10^{-5}$ в уравнениях (3) и (4) соответствует процессу, в котором молекулы воды выполняют ту же функцию, что и растворенные основания. Чтобы каталитическую константу растворителя (k_c) можно было сравнивать с константами растворенных оснований, ее следует выразить как

$$k_c = \frac{v_0}{c_w [R]} \quad (14)$$

Здесь v_0 — наблюдаемая скорость реакции в отсутствие растворенных катализаторов, R — реагент, c_w — число молей растворителя в одном его литре (для воды при 25°C $c_w = 55,5$). Для целей такого рода сравнений Бренстед и Педерсен приняли константу кислотности ионов лиония равной c_w , а константу кислотности растворителя равной K_w/c_w , где K_w — ионное произведение растворителя. Для воды при 25°C $K_w/c_w = 1,79 \cdot 10^{-16}$.

Этот подход можно обосновать следующим образом. Пусть раствор содержит небольшую долю меченой воды H_2^{18}O , которая образует с немеченой водой идеальные растворы и обладает таким же сродством к протону. Тогда, чтобы сравнить каталитическую активность меченой воды с каталитической активностью растворенных оснований, следует использовать величину

$$^*k = \frac{^*v}{[\text{H}_2^{18}\text{O}] [R]} \quad (15)$$

* Превосходное обсуждение основных теоретических положений см. в работе Белла [14], стр. 166—167.

где $^*v$ — составляющая суммарной скорости, связанная с катализом меченой водой. Так как меченая вода является идеальным растворенным веществом, то $^*v = ^*Nv_0$, где $^*N$ — мольная доля меченой воды. Но $^*N \ll 1$, поэтому $[H_2O] = c_w ^*N$. Следовательно,

$$^*k = \frac{v_0}{c_w [R]} \quad (16)$$

В разбавленном водном растворе константа кислотности кислоты BH^+ равна

$$K = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \quad (17)$$

Поэтому для меченых ионов гидроксония

$$^*K = \frac{[H_2O][H_3O^+]}{[H_3O^+]} \quad (18)$$

Так как все растворенные вещества можно считать идеальными, то $^*N_{H_3O^+}/N_{H_3O} = ^*N_{H_2O}$. Следовательно,

$$^*K = c_w \quad (19)$$

Аналогичные рассуждения приводят к соотношению

$$^*K = \frac{K_w}{c_w} \quad (20)$$

для константы кислотности воды.

Строение основного центра молекул аминов и ионов карбоновых кислот значительно отличается от строения основного центра молекул воды и гидроксильных ионов. Поэтому предсказание каталитических констант воды и гидроксильных ионов путем экстраполяции зависимостей, найденных для катализа растворенными основаниями, не особенно надежны. По этой же причине ненадежны каталитические константы молекул воды и ионов гидроксония, предсказываемые для случая кислотного катализа. Как отметил Белл [15], другой сложностью является необходимость экстраполировать по крайней мере на шесть порядков. Рассмотрев известные данные по катализу в водных растворах молекулами воды как основаниями, Белл пришел к выводу, что каталитические константы, даваемые уравнением (14) и полученные путем экстраполяции, все-таки согласуются в пределах одного

порядка. Однако для катализа гидроксильными ионами наблюдаемые величины обычно меньше предсказываемых, причем зачастую разница доходит до трех порядков.

10.7. РАЗПОЗНАВАЕМОСТЬ ОБЩЕГО КИСЛОТНОГО И ОБЩЕГО ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

Общий кислотный катализ можно идентифицировать только в том случае, если для некоторой кислоты HA скорость катализируемой реакции сравнима со скоростью реакций, катализируемых ионами H_3O^+ и молекулами растворителя. Применительно к водным растворам это означает, что величины $k_a[\text{HA}]/(k_{\text{H}}[\text{H}_3\text{O}^+])$ и $k_a[\text{HA}]/k_w$ должны быть сравнимы с единицей. Вследствие осложнений, вызываемых эффектами среды, минимальное значение этих величин можно принять равным 0,1. Тогда первое условие эквивалентно

$$\frac{k_a}{K_a k_{\text{H}}} [\text{A}^-] \geq 0,1 \quad (21)$$

Концентрации A^- выше 0,1 привели бы к значительным погрешностям из-за эффектов среды. Поэтому первое условие следует записать в виде

$$\frac{k_a}{K_a k_{\text{H}}} \geq 1 \quad (22)$$

По аналогичным соображениям вторым условием будет

$$\frac{k_a}{k_w} \geq 1 \quad (23)$$

Объединяя оба условия с каталитическим уравнением Бренстеда ($k_a = GK_a^\alpha$), получим

$$\left(\frac{G}{k_{\text{H}}}\right)^{1/(1-\alpha)} \geq K_a \geq \left(\frac{k_w}{G}\right)^{1/\alpha} \quad (24)$$

Если в грубом приближении принять, что каталитическое уравнение Бренстеда, справедливое для катализа растворенными кислотами, приложимо к катализу ионами H_3O^+ и молекулами H_2O , то $k_{\text{H}} = G (55,5)^\alpha$ и $k_w =$

$= 55,5 G(1,8 \cdot 10^{-16})^\alpha$. Тогда условие распознаваемости примет вид

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5^{1/\alpha} \leq K_a \leq 0,018^{\alpha(1-\alpha)} \quad (25)$$

или

$$1,75 \frac{\alpha}{1-\alpha} \leq pK_a \leq 15,75 - \frac{1,75}{\alpha} \quad (26)$$

При $\alpha = 0,8$ эти пределы еще достаточно широки, а именно

$$7 \leq pK_a \leq 13,6 \quad (27)$$

но при $\alpha = 0,9$ они уже неприемлемо узки:

$$15,7 \leq pK_a \leq 13,8 \quad (28)$$

Аналогичное рассмотрение приводит к выводу, что общий основной катализ можно распознать только в тех случаях, когда β значительно меньше единицы. Приводимые в литературе значения α и β изменяются от 0,27 до 0,83.

10.8. СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

С развитием методов изучения очень быстрых реакций (см. обзоры [14, 16, 17]) удалось показать, что величины $\Delta\mu^\circ$ для переноса протона от атомов кислорода или азота одной молекулы к атомам азота или кислорода другой молекулы равны нулю или отрицательны, а удельные скорости, за некоторыми исключениями, равны скоростям диффузии участвующих молекул. Исключения представляют те случаи, когда переносимый протон связан в реагенте внутримолекулярной водородной связью. Для водных растворов при комнатной температуре удельные скорости таких процессов переноса протона имеют порядок 10^{10} — 10^{11} л·моль⁻¹·с⁻¹. Но когда $\Delta\mu^\circ$ положительно и в одном направлении процесс лимитируется диффузией, то удельная скорость обратного процесса меньше, чем скорость диффузии.

Эйген и Шён [18] установили, что реакция между ионами гидроксония и ацетата с образованием воды и

уксусной кислоты имеет удельную скорость $5 \cdot 10^{10}$. Так как константа равновесия равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, удельная скорость ионизации уксусной кислоты должна быть равной $9 \cdot 10^5$. Для борной кислоты соответствующие величины равны $1,2 \cdot 10^{10}$ и 10 [19], для иона триметиламмония — $6 \cdot 10^{10}$ и 10 [20]. Удельная скорость реакции $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ составляет $1,1 \cdot 10^9$ [21].

Совсем иная ситуация наблюдается при отрыве или присоединении протона к атому углерода. Удельная скорость реакции $\text{CH}_3\text{CHNO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ равна только 16 [22], хотя $\Delta\mu^\circ$ составляет $-11,7$ ккал и мало отличается от величины $-12,6$ ккал, найденной для лимитируемой диффузией реакции ионов бората и гидроксония. Однако имеются данные [23], что в диметилсульфоксидных растворах отрыв или присоединение протона к атому углерода могут протекать значительно быстрее, чем в гидроксилсодержащих растворителях.

Удельная скорость лимитируемого диффузией переноса протона зависит от объема диффундирующих молекул, вязкости среды и иногда от зарядов реагирующих молекул. На нее не влияет электронное распределение в реагенте и строение последнего. Удельная скорость кинетически контролируемого переноса протона, т. е. такого, скорость которого меньше скорости диффузии, зависит от электронной плотности и геометрии реакционного центра. Эти же факторы определяют положение равновесия реакции переноса. Подобное различие в поведении помогает установить механизм реакции.

10.9. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СМЕЩЕНИЙ

В настоящее время все рассуждения о механизмах реакций и о связи строения с реакционной способностью неявно строятся на предположении, что любое изменение в строении молекулы, которое сдвигает связывающую пару электронов к той части молекулы, которая несла бы ее при гетеролитическом разрыве связи, увеличивает удельную скорость и константу равновесия такой реакции. Точно так же подразумевается, что в реакциях гетероли-

тического образования связи любое изменение строения, увеличивающее электронную плотность на атоме — доноре неподеленной пары или уменьшающее электронную плотность на атоме — акцепторе неподеленной пары, приведет к возрастанию скорости. Эти принципы берут свое начало в «электронной теории валентности», развитой Лепуортом, Робинсоном и Ингольдом в 20-е годы нашего века [24]. Эти принципы установлены на основании широкой применимости их следствий к многочисленным частным случаям, но не имеют сколько-нибудь детального квантовомеханического обоснования. Убедительные качественные аргументы в их пользу приведены Ингольдом [25].

Присоединение или отщепление протона является особенно эффективным средством перераспределения электронной плотности в молекуле. Несомненно, что такое перераспределение является причиной сильного каталитического действия кислот и оснований.

10.10. ГИДРАТАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Гидратация ацетальдегида тщательно изучена Беллом и сотр. [26] (см. также [14], стр. 151 и сл.). Эта реакция — частный пример большой группы реакций присоединения к двойным связям $C=O$ или $C=N$, но в отличие от большинства таких реакций она ничем не осложнена. Гидратация ацетальдегида обратима и при $25^\circ C$ имеет константу равновесия 1,6; реакция подвержена и общему кислотному, и общему основному катализу. Для разнородной группы кислых катализаторов — четырех карбоновых кислот, фенола и семи солей пиридиния, — с хорошей точностью приложимо каталитическое уравнение Бренстеда ($\alpha = 0,54$). Каталитические коэффициенты сопряженных оснований этих кислот плохо коррелируют с константами основности, хотя и имеют общую тенденцию изменяться в том же направлении. Экстраполяцией скорости реакции в буферных растворах к нулевой концентрации буфера найдено, что при $25^\circ C$ в отсутствие других катализаторов, кроме H_3O^+ , H_2O и OH^- , приложимо уравнение

$$k = 930 [H_3O^+] + 7,9 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^4 [OH^-] \quad (29)$$

достигает значения 0,1, скорость первой стадии составляет около 1% скорости второй стадии. Картина такова, что относительно медленная реакция (IIIa) оказывает возмущающее действие на подвижное равновесие (IIIб). В таких системах суммарная скорость с хорошим приближением равна скорости медленной стадии (разд. 4.18), а произведение $[HA][OH^-]$ близко к равновесной величине $K_2[A^-]$. Следовательно,

$$k = k_0 [OH^-] [HA] = k_0 K_2 [A^-] \quad (30)$$

где k — удельная скорость первого порядка. Поэтому механизм способен объяснить наблюдаемую на опыте пропорциональность между скоростью реакции и концентрацией основания-катализатора.

Из уравнения (30) вытекает, что

$$\delta_R \lg k = \delta_R \lg k_0 + \delta_R \lg K_2 = \delta_R \lg k_0 - \delta_R \lg K_a \quad (31)$$

где оператор δ_R отвечает влиянию изменений в катализаторе, а K_a — константа кислотности кислоты HA. На основании каталитического уравнения Бренстеда

$$\delta_R \lg k_0 = \alpha \delta_R \lg K_a \quad (32)$$

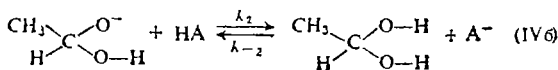
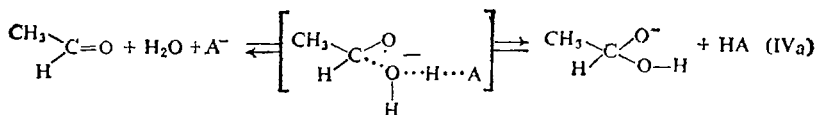
причем $\alpha < 1$. Следовательно,

$$\delta_R \lg k = -(1 - \alpha) \delta_R \lg K_a \quad (33)$$

что и отвечает наблюдаемой зависимости.

Возможно, хотя и не особенно важно, что при этом механизме происходит подвижное обратимое образование водородной связи между карбонильным кислородом и HA.

Кинетические данные допускают и другой механизм:

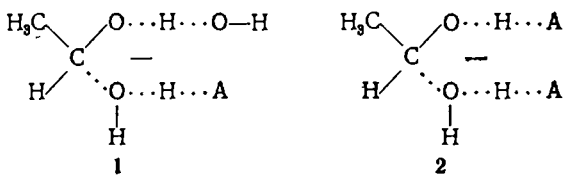


Константа кислотности гидратированной формы ацетальдегида равна $2,7 \cdot 10^{-14}$ [27]. Удельная скорость k_2 , конечно, лимитируется диффузией, откуда k_{-2} не может быть

меньше 1,6. Наблюдаемая при катализе формиат-ионом удельная скорость дегидратации гидрата ацетальдегида равна 0,04. Следовательно, концентрации HA , A^- и OH^- снова близки к равновесным, а скорость дегидратации пропорциональна $[\text{A}^-]$. Однако в переходном состоянии процесса (IIIa) оба атома кислорода образуют по одной полной и по одной частичной связи, в то время как в переходном состоянии процесса (IVa) один атом кислорода образует только одну и притом полную связь, а второй — одну полную и две частичные. Поэтому превращение лимитирующего переходного состояния механизма (III) в лимитирующее переходное состояние механизма (IV) наверняка сопровождалось бы значительным увеличением энергии и, вероятно, стандартного потенциала. С учетом эффективных равновесных соотношений суммы потенциалов веществ в левых частях уравнений (IIIa) и (IVa) одинаковы. Отсюда следует, что протекание реакции по механизму (IV) должно быть незначительным по сравнению с протеканием по механизму (III).

Трудно себе представить, чтобы реакция (IVa) была подвижной и обратимой, а реакция (IVб) — лимитирующей. Последняя, представляющая собой взаимодействие умеренно сильной кислоты с очень сильным основанием, несомненно, лимитируется диффузией, и ее скорость не будет зависеть от силы кислоты HA . Кроме того, скорость процесса (IVa) никак не может быть больше скорости процесса, лимитируемого диффузией.

Против одностадийного механизма с переходным состоянием 1 свидетельствует то соображение, что пере-

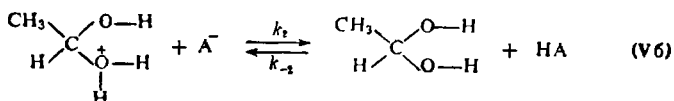
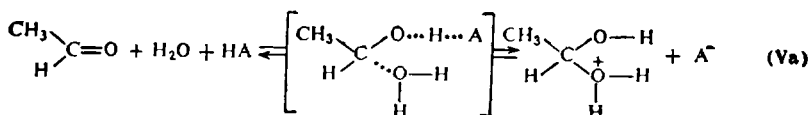


ходное состояние 2 имело бы более низкую энергию и в уравнении скорости появился бы член $[\text{HA}][\text{A}^-]$. Тщательные поиски не обнаружили этого эффекта [28]. Однако следует иметь в виду, что вопрос касается относительных скоростей присоединения

кислот H_2O и HA к очень основному атому, а именно к карбонильному кислороду, который в некотором смысле сходен с кислородом алкоголят-ионов. Имеются как теоретические, так и экспериментальные данные (см., например, [14], особенно стр. 172), свидетельствующие о том, что при таких обстоятельствах параметр α мал. При достаточно малых α невозможно распознать катализ никакой другой кислотой, кроме воды. Поэтому не следует безоговорочно отвергать одностадийный механизм. Эйген [16] предложил циклический одностадийный механизм с участием цепи молекул воды, однако его подробности неясны, особенно в связи с необходимостью объяснить и кислотный, и основной катализ.

10.12. МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ КИСЛОТАМИ

Удельная скорость процесса (Va)

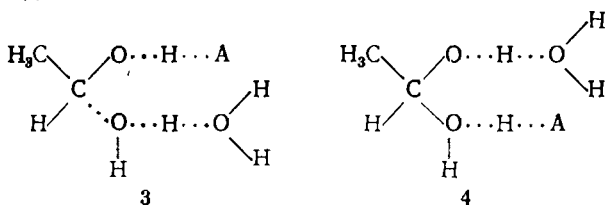


заведомо меньше удельной скорости процесса (IIIa). С увеличением силы кислоты HA удельные скорости обоих процессов возрастают, но при данном буферном отношении скорость реакции (IIIa) в отличие от удельной скорости уменьшается, так как концентрация гидроксильных ионов снижается быстрее, чем возрастает удельная скорость. Поэтому возможно, что реакция (V) протекает быстрее, чем реакция (III), и при этом имеет удельную скорость, которая возрастает с увеличением силы кислоты HA . Установлено, что гидратацию ацетальдегида катализируют все кислоты, кроме самой слабой из исследованных — 2,4-дихлорфенола, для которого $K_a = 1,8 \cdot 10^{-8}$. При $K_a > 10^{-6}$ в приблизительно экви-

молярных буферах скорость реакции, катализируемой кислотами, оказывается больше, чем скорость реакции, катализируемой основаниями.

Однако нет оснований быть полностью уверенными в правильности механизма (V). k_2 имеет величину примерно 10^{10} , так как относится к процессу, несомненно лимитируемому диффузией. Кинетически простое поведение системы означает, что k_{-2} должна быть по крайней мере в 10 раз больше удельной скорости дегидратации гидрата ацетальдегида. Самой слабой кислотой, способной катализировать реакцию, был ион 2,6-лутидиния ($K_a = 1,9 \cdot 10^{-7}$); удельная скорость в этом случае была равна 0,018. Следовательно, механизм (V) приемлем лишь тогда, когда $K_2 \leq 6 \cdot 10^{10}$, т. е. если K_a сопряженной кислоты гидрата ацетальдегида не превышает 10^4 . Непосредственные данные об этой величине отсутствуют; она должна быть значительно больше K_a сопряженной кислоты одноатомного спирта ($\sim 10^2$ [29]), но трудно сказать, на сколько больше.

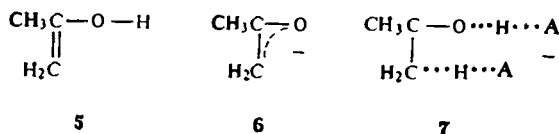
Если не принимать в расчет сомнений, связанных с отсутствием в кинетическом уравнении члена $[HA][A^-]$, то приемлемым является и одностадийный механизм с переходным состоянием 3 или 4.



10.13. КАТАЛИЗ В РЕАКЦИИ ЕНОЛИЗАЦИИ

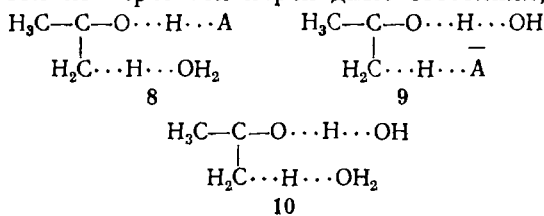
Имеется много данных, свидетельствующих о том, что при галогенировании ацетона лимитирующей стадией является превращение кетона в промежуточное соединение, которое затем быстро реагирует с галогеном или с производными галогена типа гипогалогенит-иона и галогеноватистой кислоты (разд. 4.18 и 4.27). Промежуточным соединением может быть енол 5 или анион 6. По срав-

нению с гидратацией ацетальдегида реакция енолизации протекает намного медленнее, поэтому вопрос о приемле-



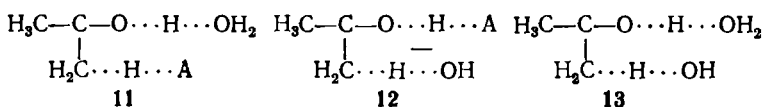
мости для нее двухстадийного механизма с обратимыми переносами протона к атому кислорода или от него не осложнен сомнением в возможности достаточно быстрого переноса. Однако в отличие от гидратации ацетальдегида в кинетическом уравнении енолизации присутствует член $[\text{HA}][\text{A}^-]$. Это, по-видимому, свидетельствует о согласованном механизме реакции, т. е. об одновременной атаке кислотой HA и основанием A^- , что ведет к переходному состоянию 7.

Педерсен [30] не согласился с гипотезой, что енолизация во всех случаях протекает по согласованному механизму. Он считал, что отнесение членов с $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$ и постоянного члена к переходным состояниям 8, 9 и 10 соответственно не дает разумного объяснения наблюдаемым каталитическим константам. Если бы реакция протекала только через эти переходные состояния,



то в случае, когда атакующим основанием является вода, а кислотой — уксусная, реакция шла бы в 180 раз быстрее, чем в случае, когда вода выступает и в качестве кислоты, и в качестве основания. Однако когда атакующим основанием является ацетат-ион, а кислотой — уксусная, скорость была бы только в 1,3 раза больше по сравнению с тем случаем, когда в качестве кислоты выступает вода,

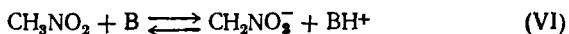
Эти аргументы считались существенными до тех пор, пока Свен [31] не указал, что переходному состоянию 11, где атакующей кислотой является H_3O^+ , а атакующим основанием — A^- , также отвечал бы член кинетического уравнения, пропорциональный $[\text{HA}]$. Подобным же



образом переходному состоянию 12 отвечал бы член, пропорциональный $[\text{A}^-]$, а переходному состоянию 13 — постоянный член. Поэтому уравнение скорости содержит девять, а не шесть регулируемых параметров, и величины могут соответствовать почти любой желаемой зависимости между ними.

Однако каталитические коэффициенты семи карбоновых кислот с нормальной точностью подчиняются каталитическому уравнению Бренстеда. Вряд ли это было бы так, если бы наблюдаемые каталитические коэффициенты представляли собой суммы вида $k'[\text{HA}] + k''[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ с двумя слагаемыми сравнимой величины. Полученный результат согласуется с преобладающим вкладом одного из слагаемых.

Свен и сотр. [32] подошли к решению этого вопроса с помощью изотопных эффектов. Реакция бромирования нитрометана имеет нулевой порядок по бром и, по-видимому, лимитируется переносом протона

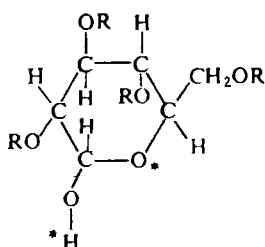


Райц [33] установил, что отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, определяемое как отношение скорости реакции CH_3NO_2 к скорости реакции CD_3NO_2 , равно 3,78, 4,28 и 6,53, когда в качестве основания В выступают вода, хлорацетат-ион и ацетат-ион соответственно. Это означает, что некоторым образом (разд. 5.22) переносимый протон имеет тем меньшую нулевую энергию, чем сильнее атакующее основание. При енолизации $\text{C}_6\text{H}_5\text{COST}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и его нетрированного аналога отношение $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ было найдено равным 9,7 для члена, пропорционального $[\text{H}_3\text{O}^+]$, 11,4 для члена, пропорционального $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, 10,2 для члена,

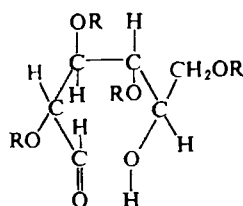
пропорционального $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, и 12,9 для члена, пропорционального $[\text{OH}^-]$. Если в двух первых случаях атакующей кислотой является ион гидроксония, то увеличение изотопного эффекта при переходе от первого случая ко второму согласуется с выводом Райца, так как ацетат-ион более основен, чем вода. Аналогично увеличение изотопного эффекта при переходе от третьего случая к четвертому указывает на то, что в обоих случаях атакующей кислотой является вода. Поэтому кажется, что при катализе уксусной кислотой предпочтительным переходным состоянием является 11, а не 8, а при катализе ацетат-ионом 9, а не 12.

10.14. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ

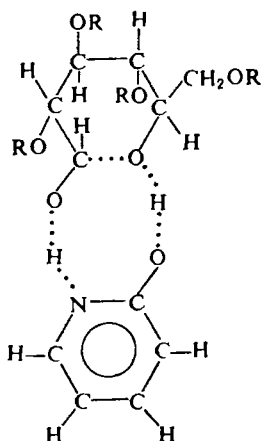
Мутаротация веществ типа тетраметилглюкозы заключается в превращении циклического полуацетала 14 в его диастереомер, вероятно, через альдегид 15 с открытой цепью. В очень разбавленном бензольном растворе в присутствии фенола и амина скорость мутаротации пропорциональна произведению концентраций амина и фенола [34]. Это можно интерпретировать как указание на согласованный, или пушпульный, механизм, при котором фенол предоставляет протон атому кислорода, отмеченному звездочкой в формуле 14, а амин принимает другой протон, тоже отмеченный звездочкой. Свен и Браун показали, что 2-оксипиридин в концентрации 0,001 М оказывается в 7000 раз более эффективным катализатором, чем смесь 0,001 М фенола и 0,001 М пиридина, хотя как основание он в 10 000 раз слабее пиридина, а как кислота — в 100 раз слабее фенола. Кинетика реакции осложнена димеризацией катализатора и быстрым обратимым образованием комплекса тетраметилглюкозы с оксипиридином состава 1 : 1, но все-таки в очень разбавленных растворах реакция имеет первый порядок по катализатору. 3- и 4-Оксипиридины в качестве катализаторов по крайней мере в 1000 раз менее эффективны, чем 2-производное, и порядок реакции по ним равен двум. Это указывает на то, что одна молекула выступает как акцептор, а вторая — как донор протона. 2-Окси-



14



15



16

4-метилхинолин ведет себя подобно 2-оксипиридину, 3-оксихинолин — подобно 3-оксипиридину, а 4-оксихинолин вообще не оказывает заметного каталитического действия. N-Метил- α -пиридон является плохим катализатором, но его активность значительно повышается в присутствии фенола.

Эти поразительные результаты позволяют заключить, что стандартный потенциал циклического переходного состояния 16 примерно на 4 ккал ниже стандартного потенциала такого переходного состояния, в котором фенол передает протон атому кислорода, а отдельная молекула пиридина принимает протон от гидроксильной группы.

Вероятно, циклическое переходное состояние имеет значительные преимущества и по энтропийным соображениям, но можно полагать, что важную роль играет и высокая подвижность электронов оксипиридиновой системы.

Геометрия переходного состояния 16 вблизи реакционного центра имеет много общего с геометрией стабильных димеров карбоновых кислот. Это подобие наводит на мысль, что в реакциях, сходных с мутаротацией, карбоновые кислоты могут образовывать переходные состояния с относительно низким стандартным потенциалом. В таких переходных состояниях карбонильный кислород кислоты принимает протон от одного положения молекулы субстрата, а гидроксильная группа кислоты представляет протон другому положению. И действительно, для мутаротации глюкозы в бензольных [34] или нитрометановых [35] растворах карбоновые кислоты — значительно более эффективные катализаторы, чем фенолы с той же кислотностью. Несомненно, что в водных растворах такие переходные состояния менее важны, так как вода способна быть и донором, и акцептором протона. 2-Оксипиридин ускоряет мутаротацию глюкозы в водном растворе только в 4—5 раз сильнее, чем можно было ожидать из его кислотных и основных свойств.

10.15 ГИДРОЛИЗ ЭФИРОВ

Используя изотоп ^{18}O , Бендер [36] показал, что в ряде случаев гидролиз эфиров сопровождается обменом кислорода между растворителем и карбонильной группой

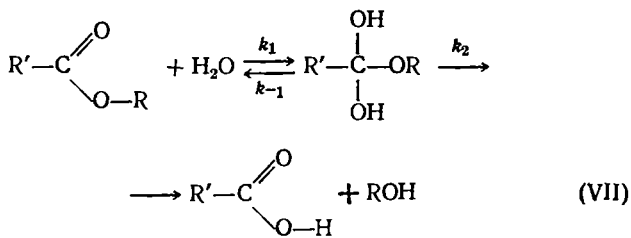
Таблица 10.2

Отношение удельных скоростей гидролиза и изотопного обмена кислорода ($k_{\text{гидр}}/k_{\text{обм}}$) [36]

Эфир бензойной кислоты	Щелочной гидролиз		Кислотный гидролиз
	вода, 25 °C	33%-ный диоксан, 62,5 °C	вода, 99 °C
Этиловый	4,8	10,6 ^а	5,2
Изопропиловый	2,7	3,7	
трет-Бутиловый		7,6	

^а При 25 °C

эфира. Отношения скорости гидролиза к скорости обмена ($k_{\text{гидр}}/k_{\text{обм}}$) приведены в табл. 10.2. Обращает на себя внимание близость этого отношения для кислотного и щелочного гидролиза, хотя при данной температуре удельная скорость щелочного гидролиза примерно в 10^4 раз больше, чем удельная скорость кислотного гидролиза. Объяснение, которое кажется единственно возможным, заключается в механизме



где k_2 больше (но ненамного) k_{-1} .

