

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

подавляющее большинство органических реакций проводят в растворителях. При этом растворители являются важными компонентами реакции, т.к. они могут влиять на исходные и конечные продукты, на промежуточно-образующиеся интермедиаты и активированные комплексы (TS). В результате этого скорость химической реакции может измениться на 6-7 порядков, а в некоторых случаях растворители могут изменять направление химической реакции. Растворители, применяемые в промышленности должны отвечать следующим требованиям:

1. Не вступать в химические реакции ни с исходными веществами, ни с продуктами.
2. Иметь как можно более низкую температуру плавления и высокую температуру кипения, что позволяет проводить реакцию в широком температурном интервале.
3. Исходные вещества должны хорошо растворяться в них, а продукты нет, что увеличивает выход и облегчает выделение продукта.
4. Легко регенерироваться.
5. Быть не токсичными и пожаро-, взрывобезопасными.
6. Иметь низкую стоимость.

При растворении органического вещества наблюдается три вида взаимоотношения между ним и молекулярными растворителями:

1. Электростатическая (общая) сольватация.
2. Специфическая сольватация.
3. Поляризующее влияние.

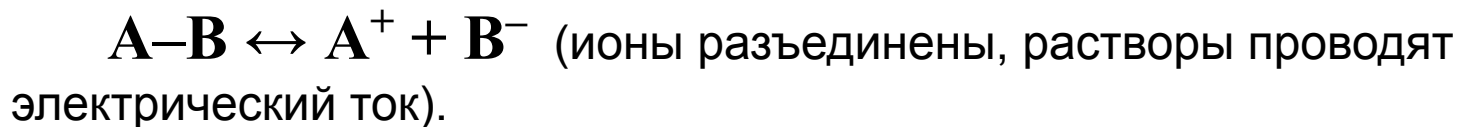
По производственному эффекту растворители делятся на:

- ионизирующие;
- диссоциирующие.

Ионизирующие растворители при взаимодействии с растворяемым веществом приводят к ионизации молекулы.



Диссоциирующие растворители вызывают ионизацию и диссоциацию растворенного вещества.



Мерой способности растворителя вызывать диссоциацию молекул является **диэлектрическая проницаемость** (ϵ): чем она выше, тем выше диссоциирующая способность растворителя.

Величина ϵ показывает во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме ($\epsilon = 2 - 80$).

Растворители с $\epsilon < 40$ не способны вызывать диссоциацию и называются **неполярными растворителями**.

Растворители с $\epsilon > 40$ способны вызывать диссоциацию и называются **полярными растворителями**. Например, вода ($\epsilon = 78,3$ при 25°C).

Кроме того растворители классифицируют по их способности отдавать протон:

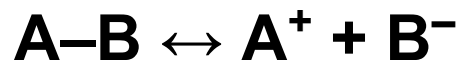
Протонные – растворители, содержащий подвижный атом водорода и способные отдавать его (вода, AlkOH, AcOH ...)

Апротонные – не имеют таких протонов (ацетон, пиридин ...)

Сольватация

Сольватация – энергетическое и пространственное взаимодействие между растворенными веществами и растворителем, приводящее к тому, что каждая молекула или ион окружены оболочкой из молекул растворителя.