При типичном гидролизе эфиров разрывается связь ацил — кислород, т. е. эфирный кислород остается у алкильной группы [37]. В водных растворах или в растворах, содержащих значительные количества воды, реакция резко ускоряется ионами гидроксония и ионами гидроксила; общего кислотного или общего основного катализа не наблюдается. Хотя первая стадия реакции заключается в гидратации карбонильной группы, скорости гидролиза эфиров в 10^6 — 10^7 раз меньше, чем скорость гидратации ацетальдегида.

Существуют и нетипичные эфиры, которые гидролизуются с разрывом связи алкил — кислород. Так обстоит дело в тех случаях, когда уходящая алкильная группа может образовывать относительно устойчивый ион карбония (разд. 6.14), и при гидролизе β -лактонов в нейтральных или кислых растворах [38].

Другие нетипичные эфиры, например этиловые эфиры хлоруксусной, дихлоруксусной, трихлоруксусной и дифторуксусной кислот и солянокислая соль этилового эфира глицина, чувствительны к общему основному катализу, и для них хорошо соблюдается каталитическое уравнение Бренстеда [39]. Переход от специфического катализа ио-

нами лиония или лиата к общему кислотному или общему основному катализу, вызываемый весьма небольшими изменениями в структуре реагента, отмечался и в других случаях. Так, для гидролиза в воде этилового эфира ортоуксусной кислоты наблюдался общий кислотный катализ, а для гидролиза этилового эфира ортомуравьиной кислоты — специфический катализ ионами оксония [40].

При гидролизе *п*-нитрофенилацетата (но не этилацетата) имидазол оказывается в 4000 раз более эффективным катализатором, чем ион HPO_4^{2-} , хотя они имеют одинаковую константу основности [41]. Имеются прямые доказательства того, что в качестве промежуточного соединения в этой реакции образуется ацетилимидазол (разд. 5.26). Такой механизм называется нуклеофильным катализом; он несомненно отличается от общего основного катализа в реакциях типа гидратации альдегидов.

10.16. КРИВЫЕ ТИПА «КОЛОКОЛА» И «ПЕРЕВЕРНУТОГО КОЛОКОЛА»

Если отвлечься от деталей, то сущность кислотного катализа заключается в присоединении протона к одной стороне разрывающейся или образующейся связи, а сущность основного катализа в отрыве протона с противоположной стороны этой связи. Когда существуют обе возможности и реагент (или реагенты) обладает одновременно менее основными и менее кислыми свойствами, чем растворитель, то кривая зависимости удельной скорости реакции от pH имеет минимум и выглядит как перевернутый колокол. Такие кривые наблюдались для гидратации альдегидов, енолизации кетонов и гидролиза типичных эфиров.

Когда легко удаляемых протонов не имеется, но существуют центры присоединения протона, то возможен только кислотный, но не основной катализ. С возрастанием pH скорость уменьшается и при высоких pH принимает небольшое постоянное значение. Так гидролизуются ацетали и ортоэфиры.

Если, однако, кислотность или основность реагента сравнима с кислотностью или основностью растворителя, то зависимость удельной скорости реакции от pH может

либо сглаживаться при высоких значениях скорости, либо иметь резкий максимум. Одним из примеров может служить реакция азосочетания (рис. 6.6 и 6.7). Более простой случай вследствие симметрии — реакция образования хлорамина NH_2Cl (разд. 5.18). Независимым путем были определены константы кислотности иона аммония $K_N = 6,1 \cdot 10^{-10}$ и хлорноватистой кислоты $K_C = 3,7 \cdot 10^{-8}$. Реакция $\text{NH}_3 + \text{ClOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{ClO}^-$ обратима и по сравнению с образованием хлорамина протекает быстро. Поэтому формальные концентрации аммиака и хлорноватистой кислоты будут равны

$$c_N = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_N} \right) \quad (34)$$

$$c_C = [\text{ClOH}] + [\text{ClO}^-] = [\text{ClOH}] \left(1 + \frac{K_C}{[\text{H}^+]} \right) \quad (35)$$

Если образование хлорамина протекает только через переходное состояние состава $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{ClOH}$ или $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{ClOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$, то

$$k^{(p)} = \frac{k K_N [\text{H}^+]}{(K_N + [\text{H}^+]) (K_C + [\text{H}^+])} \quad (36)$$

где по определению $k = v/([\text{NH}_3][\text{ClOH}])$ и $k^{(p)} = v/c_N \cdot c_C$. Кривая, соответствующая этому уравнению при $k = 5,3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, изображена на рис. 10.2.

Дифференцируя уравнение (36), можно показать, что скорость максимальна при

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_N K_C} \quad (37)$$

и что максимальное значение удельной скорости равно

$$k_{\text{макс}}^{(p)} = \frac{k}{\{1 + (K_C/K_N)^{1/2}\}^2} \quad (38)$$

Кривая зависимости скорости реакции от рН может иметь максимум лишь в том случае, когда при значениях рН вблизи максимума концентрация системы на вершине энергетического барьера, разделяющего исходные и конечные вещества, больше концентрации на вершинах барьеров таких систем, которые содержат одним протоном

больше или одним протоном меньше. Если K_+ — константа равновесия для превращения переходного состояния состава $[\text{H}_4\text{N} \cdot \text{ClOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]^+$ в переходное состояние состава $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{ClOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$, а K_- — константа равновесия для превращения последнего в переходное состояние

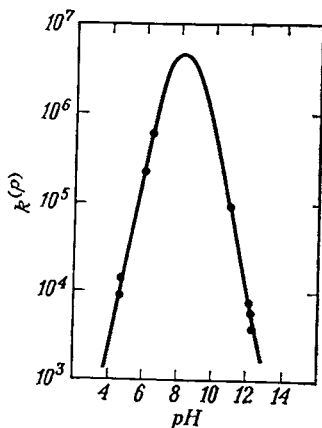


Рис. 10.2. Зависимость удельной скорости реакции образования хлорамина от рН [42].

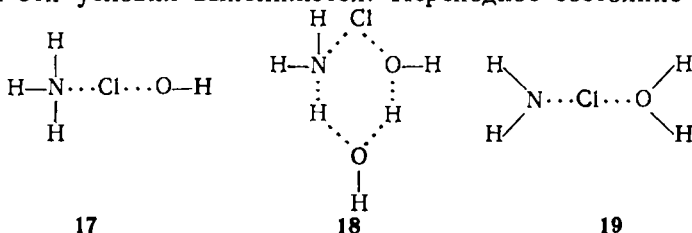
$[\text{H}_3\text{N} \cdot \text{ClO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]^-$, то полной формой уравнения для формального значения удельной скорости образования хлорамина будет

$$k^{(p)} = k K_N \frac{[\text{H}^+]^2 / K_+ + [\text{H}^+] + K_-}{(K_N + [\text{H}^+]) (K_C + [\text{H}^+])} \quad (39)$$

Общее условие существования максимума не ясно. Однако при $[\text{H}^+] = (K_N K_C)^{1/2}$ скорость не может быть меньше вычисляемой по уравнению (38), т. е. не может быть меньше k , если K_N / K_C велико, или меньше $k K_N / K_C$, если K_N / K_C мало. Согласно уравнению (39), при высокой кислотности $k^{(p)} = k K_N / K_+$. Поэтому, если K_+ больше K_N или K_C , при высокой кислотности скорость будет меньше, чем при концентрации водородных ионов около $(K_N / K_C)^{1/2}$. При низкой кислотности уравнение (39) упрощается до $k^{(p)} = k K_- / K_C$. Если K_- меньше K_N или K_C , то в основных растворах скорость будет меньше, чем при концент-

рации водородных ионов около $(K_N K_O)^{1/2}$. Сказанное означает, что если при $[H^+] \approx (K_N K_O)^{1/2}$ скорость максимальна и уменьшается как в более кислых, так и в более щелочных растворах, то переходное состояние состава $NH_3 \cdot ClOH \cdot (H_2O)_x$ должно быть менее основным, чем NH_3 или ClO^- , и менее кислым, чем NH_4^+ или $ClOH$.

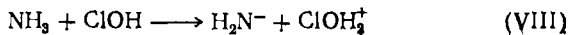
Легко видеть, что для реакции образования хлорамина эти условия выполняются. Переходное состояние 17



или 18 должно быть менее кислым, чем $ClOH$, так как при частичном образовании связи $N-Cl$ происходит перераспределение электронов в направлении, которое затрудняет отрыв протона от кислорода. Оно должно быть менее кислым, чем NH_4^+ , потому что частичное образование связи $N-Cl$ способствует отщеплению протона от атома азота в меньшей степени, чем полное образование четвертой связи $N-H$. Из тех же соображений следует, что присоединение протона к переходному состоянию 17 или 18 должно быть более трудным, чем к NH_3 или ClO^- .

Уменьшение скорости в щелочных растворах нельзя объяснить небольшой величиной $[NH_3][ClO^-]$. При значении pH, соответствующем максимальной скорости, эта величина в 8 раз больше произведения $[NH_3][ClOH]$, и обеспечивающий это соотношение перенос протона должен протекать с достаточной скоростью.* Аналогично уменьшение скорости в кислых растворах не может быть объяснено тем, что произведение $[NH_4][ClOH]$ мало.

Можно с уверенностью отвергнуть возможность протекания реакции через переходное состояние 19, так как перенос протона



был бы недостаточно быстрым,

Эти выводы можно обобщить в правило, что когда кислота HA способна реагировать с основанием B не только путем переноса протона и удельная скорость реакции мала по сравнению со скоростью переноса протона, то медленная реакция будет иметь максимальную скорость при концентрации водородных ионов, равной среднему геометрическому из констант кислотности HA и BH^+ . Максимальное значение удельной скорости будет тем больше, чем больше отношение $K_{\text{BH}^+}/K_{\text{HA}}$. Сказанное справедливо независимо от того, как заряжены HA и B . В реакции образования хлорамина отношение $K_{\text{BH}^+}/K_{\text{HA}} = 0,0165$, удельная скорость в максимуме равна только $0,013 k$ и максимум выражен резко. Если отношение $K_{\text{BH}^+}/K_{\text{HA}}$ будет больше, то максимум будет уширен, а максимальное значение удельной скорости будет составлять большую долю k .

Если $K_{\text{BH}^+} \gg K_{\text{SH}^+}$ (K_{SH^+} — константа кислотности иона лиония), то в области разбавленных растворов уравнение (36) упрощается до

$$k^{(p)} = \frac{k [\text{SH}^+]}{K_{\text{HA}} + [\text{SH}^+]} \quad (40)$$

При $[\text{SH}^+] \ll K_{\text{HA}}$ удельная скорость будет возрастать пропорционально $[\text{SH}^+]$, а при $[\text{SH}^+] \gg K_{\text{HA}}$ будет иметь постоянное значение, равное k . Однако даже здесь при достаточной кислотности в менее основном растворителе должно наблюдаться уменьшение скорости, так как положение в молекуле B , к которому присоединяется кислота HA в медленной реакции, является по необходимости и местом присоединения протона.

Казалось бы естественным, что если малые количества кислоты способствуют протеканию реакции, то большие количества должны оказывать еще более благоприятное влияние. Однако зависимость скорости реакции от pH может иметь колоколообразную форму; поэтому естественная идея может оказаться обманчивой, и благодаря ей легко не заметить синтетически полезную реакцию. Это особенно важно и потому, что существование колоколообразных кривых не ограничивается разбавленными водными растворами. Например, они могут появляться в смесях сильных кислот с водой или в высокоосновных диметилсульфоксидных растворах.

10.17. ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИМОВ И ДРУГИЕ ПОДОБНЫЕ РЕАКЦИИ

Кривая зависимости удельной скорости реакции от рН системы, в которой единственными катализаторами являются молекулы растворителя, ионы лиония и лиата, может иметь максимум и по другим причинам, помимо рассмотренных выше.

Пусть любая стадия двухстадийного процесса



катализируется кислотой, в то время как другая не зависит от рН. Если приложимо приближение Боденштейна и если R находится в подвижном равновесии со своей сопряженной кислотой, обладающей константой кислотности K_R , то формальное значение удельной скорости будет равно

$$k^{(p)} = \frac{k_1 k_2 [H^+] K_R}{(K_R + [H^+]) (k_2 + k_{-1} [H^+])} \quad (41)$$

если кислотой катализируется только стадия 1, и

$$k^{(p)} = \frac{k_1 k_2 [H^+] K_R}{(K_R + [H^+]) (k_2 + k_{-1} [H^+])} \quad (42)$$

если кислотой катализируется только стадия 2. В любом варианте зависимость $k^{(p)}$ — рН имеет максимум: в первом случае при

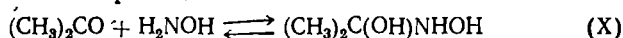
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_R k_2}{k_{-1}}} \quad (43)$$

а во втором — при

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_R k_{-1}}{k_2}} \quad (44)$$

Дженкс [43] показал, что такая картина наблюдается для реакций карбонильных соединений с гидроксиламином, семикарбазидом и другими подобными веществами; для реакции ацетона с гидроксиламином она иллюстрируется рис. 10.3. Константа кислотности сопряженной

кислоты гидроксиламина равна $1,0 \cdot 10^{-6}$. Спектроскопическим методом было показано, что при рН 2—3 лимитирующей является реакция



Она слабо катализируется кислотами, но тем не менее с увеличением рН скорость быстро возрастает, так как растет концентрация непротонированного гидроксиламина.

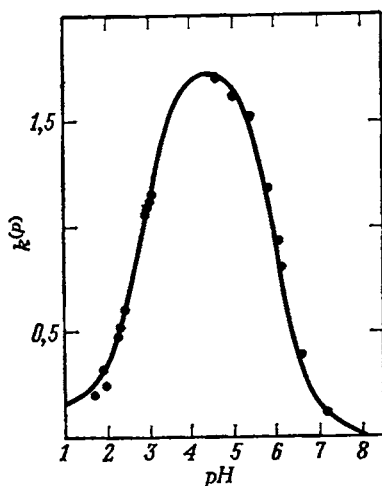
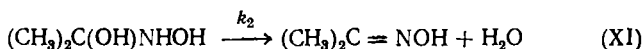


Рис. 10.3. Влияние рН на удельную скорость реакции ацетона (0,0005 М) с гидроксиламином (0,0167 М) [44].

По достижении рН 6 реакция (X) становится настолько быстрой, что уже не лимитирует процесс



Так как последний катализируется кислотами, измеряемая скорость суммарной реакции проходит через максимум и затем уменьшается. При всех условиях концентрация промежуточного аминспирта весьма мала, так что можно использовать приближение стационарных концентраций Боденштейна. Подстановка значений удельных скоростей прямой и обратной реакции процесса (X) в

виде $k_1 + k'_1[H^+]$ и $k'_{-1} + k_{-1}[H^+]$ приводит к уравнению

$$k^{(o)} = \frac{k_2(k_1 + k'_1[H^+])}{(1 + [H^+]/K_R)(k_2 + k'_{-1} + k_{-1}[H^+])} \quad (45)$$

Соответствующая этому уравнению кривая изображена на рис. 10.3.

Если наличие максимума стремятся интерпретировать как свидетельство двухстадийного характера реакции, подверженной общему кислотному или основному катализу, то при построении кривой необходимо использовать предельные значения удельных скоростей (см. стр. 440), иначе наличие максимума может быть обусловлено не двухстадийным характером реакции, а изменяющимся вкладом общего катализа. Например, в буферных смесях кислоты HA с ее сопряженным основанием A^- удельная скорость подверженной общему кислотному катализу одностадийной реакции $R \rightarrow P$ (R находится в подвижном равновесии со своей сопряженной кислотой RH^+) равна

$$k^{(o)} = \frac{K_R}{K_R + [H_3O^+]} (k_2[HA] + k_H[H_3O^+]) \quad (46)$$

где K_R — константа кислотности RH^+ . Это уравнение можно преобразовать к виду

$$k^{(o)} = \frac{k_a K_R c_b [H_3O^+]}{(K_R + [H_3O^+])(K_a + [H_3O^+])} + \frac{k_H K_R [H_3O^+]}{K_R + [H_3O^+]} \quad (47)$$

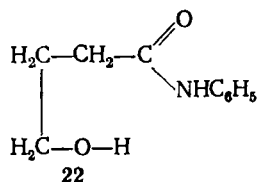
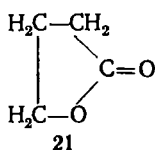
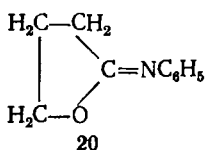
где $c_b = [HA] + [A^-]$, а K_a — константа кислотности HA . Если c_b поддерживается постоянной, как это обычно и бывает при использовании такого рода систем, то зависимость $k^{(o)}$ — pH должна иметь максимум. Если катализ кислотой HA выражен настолько резко, что $k_H[H_3O^+] \ll k_a[HA]$, то максимум будет наблюдаться при $[H_3O^+] = \sqrt{K_R K_a}$.

10.18. ГИДРОЛИЗ

ФЕНИЛИМИНОЛАКТОНА

Реакции веществ, содержащих группы $C=O$ или $C=N$, могут быть весьма сложными (см. обзоры [44, 45]). Возможные пути решения возникающих проблем очень хо-

рошо иллюстрируются работой Шмира и Каннингема [46, 47] по изучению гидролиза 2-фенилиминотетрагидрофурана (20). Реакция проводилась при 30 °C и постоянной ионной силе 0,5 М, которая достигалась добавлением необходимого количества хлористого калия. Растворителем служила смесь 90% воды — 10% ацетонитрила; в сильнощелочных растворах вместо ацетонитрила применяли этанол. рН буферных растворов и величины рК определяли с помощью стеклянного электрода; данные, по-видимому, были отнесены к разбавленному водному раствору как стандарту. Это не влияет на справедливость выводов, так как они опираются на относительные величины.



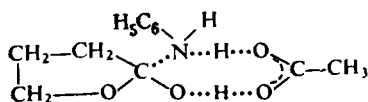
При рН ниже 6 продуктами гидролиза являются бутиролактон (21) и анилин; при рН выше 9 образуется только анид γ-оксимасляной кислоты (22); при рН между 6 и 9 протекают обе реакции. Если гидролиз проводить в разбавленных имидазольных буферах или трис-буферах [трис — три(оксиметиламино)метан], то относительные количества продуктов обеих реакций однозначно определяются рН в соответствии с уравнением

$$\frac{[21]}{[22]} = 1,2 \cdot 10^7 [\text{H}^+] \quad (48)$$

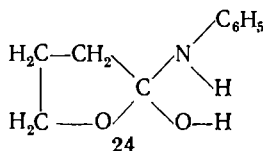
Однако добавление фосфата в таких малых количествах, которые не влияют на рН и на скорость расходования иминолактона, значительно увеличивает долю иминолактона, превращающуюся в бутиролактон и анилин. В 0,03 М трис-буфере при рН 7,25 добавление 0,0005 М фосфата увеличивает эту долю с 40 до 65%. Такое же действие оказывает арсенат и в несколько меньшей степени бикарбонат, ацетат, 1,1-циклопентандиуксусная кислота, монофенилфосфат, но не *п*-нитрофенол.

Это изменение в соотношении продуктов без изменения скорости реакции позволяет с полной уверенностью

говорить (разд. 5.17) о присутствии промежуточного соединения, которое образуется по необратимой реакции и может взаимодействовать с различными реагентами, образуя различные продукты (по крайней мере при средних значениях pH). Все вещества, оказывающие такое большое влияние на соотношение продуктов реакции, имеют строение, которое делает возможным образование циклического переходного состояния типа 23. При этом промежуточным соединением, определяющим соотношение продуктов, является аминоспирт (24).



23



24

На основании этого в отсутствие специфических катализаторов соотношение продуктов может определяться катализируемым кислотой образованием бутиролактона и некатализируемым образованием анилида оксимасляной кислоты или катализируемым основанием образованием анилида и некатализируемым образованием бутиролактона.

Инструментально измеряемая скорость расходования иминолактона подчиняется закономерностям общего кислотного катализа. Удельная скорость $k^{(p)}$, которая равна скорости, деленной на концентрацию иминолактона, возрастает с увеличением концентрации буферов, хотя их pH остается постоянным (рис. 10.4). Отрезок, отсекаемый каждой прямой на вертикальной оси, равен предельной удельной скорости при данном pH и нулевой концентрации буфера, т. е. он отражает каталитическое действие только молекул H_2O , ионов H_3O^+ и OH^- . Каталитический коэффициент компонентов буфера может быть определен из

наклонов прямых. Так как с уменьшением рН наклон возрастает, то наблюдаемый катализ является кислотным, а не основным.

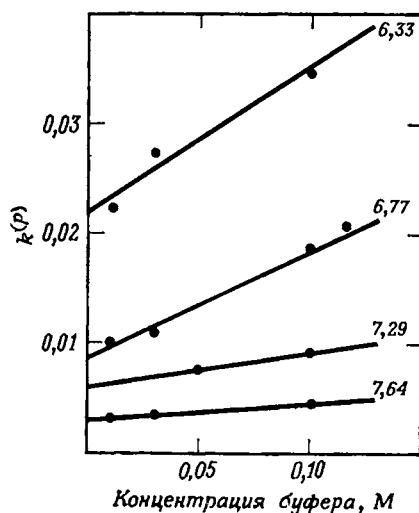
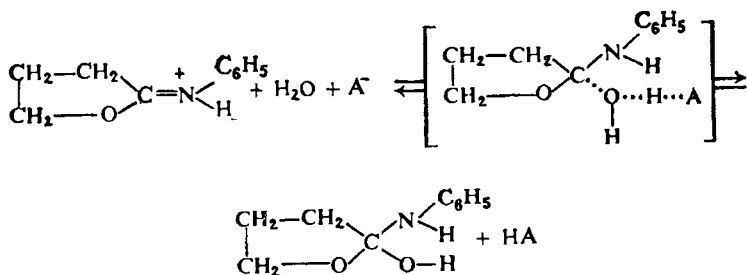


Рис. 10.4. Влияние концентрации фосфатных буферов на удельную скорость гидролиза γ -аминолактона. Цифры справа указывают рН буфера [46].

Зависимость предельных удельных скоростей от рН показана на рис. 10.5. Если аминокислота образуется по реакции



(XII)

причем иминолактон находится в подвижном равновесии со своей сопряженной кислотой, то предельная удельная скорость будет равна

$$k^{(p)} = \frac{k_1 + k_2 [\text{OH}^-]}{1 + K_1/[\text{H}^+]} = \frac{k_1 [\text{H}^+] + k_2 K_w}{[\text{H}^+] + K_1} \quad (49)$$

Здесь K_1 и K_w — константы кислотности сопряженной кислоты иминолактона и воды соответственно, а k_1 и k_2 — удельные скорости реакции, когда в качестве части-

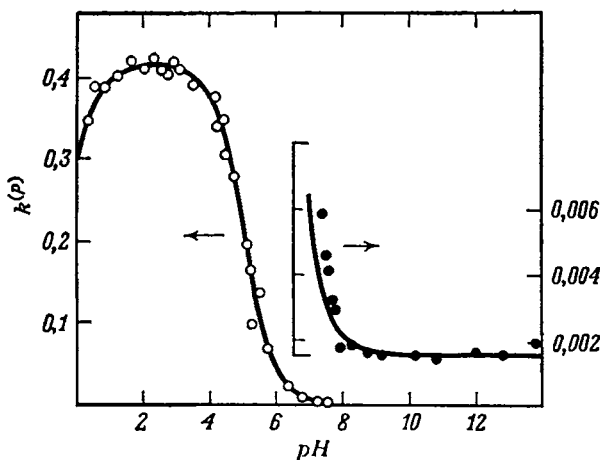


Рис. 10.5. Влияние pH на предельную удельную скорость гидролиза иминолактона [46].

цы A^- выступает вода или гидроксильный ион. Кривая, соответствующая уравнению (49), должна иметь S-образный вид и асимптотически приближаться к k_1 при высокой концентрации водородных ионов и к $k_2 K_w / K_1$ при их низкой концентрации. Именно такой вид (за исключением области высокой кислотности) имеет экспериментальная кривая, изображенная на рис. 10,5 ($k_1 = 0,415$; $k_2 K_w / K_1 = 1,55 \cdot 10^{-3}$, $K_1 = 8,75 \cdot 10^{-6}$, время в минутах).

Непонятным является уменьшение $k^{(p)}$ при высоких кислотностях. Возможно, что это вызвано неприменимостью приближения разбавленного раствора (ср. [46]), в особенности потому, что величины рН отнесены к стандарту, имеющему неопределенное значение в данной реакционной среде. С другой стороны, можно допустить существование двухстадийного процесса, одна стадия которого катализируется кислотой, а вторая не катализируется. По такому пути мог бы образовываться промежуточный продукт, дальнейшие реакции которого определяли бы соотношение продуктов гидролиза. Не ясно, однако, каким бы мог быть механизм такого процесса, так как все происходящие переносы протона должны иметь высокие удельные скорости.

10.19. КАТАЛИЗ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Уже на самом раннем этапе создания своей теории валентности Льюис считал, что молекулы типа BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , обладающие дефицитом электронов (в настоящее время такие молекулы принято называть кислотами Льюиса), могут присоединяться к молекулам, имеющим неподеленную пару электронов, таким же образом, как и протон. В своей статье 1938 г. [48] он указывал, что окрашенные молекулы типа диметиламиноазобензола, цианиновых и триарилметановых красителей в очень сухих растворителях под действием SnCl_4 проявляют такие же изменения цвета, как и под действием доноров протона типа HCl . В 1943 г. Льюис и Бигеляйзен [49] в очень тщательной работе показали, что в ацетонитрильных или бензонитрильных растворах SnCl_4 взаимодействует с метиленовым голубым с образованием продукта, который по спектру поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях сходен с продуктом присоединения протона к молекуле этого красителя. Та же картина наблюдалась в ацетоновых растворах BCl_3 . Системы тщательно высушивались, и во всяком случае полный гидролиз SnCl_4 не дал бы HCl в количестве, достаточном для объяснения

происходящих спектральных изменений присоединением протона.

Таким образом, здесь присоединение SnCl_4 и присоединение протона оказывают одинаковое влияние на величину энергии, которая поглощается при электронном переходе, ответственном за окраску вещества. Это означает, что присоединение SnCl_4 и присоединение протона приводят к одинаковым изменениям распределения электронной плотности в сложной молекуле. Поэтому следует ожидать, что кислоты Льюиса будут катализировать

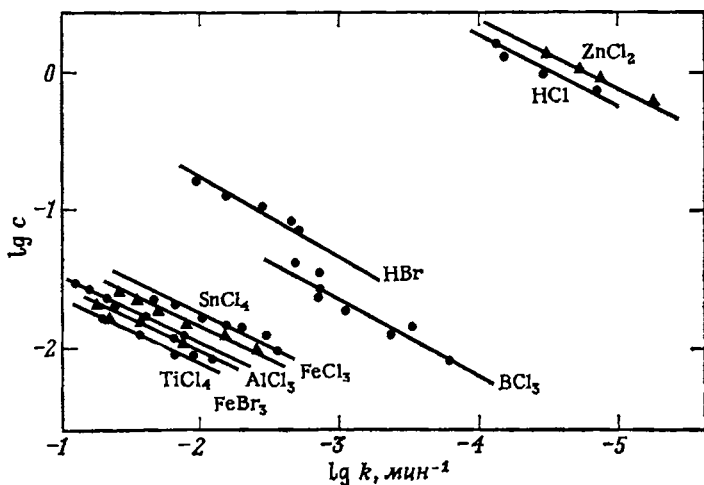
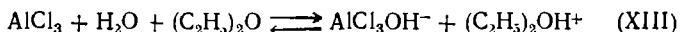


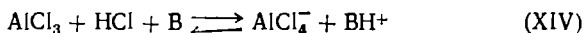
Рис. 10.6. Влияние концентрации различных катализаторов на удельную скорость деполимеризации паральдегида [50].

реакции, которые катализируются донорами протонов; в некоторых случаях такой катализ действительно наблюдался. Например, Белл и Скиннер [50] установили, что кислоты Льюиса настолько эффективно катализируют деполимеризацию паральдегида (циклического тримера ацетальдегида), что в хлорбензольных или анизольных растворах скорость реакции невозможно измерить обычными методами. Однако кинетику реакции легко удастся изу-

чить в эфирном растворе (рис. 10.6). Деполимеризация имеет первый порядок по паральдегиду и второй порядок по катализатору — как по кислотам Льюиса, так и по хлористоводородной или бромистоводородной кислоте. Небольшие количества воды оказывают тормозящее влияние, и поэтому катализ нельзя объяснить образованием сильного донора протонов по реакции



С другой стороны, во многих реакциях кислоты Льюиса оказывают эффективное каталитическое действие только в присутствии малых количеств веществ, которые при взаимодействии с кислотами Льюиса образуют сильные доноры протонов. Например, так обстоит дело при полимеризации изобутилена [51]. Вода и HCl могут выступать как катализаторы катализаторов, или промоторы; вода действует по реакции типа (XIII), а HCl — по реакции типа



где B — любое вещество с основными свойствами, включая реагент. Необходимость использования промоторов в таких реакциях полимеризации, по-видимому, еще не вполне понятна [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. Brønsted J. N., Pedersen K., Z. Physik. Chem., **108**, 185 (1924)
2. Brønsted J. N., Duus H. C., Z. Physik. Chem., **117**, 299 (1925)
3. Brønsted J. N., Volquartz K., Z. Phys. Chem., **A155**, 211 (1931)
4. Brønsted J. N., Rec. Trav. Chim., **42**, 718 (1923).
5. Marlies C. A., LaMer V. K., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1812 (1935).
6. Bell R. P., Jones P., J. Chem. Soc., **1953**, 88.
7. Leffler J. E., Grunwald E., Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 26.
8. Benson S. W., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5151 (1958).
9. Westheimer F. H., J. Org. Chem., **2**, 431 (1937).
10. Bell R. P., Wilson G. L., Trans. Faraday Soc., **46**, 407 (1950).
11. Pearson R. G., Williams F. V., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3073 (1953); **76**, 258 (1954); Lewis E. S., Allen J. D., ibid., **86**, 2022 (1964); Hine J., Houston J. G., Jensen J. H., Mulders J., ibid., **87**, 5050

- (1965); *Feather J. A.*, *Gold V.*, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1752.
12. *Westheimer F. H.*, *J. Org. Chem.*, **2**, 431 (1937).
 13. *Leffler J. E.*, *Science*, **117**, 340 (1953).
 14. *Bell R. P.*, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959.
 15. *Bell R. P.*, *Acid-Base Catalysis*, Oxford University Press, New York, 1941.
 16. *Eigen M.*, *Angew. Chem.*, **75**, 489 (1963).
 17. *Hammes G. G.*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 13 (1964).
 18. *Eigen M.*, *Schön J.*, *Z. Elektrochem.*, **59**, 483 (1955).
 19. *Gilkeron W. R.*, *J. Chem. Phys.*, **27**, 914 (1957).
 20. *Grünwald E.*, *Loewenstein A.*, *Meiboom S.*, *J. Chem. Phys.*, **27**, 630 (1957).
 21. *Meiboom S.*, *Loewenstein A.*, *Alexander S.*, *J. Chem. Phys.*, **29**, 969 (1958).
 22. *Pearson R. G.*, *Dillon R. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2439 (1953).
 23. *Ritchie C. D.*, *Uschold R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4488 (1964); **89**, 1730 (1967).
 24. *Lapworth A.*, *Nature*, **115**, 625 (1925); *Allen J.*, *Oxford A. E.*, *Robinson R.*, *Smith J. C.*, *J. Chem. Soc.*, 1926, 401; *Ingold C. K.*, *Ingold E. H.*, *ibid.*, 1926, 1310; *Ingold C. K.*, *Ann. Rept. Chem. Soc.*, 1926, 129.
 25. *Ингольд К. К.*, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 52—57.
 26. *Bell R. P.*, *Rand M. H.*, *Wynne-Jones K. M. A.*, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1093 (1956).
 27. *Bell R. P.*, *Onwood D. P.*, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1557 (1962).
 28. *Bell R. P.*, *Clunie J. C.*, *Nature*, **167**, 363 (1951); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 33 (1952).
 29. *Arnett E. M.*, *Anderson J. N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1542 (1963).
 30. *Pedersen K. J.*, *J. Phys. Chem.*, **38**, 581 (1934).
 31. *Swain C. G.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4578 (1950).
 32. *Swain C. G.*, *Stivers E. C.*, *Reuwer J. E., Jr.*, *Schaad L. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5885 (1958).
 33. *Reitz O.*, *Z. Physik. Chem.*, **A176**, 363 (1936).
 34. *Swain C. G.*, *Brown J. F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2534, 2538 (1952).
 35. *Blackall E. L.*, *Eastham A. M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2184 (1955).
 36. *Bender M. L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1626 (1951).
 37. *Datta S. C.*, *Day J. N. E.*, *Ingold C. K.*, *J. Chem. Soc.*, 1939, 838; *Long F. A.*, *Friedman L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3692 (1950); *Курсанов Д. Н.*, *Кудрявцев П. В.*, *ЖОХ*, **26**, 1040 (1956).
 38. *Cowdrey W. A.*, *Hughes E. D.*, *Ingold C. K.*, *Masterman S.*, *Scott A. D.*, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1264; *Olson A. R.*, *Miller R. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2687 (1938).
 39. *Jencks W. P.*, *Carriuolo J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1743 (1961).
 40. *Brønsted J. N.*, *Wynne-Jones W. F. K.*, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 59 (1929).
 41. *Bruice T. C.*, *Lapinski R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2265 (1958); *Jencks W. P.*, *Carriuolo J.*, *ibid.*, **82**, 1778 (1960).
 42. *Well I.*, *Morris J. C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1664 (1949).

43. *Jencks W. P.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 475 (1959).
44. *Дженкс У.*, в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 342.
45. *Bender M. L.*, Chem. Rev., **60**, 53 (1960).
46. *Schmir G. L., Cunningham B. A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5692 (1965).
47. *Cunningham B. A., Schmir G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 551 (1966).
48. *Lewis G. N.*, J. Franklin Inst., **226**, 293 (1938).
49. *Lewis G. N., Bigeleisen J.*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1144 (1943).
50. *Bell R. P., Skinner B. G.*, J. Chem. Soc., 1952, 2955.
51. *Evans A., Holden D., Plesch P., Polanyi M., Skinner H., Weinberger M.*, Nature, **157**, 102 (1946).
52. *Norrish R. G. W., Russel K. E.*, Trans. Faraday Soc., **48**, 91 (1952)

11.1. АБСТРАКТНАЯ ТЕОРИЯ

С точки зрения абстрактной теории наиболее прямой подход к проблеме установления связи между строением и реакционной способностью заключается в следующем:

1. Рассчитывают потенциальную энергию E_p статической группировки атомов, соответствующую каждому реагенту, продукту реакции и переходному состоянию. Эта энергия равна взятой с обратным знаком работе переноса всех атомов из положения, отвечающего минимальной потенциальной энергии группировки, в такое положение, когда они удалены друг от друга на бесконечно большое расстояние.

2. Для каждой группировки предсказывают характер нормальных движений атомов, что понадобится для математического описания колебательных и вращательных вкладов в полную статистическую сумму.

3. Для многих из этих движений нижний уровень кинетической энергии равен не нулю, а некоторой конечной величине, как этого требует квантовая теория. Прибавляя эту нулевую энергию E_z к потенциальной энергии, получают энергию E_0 , соответствующую состоянию системы с наименьшей общей энергией.

4. Зная характер нормальных движений атомов, рассчитывают статистические суммы Q как функции температуры и отсюда находят стандартный потенциал и стандартную энтальпию, отвечающие состоянию разреженного газа:

$$\mu^\circ = E_0 - RT \ln \frac{Q}{N_0 V} \quad (1)$$

и

$$\bar{H}^{\circ} = E_0 - RT^2 \frac{d \ln (Q/N_0 V)}{dT} \quad (2)$$

5. Вычисляют стандартный потенциал и стандартную энтальпию для растворенного состояния. С этой целью сначала рассчитывают изменения стандартного потенциала и стандартной энтальпии при переносе вещества из газового состояния в раствор, а затем складывают их с соответствующими величинами для газового состояния.

6. Если это необходимо, вычисляют коэффициенты активности, находят их температурную зависимость и тем самым получают право использовать найденные значения потенциала и энтальпии для растворов конечной концентрации.

7. Наконец, находят разность между потенциалами и энтальпиями реагентов и продуктов или реагентов и переходного состояния.

Следует признать, что обычно удается выполнить только очень небольшую часть этой программы. Поэтому химики, которые считают необходимым научиться предсказывать и регулировать ход химических реакций, вынуждены обращаться к поиску эмпирических и полуэмпирических правил.

11.2. ПРИНЦИП ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИИ

С самого начала органическая химия основывалась на качественном и эмпирическом правиле: подобные вещества реагируют подобно, а сходные изменения в строении приводят к сходным изменениям в реакционной способности. Однако применение этого правила требует огромной практики и такой мудрости, которая приходит только с опытом (и то к гению) и поэтому кажется интуицией. Приходится отчасти согласиться с комплиментом (или насмешкой ?), что органическая химия является не наукой, а искусством.

Все же в некоторых пределах этому правилу может быть придана количественная форма в виде принципа ли-

нейной зависимости свободных энергий. Сокращенный характер названия, вероятно, не опасен и не введет в заблуждение: в действительности речь идет о разностях стандартных потенциалов, т. е. стандартных значений парциальных мольных свободных энергий. Согласно этому принципу, если молекулу можно представить как совокупность реагирующей группы X и нереагирующего остатка R , между которыми отсутствуют сильные специфические взаимодействия, то:

1) для любой реакции, затрагивающей X , изменения $\Delta\mu^\ddagger$, вызываемые изменениями в R , линейно связаны с изменениями $\Delta\mu^\circ$ в той же реакции;

2) вызываемые изменениями в R изменения $\Delta\mu^\ddagger$ или $\Delta\mu^\circ$ для одной реакции с участием группы X_1 линейно связаны с соответствующими величинами для другой реакции с участием X_1 и для реакции с участием другой группы X_2 .

С помощью оператора δ_R , введенного Леффлером и Грюнвальдом (разд. 10.2), принцип линейной зависимости свободных энергий можно представить следующими двумя уравнениями:

$$\delta_R \Delta\mu_1^\ddagger = a_1 \delta_R \Delta\mu_1^\circ \quad (3)$$

и

$$\delta_R \Delta\mu_1^\ddagger = b_{12} \delta_R \Delta\mu_2^\ddagger = a_2 b_{12} \delta_R \Delta\mu_2^\circ \quad (4)$$

где $\Delta\mu_1^\ddagger$ и $\Delta\mu_1^\circ$ относятся к реакции 1, а $\Delta\mu_2^\ddagger$ и $\Delta\mu_2^\circ$ — к реакции 2. Величины a_1 , a_2 и b_{12} не зависят от R , но зависят от рассматриваемых реакций.

Так как δ_R отражает изменение строения при постоянной температуре, уравнения (3) и (4) могут быть преобразованы к виду

$$\delta_R \lg k_1 = a_1 \delta_R \lg K_1 \quad (5)$$

и

$$\delta_R \lg k_1 = b_{12} \delta_R \lg k_2 = a_2 b_{12} \delta_R \lg K_2 \quad (6)$$

где k_1 и k_2 — удельные скорости реакций 1 и 2, а K_1 и K_2 — константы равновесия тех же реакций*.

* Обзор по принципу линейной зависимости свободных энергий см. в работе [1].

11.3. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТЕЙ И РАВНОВЕСИИ

Наиболее изученной областью применения уравнения (5) является каталитическая зависимость Бренстеда (разд. 10.2). Как указал в 1924 г. Педерсен [2], константа K в этой зависимости не равна константе равновесия лимитирующей стадии переноса протона в рассматриваемой реакции, а лишь пропорциональна ей в силу термодинамической необходимости. Каталитические зависимости сыграли в истории химии очень важную роль, так как именно на их примере в 1924 г. было показано, что непрерывные математические функции могут быть использованы для описания по существу дискретного влияния изменений в строении реагента. Это положило начало широкому развитию количественных корреляционных соотношений*. Для группы катализаторов, близких по химическому строению, например для ряда карбоновых кислот, стандартное отклонение $\lg k$ изменяется от 0,024 до 0,1. Это соответствует случайным отклонениям удельной скорости, равным от 6 до 26%. Более значительные отклонения превышают вероятную ошибку эксперимента.

Линейные логарифмические зависимости между влияниями структурных изменений на удельную скорость и константу равновесия одной реакции не ограничиваются реакциями переноса протона. Они наблюдались для окисления воздухом ряда лейкооснований красителей [3], восстановления ряда хинонов и окисления гидрохинонов [4], изомеризации замещенных 5-аминотриазолов [5], образования аминоспиртов из семикарбазида и группы *m*- и *n*-замещенных бензальдегидов (ср. разд. 5.19) [6].

11.4. ЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

В 1926 г. Киндлер [7] заметил, что скорость щелочного гидролиза ряда *m*- и *n*-замещенных эфиров коричневых кис-

* Как указывает Крицман [87], заслуга установления первой линейной зависимости свободных энергий принадлежит не Бренстеду и Педерсену (1924 г.), а американскому химику Тейлору (1910 г.). — *Прим. перев.*

лот изменяется как корень квадратный из скорости гидролиза аналогично замещенных эфиров бензойных кислот. Это эквивалентно линейной логарифмической зависимости с наклоном 0,5. В 1933 г. Гаммет и Пфлугер [8, 9] обна-

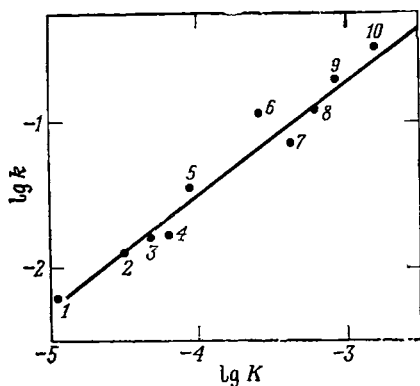


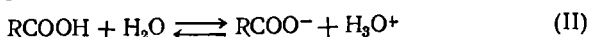
Рис. 11.1 Корреляция удельных скоростей реакции метиловых эфиров карбоновых кислот с триметиламином с константами кислотности карбоновых кислот [8, 9].

Кислоты: 1 — уксусная; 2 — п-толуновая; 3 — бензойная; 4 — о-толуновая; 5 — молочная; 6 — п-нитробензойная; 7 — о-хлорбензойная; 8 — фталевая; 9 — салициловая; 10 — о-нитробензойная. Время выражено в часах.

ружили приведенную на рис. 11.1 зависимость между удельной скоростью реакции



в метаноле при 100 °С и константами равновесия реакции



в воде при той же температуре. Стандартное отклонение точек от прямой равно 0,1. В 1935 г. Буркхардт [10] и Гаммет [9] нашли большое число примеров линейной зависимости свободных энергий в реакциях производных бензола.

11.5. КОРРЕЛЯЦИИ ГЕТТЛЕРА

На рис. 11.2 по оси абсцисс отложены значения $\lg k$ для реакции второго порядка между гидроксиламином и различными карбонильными соединениями, исследованной Фитцпатриком и Геттлером [11]. По оси ординат отложены соответствующие константы для реакций образования семикарбазонов (прямая S) [12], тиосемикарбазонов (прямая T) [13] и гуанилгидразонов (прямая G) [14].

Все реакции исследовались при температуре 25 °C и pH 7. Как показал Геттлер с сотрудниками, во всех случаях имеется несомненная тенденция к линейному характеру зависимости. По сравнению с тысячекратными интервалами изменения удельных скоростей отклонения выглядят небольшими и случайными, но все же они значительно больше ошибок эксперимента.

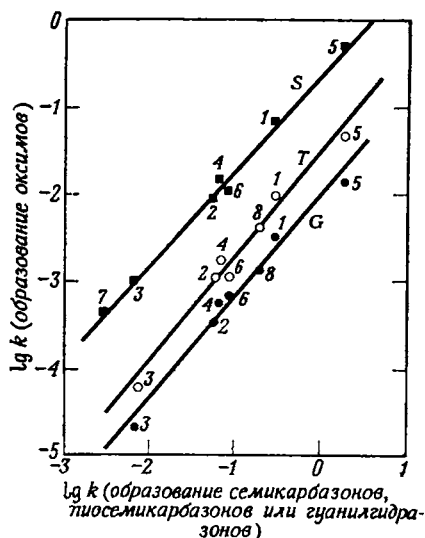
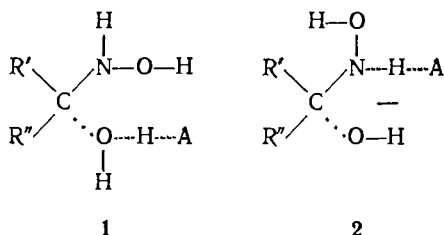


Рис. 11.2. Корреляции Геттлера.

Карбонильные соединения: 1 — ацетон; 2 — диэтилкетон; 3 — пинаколиин; 4 — цикlopentanон; 5 — циклогексанон; 6 — фурфурол; 7 — ацетофенон; 8 — метилэтилкетон.

В этих опытах строение нереагирующей части карбонильных соединений изменялось в широких пределах: одни из них были циклическими, другие — нет; в некоторых рядом с карбонильной группой находились объемистые заместители; часть имела ароматические ядра, способные к резонансному взаимодействию с карбонильной группой. Но образование оксимов и различных производных семикарбазона — очень сходные реакции. При ис-

пользованных рН переходное состояние лимитирующей стадии имеет строение 1 или 2.



Очевидно, влияние групп R на величину $\Delta\mu^\ddagger$, отвечающую образованию этого состояния из $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{O}$ и $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, мало изменяется при замене остатка $-\text{OH}$ в гидроксилamine на остатки $-\text{NHCONH}_2$, $-\text{NHCSNH}_2$ или $-\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$.

11.6. СИЛА КИСЛОТ И СКОРОСТЬ ГИДРОЛИЗА ИХ ЭФИРОВ

Линейные зависимости свободных энергий могут существовать и для реакций, определенно отличающихся по своей природе, если сильно ограничить пределы структурных изменений в R.

На рис. 11.3 показана зависимость величин $\lg k$ для реакции щелочного гидролиза этиловых эфиров в 87,8%-ном водном этаноле [7] от величин $\lg(K/K_0)$ для ионизации соответствующих кислот в воде (K_0 — константа кислотности бензойной кислоты). Для эфиров *m*- и *p*-замещенных бензойных кислот существует превосходная линейная корреляция, хотя ее стандартное отклонение, равное 0,1, соответствует 26%-ной погрешности k и значительно превышает вероятную ошибку эксперимента.

С другой стороны, эфиры *o*-замещенных бензойных кислот гидролизуются на два порядка медленнее, а алифатические эфиры — на один-два порядка быстрее того, что можно было ожидать на основании этой корреляции. Различия в природе сравниваемых реакций здесь больше,

чем в случаях, представленных на рис. 11.2, и поэтому область структурных изменений, удовлетворяющих принципу линейности свободных энергий, значительно уже.

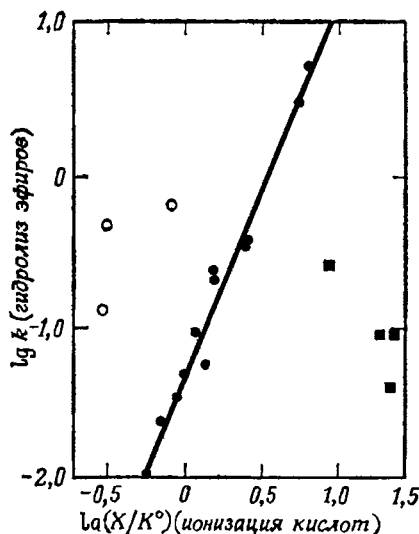


Рис. 11.3. Сопоставление констант ионизации карбоновых кислот с удельными скоростями гидролиза их эфиров.

● *m*- и *p*-замещенные бензойные кислоты; ■ *o*-замещенные бензойные кислоты; ○ алифатические кислоты.

11.7. ФЕНОЛЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

На рис. 11.4 показана зависимость величин $\lg(K/K_0)$ для ионизации фенолов от тех же величин для ионизации аналогично замещенных бензойных кислот. В этом случае область допустимых структурных изменений еще более ограничена: если для *m*-производных, за небольшими исключениями, существует умеренно удовлетворительная линейная корреляция, то для *p*-производных наблюдаются значительные отклонения, особенно в крайних частях графика [15].

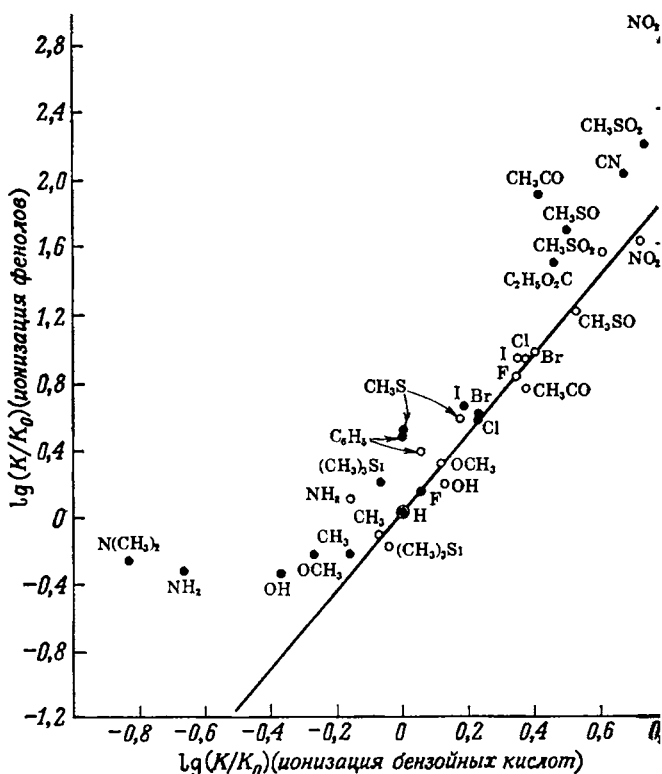


Рис. 11.4. Сопоставление констант кислотности *м*- (○) и *п*- (●) фенолов с константами ионизации аналогично щенных бензойных кислот (вода, 25 °C) [67].

118 ЭЛЕКТРОННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Каталитические зависимости, установленные Б стедом, показали, что влияние изменений в строении агента зависит от переменной величины, которая и няется непрерывно, а не скачками, соответствующ дискретным изменениям структуры. Это заключение

тверждается широкой применимостью принципа линейной зависимости свободных энергий. В соответствии с теорией электронных смещений (разд. 10.9) естественно предположить, что такая переменная величина отражает взаимодействие реакционного центра с электронами не реагирующего остатка молекулы. Например, превращение бензоат-иона в бензойную кислоту обязательно сопровождается сдвигом электронов от остальной части молекулы к карбоксильной группе, так как присоединенный протон сильно притягивает электроны. Замена водородного атома бензольного ядра более электроотрицательным атомом хлора затрудняет сдвиг электронов к карбоксильной группе. Следовательно, присоединение протона к хлорбензоат-иону требует большей работы, чем присоединение к бензоат-иону. Поскольку стандартные потенциалы изменяются параллельно потенциальным энергиям, $\Delta\mu^\circ$ для превращения кислоты в анион будет более отрицательным, а константа кислотности — больше, чем в случае незамещенной бензойной кислоты.

Предлагалось рассматривать два вида электронных влияний: поляризацию, которая определяет положение равновесия, и поляризуемость, которая оказывает дополнительное влияние на скорость реакций [16]. Однако теория переходного состояния в принципе не дает оснований для такого разграничения, а равная применимость принципа линейной зависимости свободных энергий к скоростям и равновесиям показывает, что оно не является необходимым.

11.9. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

Линейные зависимости типа приведенных на рис. 11.3, охватывающие *m*- и *p*-производные бензола, имеют широкое распространение. Несмотря на отдельные случаи отклонений (рис. 11.4), их степень точности часто достаточна для полезных предсказаний; величина и знак наклона являются важными характеристиками реакции, и даже характер отклонений может помочь в установлении связи между строением и реакционной способностью.

Очевидно, что две серии констант скоростей или равновесий, линейно зависящие от третьей серии, находятся

Таблица 11.1

Константы заместителей а

Группа	м-Заместители			п-Заместители					
	σ	σ^K	σ°	σ	σ^K	σ°	σ^+	σ^P	σ^A
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,19			-0,22			-0,256		
<i>трет</i> - C_4H_9	<u>-0,10</u>			<u>-0,197</u>			-0,311		
CH_3	<u>-0,069</u>	-0,069	-0,07	<u>-0,170</u>	-0,129	-0,15			
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$		-0,049	-0,15		-0,172	-0,44			
NH_2		-0,038	-0,14		-0,172	-0,38			
OCH_3	<u>0,115</u>	0,076	0,13	<u>-0,268</u>	-0,111	-0,12	-0,778		
OH	<u>0,121</u>	0,095		<u>-0,37</u>	-0,178				
OC_2H_5	<u>0,252</u>			<u>-0,320</u>					
COOCH_3	0,39	0,321	0,36	0,31	0,385	0,46	0,489		
COOH					0,406		0,421		
OCF_3	0,40			0,35				0,26	0,27
	0,40			0,50				0,57	0,64

F	<u>0,337</u>	0,337	0,35	<u>0,062</u>	0,056	0,17	-0,073	0,02
I	<u>0,352</u>	0,352	0,35	0,18	0,299	0,27	0,135	
Cl	<u>0,373</u>	0,373	0,37	<u>0,227</u>	0,238	0,27	0,114	
COCH ₃	<u>0,376</u>	0,376	0,34	<u>0,502</u>	0,502	0,46		0,85
Br	<u>0,391</u>	0,391	0,38	<u>0,232</u>	0,265	0,26	0,150	0,26
CF ₃	0,43	0,467		0,54	0,532		0,612	
CN	<u>0,56</u>	0,613	0,62	<u>0,660</u>	0,674	0,69	0,659	1,00
SO ₂ NH ₂	0,55			0,62				0,94
SO ₂ CH ₃	0,56	0,678		0,68	0,686			1,14
NO ₂	<u>0,710</u>	0,710	0,70	<u>0,778</u>	0,778	0,82	0,790	1,27
SO ₂ CF ₃	0,79			0,93				1,65

а Для большинства заместителей σ -константы взяты из обзора Мак-Даниэла и Брауна [18]; для SO_2NH_2 и SO_2CF_3 —из работ Цоллингера и Виттвера [22]; для OCF_3 , SCF_3 и SO_2CF_3 —из работы Шепарда [23]; для $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ —из работы Экслера [24]. Константы Мак-Даниэла—Брауна и Цоллингера—Виттвера получены непосредственно из констант ионизации замещенных бензойных кислот в воде при 25 °C, остальные—в смесях органических растворителей с водой. Подчеркнутые значения рассматривались Мак-Даниэлом и Брауном как наиболее надежные. Константы σ^+ взяты из статьи Бенкума, Веркаде и Велстера [25], константы σ^- —из статьи Тафта [26]. Константы σ_p^- получены из данных Фишера, Лирн, Топсома и Вогана [27] по константам ионизации замещенных фенолов в воде, константы σ_d —из данных Цоллингера и Виттвера или Шепарда по константам кислотности замещенных ионов аммония.

в линейной зависимости между собой. Следовательно, оказывается возможным связать между собой различные серии с помощью одной, выбранной в качестве стандарта. Для этой цели особенно удобны константы ионизации замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С, так как они определены с большой точностью для значительного числа соединений, особенно благодаря работам Диппи и сотр. [17]. Недавно опубликованы и обзоры критического характера [18, 19].

Тогда заместитель i можно характеризовать константой σ_i , определяемой из соотношения

$$\sigma_i = \lg K_i - \lg K_0 \quad (7)$$

где K_0 — константа ионизации бензойной кислоты, а K_i — константа ионизации замещенной бензойной кислоты. Линейная зависимость свободных энергий примет вид*

$$\lg k_{ij} - \lg k_{0j} = \rho_j \sigma_i \quad (8)$$

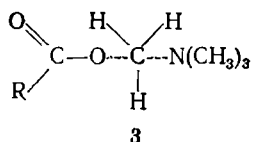
где k_{ij} — константа скорости или равновесия реакции j при наличии заместителя i , k_{0j} — та же константа в отсутствие какого-либо заместителя. Параметр ρ_j называется реакционной константой реакции j .

Среди констант заместителей, приведенных в табл. 11.1 (колонка σ), часть была получена непосредственно из констант ионизации замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С, а другая часть — косвенным путем. Если известны данные по влиянию достаточного числа заместителей на скорость или равновесие реакции j , то по уравнению (8) можно вычислить ρ_j , а затем, подставив $\lg k_{ij}$ для заместителя i , значение неизвестной σ_i -константы. Имеются обширные сводки σ -констант [1, 19—21]. Константы ρ суммированы в обзоре Джаффе [20]; их сводка была переработана и расширена Уэллсом [1].

* Уравнение (8) обычно называют уравнением Гаммета, и с моей стороны было бы притворной скромностью делать вид, что я не знаю об этом и не благодарен за оказанную мне честь. Могу искренне сказать, что это название введено не мной и что до сих пор я ничем не способствовал его распространению.

11.10. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

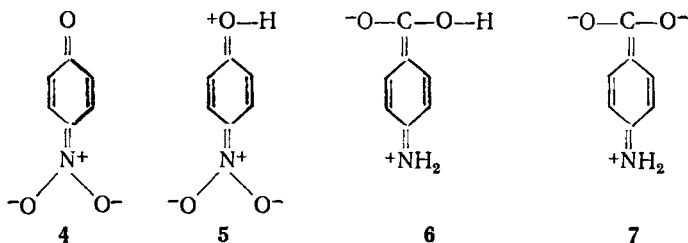
Отклонение точек, соответствующих алифатическим соединениям и *o*-производным бензола, от прямой, построенной для *m*- и *p*-производных, может быть объяснено (по крайней мере, в значительной степени) специфическими короткодействующими взаимодействиями, которые обычно называют пространственными. На это указывает тот факт, что отклонения исчезают, когда реакционный центр удален на более значительное расстояние от участка молекулы, в котором происходят структурные изменения. Например, $\lg k$ для реакции (I) линейно связан с $\lg K$ для реакции (II), причем корреляция охватывает как алифатические, так и ароматические эфиры, в том числе *o*-, *m*- и *p*-замещенные (рис. 11.1). В вероятном переходном состоянии 3 реакционный центр удален от группы R



на большее расстояние по сравнению с углеродом карбоксила, который является реакционным центром при гидролизе эфиров (разд. 10.15).

11.11. ПРЯМЫЕ РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Отклонения точек, соответствующих *p*-замещенным соединениям, от прямой на рис. 11.4 связаны со специфическим дальним взаимодействием. Оно может быть качественно охарактеризовано как резонансное взаимодействие между заместителем и реагирующей группой [28]. Так, электронное распределение в анионе *p*-нитрофенола в значительной степени обусловлено вкладом структуры 4. Однако в самом *p*-нитрофеноле аналогичная структура 5 имеет меньший вес.



Достигаемая таким путем значительная стабилизация аниона увеличивает его концентрацию в равновесной смеси с неионизированной формой. Аналогичное взаимодействие невозможно в *n*-нитробензойной кислоте и ее анионе, а также в *m*-нитрофеноле и его анионе. Поэтому *n*-нитрофенол оказывается более сильной кислотой, чем можно было бы ожидать на основании свойств *n*-нитробензойной кислоты или *m*-нитрофенола.

Для *n*-аминобензойной кислоты вклад структуры 6 больше, чем вклад структуры 7 для *n*-аминобензоат-аниона. Вследствие этого *n*-аминобензойная кислота более слабая, чем можно было бы ожидать на основании свойств *n*-аминофенола и *m*-замещенных бензойных кислот.

Кларк и Перрин [29] называют этот эффект прямым резонансом*.

11.12. НОРМАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Ван Беккум, Веркаде и Вепстер [25] предложили набор нормальных констант заместителей, обозначаемых σ^H . В качестве первичных они использовали σ -константы заместителей *m*-CH₃, *m*-F, *m*-Cl, *m*-I, *m*-COCH₃, *m*-NO₂, *n*-COCH₃, *n*-NO₂, определенные непосредственно по ионизации соответствующих бензойных кислот. Предполагалось, что в этой реакции эффектом прямого резонанса для перечисленных заместителей можно пренебречь. Основываясь только на их σ -константах, авторы вычислили ρ примерно для 80 реакций, для которых имелись данные по влиянию названных заместителей. Константы σ^H для

* В советской литературе этот эффект называют прямым полярным сопряжением. — Прим. ред.

остальных заместителей (табл. 11.1) представляют собой средние величины, рассчитанные по уравнению (8) с использованием только таких данных, которые не искажены влиянием прямого резонанса. Например, для всех заместителей σ^+ -константы могут быть получены из констант ионизации замещенных фенилуксусных кислот; для заместителей типа $n\text{-CN}$ или $n\text{-COCH}_3$ — из констант ионизации фенилборных кислот или удельных скоростей сольволиза бензилхлоридов; для заместителей типа $n\text{-NH}_2$ или $n\text{-OCH}_3$ — из констант ионизации фенолов.

Для $+T$ -заместителей* в n -положении, например NH_2 - или OCH_3 -групп, которые могут предоставлять электроны по резонансному механизму, σ^+ -константы применимы только к таким реакциям, где отсутствует прямой резонанс этих заместителей с $-T$ -реакционным центром (например, к ионизации фенолов). Аналогично для $-T$ -заместителей в n -положении (NO_2 , CN и др.), которые могут принимать электроны по резонансному механизму, σ^+ -константы применимы только к реакциям, где отсутствует прямой резонанс этих заместителей с $+T$ -реакционным центром.

Использование σ^+ -констант и сделанные ограничения позволили заметно улучшить точность корреляций. Это можно продемонстрировать на примере величин $\bar{\sigma}$, которые в соответствии с предложением Тафта [26] определяются как

$$\sigma = \frac{\lg(k/k_0)}{\rho} \quad (9)$$

где ρ — реакционная константа, вычисленная с использованием только нормальных констант заместителей. Без учета ограничений максимальное и минимальное значения величин $\bar{\sigma}$ для $n\text{-CN}$ -группы отличаются на 0,64, а с учетом ограничений — на 0,11. Аналогичные различия для $n\text{-OCH}_3$ -группы составляют 0,74 и 0,04. В 26 случаях, где для данного заместителя можно было вычислить

* Символ $+T$ принадлежит Ингольду. Ван Беккум, Веркаде и Велстер применяли обозначение $+M$. Однако по Ингольду это обозначение используется для характеристики эффекта, который как предполагалось (разд. 11.8), описывает полностью только физические свойства и равновесие реакций. Вместо $+T$ Тафт использовал символ Уэланда $-R$.

более чем одну σ^- -константу (с учетом сделанных ограничений), стандартные отклонения колеблются от 0,025 до 0,14. Только в одном случае стандартное отклонение превышает 0,1 и в семи случаях — 0,05. Даже эти отклонения в большинстве своем лежат за пределами вероятных ошибок эксперимента, и какими бы случайными и малопонятными они ни казались, их нельзя считать бессмысленными.

Для четырех сильных $+T$ -заместителей [n -ОН, n -ОСН₃, n -NH₂ и n -N(CH₃)₂] обнаруживаются систематические отклонения, которых нельзя было ожидать на основании простой картины прямого резонанса. Наилучшие значения σ^- , рассчитанные для этих заместителей без учета реакций производных анилина, равны —0,178; —0,111; —0,172 и —0,172, а с включением таких реакций они составляют —0,335; —0,223; —0,423 и —0,266 соответственно.

Константы σ° , также приведенные в табл. 11.1, были получены Тафтом [26], причем методика расчета несколько отличалась от таковой у Ван Беккума, Веркаде и Вепстера. Основное различие состояло в том, что для n -заместителей использовались только реакции ионизации замещенных кислот C₆H₅CH₂COOH и C₆H₅CH₂CH₂COOH и щелочного гидролиза замещенных эфиров C₆H₅CH₂COOC₂H₅ и C₆H₅CH₂OCOSCH₃. Для некоторых заместителей Тафт обнаружил значительное различие между σ° -константами, вычисленными по реакциям в средах низкой и высокой полярности. В первом случае σ° -константы для m -ОСН₃, n -ОСН₃, n -CN, n -СОСН₃ и n -NO₂-групп равны 0,06; —0,16; 0,63; 0,40 и 0,73 соответственно*.

* Юкава, Цуно и Савада [89] в качестве стандартной реакционной серии для определения σ° предложили реакцию щелочного гидролиза этиловых эфиров фенилуксусной кислоты при 25°C в 60%-ном водном ацетоне. Ими найдены некоторые новые значения σ° , отсутствующие у Тафта. Пальм и Маремяэ [90] смогли примерно на порядок повысить точность определения σ° , используя в качестве стандартной реакцию щелочного гидролиза ариловых эфиров p -толуолсульфокислоты. О большей достоверности констант σ° по сравнению с σ^H и причинах систематического завышения σ^H для сильных электронодонорных заместителей см. [84]. — Прим. перев.

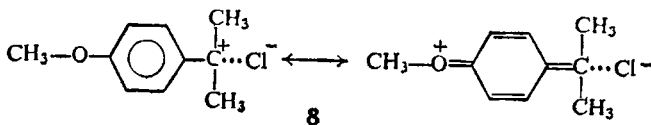
11.13 σ^- -КОНСТАНТЫ

Область применения уравнения (8) можно расширить введением двух значений σ для заместителей, способных к прямому резонансу. Этот прием был предложен в 1937 г. [30] на примере *n*-нитрогруппы. Ее σ -константа (0,778), найденная по константе кислотности *n*-нитробензойной кислоты, применима с удовлетворительной точностью ко многим реакциям, но совершенно непригодна для реакций фенолов и анилинов. В этих случаях (и только в них) для описания влияния *n*-нитрогруппы приходится использовать значительно большую константу $\sigma=1,27$.

В своем обзоре 1953 г. Джаффе [20] принял систему двойственных значений констант для $-T$ -заместителей в *n*-положении и привел их для семи таких заместителей. Константы, которые следует применять в реакциях фенолов и анилинов, Джаффе обозначал σ^* ; сейчас чаще используют символ σ^- . Ряд этих констант приведен в табл. 11.1*.

11.14. σ^+ -КОНСТАНТЫ

Браун и Окамото [31] предложили для $+T$ -заместителей в *n*-положении набор σ^+ -констант, основанный на реакции сольволиза кумилхлоридов в 90%-ном водном ацетоне. $+T$ -Заместители должны стабилизировать переходное состояние этой реакции благодаря прямому резонансу типа



Для этой реакции зависимость $\lg(k/k_0) - \sigma$, охватывающая только *m*-заместители, с хорошей степенью точности линейна, и ее наклон равен $-4,54$. Точка, соответствующая *n*-нитрогруппе, укладывается на ту же самую прямую, однако *n*-заместители $+T$ -типа проявляют значи-

* Наиболее обширную сводку σ^- -констант см. в работе [91]. — Прим. перев.

тельные отклонения. Подстановка $\lg(k/k_0)$ для этих заместителей в уравнение

$$\sigma^+ = \frac{\lg(k/k_0)}{-4,54} \quad (10)$$

позволяет вычислить σ^+ -константы, которые приведены в табл. 11.1.

Браун и сотрудники нашли много реакций, для которых можно ожидать сильного прямого резонансного взаи-

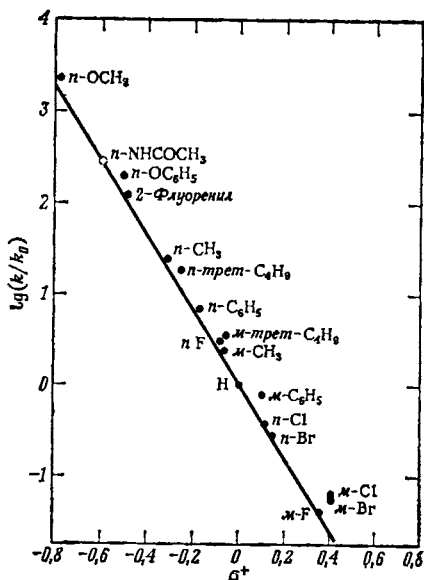


Рис. 11.5. Корреляция удельных скоростей меркурирования замещенных бензолов с σ^+ -константами [32].

модействия между реакционным центром и $\pm T$ -заместителем и для которых величины $\lg k$ линейно зависят от σ^+ . Примером могут служить реакции замещения в бензольном ядре. Для таких реакций необходимо учитывать статистический фактор и, в частности, коррелировать с σ^+ -константами величины $\lg(6k/k_0)$ для n -заместителей и $\lg(6k/2k_0)$ для m -заместителей. На рис. 11.5 показана линейная зависимость $\lg k - \sigma^+$ для реакции меркуриро-

вания производных бензола ацетатом ртути в уксусной кислоте. Подобные корреляции установлены также в реакциях нитрования, галогенирования и алкилирования по Фриделю — Крафтсу (см. обзор Штока и Брауна [33]).

11.15. НЕДОСТАТОЧНОСТЬ ДВУХ ЗНАЧЕНИЙ σ

Использование двойного набора значений σ является полезным приемом для систематизации и предсказания влияния заместителей, а также для выяснения природы переходного состояния. Если, например, в данной реакции $\lg k$ коррелирует с константами σ^+ лучше, чем с σ , то это указывает на сильное взаимодействие реакционного центра с $+T$ -заместителем. Ряд примеров использования такого подхода можно найти в обзоре Ричи и Сэджера [21].

Тем не менее гипотеза о том, что два набора констант заместителей отражают реальное деление реакций на два различных класса, стала сомнительной уже после работы Бордуэла и Андерсена [34]. Они установили, что константа $\bar{\sigma}$ n -нитрогруппы, вычисленная по уравнению (9) для реакции ионизации тиофенолов, равна 1,00, т. е. является промежуточной между константами σ и σ^- . Окончательное решение вопроса было дано Ван Беккумом, Веркаде и Вепстером [25]. Они показали, что для n -нитрогруппы значения $\bar{\sigma}$ равномерно распределены во всем интервале от 0,6 до 1,4 и не имеют тенденции группироваться около величин 0,78 или 1,27. Для n -метокси группы существует почти равномерное распределение в интервале от $-0,8$ до 0.

11.16. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЯМОГО РЕЗОНАНСНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для некоторых реакций, не обязательно очень сходных между собой, существует линейная зависимость свободных энергий, несмотря на присутствие заместителей, способных к сильному прямому резонансному взаимодействию. Рассматриваемый случай иллюстрируется

рис. 11.5, где одна реакция представляет собой сольволиз в боковой цепи, а другая — электрофильное ароматическое замещение. Число таких примеров можно увеличить.

В качестве меры прямого резонансного взаимодействия целесообразно использовать величину

$$\sigma^r = \bar{\sigma} - \sigma^u \quad (11)$$

Тогда для способного к прямому резонансу заместителя x в реакции 1

$$\lg \frac{k_{x1}}{k_{01}} = \rho_1 (\sigma_x^u + \sigma_{x1}^r) \quad (12)$$

а в реакции 2

$$\lg \frac{k_{x2}}{k_{02}} = \rho_2 (\sigma_x^u + \sigma_{x2}^r) \quad (13)$$

где ρ_1 и ρ_2 определены по влиянию заместителей, не вступающих в резонансное взаимодействие. Для того чтобы на графике $\lg k_1$ — $\lg k_2$ точка для заместителя x лежала на прямой с наклоном ρ_1/ρ_2 , необходимо, чтобы

$$\frac{\lg (k_{x1}/k_{01})}{\lg (k_{x2}/k_{02})} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (14)$$

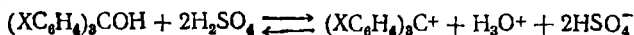
Это возможно только при $\sigma_{x1}^r = \sigma_{x2}^r$, т. е. при одинаковой интенсивности прямого резонансного взаимодействия в обеих реакциях.

11.17. УРАВНЕНИЕ ЮКАВА — ЦУНО

Юкава и Цуно [35] предположили, что в более общем случае для серии заместителей $x, y, z, \dots$, способных к прямому резонансному взаимодействию, отношение

$$\frac{\sigma_{x1}^r}{\sigma_{x2}^r} = \frac{\sigma_{y1}^r}{\sigma_{y2}^r} = \frac{\sigma_{z1}^r}{\sigma_{z2}^r} = \dots \quad (15)$$

является постоянной положительной величиной. На рис. 11.6 показана зависимость между константами σ^r , вычисленными по реакции ионизации трифенилкарбинолов в серной кислоте [36]



и по реакции галогенирования производных бензола в уксусной кислоте [37].

Если реакция 2 является стандартной и служит для определения констант σ^+ , уравнение (15) можно записать в виде

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho [\sigma^+ + r (\sigma^+ - \sigma^+)] \quad (16)$$

Выражение, предложенное Юкава и Цуно*, несущественно отличается от (16) тем, что вместо σ^+ используется σ .

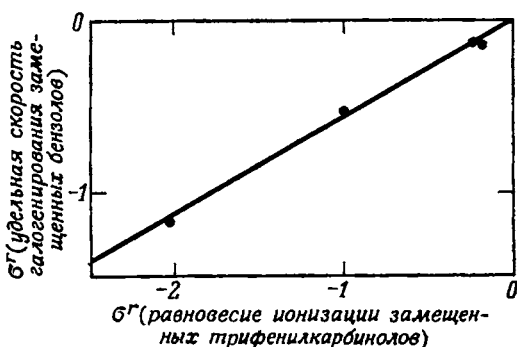


Рис. 11.6. Корреляция резонансных влияний в реакциях ионизации замещенных трифенилкарбинолов [36] и галогенирования замещенных бензолов [37].

Рис. 11.7 иллюстрирует применимость уравнения типа (16) для случая прямого резонанса —*T*-заместителей.

* Впоследствии Юкава и Цуно [89] видоизменили свое первоначальное уравнение $\lg (k/k_0) = \rho [\sigma + r (\sigma^+ - \sigma)]$ в более логичное $\lg k/k_0 = \rho^0 [\sigma^+ + r (\sigma^+ - \sigma^+)]$. Еще раньше такую модификацию предложил Пальм [92]. Параметры ρ^0 и r для большого числа реакционных серий приводятся в работах [89, 93].

В своей очень интересной статье «Ретроспективный взгляд на физическую органическую химию» [94] Л. Гаммет писал: «Мне кажется особенно важным, что уравнение Юкава — Цуно требует только двух параметров для описания взаимодействия заместителя с реакционным центром, а не четырех (что соответствовало бы классификации эффектов, предложенной Ингольдом) и не свыше полу дюжины, как используется в некоторых современных работах при обсуждении влияния заместителя на реакционную способность производных бензола». — *Прим. перев.*

По-видимому, не всегда отдают себе от
необходимость корреляции по Юкава —
подтвердить только при наличии более че

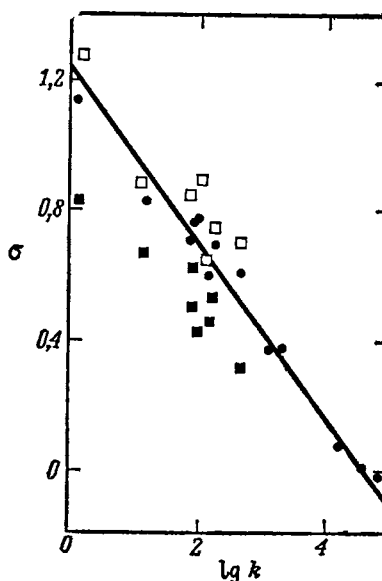


Рис. 11.7. Корреляция $\lg k$ для реакции пикри
 n -замещенными анилинами с различными наборами
■ σ^H ; □ σ ; ● $0,76 \sigma + 0,24 \sigma^H$.

стителю, способного к сильному прямому
взаимодействию, и только в тех случаях, кои
не близка к единице или к нулю.

11.18. ПРОБЛЕМА СЛУ И СИСТЕМАТИЧЕСКИ ОТКЛОНЕНИЙ

Линейная зависимость свободных энерги
блюдается с отклонениями, которые в средн
но превышают ошибки эксперимента. Как
клонения беспорядочны; иногда кажется, ч

какие-то закономерности, но часто это впечатление объясняется только оптимизмом исследователя. Интерпретация отклонений особенно трудна, когда одна из переменных изменяется в небольшом интервале.

На рис. 11.8 показана зависимость $\lg k - \sigma$ для изученного Диккинсоном и Иборном [39] взаимодействия монозамещенных бензофенонов с гидроксиламином. Удельная скорость наиболее быстрой и наиболее медленной реакции отличается только в 3,5 раза. Следуя подходу Леффле-

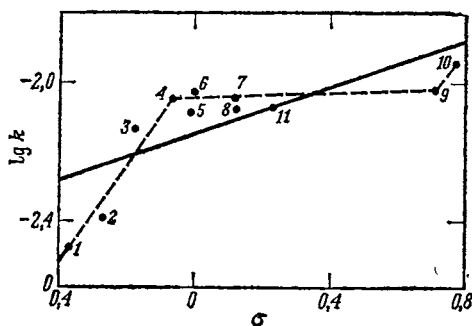


Рис. 11.8. Зависимость $\lg k - \sigma$ для реакции монозамещенных бензофенонов с гидроксиламином (ацетатный буфер, 70%-ный водный метанол) [39].

Заместители: 1 — *p*-OH; 2 — *p*-OCH₃; 3 — *p*-CH₃; 4 — *m*-CH₃; 5 — *p*-C₆H₅; 6 — H; 7 — *m*-OCH₃; 8 — *m*-OH; 9 — *m*-NO₂; 10 — *p*-NO₂; 11 — *p*-Br.

ра и Грюнвальда [40], данные можно представить зигзагообразной линией (на рисунке показана пунктиром); стандартное отклонение точек равно 0,036. Согласно Диккинсону и Иборну, стандартное отклонение 0,034 может быть достигнуто при использовании уравнения

$$\lg k = -2,025 + 0,064 [\sigma + 11 (\sigma^+ - \sigma)] \quad (17)$$

которое показывает, что в данном случае проявляются нормальные эффекты заместителей и прямые резонансные взаимодействия. Почти то же самое стандартное отклонение (0,031) отвечает уравнению

$$\lg k = -2,030 + 0,128 [\sigma^+ + 4,06 (\sigma^+ - \sigma^+)] \quad (18)$$

Можно также предположить, что отклонения являются случайными, и провести через точки прямую, соответствующую уравнению

$$\lg k = -2,150 + 0,337\sigma \quad (19)$$

(показана на рисунке сплошной линией). В этом случае стандартное отклонение равно 0,105. С несколько меньшим стандартным отклонением (0,07) данные могут быть представлены уравнением

$$\lg k = -2,106 + 0,284\sigma^+ \quad (20)$$

11.19. ЗАТУХАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЛИЯНИЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Влияние заместителей в бензольном ядре на скорость реакций в боковой цепи уменьшается с увеличением длины цепи [41, 42]. Обнаруженные закономерности этого явления можно понять в рамках электронной теории.

Константа ρ для ионизации замещенных *транс*-коричных кислот в воде при 25 °C равна 0,466; в тех же условиях для бензойных кислот $\rho = 1$. Поэтому трансмиссионный фактор $\varepsilon = 0,466/1 = 0,466$ отражает затухание электронных влияний заместителей, вызванное введением виниленовой группы $-\text{CH}=\text{CH}-$. Для реакций щелочного гидролиза замещенных этиловых эфиров *транс*-коричных и бензойных кислот величины ρ составляют 1,31 и 2,43 соответственно. Следовательно, трансмиссионный фактор равен $1,31/2,43 = 0,54$. По данным о реакциях тех же кислот с дифенилдиазометаном можно вычислить $\varepsilon = 0,45$; таким образом, среднее значение трансмиссионного фактора виниленовой группы равно $0,48 \pm \pm 0,03$. Как видно, степень затухания электронных влияний при передаче через виниленовую группу практически одинакова для разных реакций, несмотря на их неодинаковую чувствительность к эффектам заместителей.

По данным о влиянии заместителей в реакциях фенилуксусных кислот и их эфиров можно вычислить фактор ε для метиленовой группы, равный $0,43 \pm 0,06$. Удивительна близость этой величины к значению ε винилено-

вой группы, которая считается высокоэффективным проводником электронных влияний. Реакции фенилпропионовых кислот и их эфиров приводят к значению трансмиссионного фактора $0,22 \pm 0,02$ для двух последовательно стоящих метиленовых групп, что близко к квадрату трансмиссионного фактора одной метиленовой группы. Миллер [42] приводит следующие средние величины ϵ : *n*-фениленовая группа $0,24 \pm 0,01$; *транс*-циклопропиленовая группа $0,28 \pm 0,06$; *цис*-циклопропиленовая группа $0,36 \pm 0,07$; этиниленовая группа $-\text{C}\equiv\text{C}-$ $0,39 \pm 0,04$.

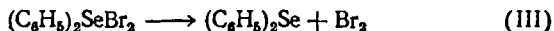
11.20. СУММАРНОЕ ВЛИЯНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

В *m*- и *n*-производных бензола влияние нескольких заместителей аддитивно. Джаффе [20] проанализировал известные к тому времени данные о поведении 3,4-, 3,5- и 3,4,5-производных в 33 реакциях и установил, что в уравнении

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \Sigma \sigma \quad (21)$$

среднее отклонение в величинах $\Sigma \sigma$ равно 0,052; рассматривались реакции ионизации бензойных кислот, щелочного гидролиза их эфиров и метилирования диметиланилинов пикрилметиловым эфиром.

Мак-Каллоу и сотр. [43] показали, что в реакции



влияние одновременного замещения в двух бензольных ядрах хорошо описывается уравнением

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (22)$$

где σ_1 относится к заместителю в одном бензольном ядре, а σ_2 — в другом. Джаффе [20] рассмотрел 24 реакции, для которых имеющиеся данные позволяли применить уравнение (22), и нашел, что оно выполняется не хуже, чем в обычных случаях уравнение Гаммета. Когда замещение происходит в двух неэквивалентных бензольных ядрах, то имеющихся данных недостаточно для определенных выводов.

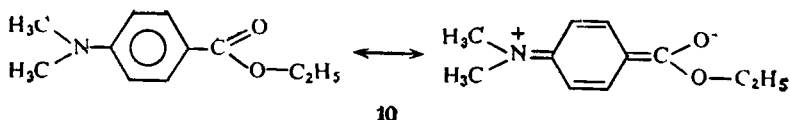
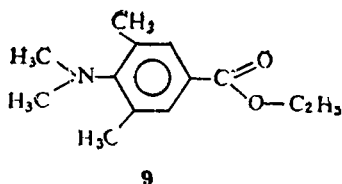
Хэнкок и Уэстморленд [44] обнаружили, что уравнение

$$\lg k = -0,1089 - 1,620\sigma_D + 2,37\sigma_B \quad (23)$$

применимо в 46 случаях реакций *m*- и *n*-замещенных бензойных кислот с *m*- и *n*-замещенными дифенилдиазометанами. Стандартное отклонение равно 0,078; σ_D и σ_B — константы заместителей в дифенилдиазометане и в бензойной кислоте соответственно.

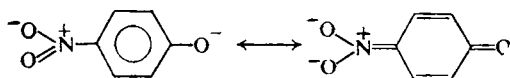
11.21. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПРЕПЯТСТВИЯ РЕЗОНАНСУ

Уэстхеймер и Меткаф [45] установили, что удельная скорость щелочного гидролиза эфира **9** на порядок больше предсказанной по правилу аддитивности. Они отме-



тили, что исходное состояние эфира **10** стабилизировано резонансным взаимодействием, в то время как переходное состояние гидролиза таким образом не стабилизировано. Именно это взаимодействие объясняет значительное понижение скорости гидролиза под влиянием диметиламиногруппы, но оно возможно только при условии, что диметиламиногруппа копланарна или почти копланарна с бензольным кольцом. В эфире **9** соседние метильные группы нарушают копланарность, препятствуют резонансу и тем самым приводят к завышению скорости по сравнению с аддитивной величиной.

Особенно убедительным примером пространственных препятствий резонансу является ионизация некоторых нитро- и цианфенолов. Уэланд, Браунелл и Майо [46] нашли pK 3,5-диметил-4-нитрофенола равным 8,25. pK фенола, 3,5-диметилфенола и 4-нитрофенола составляют 9,99, 10,18 и 7,16 соответственно. По правилу аддитивности pK 3,5-диметил-4-нитрофенола должно быть равно $7,16 + 10,18 - 9,99 = 7,35$, т. е. значительно ниже экспериментального значения. 3-Нитрофенол имеет pK 8,35; следовательно, усиление кислотности под влиянием *n*-нитрогруппы в значительной степени связано с резонансом типа 11, который возможен при копланарности нитрогруппы с бензольным кольцом. Соседние метильные группы в 3,5-диметил-4-нитрофеноле, препятствуя копла-



11



12

нарности, уменьшают стабильность аниона и увеличивают pK .

В противоположность этому pK 4-цианфенола равно 7,95, а 3,5-диметил-4-цианфенола — 8,21. Последнее близко к значению 8,14, рассчитанному по правилу аддитивности. Резонанс типа 12 также играет важную роль, но так как циангруппа линейна, метильные группы в диметилпроизводном не оказывают пространственных влияний, препятствующих резонансу.

Шефер и Мираглиа [47] определили pK ряда 4-замещенных 3,5-диметилбензойных кислот в 50%-ном по объему водном этаноле. В этих условиях константа p для ионизации замещенных бензойных кислот равна 1,522. Вклад пространственных препятствий резонансу авторы оценивали по разности между суммой σ заместителей и

величиной $(pK_0 - pK)/1,522$. Были найдены следующие величины: $-0,63$ для $N(CH_3)_2$, $-0,18$ для OC_2H_5 , $-0,16$ для $NHCOCH_3$, $-0,03$ для NH_2 , $+0,11$ для NO_2 , $+0,13$ для $COOCH_3$ и 0 для OH , Cl , Br и CN . Отрицательный знак указывает на большую резонансную стабилизацию кислоты по сравнению с ее анионом.

11.22. ПРИРОДА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ

Высокоспецифичный эффект структурных изменений в непосредственной близости от реакционного центра был впервые обнаружен Мейером [48] в катализируемой кислотами этерификации карбоновых кислот и назван пространственными препятствиями. Одна метильная или нитрогруппа, один атом галогена в *о*-положении заметно уменьшают скорость этерификации бензойной кислоты, а при наличии двух таких заместителей в обоих *о*-положениях скорость падает так резко, что обычные в этих условиях количественные выходы снижаются до исчезающе малых. Характерными особенностями этого, да и других подобных случаев является неожиданно большое влияние ди-замещения, одинаковое направление влияния метильной и нитрогруппы, увеличение эффекта с объемом заместителя и относительно большой эффект даже одного *о*-заместителя. Резко выраженное тормозящее действие двух *о*-заместителей очень широко проявляется в реакциях амидов, эфиров и галогенангидридов карбоновых кислот, в реакциях нитрилов, кетонов и аминов. Эта закономерность хорошо известна в препаративной органической химии.

Приведенные в табл. 11.2 данные показывают, что в реакциях ионизации бензойных кислот и ионов анилина, щелочного гидролиза эфиров бензойной кислоты и взаимодействия анилинов с динитрохлорбензолом влияние *о*-заместителей сильно отличается от влияния *м*- и *п*-заместителей, причем *о*-метильная и *о*-нитрогруппа действуют в одном и том же направлении. По причинам, связанным с историей развития концепции пространственных препятствий, иногда не обращают внимания на то, что

Таблица 11.2

Влияние *o*-заместителей в некоторых реакциях^a

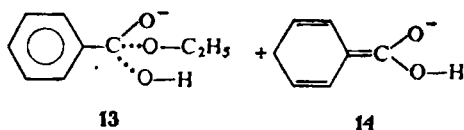
Заместитель	Реакция						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
<i>n</i> -CH ₃	0,68	0,47	0,33	2,47	0,71	0,77	0,59
<i>n</i> -Cl	1,67	4,32	3,8	0,28	2,03	1,21	3,63
<i>n</i> -NO ₂	6,00	104	3100	<0,001	9,8	5,00	34,7
<i>o</i> -OCH ₃	1,29		1,2	0,58	0,38	1,49	
<i>o</i> -CH ₃	1,96	0,124	1,6	0,103		0,87	0,48
<i>o</i> -F	8,63	5,55			2,34		1,62
<i>o</i> -Cl	18,2	1,91	65	<0,001	1,99	1,46	6,60
<i>o</i> -Br	22,3	1,89	96		3,06		8,13
<i>o</i> -I	21,9	0,84			2,52		9,10
<i>o</i> -NO ₂	107	5,71	58 000	<0,001	7,93	4,02	151

^a Приводятся отношения K/K_0 или k/k_0 , где K_0 и k_0 —константа равновесия и удельная скорость для незамещенного соединения. Для сравнения включены некоторые данные по влиянию *p*-заместителей. Реакции: (1)—ионизация бензойных кислот в воде при 25 °C [17]; (2)—щелочной гидролиз этилбензоатов в водном этаноле при 30 °C [7, 49]; (3)—ионизация ионов анилина в воде при 25 °C [50]; (4)—взаимодействие анилинов с динитрохлорбензолом при 100 °C [151]; (5)—щелочной гидролиз этиловых эфиров коричных кислот в водном этаноле при 30 °C [7]; (6)—гидролиз бензолсульфокислот в воде при 78,6 °C [52]; (7)—ассоциация бензойных кислот с дифенилгуанидином в бензоле при 25 °C [53].

эти явления столь же резко проявляются в константах скорости, как и в константах равновесия.

Влияние пространственных препятствий закономерно уменьшается по мере удаления реакционного центра от области структурных изменений. Один пример уже приводился в разд. 11.10. Другим может служить почти одинаковая скорость гидролиза *o*- и *n*-замещенных эфиров коричных кислот (табл. 11.2) или бензолсульфокислот.

По этой причине пространственные эффекты связывают с короткодействующими силами, которые по-разному изменяют стандартные потенциалы реагента и продукта или реагента и переходного состояния. Возникло много (вероятно, даже чересчур много) способов интерпретации. Образование переходного состояния в реакции гидролиза эфиров бензойных кислот сопровождается превращением этоксикарбонильной группы в более объемистую группировку (13). Короткодействующие силы отталкивания



между этой группой и *о*-заместителями могут значительно увеличить энергию и тем самым уменьшить удельную скорость гидролиза. Для реакции ионизации бензойных

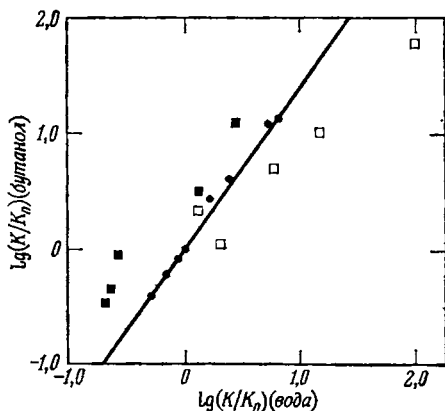


Рис. 11.9. Сопоставление относительных констант ионизации в *n*-бутиловом спирте [57] и в воде. K_p — константа ионизации бензойной кислоты.

● *м*- и *п*-замещенные бензойные кислоты с заместителями от *п*-ОСН₃ до *п*-NO₂; □ *о*-метокси-, *о*-метил-, *о*-хлор- и *о*-нитробензойные кислоты; ■ масляная, пропионовая, β-хлорпропионовая, уксусная и муравьиная кислоты.

кислот можно предполагать, что структура 14 имеет больший вес в кислоте, чем в анионе. Препятствия копланарности, создаваемые *о*-заместителями, будут уменьшать вклад этой структуры и увеличивать энергию кислоты в большей степени, чем ее аниона, что повысит константу кислотности.

Убедительно показано, что изменения структуры вблизи реакционного центра влияют на характер взаимодействия вещества с растворителем и что этот фактор играет важную роль в пространственном эффекте. На рис. 11.9 показана зависимость относительных констант кислотности в воде от найденных Вутеном и Гамметом [54]

относительных констант кислотности в *n*-бутиловом спирте, содержащем 0,05 М хлористого лития. Точки, соответствующие *m*- и *n*-замещенным бензойным кислотам, хорошо ложатся на прямую с наклоном 1,5. Точки для *o*-замещенных бензойных кислот, исключая *o*-метоксипроизводное, лежат справа от прямой, а точки для алифатических кислот, не имеющих заместителей в α -положении, — слева от прямой. Поражает качественное сходство с рис. 11.3.

Другим подтверждением важности сольватационных взаимодействий могут служить данные Дэвиса и Хетцера [колонка (7) в табл. 11.2]. В относительно инертном растворителе — бензоле *o*-толуиловая кислота слабее, чем *n*-толуиловая, тогда как в воде наблюдается обратная картина. В бензоле *o*-хлорбензойная кислота только в 1,8 раза, а *o*-нитробензойная — в 4,4 раза сильнее своих *n*-аналогов, однако в воде эти отношения равны 11 и 18 соответственно.

Специфичное влияние *o*-заместителей на энтропию или энтальпию реакции или активации, несомненно, также связано с сольватационными взаимодействиями.

11.23. АДДИТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ

В некоторых случаях величина ρ в уравнении

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma_1 \rho + X$$

описывающем влияние *m*- или *n*-заместителя R' в серии $R'R''C_6H_3Y$, совпадает с величиной ρ в уравнении

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma_1 \rho \quad (25)$$

описывающем влияние заместителя R' в серии $R'C_6H_4Y$. Здесь Y — реагирующая группа, R'' — *o*-заместитель, а константа k_0 относится к C_6H_5Y . Так, например, обстоит дело в реакции бензойных кислот с дифенилдиазометаном, когда $R'' = CH_3$ [55]. В таких случаях суммарное влияние *o*-заместителя, включая пространственное, представляет собой постоянный дополни-

тельный инкремент к дальнедействующему влиянию *m*- или *n*-заместителя.

Однако эта аддитивность нарушается, если реагирующая группа сильно сжата *o*-заместителями. Например, зависимость pK 4-замещенных ди-*трет*-бутилфенолов от pK фенолов, хотя и линейна, но имеет наклон 1,65 для водных растворов и 1,73 для растворов в 50%-ном этаноле [56]. Коэн и Джонс объяснили это тем, что: 1) происходит перенос заряда от фенолятного кислорода к *n*-заместителю, 2) взаимодействие растворителя с анионом играет важную роль в стабилизации последнего, 3) *трет*-бутильные группы препятствуют этому процессу сольватации в той мере, в какой он протекает по фенолятному кислороду, и тем самым уменьшают константу кислотности и 4) рассматриваемый эффект тем незначительней, чем больше степень переноса заряда к *n*-заместителю.

При менее объемистых *o*-заместителях отклонения от аддитивности становятся менее заметными. Зависимость pK 4-замещенных 2,6-диметилфенолов от pK фенолов имеет для водных растворов наклон 1,21, а аналогичная зависимость 4-замещенных 2,6-дихлорфенолов характеризуется наклоном 1,17 [57]. Для 4-замещенных 2-нитрофенолов наклон равен единице с точностью около 2%.

Зависимость pK ионов диметиланилина от pK ионов анилина имеет наклон 1,15 [58], а ионов *N*-(2,4-динитрофенил)бензиламмония от pK ионов бензиламмония — 1,60 [59].

11.24. ДАЛЬНЕЙШИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИНЦИПА ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

Не следует ожидать, что принцип линейной зависимости свободных энергий может быть применен к паре реакций, в которых широко изменяются процессы образования и разрыва связей. В каталитической гидратации ацетальдегида (разд. 10.12) *CN*-кислоты типа нитрометана являются на один-два порядка более слабыми катализато-

рами, чем карбоновые кислоты или фенолы той же силы [60]. С другой стороны, кетоксимы катализируют реакцию на один-два порядка эффективнее, чем столь же сильные карбоновые кислоты или фенолы.

Таблица 11.3

Реакционная способность нуклеофилов в различных реакциях

Нуклеофил	Реакция ^а		
	(1)	(2)	(3)
I ⁻	≤ 0	5,04	< -5
Cl ⁻	≤ 0	3,04	< -5
S ₂ O ₃ ²⁻	1,9	6,36	-3,0
F ⁻	3,2	2,0	-3,0
CH ₃ COO ⁻	4,7	2,72	-3,3
C ₆ H ₅ N	5,3	3,6	-1,0
NH ₂ OH	6	6	2,0
SH ⁻	7,2	5,1	
ClO ⁻	7,2		3,2
CN ⁻	9,1	5,1	1,0
HOO ⁻	11,5		5,3
OH ⁻	15,7	4,20	3,0

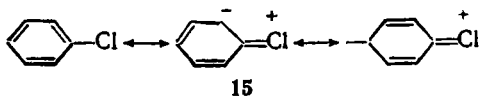
^а Реакции: (1)—ионизация сопряженных кислот в воде; (2)—реакция нуклеофильного замещения второго порядка с CH₃Br [62]; (3)—реакция с *p*-нитрофенилацетатом [63]. Приведены величины рК [реакция (1)] или lg *k* [реакции (2) и (3)].

В табл. 11.3 приведены данные по скоростям реакций, в которых входящий нуклеофил образует связь с атомом углерода. Изменения в природе нуклеофила влияют на скорость столь сложным образом, что ставят исследователя в тупик. Имеются в лучшем случае лишь намеки на их связь с основностью нуклеофила, измеряемой рК его сопряженной кислоты. Разумеется, при попытках интерпретации необходимо учитывать сильную зависимость относительных скоростей реакций подобного типа от природы применяемого растворителя (разд. 8.15). Превосходный обзор по этому важному, хотя и запутанному вопросу, составлен Баннетом [61].

11.25. ИНДУКЦИОННЫЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Реакционная способность производных бензола может быть качественно объяснена в рамках теории электронных смещений. Например, атом хлора, освобожденный от своих валентных электронов, имеет заряд $+7$, а аналогичный атом водорода — заряд $+1$. Следовательно, при замене водорода на хлор область относительно низкой плотности положительного заряда заменяется областью относительно высокой плотности, что приводит к сдвигу всей электронной системы молекулы по направлению к месту замещения. Этот сдвиг облегчает удаление протона из кислой группы в молекуле или атаку нуклеофильным реагентом (например, гидроксильным ионом при гидролизе эфиров). Одновременно затрудняется атака электрофильным реагентом, например ионом нитрония NO_2^+ при нитровании. Если замещению хлором или другим электроотрицательным элементом подвергается водород у насыщенного атома углерода, а место замещения настолько удалено от реакционного центра, что элиминируются короткодействующие влияния, связанные с объемом атома хлора, то общий эффект заместителя практически сводится к индукционному.

Однако, если замещение происходит у ненасыщенного атома углерода, экспериментальные данные не могут быть объяснены только индукционным взаимодействием. Например, в случае хлорбензола необходимо учитывать частичную делокализацию неподеленной пары электронов атома хлора *о*- и *п*-углеродными атомами бензольного ядра (15).



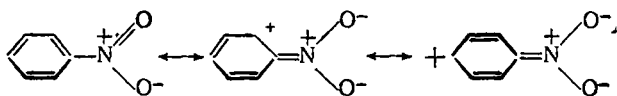
Такая делокализация, называемая резонансным эффектом, облегчает электрофильные реакции у *о*- и *п*-углеродных атомов или у примыкающих к ним боковых цепей.

Резонансный эффект хлора противоположен по знаку его индукционному эффекту, но более слаб, чем последний. Поэтому замещение водорода хлором уменьшает

электронную плотность во всех положениях кольца, но в *о*- и *п*-положениях — в меньшей степени, чем в *м*-положении. Это согласуется с тем фактом, что и *м*- и *п*-хлорбензойные кислоты сильнее бензойной, причем *п*-кислота слабее *м*-аналога. Подтверждением могут служить и данные по нитрованию: хлорбензол нитруется медленнее бензола, причем нитрование в *о*- и *п*-положения идет быстрее, чем в *м*-положение.

Аналогично объясняется тот факт, что *м*-метоксибензойная кислота является более сильной, а *п*-метоксибензойная кислота — более слабой по сравнению с бензойной. Индукционный эффект метоксигруппы уменьшает электронную плотность в обоих положениях, но в *п*-положении его влияние компенсируется резонансным эффектом противоположного направления.

Индукционное влияние нитрогруппы уменьшает электронную плотность атомов углерода бензольного ядра в нитробензоле; дальнейшее ее уменьшение в *о*- и *п*-положениях связано с резонансным эффектом [16]. Это согла-



16

суется с большей кислотностью *п*-нитробензойной кислоты по сравнению с *м*-аналогом и с тем, что обе нитробензойные кислоты сильнее бензойной. Имеется соответствие и с данными по нитрованию: нитрогруппа понижает реакционную способность, причем в *п*-положении в большей степени, чем в *м*-положении.

Теория электронных смещений не является единственным возможным подходом к проблеме связи строения и реакционной способности. Например, теория электрического поля, первоначально предложенная Бьеррумом [64] и усовершенствованная Кирквудом и Уэстхеймером [65], объясняет соотношение первой и второй константы ионизации двухосновных кислот тем, что отрицательный заряд COO^- -группы в однозарядном анионе увеличивает работу удаления протона от оставшейся группы COOH . Изменение константы ионизации кислоты при замещении

водорода хлором в рамках этой теории связывается с влиянием электрического поля диполя $C-Cl$ на работу удаления протона.

И индукционный эффект, и эффект электрического поля следует рассматривать как приближенные способы подхода к решению труднейшей проблемы расчета разности энергий замещенного и незамещенного реагента, продукта реакции или переходного состояния. Вполне возможно, что один из этих эффектов может явиться более хорошим приближением, а линейная комбинация обоих — еще лучшим. Следует, однако, отказаться от попыток рассматривать их как различные физические явления.

В рамках известных к настоящему времени данных нет необходимости вводить больше двух структурных переменных для объяснения дальнедействующих эффектов заместителей*. Если по мере накопления дальнейших данных такая необходимость возникнет, теорию можно будет легко модифицировать. По мнению Дьюара и Грисдейла [66], существует по крайней мере пять различных механизмов, по которым заместители могут влиять на удаленный от них реакционный центр**.

11.26. УРАВНЕНИЕ ТАФТА

Тафт [67] предположил, что независимо от присутствия или отсутствия пространственных и резонансных эффектов индукционное влияние может быть описано выражением

$$I = \rho_I \sigma_I \quad (26)$$

где ρ_I зависит только от реакции, а σ_I — только от заместителя. Величина σ_I для заместителя X определяется

* Этот вывод подтверждается статистическим анализом, приведенным в работе Свэна и Лаптона [83].

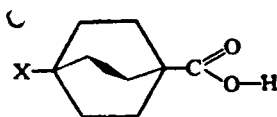
** Дьюар и Грисдейл различают эффект поля, σ -индукционный, π -индукционный, мезомерный и электромерный эффекты. Два последних эквивалентны резонансному взаимодействию с сопряженной системой и реакционным центром соответственно. Под π -индукционным эффектом понимается поляризация π -электронной системы рядом, возникающим под действием заместителя на смежном с ним атоме углерода. — *Прим. перев.*

уравнением

$$\sigma_I = 0,262 \lg \frac{K}{K_0} \quad (27)$$

где K_0 — константа кислотности уксусной кислоты, а K — кислоты XCH_2COOH в водном растворе при 25 °С. Замена водорода в уксусной кислоте группой X не может сопровождаться стерическими или резонансными влияниями. Тафт обнаружил также много других реакций, в которых действует только индукционный эффект и к которым с хорошей точностью применимы уравнения типа [27].

Из этих реакций наибольшее значение имеет ионизация 4-X-бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновых кислот (17)



17

и гидролиз их этиловых эфиров, которые были синтезированы и исследованы Робертсом и Морелендом [68]. Как видно из рис. 11.10, который дополнен более поздними данными, между влияниями заместителей в этих реакционных сериях существует хорошая линейная зависимость.

Иногда вклад пространственных эффектов можно оценить путем сравнения различных реакций. Ингольд [70] предположил, что в реакциях кислотного и щелочного гидролиза эфиров пространственные эффекты идентичны; Тафт [67] придал этому предположению количественную форму. Если k — удельная скорость гидролиза RCOOR' , k_0 — удельная скорость гидролиза $\text{CH}_3\text{COOR}'$, а индексы А и В относятся к реакции в кислой и щелочной среде соответственно, то величина

$$\left[A = \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right] \quad (28)$$

не должна зависеть от пространственных эффектов. Тафт усреднил величины A для многих групп R' при реакциях

в различных растворителях и показал, что $\lg(K/K_0)$ для ионизации XCH_2COOH линейно зависит от A для гидролиза XCH_2COOR' с наклоном 0,236 и стандартным отклонением 0,35.

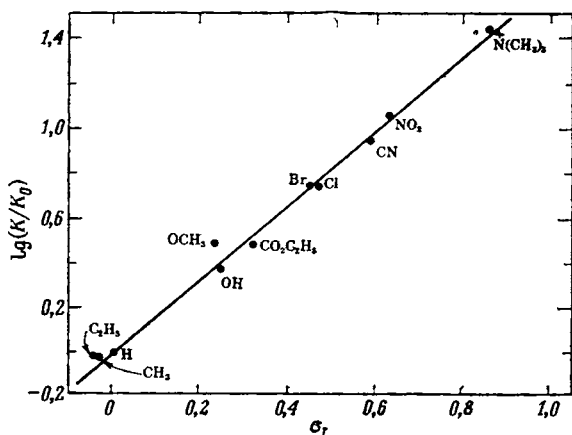


Рис. 11.10. Корреляция констант ионизации 4-замещенных бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновых кислот с индукционными константами σ_I . Точка, соответствующая заместителю COO^- , также укладывается на прямую (на рисунке не показана) [69].

11.27. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Первоначально Тафт предложил соотношение

$$I = \rho^* \sigma^* \quad (29)$$

где величина σ^* для группы R определялась из уравнения

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right] \quad (30)$$

Обнаружив, что σ^* -константы групп XCH_2 коррелируют с константами кислотности кислот XCH_2COOH , Тафт определил величины σ_I для групп X как

$$\sigma_I = 0,45 \sigma^* \quad (31)$$

Выбор коэффициента 0,45 объяснялся намерением сделать σ_I равным $\lg(K/K_0)$ для ионизации кислот Робертса

и Мореленда в воде. Так как большая часть известных σ_I получена из констант ионизации XCH_2COOH , уравнение (27) в качестве определения предпочтительнее, чем уравнение (31).

11.28. КОРРЕЛЯЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

【Между величинами $\lg(K/K_0)$ для ионизации бензойных кислот и константами σ_I не наблюдается какой-либо зависимости; даже для *m*-заместителей разброс точек весьма

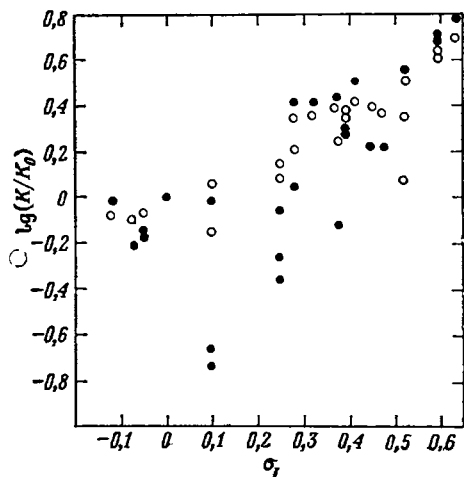


Рис. 11.11. Отсутствие корреляции констант ионизации *m*- и *p*-замещенных бензойных кислот в воде с индукционными константами σ_I [71].

○ *m*-производные; ● *p*-производные.

значителен (рис. 11.11) [71]. Однако имеются прямые свидетельства того, что константы σ_I , полученные из реакционной способности алифатических соединений, могут использоваться для корреляции со свойствами производ-

ных бензола. Как показывает рис. 11.12, химический сдвиг ^{19}F в *м*-производных фторбензола линейно зависит от σ_I . Химический сдвиг является чувствительной мерой электронной плотности в непосредственной близости от атома фтора, но, по-видимому, он отражает толь-

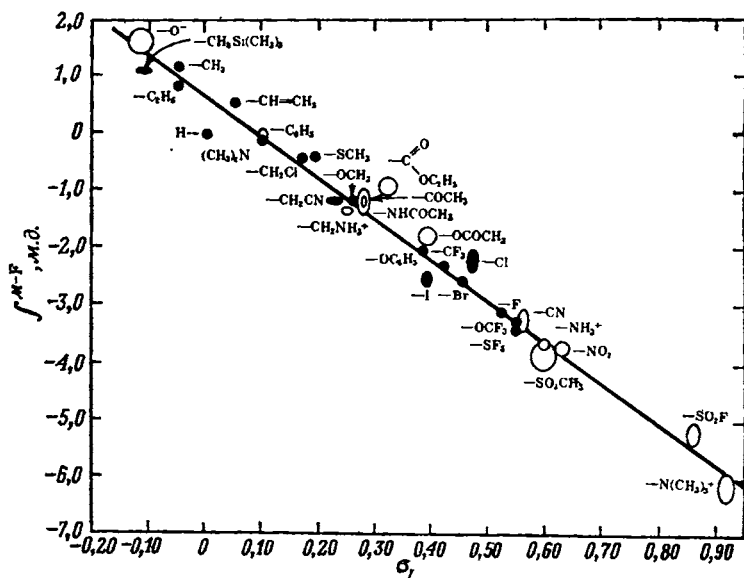


Рис. 11.12. Корреляция химических сдвигов ^{19}F в *м*-замещенных фторбензолах с σ_I -константами [72].

● — нормальные растворители типа четыреххлористого углерода; ○ — протонные растворители. Уравнение прямой: $\delta_{\text{м-Ф}} = -7,10\sigma_I + 0,60$.

ко те изменения плотности, которые связаны с индукционным эффектом. Поэтому кажется, что влияние *п*-заместителей на химический сдвиг (даже большее, чем влияние *м*-заместителей) и влияние *м*- и *п*-заместителей на реакционную способность включают дополнительные факторы*.

* Теоретическое обсуждение химических сдвигов см. в работах [73, 74].

Тогда целесообразно проверить применимость уравнений

$$\lg \frac{k^n}{k_0} = \rho_I^n \sigma_I + \rho_R^n \sigma_R^\circ \quad (32)$$

и

$$\lg \frac{k^m}{k_0} = \rho_I^m \sigma_I + \rho_R^m \sigma_R^\circ \quad (33)$$

где индекс n относится к n -заместителю, а индекс m — к m -заместителю. Необходимо использовать два уравнения и два ряда констант ρ_I и ρ_R , так как константы заместителей σ_I и σ_R° не зависят от положения заместителя*. Из уравнений (32) и (33) следует, что для одного и того же заместителя в m - и n -положениях

$$\frac{\lg \frac{k^n}{k_0}}{\lg \frac{k^m}{k_0}} = \frac{\rho_I^n}{\rho_I^m} \frac{\sigma_I + \frac{\rho_R^n}{\rho_I^n} \sigma_R^\circ}{\sigma_I + \frac{\rho_R^m}{\rho_I^m} \sigma_R^\circ} \quad (34)$$

В отсутствие прямого резонанса отношение

$$\frac{\lg \frac{k^n}{k_0}}{\lg \frac{k^m}{k_0}} = \frac{\sigma^n}{\sigma^m} \quad (35)$$

не зависит от реакции в пределах точности уравнения Гаммета. С этими же ограничениями отношения

$$K_I = \frac{\rho_I^n}{\rho_I^m} \quad (36)$$

$$K_R = \frac{\rho_R^n}{\rho_R^m} \quad (37)$$

* В неявном виде соотношение такого рода имеется у Тафта и Льюиса [75]. Приведенная форма уравнений с теми же значениями символов использовались Эренсоном [76].

и

$$K_{\bullet} = \frac{\rho_R^{\bullet}}{\rho_I^{\bullet}} \quad (38)$$

не должны зависеть от реакции и заместителя при условии, что ρ зависят только от реакции. Поэтому эквивалентной формой уравнений (32) и (33) будет

$$\sigma^n = \frac{\rho_I^{\bullet}}{\rho} (K_I \sigma_I + K_R K_{\bullet} \sigma_R^{\circ}) \quad (39)$$

и

$$\sigma^{\bullet} = \frac{\rho_I^{\bullet}}{\rho} (\sigma_I + K_{\bullet} \sigma_R^{\circ}) \quad (40)$$

Параметры $\rho_I^{\bullet}/\rho$ и $K_{\bullet}$ могут быть фиксированы без уменьшения общности этих уравнений. Увеличение $\rho_I^{\bullet}/\rho$ просто уменьшит все σ_I и σ_R° в определенное число раз, а увеличение $K_{\bullet}$ уменьшит все σ_R° также в определенное число раз. Так как нет оснований для абсолютной шкалы σ_I или σ_R° , можно принять $\rho_I^{\bullet}/\rho = 1$ и $K_{\bullet} = 1/K_R$. Тогда

$$\sigma^n = K_I \sigma_I + \sigma_R^{\circ} \quad (41)$$

и

$$\sigma^{\bullet} = \sigma_I + \frac{1}{K_R} \sigma_R^{\circ} \quad (42)$$

Отсюда

$$\frac{\sigma^n}{\sigma_I} = (K_I - K_R) + K_R \frac{\sigma^{\bullet}}{\sigma_I} \quad (43)$$

Если сделанные допущения справедливы, график $\sigma^n/\sigma_I - \sigma^{\bullet}/\sigma_I$ должен быть линейен. Такой график показан на рис. 11.13; стандартное отклонение от уравнения

$$\frac{\sigma^n}{\sigma_I} = -1,60 + 2,61 \frac{\sigma^{\bullet}}{\sigma_I} \quad (44)$$

равно 0,11. Для n -заместителей в качестве σ^n использовались σ° -константы Тафта; заместители CH_3 , NH_2 и

$N(CH_3)_2$ опущены, так как их σ_I -константы малы и неточны. Из уравнения (44) следует, что $K_I = 1,01$, а $K_R = 2,61$. Тафт и сотр. [77] на несколько другой основе пришли к выводу, что $K_I = 1$, а возможное значение K_R находится в интервале от 2 до 3.

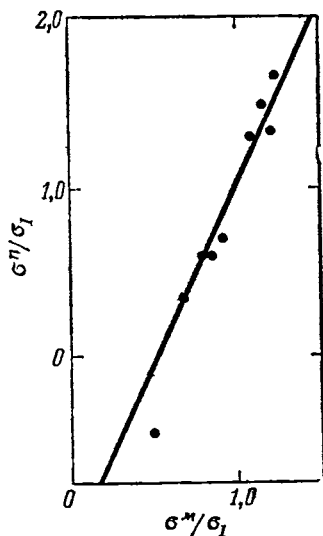


Рис. 11.13. Зависимость между σ^{π}/σ_I и σ^m/σ_I .

Заместители в порядке увеличения σ^m/σ_I : OCH_3 , F, Cl, Br, I, NO_2 , $COOCH_3$, CN, $COCH_3$.

11.29. АНАЛИЗ ЭКСНЕРА

Использованные в уравнении (44) константы σ_I были получены из уравнения (27), где при выборе численного коэффициента был допущен некоторый произвол. Если заменить их величинами $\sigma'_I = a\sigma_I$, то не изменится ни форма уравнения (44), ни наклон K_R , но отсекаемый на оси отрезок станет равным $a(K_I - K_R)$. Поэтому такая замена приведет к новому коэффициенту K_I и, согласно уравнению (41), к новому набору σ_R^* . Хотя математически допустимы любые значения a , существующие химические соображения значительно сужают возможный интервал.

Величины $a > 1,12$ привели бы к отрицательной кон-
 те σ_R° для нитрогруппы, а $a < 0,88$ — к положитель-
 ной константе σ_R° для иода, что находилось бы в резком п-
 воречии с картиной резонансного эффекта.

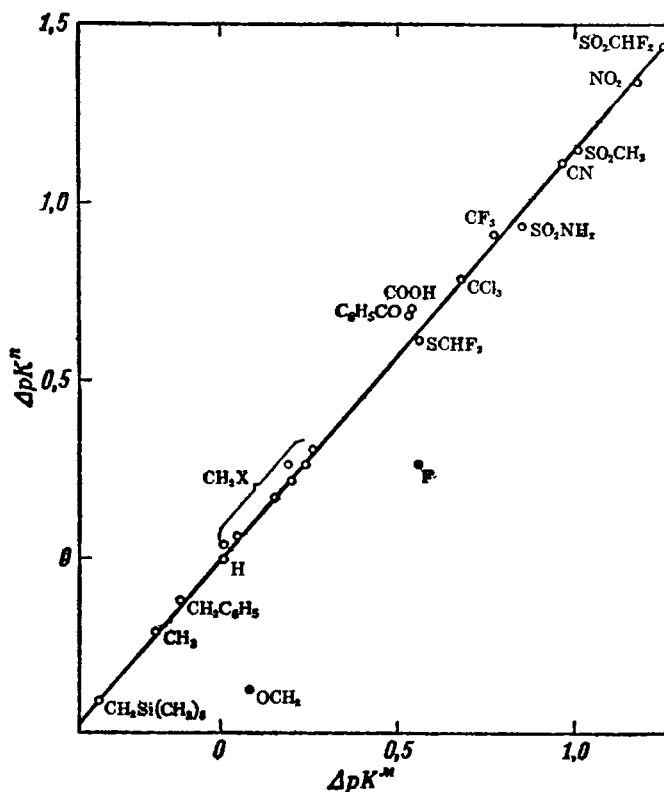


Рис. 11.14. Корреляция констант кислотности *m*- и *p*-замещен-
 бензойных кислот в 80%-ном метилцеллозольве [24].

Проведенный Экснером анализ приводит к опреде-
 ленному выбору K_1 и, следовательно, набору σ_R° [24]. Они
 служат данными Экснера по константам иониза-
 ции 80%-ном (по весу) метилцеллозольве и в 50%-ном
 этаноле широкого круга бензойных кислот

кими заместителями, для которых следует ожидать лишь слабого резонансного взаимодействия с бензольным ядром. Крайними примерами являются группы $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\sigma^p = -0,22$) и SO_2CF_3 ($\sigma^p = 0,91$). Как видно из рис. 11.14, между влиянием таких заместителей в *n*- и *m*-положениях существует превосходная линейная зависимость с наклоном 1,14 и в спирте, и в метилцеллозолье. Удивительно, что точки, соответствующие NO_2 - и CN -группам, хорошо укладываются на прямую, а точки $+T$ -заместителей типа F, Cl, OCH_3 и OH сильно отклоняются.

Ясно, что для лежащих на прямой точек σ_R° пренебрежимо мало; тогда $\sigma^p/\sigma^m = 1,14$ и из уравнений (41) и (42) $K_1 = 1,14$. Из соотношения $-1,60 = a(1,14 - 2,61)$ находим $a = 1,09$. Поэтому желательно, по крайней мере для корреляций между реакционной способностью алифатических и ароматических соединений, изменить определение σ_1 [уравнение (27)] на

$$\sigma_1 = 0,276 \lg \frac{K}{K_0} \quad (45)$$

и считать, что

$$\sigma^p = 1,14\sigma_1 + \sigma_R^\circ \quad (46)$$

$$\sigma^m = \sigma_1 + 0,38\sigma_R^\circ \quad (47)$$

Рассчитанные таким образом константы σ_1 и σ_R° приведены в табл. 11.4*. Вычисление констант σ_R° проводилось по уравнению (46) с использованием σ° -постоянных Тафта для *n*-заместителей; главным образом этим объясняются расхождения с данными Экснера, который использовал обычные σ -константы.

* Это предложение Экснера (1966 г.) до настоящего времени не встретило широкой поддержки (см., например, [85]), и при анализе реакционной способности ароматических соединений большинство авторов пользуется тафтовским набором σ_1 - и σ_R° -констант. Наиболее обширную сводку констант σ_R° см. в работе [98]. Показано, что в σ_R° -постоянные электроноакцепторных заместителей, определенные по химическим сдвигам ^{19}F *n*-замещенных фторбензолов [99], может быть введена поправка, учитывающая прямой резонанс с атомом фтора. Исправленные таким образом константы хорошо согласуются с найденными другими методами. — Прим. перев.

Таблица 11.4

Индукционные и резонансные константы заместителей

Заместитель	σ_I	σ_R°	Заместитель	σ_I	σ_R°
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,19	0,0	I	0,43	-0,22
CH_3	-0,05	-0,08	Br	0,49	-0,29
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,11	-0,57	Cl	0,51	-0,31
NH_2	0,11	-0,51	F	0,57	-0,48
OCH_3	0,27	-0,43	CN	0,63	-0,06
COCH_3	0,31	0,10	NO_2	0,69	0,03
OCOCCH_3	0,33	0,08	SO_2CF_3	0,80	0,0

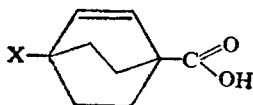
Итак, на прагматической основе можно прийти к выводу, что существует группа заместителей, объединяющая заместители типа $-T$ и такие, для которых невозможно резонансное взаимодействие с бензольным ядром. Входящие в эту группу заместители характеризуются тем, что их константы σ° для n -положения в 1,14 раза больше, чем для m -положения, и постоянные σ° (для любого положения) пропорциональны σ_I . В случае $+T$ -заместителей действует дополнительный эффект, который проявляется в n -положении в 2,6 раза сильнее, чем в m -положении.

Теоретическая интерпретация этих выводов наталкивается на трудности смыслового характера. В рамках простой теории резонансного эффекта (разд. 11.25) следует ожидать, что резонансное влияние любого заместителя не будет проявляться в m -положении, однако для $+T$ -заместителей вклад соответствующего слагаемого в σ^* весьма велик. Исходя из простой теории, следует ожидать затухания индукционного эффекта с увеличением расстояния между заместителем и реакционным центром, однако коэффициент при σ_I в уравнении для σ^n больше, чем в уравнении для σ^* . Простая теория предсказывает значительное резонансное влияние $-T$ -заместителей типа NO_2 или CN, однако константы σ_R° этих заместителей практически не отличаются от нуля. Единственно возможный вывод: наша простая теория слишком проста, а ее словесное оформление чревато опасностями.

11.30. «ГИБКИЕ» И «ЖЕСТКИЕ»
МОЛЕКУЛЫ

Зигель и Комарми [78] установили, что величины $\lg(K/K_0)$ для ионизации «жестких» *транс*-4-Х-циклогексанкарбоновых кислот пропорциональны соответствующим величинам для ионизации бициклооктанкарбоновых кислот Робертса и Мореленда (17). Если проводить прямую по точкам для четырех заместителей, общих в обеих сериях, допуская, что влияние хлора и брома идентично, то в 50%-ном (по объему) этаноле коэффициент пропорциональности равен 0,78 со стандартным отклонением 0,021. Имеется пропорциональная зависимость между величинами $\lg(K/K_0)$ для ионизации циклогексанкарбоновых кислот в воде и водном метаноле с наклоном 0,64 и стандартным отклонением 0,017. Отсюда можно найти, что в водном растворе для атома брома как заместителя в бициклооктанкарбоновой кислоте $\lg(K/K_0) = 0,49$. Эта величина совпадает с индукционным влиянием атома брома в *м*- и *п*-положениях бензольного ядра на константу ионизации бензойной кислоты в воде (табл. 11.4).

Влияние заместителей в циклогексанкарбоновых кислотах на 22% слабее, чем в бициклооктанкарбоновых, а в последних в среднем на 7% слабее, чем в бициклооктенкарбоновых кислотах (18)[79]. Корреляция констант ионизации бициклооктан- и 4-Х-дибензобицикло[2,2,2]окта-2,5-диен-1-карбоновых кислот не очень хорошая, но в среднем наклон равен 0,75 [79].



18

В противоположность «жестким» циклическим кислотам замещение бромом водорода у концевого углеродного атома в валериановой кислоте характеризуется величиной $\lg(K/K_0) = 0,09$. В валериановой кислоте между галогеном и карбоксильной группой находится одна гибкая цепь из четырех атомов углерода, а в циклических кислотах — две или три жесткие цепи той же длины. Сравнение элек-

тронных влияний в бициклооктановой и циклогексановой системах позволяет предсказать, что атому брома в конце жесткой цепи такой длины, как в валериановой кислоте, отвечает величина $\lg(K/K_0) = 0,26$. Следовательно, при наличии между заместителем и реакционным центром гибкой системы связей возможны значительные осложнения.

В акриловой кислоте влияние *транс*-заместителей в положении 3 на константы ионизации описывается бензольными σ^+ -константами [80]. Наклон равен 2,23, а стандартное отклонение составляет 0,12. Корреляции подобной точности с наклоном около 2 найдены для влияния *транс*-заместителей в положении 3 3-метилакриловой кислоты, 3-карбоксиакриловой кислоты, а также заместителей в положении 3 ацетиленкарбоновой кислоты. Для *цис*-заместителей в производных акриловой кислоты корреляции не обнаружено.

11.31. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА $\delta_{\text{H}}\mu$ И $\delta_{\text{H}}\mu^{\circ}$

Тафт обнаружил, что для некоторых заместителей приходится использовать различные значения σ° в зависимости от природы растворителя, в котором протекает реакция (разд. 11.12). Такого рода влияние не удивительно. Если полярный заместитель взаимодействует с растворителем А, образуя водородную связь или полярный комплекс, но не взаимодействует таким образом с растворителем В, то природа заместителя и его влияние на электронную систему реагента, продукта реакции или переходного состояния в этих двух растворителях будут до некоторой степени различными.

Значительное и систематическое влияние изменения в характере среды проявляется в константах равновесия K_b реакции



изученной Дэвисом и Хетцером [53] в бензольном растворе при 25 °С. Основание В представляет собой дифенилгуанидин, а продукт реакции, вероятно, ионную пару с водородной связью (разд. 8.7). Как показывает

рис. 11.15, $\pm T$ -заместители значительно отклоняются от зависимости $\lg K_b - \sigma$ (нижняя прямая). Эта прямая соответствует уравнению

$$\lg K_b = 5,27 + 2,17\sigma \quad (48)$$

которому, как установили Дэвис и Хетцер, подчиняются все m -заместители, кроме NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 и OH .

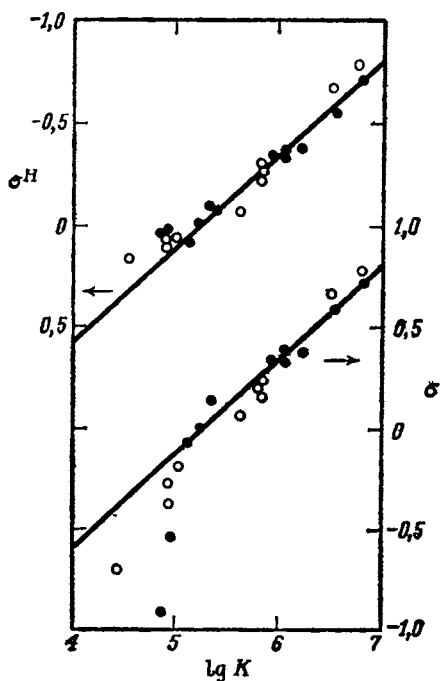


Рис. 11.15. Корреляция $\lg K$ с σ - и σ^H -константами для реакции m - (●) и p -замещенных (○) бензойных кислот с дифенилгуанидином в бензоле.

Тафт и сотр. [77] показали, что значительно лучшая корреляция достигается при использовании констант σ^* или σ° (верхняя прямая на рис. 11.15). Несомненно, что еще большего улучшения можно добиться при использовании уравнения Юкава — Цуно.

Эти явления можно объяснить влиянием растворителя на вклад резонансной структуры 6, изображенной на стр. 462. В высокополярных растворителях типа воды, образующих сильные водородные связи, вклад полярной структуры 6 должен быть больше, чем в инертных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. В результате кислоты, содержащие $+T$ -заместители, в водных растворах стабилизированы резонансом в относительно большей степени и имеют относительно меньшие константы кислотности.

Окамото, Инукаи и Браун [81] детально исследовали реакции сольволиза m - и n -замещенных кумилхлоридов в четырех растворителях. Удельные скорости в метаноле (k_m) и в 90%-ном водном ацетоне (k_a) связаны зависимостью

$$\lg k_m = 1,93 + 1,063 \lg k_a \quad (49)$$

со стандартным отклонением 0,06 для 12 заместителей. Почти такая же хорошая корреляция существует между удельными скоростями сольволиза в этаноле и изопропанолем. Авторы оценивают экспериментальную ошибку отдельной константы k в 3%; следовательно, величина, отражающая изменение разности удельных скоростей сольволиза двух различных соединений под влиянием растворителя, измеряется с погрешностью 0,026. В отклонениях не проявляется определенной тенденции, но какими бы случайными они ни казались, весьма вероятно, что их причиной служат не только ошибки эксперимента.

Ричи и Льюис [82] исследовали влияние заместителей OH , COOC_2H_5 , COOH , Br и CN в реакции ионизации 4-замещенных бицикло[2,2,2]октан-1-карбоновых кислот в 11 растворителях или смесях растворителей с водой. Результаты, полученные для спиртовых или водно-спиртовых растворителей, хорошо коррелируют с данными Робертса и Мореленда для 50%-ного водного этанола (разд. 11.26). Стандартные отклонения равны 0,075 для метанола, 0,089 для 90%-ного (по объему) метанола, 0,095 для 75%-ного метанола, 0,036 для этанола, 0,098 для 90%-ного этанола и 0,10 для 75%-ного этанола. Однако в ацетоне стандартное отклонение равно 0,14, в диметилсульфоксиде 0,29, в 90%-ном диметилсульфоксиде 0,21, в 75%-ном диметилсульфоксиде 0,17. В последней

группе растворителей отклонения, по-видимому, систематические; так, гидроксил влияет слабее, а бром — сильнее, чем в первой группе. Такие эффекты растворителей представляют большой теоретический интерес, поскольку в рассматриваемой серии заместители могут оказывать только индукционное влияние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wells P. R., Chem. Rev., **63**, 171 (1963).
2. Pedersen K. J., Dissertation, Copenhagen, 1932.
3. Barron E. S. G., J. Biol. Chem., **97**, 287 (1932).
4. Dimroth O., Z. Angew. Chem., **46**, 571 (1933).
5. Lieber E., Rao C. N. R., Chao T. S., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5962 (1957).
6. Anderson B. Jencks W. P., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1773 (1960).
7. Kindler K., Ann., **450**, 1 (1926).
8. Hammett L. P., Pflugger H. L., J. Am. Chem. Soc., **55**, 571 (1933).
9. Hammett L. P., Chem. Rev., **17**, 125 (1935).
10. Burkhardt G. N., Nature, **136**, 684 (1935).
11. Fitzpatrick F. W., Gettler J. D., J. Am. Chem. Soc., **78**, 530 (1956).
12. Price F. P., Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2387 (1941).
13. Fiarman I. D., Gettler J. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 961 (1962).
14. Brooks D. W., Gettler J. D., J. Org. Chem., **27**, 4469 (1962).
15. Taft R. W., Jr., Lewis I. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2436 (1958).
16. Ingold C. K., Shaw F. R., J. Chem. Soc., 1927, 2918.
17. Dippy J. F. J., Williams F. R., J. Chem. Soc., 1934, 161 и следующие статьи до 1937 г. включительно.
18. McDaniel D. H., Brown H. C., J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
19. Barlin G. B., Perrin D. D., Quart. Rev. (London), **20**, 75 (1966).
20. Jaffe H. H., Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
21. Ричи К. Д., Сэджерс У. Ф., в кн. «Современные проблемы физической органической химии», изд-во «Мир», М., 1967, стр. 498.
22. Zollinger H., Wittwer C., Helv. Chim. Acta, **39**, 347 (1955).
23. Sheppard W. A., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1314 (1963).
24. Exner O., Coll. Czech. Chem. Commun., **31**, 65 (1966).
25. Van Bekkum H., Verkade P. E., Wepster B. M., Rec. Trav. Chim., **78**, 815 (1959).
26. Taft R. W., Jr., J. Phys. Chem., **64**, 1805 (1960).
27. Fisher A., Leary G. J., Topsom R. D., Vaughan J., J. Chem. Soc., **B1966**, 782.
28. Branch G. E. K., Calvin M., The Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall, New York, 1941, pp. 246—257, 417.
29. Clark J., Perrin D. D., Quart. Rev. (London), **18**, 295 (1964).
30. Hammett L. P., J. Am. Chem. Soc., **59**, 96 (1937).
31. Brown H. C., Okamoto Y., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1913 (1957); **80**, 4979 (1958).
32. Brown H. C., Goldman G., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1650 (1962).

33. Stock L. M., Brown H. C., *Advan. Phys. Org. Chem.*, **1**, 35 (1963).
34. Bordwell F. G., Andersen H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6019 (1953).
35. Yukawa Y., Tsuno Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 971 (1959).
36. Deno N. C., Schriesheim A., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3051 (1955).
37. Robertson P. W., de la Mare P. D. B., Swedlund E. B., *J. Chem. Soc.*, **1953**, 782; Miller J., *Australian J. Chem.*, **9**, 61 (1956).
38. Ryan J. J., Humffray A. A., *J. Chem. Soc.*, **B1967**, 1300.
39. Dickinson J. D., Eaborn C., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3036.
40. Leffler J. E., Grunwald E., *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 383.
41. Jaffe H. H., *J. Chem. Phys.*, **21**, 415 (1953); Trachtenberg E. N., Odian G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4018 (1958); Charton M., *J. Org. Chem.*, **26**, 735 (1961); O'Ferrall R. M., Miller S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2440 (1963).
42. Miller S. I., U. S. Army Res. Off. Symp. Linear Free Energy Correlations, Durham, N. C., 1964, p. 45 [перепечатка: Реакц. способн. орг. соед., **2**, № 1 (1965) (приложение)].
43. McCullough J. P., Eckerson B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 707 (1945); McCullough J. P., Barsh M. K., *ibid.*, **71**, 3029 (1949).
44. Hancock C. K., Westmoreland J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 545 (1958).
45. Westheimer F. H., Metcalf R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1339 (1941).
46. Wheland G. W., Brownell R. M., Mayo E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2492 (1948).
47. Schaefer J. P., Miraglia T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 64 (1964).
48. Meyer V., *Ber.*, **27**, 510 (1894).
49. Evans D. P., Gordon J. J., Watson H. B., *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1430.
50. Hall N. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5115 (1930); Hall N. F., Sprinkle M. R., *ibid.*, **54**, 3469 (1932); Hammett L. P., Paul M. A., *ibid.*, **56**, 827 (1934); Farmer H. C., Warth F. J., *J. Chem. Soc.*, **85**, 1713 (1904).
51. Van Opstall H. J., *Rec. Trav. Chem.*, **52**, 901 (1933).
52. Burkhardt G. N., Ford W. G., Singleton E., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 17; Burkhardt G. N., Horrex C., Jenkins D. I., *ibid.*, **1936**, 1654.
53. Davis M. M., Hetzer H. B., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **60**, 569 (1958).
54. Wooten L. A., Hammett L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2289 (1935).
55. Roberts J. D., Yancey J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1011 (1951).
56. Cohen L. A., Jones W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3397 (1963).
57. Fisher A., Leary G. J., Topsom R. D., Vaughan J., *J. Chem. Soc.*, **B1966**, 782; **B1967**, 686.
58. Fickling N. M., Fisher A., Mann B. R., Packer J., Vaughan J., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4226 (1959).
59. Fisher A., Hartshorn M. P., Senanayake U. M., Vaughan J., *J. Chem. Soc.*, **B1967**, 833.

60. *Bell R. P., Higginson W. C. E.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A197**, 141 (1949); *Bell R. P., Pearson R. G.*, J. Chem. Soc., **1953**, 3443; *Bell R. P.*, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959, p. 164 и сл.
61. *Bunnnett J. F.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **14**, 271 (1963).
62. *Swain C. G., Scott C. B.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 141 (1953).
63. *Jencks W. P., Carriuolo J.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1778 (1960).
64. *Bjerrum N.*, Z. Physik. Chem., **106**, 219 (1923).
65. *Kirkwood J. G., Westheimer F. H.*, J. Chem. Phys., **6**, 506, 513 (1938).
66. *Dewar M. J. S., Grisdale P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3539 (1962.)
67. *Taft R. W., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4231 (1953); *Taft R. W., Jr., Lewis I. C.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2436 (1958); *Тафт Р. У., мл.*, в кн. «Пространственные эффекты в органической химии» (Ньюмен М. С., ред.), ИЛ, М., 1960, гл. 13.
68. *Roberts J. D., Moreland W. T.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167 (1953).
69. *Holtz H. D., Stock L. M.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5188 (1964).
70. *Ingold C. K.*, J. Chem. Soc., **1930**, 1032.
71. *Taft R. W., Jr., Lewis I. C.*, Tetrahedron, **5**, 210 (1959).
72. *Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 709 (1963).
73. *Taft R. W., Prosser F., Goodman L., Davis G. T.*, J. Chem. Phys., **38**, 380 (1963).
74. *Pewas R. G., Tsuno Y., Taft R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2391 (1967); *Giam C. S., Taft R. W.*, *ibid.*, **89**, 2397 (1967).
75. *Taft R. W., Jr., Lewis I. C.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2442 (1958).
76. *Ehrenson S.*, Tetrahedron Letters, **1964**, 351.
77. *Taft R. W., Ehrenson S., Lewis I. C., Glick R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5352 (1959).
78. *Stiegel S., Komarmy J. M.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2547 (1960).
79. *Baker F. W., Parish R. C., Stock L. M.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5677 (1967).
80. *Charton M., Meislich H.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5940 (1958); *Charton M.*, J. Org. Chem., **26**, 735 (1961).
81. *Okamoto Y., Inukai T., Brown H. C.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4972 (1958).
82. *Ritchie C. D., Lewis E. S.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 591 (1962).
83. *Swain C. G., Lupton E. C.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4328 (1968).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ

84. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.*, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1966.
85. *Пальм В. А.*, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», Л., 1967.

86. Шортер Дж., «Разделение полярного, стерического и резонансного эффектов в органических реакциях с использованием правила линейной зависимости между изменениями свободных энергий», Усп. хим., 40, 2081 (1971).

К РАЗДЕЛАМ 11.3—11.5, 11.9

87. Крицман В. А., Развитие кинетики органических реакций, изд-во «Наука», М., 1970.

К РАЗДЕЛУ 11.9

88. Ehrenson S., «Theoretical Interpretation of Hammett and Derivative Structure — Reactivity Relationship», Progr. Phys. Org. Chem., 2, 195 (1964).

К РАЗДЕЛУ 11.12

89. Yukawa Y., Tsuno Y., Sawada H., «Linear Free Energy Relationship Based on the Normal Substituent Constants», Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2274 (1966).
90. Маремья В. М., Пальм В. А., «Уточнение значений индукционных постоянных σ^o », Реакц. способн. орг. соед., 1, № 2, 85 (1964).

К РАЗДЕЛУ 11.13

91. Tseng Kuang Chih, «Determination of a New Type of σ -Values for Aromatic Amines», Acta Chim. Sinica, 32, 107 (1966).

К РАЗДЕЛУ 11.17

92. Пальм В. А., «Некоторые практические проблемы использования корреляционных уравнений», Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1963, т. 2, стр. 136.
93. Зацепина Н. Н., Каминский Ю. Л., Тулицын И. Ф., «Количественная характеристика электронных эффектов гетероатомов», Реакц. способн. орг. соед., 6, 778 (1969).
94. Hammett L. P., «Physical Organic Chemistry in Retrospect», J. Chem. Educ., 43, 464 (1966).

К РАЗДЕЛУ 11.22

95. Маремья В. М., «К вопросу о сущности орто-эффекта», Реакц. способн. орг. соед., 2, № 3, 13, (1965).
96. Маремья В. М., «К вопросу о полярном влиянии орто-заместителей», Реакц. способн. орг. соед., 4, 97 (1967).
97. Charton M., «The Nature of the ortho-Effect», J. Am. Chem. Soc., 91, 615, 619, 624, 6649 (1969).

К РАЗДЕЛУ 11.29

98. *Brownlee R. T. C., Hutcinson R. E., J., Katritzky A. R., Tidwell T. T., Tompson R. D.*, «Infrared Intensities as a Quantitative Measure of Intramolecular Interactions», *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1757 (1968).
99. *Сырова Г. П., Быстров В. Ф., Орда В. В., Ягупольский Л. М.*, «Определение констант σ_R° и выделение эффекта прямого полярного сопряжения в производных фторбензола по данным ЯМР», *ЖОХ*, **39**, 1395 (1969).
100. *Цветков Е. Н., Кабачник М. И.*, *Усп. хим.*, **40**, 178 (1971) [σ^- , σ_I^- и σ_R° -константы фосфорсодержащих групп].
101. *Ягупольский Л. М.*, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **15**, 65 (1970). [σ_I^- и σ_R° -константы фторсодержащих групп].

12.1. ИЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ
ЗАВИСИМОСТЬ

Линейные зависимости между изменениями стандартных потенциалов, стандартных энтальпий и стандартных энтропий реакции или активации встречаются довольно часто, особенно в тех случаях, когда изменения в структуре реагента существенно не затрагивают реакционный центр. Пропорциональность любых двух величин $\delta_R \Delta \mu^\ddagger$, $\delta_R \Delta \bar{H}^\ddagger$ или $\delta_R T \Delta \bar{S}^\ddagger$ требует взаимной пропорциональности всех трех; исключение представляет случай равенства двух любых величин, так как при этом третья величина неизбежно будет равна нулю. Те же закономерности справедливы для $\delta_R \Delta \mu^\circ$, $\delta_R \Delta \bar{H}^\circ$ и $\delta_R \Delta \bar{S}^\circ$. Они с необходимостью вытекают из соотношения $\mu = H - TS$.

В литературе наиболее часто оперируют линейной зависимостью между энтальпией и энтропией. Причина, вероятно, связана с широкой распространенностью идеи о более фундаментальном характере понятий энтальпии и энтропии по сравнению с понятием стандартного потенциала. Примером линейной зависимости между $\Delta \bar{H}^\circ$ и $\Delta \bar{S}^\circ$ может служить правило Барклея — Батлера (разд. 3.10). В литературе время от времени высказывались идеи, эквивалентные линейной зависимости между $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$ при изменении строения реагентов, растворителя или их обоих [1].

Вследствие неизбежных трудностей получения достоверных значений $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$ (раздел 2.23) до работы Леффлера [2] не было уверенности в том, что линейные зависимости между этими величинами не являются ложными и не обусловлены способом расчета. Леффлер привел ряд

примеров, где существование действительной линейной зависимости не вызывало сомнений, предложил для соотношения

$$\delta_R \Delta \bar{H}^\ddagger = \beta \delta_R \Delta \bar{S}^\ddagger \quad (1)$$

термин «изокинетическая зависимость» и вывел из него некоторые следствия в предположении, что β не зависит от температуры. Соотношение

$$\delta_R \Delta \bar{H}^\circ = \beta \delta_R \Delta \bar{S}^\circ \quad (2)$$

иногда называют изоравновесной зависимостью. В 1963 г. Леффлер и Грюнвальд в работе [3] привели 42 реакции, для которых $\delta \Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\delta \Delta \bar{S}^\ddagger$ несомненно зависели от структуры и находились в линейной зависимости с коэффициентами корреляции не хуже 0,95.

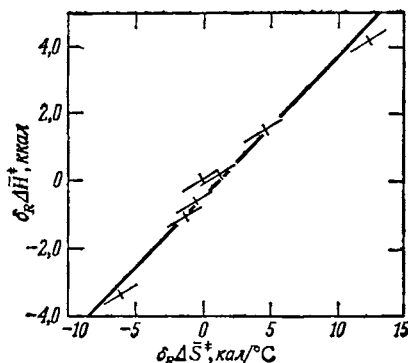


Рис. 12.1. Зависимость между энтальпией и энтропией активации для сольволиза *n*-замещенных бензоилхлоридов в водном этаноле [4]. Заместители в порядке увеличения $\delta_R \Delta S^\ddagger$: NO₂, Cl, Br и I, H, F, CH₃, OCH₃.

Типичный пример, относящийся к сольволизу *n*-замещенных бензоилхлорида, приведен на рис. 12.1. Прямая, проведенная по методу наименьших квадратов, имеет наклон $\beta = 411 \text{ К}$.

Из уравнения (1) вытекают соотношения

$$\delta_R \Delta \mu^\ddagger = (\beta - T) \delta_R \Delta \bar{S}^\ddagger \quad (3)$$

и

$$\delta_R \Delta \mu^\ddagger = \left(1 - \frac{T}{\beta}\right) \delta_R \Delta \bar{H}^\ddagger \quad (4)$$

Применительно к сольволизу бензоилхлоридов при 298 К они примут вид

$$\delta_R \Delta \mu^\ddagger = 113 \delta_R \Delta \bar{S}^\ddagger \quad (5)$$

и

$$\delta_R \Delta \mu^\ddagger = 0,28 \delta_R \Delta \bar{H}^\ddagger \quad (6)$$

Точность этих уравнений будет определяться точностью соблюдения изокINETической зависимости.

12.2. ИЗОЭНТРОПИЙНЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ СЕРИИ

При бесконечно больших β уравнения (1) и (4) упрощаются до

$$\delta_R \Delta \bar{S}^\ddagger = 0 \quad (7)$$

и

$$\delta_R \Delta \mu^\ddagger = \delta_R \Delta \bar{H}^\ddagger \quad (8)$$

С хорошей точностью эти соотношения справедливы, например, для реакции щелочного гидролиза этиловых эфиров бензойных кислот (табл. 12.1). Разность между крайними значениями $\Delta \bar{S}^\ddagger$ составляет 2,0 кал/°С, а стандартное отклонение от среднего значения равно 0,6 кал/°С. Для величин $\Delta \mu^\ddagger/T$ и $\Delta \bar{H}^\ddagger/T$ при 298 К разность между крайними значениями составляет 11,8 и 11,3 кал/°С соответственно. Если отбросить данные по последним четырём заместителям, то стандартное отклонение $\Delta \bar{S}^\ddagger$ уменьшится до 0,2 кал/°С. Трудно сказать, что объединяет эти данные: то ли наиболее ярко выраженный электроакцепторный характер заместителей, то ли максимальная ошибка измерений вследствие высоких констант скорости.

Однако при более широких структурных изменениях постоянство $\Delta \bar{S}^\ddagger$ не соблюдается (табл. 12.2). Энтропия активации для гидролиза этилацетата на 10,6 кал/°С более

Таблица 12.1

Щелочной гидролиз этиловых эфиров замещенных бензойных кислот в 56%-ном (по весу) водном ацетоне [5]

Заместитель	$10^2 k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (25 °C)	$\Delta \bar{S}^\ddagger, \text{ кал/}^\circ\text{C}$	$\Delta \bar{H}^\ddagger, \text{ ккал}$
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	0,00634	-23,0	16,24
<i>n</i> -NH ₂	0,00864	-22,9	16,7
<i>n</i> -CH ₃	0,114	-22,9	15,16
<i>m</i> -NH ₂	0,166	-22,8	14,98
<i>m</i> -CH ₃	0,169	-23,2	14,87
H	0,289	-23,1	14,56
<i>m</i> -OCH ₃	0,3918	-23,3	14,35
<i>n</i> -F	0,586	-23,1	14,2
<i>n</i> -Cl	1,167	-22,8	13,8
<i>n</i> -Br	1,390	-22,8	13,73
<i>n</i> -I	1,219	-22,8	13,80
<i>m</i> -I	1,495	-22,9	13,67
<i>m</i> -Br	1,785	-22,7	13,60
<i>m</i> -Cl	1,819	-22,9	13,55
<i>m</i> -CN	12,20	-21,3	12,83
<i>m</i> -NO ₂	13,65	-21,4	12,8
<i>n</i> -CN	15,70	-22,0	12,6
<i>n</i> -NO ₂	24,63	-21,4	12,4

Таблица 12.2

Щелочной гидролиз этиловых эфиров алифатических карбоновых кислот RCOOH в 56%-ном (по весу) водном ацетоне [7]

R	$10^2 k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (25 °C)	$\Delta \bar{S}^\ddagger, \text{ кал/}^\circ\text{C}$	$\Delta \bar{H}^\ddagger, \text{ ккал}$
CH ₃	4,65	-33,7	9,3
C ₂ H ₅	2,20	-32,5	9,9
<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,881	-28,0	12,1
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	0,55	-32,0	10,7
<i>n</i> -C ₄ H ₉	0,192	-28,9	12,5
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	0,218	-23,4	12,7
(CH ₃) ₃ C	0,0223	-33,5	12,4
(C ₂ H ₅) ₂ CH	0,0083	-31,2	13,7
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	0,608	-28,9	11,8

отрицательна, чем для гидролиза этилбензоата, а в пределах серии алифатических эфиров $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$ изменяются беспорядочным образом. Такая же картина наблюдалась

при гидролизе в 85%-ном (по объему) водном этаноле; при этом значения $\Delta\bar{S}^\circ$ для *о*-нитро-, *о*-хлор- и *о*-метил-производных были соответственно на 4,3, 4,5 и 3,1 кал/°С более отрицательны, чем среднее значение для *м*- и *п*-производных. Эта средняя величина совпадала с $\Delta\bar{S}^\circ$ для *о*-фторпроизводного. Для *м*- и *п*-заместителей стандартное отклонение $\Delta\bar{S}^\circ$ равно 0,45 кал/°С, а для алифатических этиловых эфиров $\Delta\bar{S}^\circ$ на 5,1—8,5 кал/°С более отрицательны, чем $\Delta\bar{S}^\circ$ для этилбензоата.

Другим примером приближенно изоэнтропийной реакционной серии является щелочной гидролиз замещенных бензил- и фенилацетатов [8].

12.3 ИЗОЭНТАЛЬПИЙНЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ СЕРИИ

При $\beta=0$ уравнения (2) и (3) упрощаются до

$$\delta_R \Delta \bar{H}^\circ = 0 \quad (9)$$

и

$$\delta_R \Delta \mu^\circ = -\delta_R T \Delta \bar{S}^\circ \quad (10)$$

На рис. 12.2 показана зависимость $\Delta \bar{H}^\circ$ от $\Delta \mu^\circ$ для ионизации *м*- и *п*-замещенных фенолов в воде при 25 °С. Стандартное отклонение $\Delta \bar{H}^\circ$ от среднего значения равно 0,30 ккал; стандартное отклонение от прямой, проведенной по методу наименьших квадратов и имеющей наклон 0,25, составляет 0,24. Поэтому с достаточной уверенностью можно считать, что $\Delta \bar{H}^\circ$ постоянно и не зависит от $\Delta \mu^\circ$.

Для ионизации *м*- и *п*-замещенных бензойных кислот в воде стандартное отклонение от среднего значения $\Delta \bar{H}^\circ$ равно 0,11 ккал (не включались метильные производные); отклонения, по-видимому, распределены случайным образом. Однако для *м*- и *п*-толуиловой кислот $\Delta \bar{H}^\circ$ на 1,1 и 1,0 ккал соответственно больше среднего значения для других замещенных бензойных кислот [9]. В случае алифатических карбоновых кислот наблюдалась совершенно иная картина зависимости $\Delta \bar{H}^\circ$ от $\Delta \bar{S}^\circ$ ([3], стр. 372).

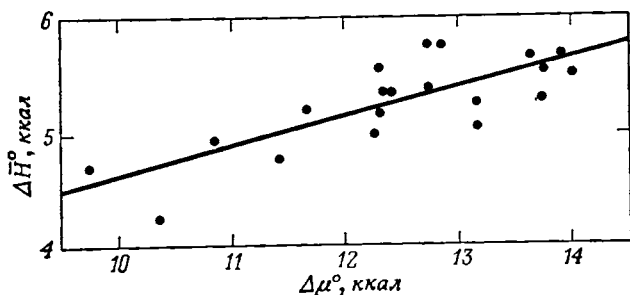


Рис. 12.2. Влияние *m*- и *p*-заместителей на величины $\Delta \bar{H}^\circ$ и $\Delta \mu^\circ$ для ионизации фенолов в воде. Заместители изменяются от *p*-NO₂ до *p*-OCH₃ и *p*-CH₃ [20—23].

124 ИЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Если бы уравнение (3) соблюдалось точно и β не зависело от температуры, при изокINETической температуре $T = \beta$ $\Delta \mu^\neq$ стало бы равно нулю для всех реагентов и скорость реакции не зависела бы от их строения. При дальнейшем изменении температуры в том же направлении последовательность изменения реакционной способности в серии реагентов изменилась бы на противоположную.

В действительности уравнение (3) соблюдается приближенно и всегда имеются отклонения от него (пусть даже они выглядят случайными). Поэтому, если измерения проводятся при температурах, близких к β , на графике $\Delta \mu^\neq - \Delta \bar{H}^\neq$, вероятно, будет наблюдаться некоторый беспорядочный разброс. Подобная зависимость, построенная по данным Юкава и Цуно [10] для перегруппировки Курциуса



показана на рис. 12.3. Если быть оптимистом, то можно усмотреть тенденцию в изменении $\Delta \mu^\neq$, однако весь интервал изменения только в 3,5-раза превышает стандартное отклонение $\Delta \mu^\neq$ от среднего значения.

Диккинсон и Иборн установили, что для реакции замещенных бензофенонов с гидроксиламином (разд. 11.18) $\Delta\mu^\ddagger$ изменяются в очень небольшом интервале и, по-видимому, без определенной закономерности. Как видно из рис. 12.4, линейная зависимость $\delta_R\Delta\bar{H}^\ddagger - \sigma$ соблюдается значительно лучше, чем зависимость $\delta_R\Delta\mu^\ddagger - \sigma$. Однако

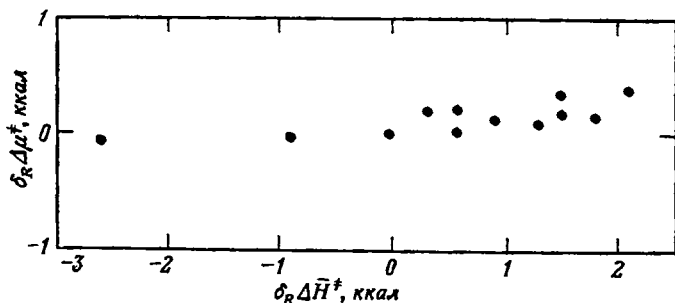


Рис. 12.3. Влияние *m*- и *p*-заместителей на величины $\Delta\mu^\ddagger$ и $\Delta\bar{H}^\ddagger$ для перегруппировки бензоилазидов в толуоле при температурах около 65 °C [19].

Заместители в порядке увеличения $\Delta\bar{H}^\ddagger$: *m*-CH₃, *p*-трет-С₄H₉, H, *p*-Br, *p*-Cl, *m*-Br и *m*-OCH₃, *p*-NO₂, *p*-CH₃, *p*-OCH₃ и *p*-OC₂H₅, *p*-OH, *m*-NO₂.

это различие является скорее всего кажущимся, так как стандартное отклонение от прямых $\delta_R\Delta\bar{H}^\ddagger = 0,14\text{—}2,19\sigma$, и $\delta_R\Delta\mu^\ddagger = 0,17\text{—}0,50\sigma$ равно 0,12 и 0,16 соответственно.

Так как

$$\frac{d\delta_R\Delta\bar{H}^\ddagger}{dT} = \delta_R\Delta\bar{C}_p^\ddagger \quad (11)$$

и

$$\frac{d\delta_R\Delta\bar{S}^\ddagger}{dT} = \frac{\delta_R\Delta\bar{C}_p^\ddagger}{T} \quad (12)$$

где $\bar{C}_p$ — мольная теплоемкость, уравнение (1) означает, что

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{\delta_R\Delta\bar{C}_p^\ddagger \left(1 - \frac{\beta}{T}\right)}{\delta_R\Delta\bar{S}^\ddagger} \quad (13)$$

Поэтому β может не зависеть от температуры только тогда, когда $\delta_R \Delta \bar{C}_p^\ddagger = 0$. Есть основания сомневаться в том, что это равенство будет соблюдаться во всех случаях (разд. 2.24).

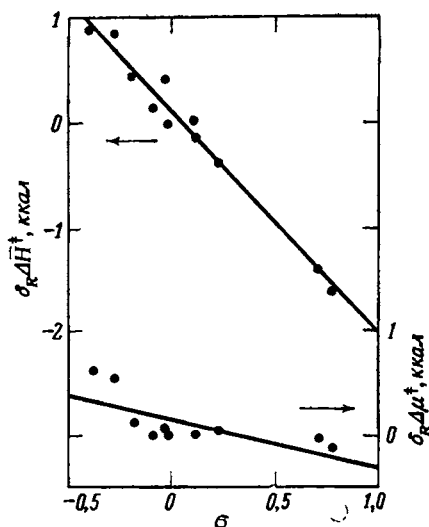


Рис. 12.4. Корреляция $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \mu^\ddagger$ для оксимирования монозамещенных бензофенонов с σ -константами заместителей [24].
Заместители слева направо: *п*-ОН, *п*-ОСН₃, *п*-СН₃, *м*-СН₃, *п*-С₆Н₅, Н, *м*-ОСН₃,
м-ОН, *м*-Вг, *м*-NO₂, *п*-NO₂.

12.5. НАДЕЖНОСТЬ УСТАНОВЛЕНИЯ ИЗОКИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Если строение реагента мало влияет на $\lg k$, линейная зависимость между вычисленными значениями $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$ может быть следствием чисто случайных ошибок эксперимента (разд. 2.23). Как отмечено в статье Экснера [11], процедура вычисления $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$ эквивалент-

на определении k_1 при температуре T_1 , k_2 при температуре T_2 и расчету по формулам

$$\Delta \bar{H}^\ddagger = \frac{4,574 T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\lg k_2 - \lg k_1) - RT \quad (14)$$

и

$$\Delta \bar{S}^\ddagger = \frac{4,574 (T_2 \lg k_2 - T_1 \lg k_1)}{T_2 - T_1} - 4,574 \lg \frac{ekT}{h} \quad (15)$$

где T — среднее между T_1 и T_2 . Из этих уравнений следует, что при $T_1 = 273$ К и $T_2 = 298$ К завышение k_2 на 5% приведет к завышению $\Delta \bar{H}^\ddagger$ на 300 кал и к завышению $\Delta \bar{S}^\ddagger$ на 1,2 кал/°С. Занижение k_2 приведет к аналогичному занижению $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$. Косые линии на рис. 12.1 показывают влияние погрешности в k_2 , равной $\pm 5\%$, на положение каждой точки. Если погрешности в удельных скоростях не являются значительно большими, чем обычно, можно с высокой степенью уверенности утверждать, что существует физически реальная корреляция $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и $\Delta \bar{S}^\ddagger$ с наклоном около 400 К. Более того, весьма вероятно, что более значительные отклонения от линейной зависимости обусловлены физически реальными эффектами, а не просто ошибками эксперимента.

Из уравнений (14) и (15) вытекает, что

$$\delta_R \Delta \bar{H}^\ddagger = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \delta_R \lg k_1 (b - 1) \quad (16)$$

и

$$\delta_R \Delta \bar{S}^\ddagger = \frac{2,303RT_2}{T_2 - T_1} \delta_R \lg k_1 \left(b - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (17)$$

где $b = \delta_R \lg k_2 / \delta_R \lg k_1$ представляет собой наклон прямой линейной зависимости $\lg k_2 - \lg k_1$. Поэтому

$$\beta = T_2 \frac{1 - b}{1 - \tau b} \quad (18)$$

где $\tau = T_2/T_1$. На рис. 12.5 показана зависимость $\lg k_2 - \lg k_1$ для реакции сольволиза бензоилхлоридов ($T_1 = 273$ К, $T_2 = 298$ К). Наклон, вычисленный по методу наименьших

квадратов, равен 0,77, что позволяет по уравнению (18) найти $\beta = 430$ К. Эта величина согласуется: $\beta = 411$ К, вычисленной методом наименьших квадратов по уравнению (1).

Дифференцирование уравнения (18) приводит к

$$\frac{d\beta/\beta}{d\tau/b} = \frac{b(\tau-1)}{(1-b)(1-\tau b)} \quad (19)$$

При значениях $\tau = 298/273 = 1,092$ и $b = 0,77$, соответствующих рис. 12 5, относительная ошибка β в 1,9 раза больше, чем b . При той же величине τ отношение этих

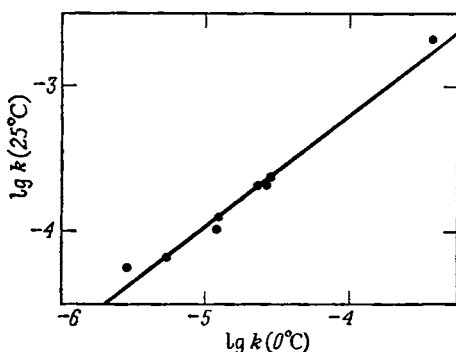


Рис. 12.5. Сольволиз *n*-замещенных бензоилхлоридов при 0 и 25 °С. Заместители слева направо: от OCH_3 до NO_2 [4].

ошибок равно 7,2 при $b = 0,85$ и 48 при $b = 0,90$. В общем случае отношение $(d\beta/\beta)/(db/b)$ принимает очень большие отрицательные значения при $1/\tau < b < 1$ и неопределенно при $b=1$ или $b = 1/\tau$. В принципе ничто не ограничивает возможности получения отрицательных β , однако всегда будет трудно приписать таким величинам сколько-нибудь значительную степень достоверности.

126 ПРЕДГЛЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИЗОКИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Рассмотренная в разд. 12 2 реакция щелочного гидролиза эфиров является изэнтальпийной для *m*- и *n*-замещенных эфиров бензойных кислот, но в других случаях

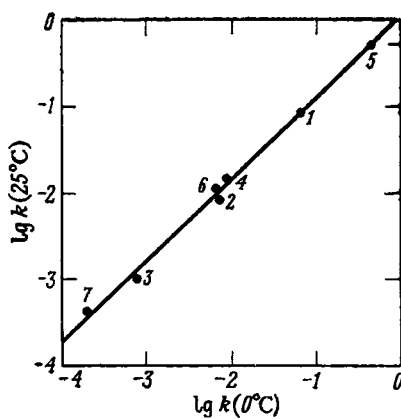


Рис. 12.6. Корреляция удельных скоростей образования семикарбазонов при 0 и 25 °С [12].

Карбонильные соединения: 1 — ацетон; 2 — диэтилкетон; 3 — пинаколин; 4 — циклопентаион; 5 — циклогексаион; 6 — фурфурол; 7 — ацетсфеион.

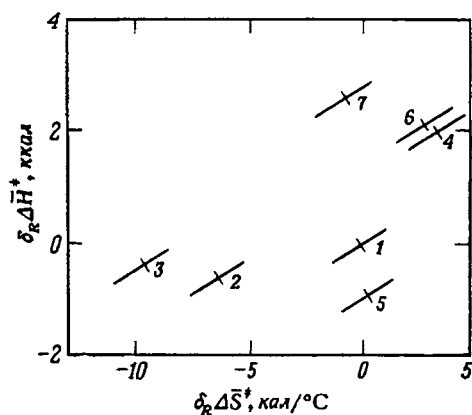


Рис. 12.7. Отсутствие корреляции между энтальпийными и энтропийными влияниями в реакции образования семикарбазонов. Нумерация карбонильных соединений соответствует рис. 12.6 [12].

сопровождается значительными изменениями энтропии. Это заставляет предполагать, что любая изокинетическая зависимость невозможна, когда структурные изменения происходят вблизи реакционного центра. На рис. 12.6 и 12.7 показаны зависимости $\Delta\bar{H}^\ddagger - \Delta\bar{S}^\ddagger$ и $\lg k_2 - \lg k_1$ для реакции образования семикарбазонов различных карбонильных соединений. Прямая на рис. 12.6 имеет превосходный коэффициент корреляции, но ее наклон равен 0,95, что при данных T_2 и T_1 соответствует малодоверенной величине $\beta < 0$.

На рис. 12.7 косыми линиями показаны смещения точек под влиянием погрешности k , равной $\pm 5\%$. Совершенно очевидно, что корреляция $\Delta\bar{H}^\ddagger$ и $\Delta\bar{S}^\ddagger$ отсутствует, причем ее отсутствие нельзя объяснить ошибками эксперимента. Подобные результаты были получены для реакций образования оксимов [13], тиосемикарбазонов [14] и гуанилгидразонов [15] той же самой или близкой серии карбонильных соединений. На графиках $\Delta\bar{H}^\ddagger - \Delta\bar{S}^\ddagger$ наблюдался беспорядочный разброс точек, и между разбросом на различных графиках не существовало видимой закономерности.

Следует подчеркнуть, что причиной осложнений не мог быть многостадийный характер реакций (разд. 5.19). Наблюдаемые значения $\Delta\mu^\ddagger$ равны разности между $\mu^\ddagger$ переходного состояния лимитирующей стадии и суммой μ° карбонильного соединения, азотистого основания и кислотного катализатора. Наблюдаемые $\Delta\bar{H}^\ddagger$ и $\Delta\bar{S}^\ddagger$ равны соответствующей разности энтальпий и энтропий. Ни одна из этих трех величин не зависит от свойств промежуточного соединения.

12.7. НЕПОСТОЯНСТВО ЭНТАЛЬПИЙНЫХ И ЭНТРОПИЙНЫХ ВЛИЯНИЙ

На рис. 12.8 показана зависимость $\lg k$ для реакции образования семикарбазонов от $\lg k$ для реакции образования оксимов. Пунктирные отрезки показывают смещение точек при изменении температуры от 0 до 25 °C. Наклоны этих отрезков изменяются от 0,22 до 0,9, а относительные величины — от 1 до 6, причем, как правило,

меньшая величина соответствует более реакционноспособному карбонильному соединению. Однако такая тенденция не проявляется при сравнении скоростей образования тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов.

В соответствии со случайным характером смещений точек на рис. 12.8 сопоставление $\Delta \bar{H}^\ddagger$ для реакций обра-

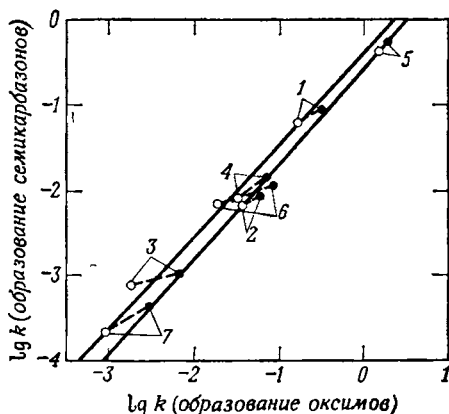


Рис. 12.8. Корреляция удельных скоростей образования семикарбазонов и оксимов. Нумерация карбонильных соединений соответствует рис. 12.6.

○ 0 °С, ● 25 °С.

зования семикарбазонов и оксимов не позволяет обнаружить какой-либо зависимости (рис. 12.9). Не лучше обстоит дело при сравнении энтальпийных влияний в реакциях образования тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов между собой или с энтальпийными влияниями в реакциях образования оксимов или семикарбазонов. В различных реакциях не наблюдается и корреляции энтропийных влияний.

Если бы для двух реакций существовала точная линейная зависимость между изменениями свободных энергий и для каждой реакции строго выполнялась бы изокINETическая зависимость, то и величины $\Delta \bar{H}^\ddagger$ и величины $\Delta \bar{S}^\ddagger$ для обеих реакционных серий находились бы в точной

линейной зависимости. Если, однако, наблюдаются обычные случайные отклонения от линейной зависимости свободных энергий и от изокINETической зависимости, следует ожидать относительно плохой корреляции $\Delta\bar{H}^\ddagger$ или $\Delta\bar{S}^\ddagger$.

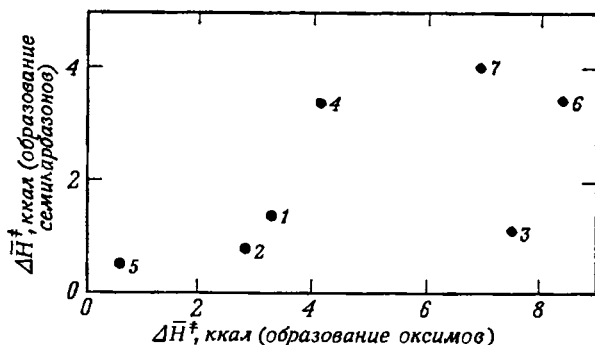


Рис. 12.9. Отсутствие корреляции между энтальпиями активации в реакциях образования семикарбазонов и оксимов. Нумерация карбонильных соединений соответствует рис. 12.6.

128 СТРУКТУРНЫЕ ВЛИЯНИЯ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Любые две из трех величин $\delta_R\Delta\mu^\circ$, $\delta_R\Delta\bar{H}^\circ$ и $\delta_R\Delta\bar{S}^\circ$ определяют влияние структурных изменений на положение равновесия химической реакции и его температурную зависимость. Эти три величины связаны с фундаментальными характеристиками молекул, а именно с потенциальной энергией E_p , нулевой колебательной энергией E_z и статистической суммой Q следующими уравнениями:

$$\delta_R\Delta\mu^\circ = \delta_R\Delta E_p + \delta_R\Delta E_z - RT\delta_R\Delta \ln Q \quad (20)$$

$$\delta_R\Delta\bar{H}^\circ = \delta_R\Delta E_p + \delta_R\Delta E_z + RT^2\delta_R\Delta \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (21)$$

$$\delta_R\Delta\bar{S}^\circ = R\delta_R\Delta \ln Q + RT\delta_R\Delta \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (22)$$

Из четырех переменных $\delta_R \Delta E_p$, $\delta_R \Delta E_z$, $\delta_R \Delta \ln Q$ и $\delta_R \Delta \ln Q / \partial T$ только $\delta_R \Delta E_z$ может быть оценена на основании теоретических соображений или экспериментальных данных. Если бы все четыре переменные были независимыми, было бы крайне трудно обнаружить любую количественную корреляцию между строением и реакционной способностью. Более того, систематизация фактов в органической химии стала бы почти невозможной.

12.9. ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Наблюдаемые явления могут быть объяснены в рамках следующих предположений:

1. Если структурные изменения происходят достаточно далеко от реакционного центра, величины $\delta_R \Delta E_p$, $\delta_R \Delta E_z$ и $\delta_R \Delta \ln Q$ с хорошим приближением могут считаться взаимно пропорциональными, причем одна или несколько из них могут быть близки к нулю.

2. При том же условии внутренние вклады в $\delta_R \Delta \ln Q$ и в $\delta_R \Delta \ln Q / \partial T$ пренебрежимо малы. (Внутренними вкладами называются величины, соответствующие проведению реакции в разреженной газовой фазе.) При любых структурных изменениях внутренние вклады не влияют на скорость или равновесие более чем на порядок величины.

3. Внешний вклад в температурный коэффициент $\delta_R \Delta \ln Q / \partial T$ обычно пренебрежимо мал, если только структурные изменения не происходят вблизи реакционного центра.

4. Если нельзя пренебречь ни $\delta_R \Delta \ln Q$, ни $\delta_R \Delta \ln Q / \partial T$, то они являются независимыми переменными.

5. Для двух реакционных серий i и j отношение $(\delta_R \Delta E_{p(i)}) / (\delta_R \Delta E_{p(j)})$ с хорошим приближением не зависит от структуры. Это несомненно справедливо, если структурные изменения далеки от реакционного центра, и, вероятно, даже в более общем случае.

6. Когда реакции серий i и j имеют сходную природу, отношение $(\delta_R \Delta \ln Q_i) / (\delta_R \Delta E_{p(j)})$ приблизительно равно отношению $(\delta_R \Delta \ln Q_i) / (\delta_R \Delta E_{p(i)})$, даже если структурные изменения происходят вблизи реакционного центра и отношение $(\delta_R \Delta \ln Q) / (\delta_R \Delta E_p)$ является переменным.

7. Даже если реакции i и j столь сходны, что предположение 6 справедливо, но структурные изменения происходят вблизи реакционного центра, отношение $(\delta_R \Delta \partial \ln Q_j / \partial T) / (\delta_R \Delta E_{p(j)})$ не будет равно отношению $(\delta_R \Delta \partial \ln Q_i / \partial T) / (\delta_R \Delta E_{p(i)})$, причем различия велики и распределены по случайному закону.

12.10. СЛЕДСТВИЯ

Если структурные изменения не происходят вблизи реакционного центра, то на основании предположений 2 и 3 коэффициент Леффлера равен

$$\beta = \frac{\delta_R \Delta (E_p + E_z)}{R \delta_R \Delta \ln Q} \quad (23)$$

На основании предположения 1 при таких изменениях он не зависит от строения, что согласуется с большим количеством экспериментальных данных. Для изоэнтروпийных реакций $\delta_R \Delta \ln Q = 0$ и $\beta = \infty$. Для изоэнтальпийных реакций $\delta_R \Delta (E_p + E_z) = 0$ и $\beta = 0$. Несомненно, что изоэнтальпийность обусловлена противоположными внутренними и внешними вкладами в $\delta_R \Delta E_p$ и возможной дальнейшей компенсацией за счет $\delta_R \Delta E_z$. При $\beta = T$

$$\delta_R \Delta (E_p + E_z) \approx RT \delta_R \Delta \ln Q \quad \text{и} \quad \delta_R \Delta \mu^\circ \approx 0$$

В корреляциях типа Гаммета — Тафта наклон ρ равен

$$\rho = \frac{\delta_R \Delta E_{p(j)}}{\delta_R \Delta E_{p(i)}} \frac{1 + x_j - y_j}{1 + x_i - y_i} \quad (24)$$

где

$$x = \frac{\delta_R \Delta E_z}{\delta_R \Delta E_p} \quad (25)$$

и

$$y = \frac{RT \delta_R \Delta \ln Q}{\delta_R \Delta E_p} \quad (26)$$

На основании предположения 5 первый сомножитель, а на основании предположения 1 второй сомножитель в уравнении (24) не зависят от строения заместителя при усло-

вии, что структурные изменения происходят вдали от реакционного центра. Наклон ρ зависит от температуры, так как даже если реакции i и j изучались при одинаковой температуре, ее влияние на y_i и y_j может быть различным. Если две реакции исследовались не при одной и той же температуре, ее влияние на ρ будет проявляться в еще большей степени.

Для корреляций типа Гаммета — Тафта

$$\frac{\delta_R \Delta \bar{H}_j^\circ}{\delta_R \Delta \bar{H}_i^\circ} = \frac{\delta_R \Delta (E_{p(j)} + E_{z(j)})}{\delta_R \Delta (E_{p(i)} + E_{z(i)})} \quad (27)$$

Поэтому $\Delta \bar{H}^\circ$ или $\Delta \bar{H}^\ddagger$ является лучшей мерой $\Delta(E_p + E_z)$, чем $\Delta \mu^\circ$ или $\Delta \mu^\ddagger$, за исключением тех случаев, когда изменения энтальпий малы и беспорядочны, как, например, при ионизации фенолов и m - или p -замещенных бензойных кислот.

Для корреляций типа Геттлера следует предположить, что в уравнении (24) y_i и y_j , хотя и зависят от строения, но имеют те же самые значения для двух очень сходных реакций. Следовательно,

$$\frac{\delta_R \Delta \mu_j^\ddagger}{\delta_R \Delta \mu_i^\ddagger} = \frac{\delta_R \Delta (E_{p(j)} + E_{z(j)})}{\delta_R \Delta (E_{p(i)} + E_{z(i)})} \quad (28)$$

Однако на основании предположения 7 можно ожидать, что отношение

$$\frac{\delta_R \Delta \bar{H}_j^\ddagger}{\delta_R \Delta \bar{H}_i^\ddagger} = \frac{\delta_R \Delta (E_{p(j)} + E_{z(j)}) + RT^2 \delta_R \Delta \partial \ln Q_j / \partial T}{\delta_R \Delta (E_{p(i)} + E_{z(i)}) + RT^2 \delta_R \Delta \partial \ln Q_i / \partial T} \quad (29)$$

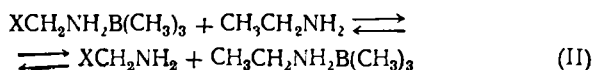
будет изменяться беспорядочным образом, что и соответствует экспериментальным данным.

12.11. ПОДТВЕРЖДЕНИЯ

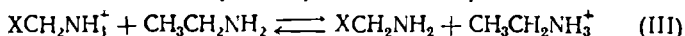
Предположение 2 представляется необходимым, поскольку неразумно ожидать корреляции внутреннего вклада в $\Delta \ln Q$ с ΔE_p , тогда как корреляцию внешнего вклада можно представить достаточно легко. Серьезным подтверждением служит тот факт (разд 3.13), что для газофазных реакций структурные изменения, происходящие

вдали от реакционного центра, оказывают очень малые влияния на ΔS° даже тогда, когда их влияния на $\Delta \mu^\circ$ весьма значительны.

В рамках теории электронных смещений влияние заместителя на константу ионизации кислоты объясняется путем уменьшения или увеличения электронной плотности на реакционном центре, что способствует или, наоборот, препятствует присоединению протона к аниону. Естественно предположить, что заместитель одновременно влияет на легкость взаимодействия кислоты и ее аниона с молекулами растворителя и что изменение интенсивности сольватации влияет и на ΔE_p и на $\Delta \ln Q$. Прямым подтверждением параллельного влияния сольватации на ΔE_p и на $\Delta \ln Q$ является работа [16], в которой реакция



изучалась в газовой фазе при 54 °C, а реакция



в водном растворе при 25 °C. Для реакции в газовой фазе величины $\delta_R \Delta \bar{S}^\circ$ практически равны нулю; для реакции в растворе они изменяются параллельно $\delta_R \Delta \mu^\circ$ с той степенью точности, какую можно было ожидать (табл. 12.3).

Таблица 12.3

Энтропийные влияния для реакций в газовой фазе и растворе [16]

Амин	Реакция II (газ)		Реакция III (раствор)	
	$\delta_R \Delta \mu^\circ$	$\delta_R \Delta \bar{S}^\circ$	$\delta_R \Delta \mu^\circ$	$\delta_R \Delta \bar{S}^\circ$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	(0)	(0)	(0)	(0)
$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-1160	+0,1	-2510	-3,1
$\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	-2700	0,0	-4830	-3,4
$\text{F}_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$	-3870	+0,1	-6850	-5,3

Слагаемое $\delta_R \Delta E_z$ мало для всех реакций, не связанных с переносом протона. Имеются спектроскопические данные, что для ионизации фенолов в воде оно прямо пропор-

ционально $\delta_R \Delta(E_p - RT \ln Q)$. Гулден [17] измерил частоты валентных ОН-колебаний серии *m*- и *p*-замещенных фенолов в среде четыреххлористого углерода. На рис. 12.10 показана зависимость этих частот от величин pK_a фенолов в воде. Стандартное отклонение от уравнения $\nu = 3545 + 6,67 pK_a$ равно 1,9. Несомненно, что силовая константа колебания и работа удаления протона связаны между собой функциональной зависимостью.

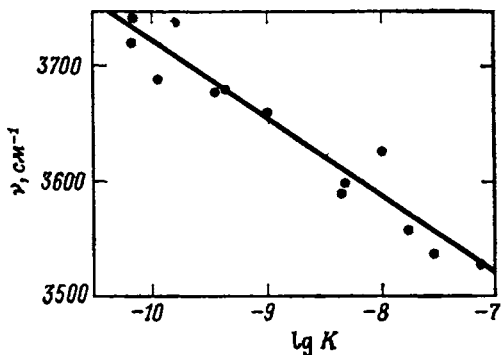


Рис. 12.10. Корреляция частоты колебания ОН-связи [17] с константами кислотности *m*- и *p*-замещенных фенолсв. Заместители изменяются от *p*-OCH₃ и *p*-NH₂ до *p*-NO₂.

По-видимому, не доказано, что предположение 5 вытекает с необходимостью из квантовой теории, однако не доказано и обратное. Трудно себе представить, как могли бы существовать линейные зависимости свободных энергий, если бы это предположение не было справедливым. Многие химики, особенно не знакомые с реакциями в полярных растворителях, хотели бы игнорировать температурный коэффициент $\delta_R \Delta \partial \ln Q / \partial T$. Тем не менее для реакций в растворах эта величина весьма существенна, что следует из отсутствия энтальпийных корреляций для тех пар реакций, в которых происходят значительные изменения строения и к которым тем не менее применимы корреляции стандартных потенциалов типа геттлеровской. Для того чтобы понимать, почему это так, необходимо помнить (разд. 2.24), что участие реагента, продукта

реакции или переходного комплекса в сольватационном или ином равновесии может влиять на $\Delta \bar{H}^\ddagger$ или $\Delta \bar{H}^\ddagger$ в значительно большей степени, чем на $\Delta \mu^\circ$ или $\Delta \mu^\ddagger$, причем это влияние будет зависеть от строения реагента и температуры.

Предположение 3 о малом температурном коэффициенте для структурных изменений, происходящих вдали от

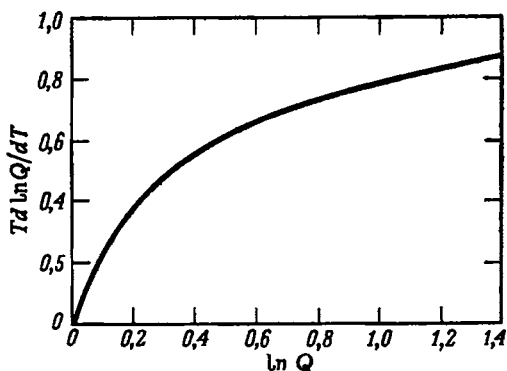


Рис. 12.11. Зависимость между величинами $T d \ln Q / dT$ и $\ln Q$ для гармонического осциллятора.

реакционного центра, вытекает из существования изоравновесных и изокINETических зависимостей.

Предположение 4 подтверждается тем фактом, что для одного осциллятора отсутствует корреляция между влиянием частоты на $\ln Q$ и на $\partial \ln Q / \partial T$. Для случая гармонического осциллятора это иллюстрируется рис. 12.11. Если бы высказанное предположение было неверным, изокINETическая или изоравновесная зависимость существовала бы для всех реакций, которые подчиняются принципу линейной зависимости свободных энергий.

12.12. ДРУГИЕ ПОДХОДЫ

Хеплер [18] подчеркнул принципиальное различие между внутренними и внешними вкладами и привел доводы в пользу того, что внутренним вкладом в $\delta_R \Delta \bar{S}^\circ$

можно пренебречь. Он предположил [19], что

$$\delta_R \Delta \bar{H}_{\text{ext}}^\circ - \beta \delta_R \Delta \bar{S}^\circ = \gamma \delta_R \Delta \bar{H}_{\text{int}}^\circ \quad (30)$$

где β и γ не зависят от строения (индексы «ext» и «int» относятся к внешним и внутренним вкладам соответственно. Отсюда

$$\delta_R \Delta \bar{H}^\circ = (1 + \gamma) \delta_R \Delta \bar{H}_{\text{int}}^\circ + \beta \delta_R \Delta \bar{S}^\circ \quad (31)$$

и

$$\frac{\delta_R \Delta \bar{H}^\circ}{\delta_R \Delta \bar{S}^\circ} = \beta + \frac{(1 + \gamma) \delta_R \Delta \bar{H}_{\text{int}}^\circ}{\delta_R \Delta \bar{S}^\circ} \quad (32)$$

Для объяснения существования изокинетических и изоравновесных зависимостей предположения Хеплера необходимо дополнить правилом о независимости отношения $(\delta_R \Delta \bar{H}_{\text{int}}^\circ)/(\delta_R \Delta \bar{S}^\circ)$ от строения в тех случаях, когда эти зависимости выполняются.

Леффлер и Грюнвальд [3] считают, что отсутствие изокинетической или изоравновесной зависимости свидетельствует о наличии более чем одного механизма взаимодействия заместителя с реакционным центром. С этой точки зрения величина $\delta_R \Delta \ln Q$, которая не равна нулю, но и не пропорциональна $\delta_R \Delta E_p$, отражает наложение одного механизма взаимодействия на другой, который определяет значение $\delta_R \Delta E_p$. Величина $\delta_R \Delta \partial \ln Q / \partial T$, которая тоже не равна нулю, отражает влияние первого механизма. Однако отсутствие изокинетической или изоравновесной зависимости нельзя непосредственно объяснить с помощью дальнейшего подразделения величины $\delta_R \Delta (E_p + E_z)$ на составляющие, отвечающие влияниям различных механизмов взаимодействия. Эта величина не зависит от температуры и останется таковой, сколько раз и какими бы способами мы ее ни делили.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roginsky S., Rosenkewitsch L., Z. Physik. Chem., B10, 47 (1930); Hammett L. P., J. Chem. Phys., 4, 613 (1936); Fairclough R. A., Hinshelwood C. N., J. Chem. Soc., 1937, 538, 1573.
2. Leffler J. E., J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).

3. *Leffler J. E., Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1963.
4. *Bianchi G. E. K., Nixon A. C.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2499 (1936).
5. *Tommula E.*, Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A57**, (13), 3 (1941).
6. *Ingold C. K., Nuthan W. S.*, J. Chem. Soc., 1936, 222; *Evans D. P., Gordon J. J., Watson H. B.*, ibid., 1937, 1430; *Snuth H. A., Levenson H. S.*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1173 (1939).
7. *Davies G., Evans D. P.*, J. Chem. Soc., 1940, 339.
8. *Tommula E., Hinshelwood C. N.*, J. Chem. Soc., 1938, 1801.
9. *Wilson J. M., Gore N. E., Sawbridge J. E., Cardenas-Cruz F.*, J. Chem. Soc., **B1967**, 852.
10. *Yukawa Y., Tsuno Y.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5530 (1957).
11. *Exner O.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **29**, 1694 (1964). См. также *Mandel J., Linnig F. J.*, Anal. Chem., **29**, 743 (1957) и [3], p. 323.
12. *Price F. P., Jr., Hammett L. P.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2387 (1941).
13. *Fitzpatrick F. W., Gettler J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 530 (1956).
14. *Fiarnan I. D., Gettler J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 961 (1962).
15. *Brooks D. W., Gettler J. D.*, J. Org. Chem., **27**, 4469 (1962).
16. *Love P., Cohen R. B., Tuft R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2455 (1968).
17. *Goulden J. D. S.*, Spectrochim. Acta, **6**, 129 (1954).
18. *Hepler L. G.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3089 (1963).
19. *Larson J. W., Hepler L. G.*, J. Org. Chem., **33**, 3961 (1968).
20. *Bolton P. D., Hall F. M., Keece I. H.*, Spectrochim. Acta, **22**, 1825 (1966), J. Chem. Soc., **B1967**, 769.
21. *Chen D. T. Y., Laidler K. J.*, Trans. Faraday Soc., **58**, 480 (1962).
22. *Fernandez L. P., Hepler L. G.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1783 (1959).
23. *Allen G. F., Robinson R. A., Bower V. E.*, J. Phys. Chem., **66**, 171 (1962).
24. *Dickinson J. D., Eaborn C.*, J. Chem. Soc., 1959, 3036.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ

25. *Пальм В. А.*, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», М., 1967, гл. 12.

К РАЗДЕЛУ 12.12

26. *Bolton P. D., Hall F. M.*, J. Chem. Soc., **B1969**, 259 (развитие метода Хеплера).

Содержание

Предисловие	5
Из предисловий автора к первому и второму изданиям . .	8
Глава 1. Введение	11
Глава 2. Термодинамика реакций в растворах	14
2.1. Химический потенциал	14
2.2. Изменение энергии Гиббса в процессе химической реакции	16
2.3. Условие равновесия химической реакции	18
2.4. Приближение разбавленного раствора	19
2.5. Стандартный потенциал	20
2.6. Закон равновесия в приближении разбавленного раствора	21
2.7. Коэффициент активности	22
2.8. Точный закон равновесия	23
2.9. Знак производной $(\partial \mu / \partial c)_{T, P}$	23
2.10. Активность и стандартная активность	25
2.11. Константы равновесия в различных средах	26
2.12. Число и выбор компонентов	26
2.13. Формальные и истинные значения химического потенциала	27
2.14. Функция q°	31
2.15. Уравнение Гиббса — Дюгема	33
2.16. Молекулярные веса в растворе	34
2.17. Уравнение Гиббса — Дюгема для многокомпонентных систем	35
2.18. Растворы электролитов	36
2.19. Температурный коэффициент химического потенциала	39
2.20. Молярная энтальпия и молярная энтропия как функции концентрации	40
2.21. Зависимость константы равновесия от температуры	43
2.22. Экспериментальное определение энтальпии и стандартной энтропии реакции	44
2.23. Проблема точности определения $\Delta \bar{H}^\circ$ и $\Delta \bar{S}^\circ$	45
2.24. Формальные значения стандартной энтальпии, энтропии и теплоемкости	46
2.25. Влияние давления	48
Литература	49

Глава 3. Элементы статистической термодинамики	51
3. 1. Необходимость статистической термодинамики	51
3. 2. Статистическая термодинамика идеального газа	52
3. 3. Природа статистических сумм	53
3. 4. Термодинамические функции простого гармонического осциллятора	54
3. 5. Типичные числовые примеры	56
3. 6. Расчет статистических сумм	57
3. 7. Статистическая механика и химическое равновесие в газовой фазе	58
3. 8. Изменение энтальпии и изменение потенциальной энергии	59
3. 9. Статистическая механика разбавленного раствора	60
3.10. Правило Барклея — Батлера	61
3.11. Некоторые особенности водных растворов	63
3.12. Изменения стандартной энтропии для реакций в растворах	64
3.13. Связь со строением и реакционной способностью	66
3.14. Статистическая сумма q°	67
Литература	69
Глава 4. Интерпретация кинетических данных	71
4. 1. Закон действия масс	71
4. 2. Систематика и терминология	72
4. 3. Зависимость между константами скоростей и равновесий	74
4. 4. Экспериментальное изучение кинетики	76
4. 5. Линейные формы уравнений для кинетически простых необратимых реакций	77
4. 6. Проблемы точности	81
4. 7. Влияние систематических отклонений от линейности	86
4. 8. Достоверность определения порядка реакции	87
4. 9. Проточные реакторы с перемешиванием	88
4.10. Кинетически простые обратимые реакции	89
4.11. Кинетически сложные реакции	91
4.12. Экспериментальное распознавание систем, включающих реакции только первого порядка	94
4.13. Интегральные формы уравнений для систем реакций первого порядка	95
4.14. Интерпретация кинетических уравнений, содержащих два экспоненциальных члена	97
4.15. Метод Боденштейна (метод стационарных концентраций)	100
4.16. Проблема точности уравнений с большим числом параметров	102
4.17. Уравнение Михаэлиса — Ментен	105
4.18. Системы с предравновесием	106
4.19. Влияние ассоциативного равновесия	109

4.20. Распознавание сложности реакции	112
4.21. Использование проточного реактора с перемешиванием для изучения многостадийных реакций	114
4.22. Проточный трубчатый реактор	115
4.23. Изучение относительной реакционной способности методом конкурирующих реакций	116
4.24. Очень быстрые реакции, лимитируемые диффузией	119
4.25. Справедливость закона действия масс для реакций в растворах	120
4.26. Принцип независимого протекания реакций	121
4.27. Каталитические реакции и реакции нулевого порядка	122
4.28. «Мрачные времена» и «возрождение»	124

Литература	126

Глава 5. Теория переходного состояния	130

5. 1. Общая теория переходного состояния	130
5. 2. Изменение потенциальной энергии системы в ходе реакции	131
5. 3. Координата реакции	133
5. 4. Детальная теория переходного состояния	135
5. 5. Теоретические основы детальной теории переходного состояния	138
5. 6. Обоснованность детальной теории переходного состояния	140
5. 7. Распространение теории на другие типы реакций	142
5. 8. Распространение теории на неидеальные растворы	143
5. 9. Состав переходного состояния	144
5.10. Лимитирующее переходное состояние или лимитирующие переходные состояния	145
5.11. Параллельные переходные состояния	147
5.12. Обязательно ли образование промежуточных соединений?	147
5.13. Продвижение от реагентов к переходному состоянию	149
5.14. Вопросы по поводу механизма, имеющие и не имеющие смысла	151
5.15. Продвижение от переходного состояния к продуктам реакции	153
5.16. Принцип Кёртича	153
5.17. Реакция стирбена с бромом в метаноле	155
5.18. Проблема механизма реакций с участием ионов	157
5.19. Эффекты строения в системах с подвижным равновесием	159
5.20. Проблема стехиометрического включения растворителей в переходное состояние	161
5.21. Энтропия активации	162
5.22. Структурные изотопные эффекты	163
5.23. Изотопные эффекты растворителей	167
5.24. Влияние давления на скорость реакций	169
5.25. Системы с подвижными равновесиями в исходных и конечных веществах	170

5.26. Катализ	174
5.27. Продвижение от переходного состояния к продуктам реакции в случае каталитического процесса	180
5.28. Ферментативный и гетерогенный катализ	181
5.29. Микроскопическая обратимость или детальное равновесие	182
Литература	185
Глава 6. Некоторые реакции замещения	189
6.1. Нуклеофильное замещение второго порядка у насыщенного атома углерода	189
6.2. Рацемизация и изотопный обмен	191
6.3. Реакции сольволиза	193
6.4. Карбоннево-ионный механизм	195
6.5. Солевые эффекты в сильно диссоциирующих растворителях	197
6.6. Роль растворителя	198
6.7. Вопросы терминологии	199
6.8. Ограниченность представлений об образовании свободных ионов карбония	200
6.9. Гипотеза ионных пар	201
6.10. Влияние добавок азидов	203
6.11. Участие безгидроксильных растворителей в образовании переходного комплекса	205
6.12. Аллильная перегруппировка	207
6.13. Сольволиз, сопровождающийся рацемизацией реагента	209
6.14. Дополнительные данные о влиянии добавок азидов	211
6.15. Особый солевой эффект	212
6.16. Двойное обращение конфигурации	216
6.17. Бромониевые ионы как промежуточные соединения	218
6.18. Проблема фенониевого иона	220
6.19. Перегруппировки	221
6.20. Электрофильное ароматическое замещение	222
6.21. Реакция азосочетания	223
6.22. Возможные формы реагентов	225
6.23. Переходное состояние реакции азосочетания	227
6.24. Каталитическое действие пиридина	227
6.25. Изотопные эффекты водорода в реакции азосочетания	230
6.26. Пространственные влияния в реакции азосочетания	232
6.27. Энтропия азосочетания	234
Литература	236
Глава 7. Солевые эффекты	240
7.1. Уравнение Бренстеда	240
7.2. Предельный закон Дебая — Хюккеля	240
7.3. Солевые эффекты в реакции азосочетания	241

7.4. Применимость предельного закона к несимметричным ионам	243
7.5. Применимость предельного закона к многозарядным ионам	245
7.6. Влияние умеренных концентраций солей на коэффициенты активности	246
7.7. Влияние умеренных концентраций солей на скорость реакций между ионами	248
7.8. Солевые эффекты как подтверждение теории переходного состояния	250
7.9. Правило Олсона — Симонсона	250
7.10. Подавление солевых эффектов при изучении порядка реакции	252
7.11. Физический смысл теории Дебая — Хюккеля	254
7.12. Модификация теории для случая слабых взаимодействий	255
7.13. Приближение Бьеррума	257
7.14. Ионные пары в химических реакциях	260
7.15. Образование ионных пар и правило Олсона — Симонсона	263
7.16. О понятии ионных пар	264
7.17. О слабой ассоциации ионов	266
7.18. Влияние солей на неэлектролиты в водных растворах	267
7.19. Влияние солей на реакции между ионами и нейтральными молекулами в водных растворах	270
7.20. Влияние солей на реакции между ионами и нейтральными молекулами в жидком сернистом ангидриде	272
7.21. Влияние солей на реакции сольволиза в водных растворах	273
7.22. Влияние солей на неэлектролиты в неводных растворах	275
7.23. Исторические сведения	277
Литература	280
Глава 8. Влияние растворителя на реакционную способность	282
8.1. Основной принцип	282
8.2. Электростатический вклад в химический потенциал электролита	282
8.3. Образование ионных пар; случай идеального электростатического взаимодействия	283
8.4. Ассоциация ионов в четвертичных аммониевых солях	284
8.5. Ионные триплеты и полимеры солей	285
8.6. Водородная связь	286
8.7. Ионные пары с водородной связью	288
8.8. Взаимодействие анионов с донорами водородной связи	290
8.9. Взаимодействие катионов с акцепторами водородной связи	295
8.10. Другие виды взаимодействий ионов с нейтральными молекулами	295

8.11. Обзор взаимодействий ионов с растворителем . . .	297
8.12. Роль диэлектрической проницаемости	301
8.13. Металлоорганические соединения элементов первой группы	302
8.14. Влияние сольватации аниона на скорость взаимодействия аниона с нейтральной молекулой	305
8.15. Влияние специфической сольватации катионов на скорости реакций между анионами и нейтральными молекулами	308
8.16. Хелатная сольватация катионов	310
8.17. Кинетика реакций с участием ионных агрегатов . . .	310
8.18. Инертность твердых реагентов	312
8.19. Влияние растворителя на реакционную способность амбидентных анионов	313
8.20. Влияние природы растворителя на реакции катионов с анионами	314
8.21. Дисперсионные силы	315
8.22. Плотность когезионной энергии	316
8.23. Регулярные и идеальные растворы	316
8.24. Перенос растворенного вещества из одного регулярного раствора в другой	319
8.25. Влияние сильных взаимодействий	320
8.26. Изокинетическая зависимость при изменении растворителя	321
8.27. Сольволиз в водно-спиртовых смесях	323
8.28. Иные влияния растворителя на скорость сольволиза .	327
8.29. Комплексы с переносом заряда	330
8.30. Комплексообразование за счет мультипольного или дипольного взаимодействия	331
Литература	335
Глава 9. Количественное изучение кислот и оснований	340
9.1. Электрометрическое определение рН в водных растворах	340
9.2. Электрометрическое определение кислотности в неводных растворах	342
9.3. Измерение кислотности с помощью индикаторов	343
9.4. Функция кислотности H_0	345
9.5. Исторические сведения	351
9.6. Функции кислотности H''' , H_I и H_A	352
9.7. Функции кислотности H_R и H'_R	353
9.8. Другие данные по функциям кислотности	354
9.9. Гипотеза трех переменных	355
9.10. Сольватационная переменная	355
9.11. Неопределенность понятия кислотности	358
9.12. Стандартные активности в смесях сильных кислот с водой	359
9.13. О влиянии активности воды	362
9.14. Функции кислотности для высококонцентрированных растворов кислот	364

9.15. Функции кислотности и скорости катализируемых кислотами реакций	365
9.16. Нитрование ароматических соединений в смесях серной кислоты с водой	369
9.17. Системы, описываемые двумя функциями кислотности	370
9.18. Неопределенность понятия силы основания	373
9.19. Определение величин pK^{∞}	373
9.20. Наложение эффектов среды при спектрофотометрическом определении основности	374
9.21. Методы введения поправок на эффекты среды	381
9.22. Другие способы определения силы слабых оснований	382
9.23. Температурные коэффициенты	384
9.24. Кислотно-основные реакции в плохо диссоциирующих растворителях	388
9.25. Поведение индикаторов в нитрометане и сульфолане	389
9.26. Кислотно-основные реакции в диметилсульфоксиде	394
9.27. Функции кислотности и сила оснований в других высокоосновных средах	397
9.28. Скорости реакций в сильноосновных средах	398
9.29. Основность алколюатов щелочных металлов	401
Литература	403

Глава 10. Скорости реакций с участием кислот и оснований 407

10.1. Общий кислотный и общий основной катализ	407
10.2. Каталитическое уравнение Бренстеда	410
10.3. Статистические поправки	411
10.4. Пространственные эффекты	412
10.5. Каталитическое уравнение Бренстеда и теория переходного состояния	412
10.6. Катализ молекулами растворителя, ионами лиония и лиата	414
10.7. Распознаваемость общего кислотного и общего основного катализа	416
10.8. Скорости реакций переноса протона	417
10.9. Теория электронных смещений	418
10.10. Гидратация ацетальдегида	419
10.11. Механизм гидратации, катализируемой основаниями	420
10.12. Механизм гидратации, катализируемой кислотами	423
10.13. Катализ в реакции енолизации	424
10.14. Циклические переходные состояния	427
10.15. Гидролиз эфиров	429
10.16. Кривые типа «колокола» и «перевернутого колокола»	431
10.17. Образование оксимов и другие подобные реакции	436
10.18. Гидролиз фенилиминолактона	438
10.19. Катализ кислотами Льюиса	443

Литература	445

Глава 11. Количественные зависимости между строением и реакционной способностью	448
11.1. Абстрактная теория	448
11.2. Принцип линейной зависимости свободных энергий	449
11.3. Зависимость между константами скоростей и равновесий	451
11.4. Линейные зависимости между изменениями свободных энергий	451
11.5. Корреляции Геттлера	452
11.6. Сила кислот и скорость гидролиза их эфиров	454
11.7. Фенолы и карбоновые кислоты	455
11.8. Электронная интерпретация	456
11.9. Уравнение Гаммета	457
11.10. Пространственные эффекты	461
11.11. Прямые резонансные взаимодействия	461
11.12. Нормальные константы заместителей	462
11.13. σ^- -Константы	465
11.14. σ^+ -Константы	465
11.15. Недостаточность двух значений σ	467
11.16. Закономерности прямого резонансного взаимодействия	467
11.17. Уравнение Юкава — Цуно	468
11.18. Проблема случайных и систематических отклонений	470
11.19. Затухание электронных влияний в боковой цепи	472
11.20. Суммарное влияние нескольких заместителей	473
11.21. Пространственные препятствия резонансу	474
11.22. Природа пространственных эффектов	476
11.23. Аддитивность пространственных эффектов	479
11.24. Дальнейшие ограничения применимости принципа линейной зависимости свободных энергий	480
11.25. Индукционный и резонансный эффекты	482
11.26. Уравнение Тафта	484
11.27. Исторические сведения	486
11.28. Корреляция реакционной способности алифатических и ароматических соединений	487
11.29. Анализ Экснера	491
11.30. «Гибкие» и «жесткие» молекулы	495
11.31. Влияние растворителей на $\delta_R \Delta \mu^\ddagger$ и $\delta_R \Delta \mu^\circ$	496
Литература	499

Глава 12. Влияние строения на изменения энтальпии и энтропии	504
12.1. Изокинетическая зависимость	504
12.2. Изознтропийные реакционные серии	506
12.3. Изознтальпийные реакционные серии	508
12.4. Изокинетическая температура	509
12.5. Надежность установления изокинетической зависимости	511

12.6. Пределы существования изокINETической зависимости	513
12.7. Непостоянство энтальпийных и энтропийных влия- ний	515
12.8. Структурные влияния и статистическая термодинами- ка	517
12.9. Предположения	518
12.10. Следствия	519
12.11. Подтверждения	520
12.12. Другие подходы	523
Литература	524

УВАЖАЕМЫИ ЧИТАТЕЛИ

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении и качестве перевода просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер, д. 2, издательство «Мир».