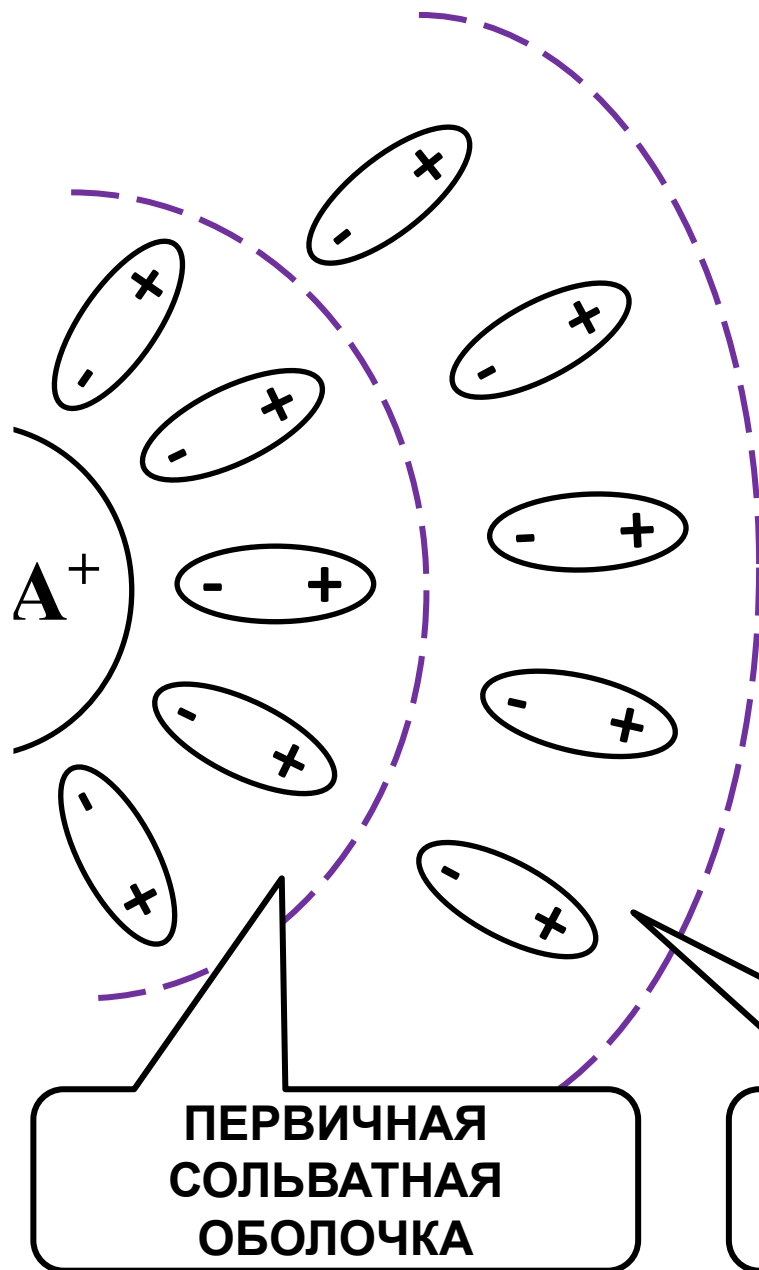
Пусть в растворе происходит диссоциация молекулы A-B



Рассмотрим катион A^+ :

Представим молекулу растворителя как диполь с центрами положительного и отрицательного зарядов.





В результате взаимодействия между A^+ и молекулами растворителя образуется **первичная сольватная оболочка**.

Молекулы растворителя (обычно 7-10 молекул) удерживаются в ней весьма прочно и не обмениваются с другими молекулами.

Данная оболочка способна к электростатическим взаимодействиям с другими молекулами растворителя, в результате формируется **вторичная сольватная оболочка**.

Во вторичной сольватной оболочке молекулы растворителя являются подвижными и легко обмениваются.

Число молекул растворителя, находящихся во взаимодействии с ионом или молекулой, называется *числом сольватации*.

В результате сольватации энергия молекул в растворе всегда меньше, чем в газовой фазе. Этот выигрыш в энергии называется **энергией сольватации** (ΔH_{solv}). Изменяется в пределах 25-100 ккал/моль. Причем, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ , тем выше энергия сольватации ΔH_{solv} .

Органические реакции с точки зрения влияния на них **электростатической сольватации** можно разделить на три основные группы:

- 1) реакции между двумя ионами, например, азосочетание, щелочное плавление сульфокислот;
- 2) реакции между ионом и диполем, например, реакции сульфирования, нитрования;
- 3) реакции между двумя диполями, например, радикальные реакции.

ИОН – ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Изменение константы скорости реакции в растворителе (k) по сравнению с константой (k_0) для газовой фазы зависит от диэлектрической проницаемости среды:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}^\ddagger k_B T} \right),$$

где Z_a и Z_b – заряды ионов;

e^2 - квадрат заряда электрона;

r_{AB}^\ddagger - радиус активированного комплекса;

k_B – постоянная Больцмана;

T – температура.

Иначе
$$\ln k = f \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$$

Рассмотрим 2 случая.

1) Z_a и Z_b – одноименно-заряжены. Выражение в скобках имеет положительное значение и с ростом ϵ величина k увеличивается. Например, при взаимодействии двух катионов, каждый из них несет заряд +1, а TS характеризуется +2 зарядом. TS, имеющее больший положительный заряд, сольватируется сильнее, чем исходные реагенты и характеризуется большим значением ΔH_{solv} . Это приводит к уменьшению энергии активации и к увеличению ее скорости с увеличением ϵ .

2) Z_a и Z_b заряжены разноименно. Выражение в скобках принимает отрицательное значение и с увеличением ϵ значение k уменьшается. При этом заряд TS существенно уменьшается, в результате TS сольватируется меньше, чем исходное состояние, энергия активации увеличивается с увеличением ϵ , скорость реакции уменьшается.

ИОН – ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Характеризуется уравнением:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon k_B T} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^\ddagger} \right)$$

Z – заряд иона;

r – радиус иона;

r^\ddagger – радиус переходного состояния.

Так как r всегда меньше r^\ddagger , то с увеличением ϵ значение k уменьшается, не зависимо от заряда иона.

ДИПОЛЬ – ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

описывается уравнением:

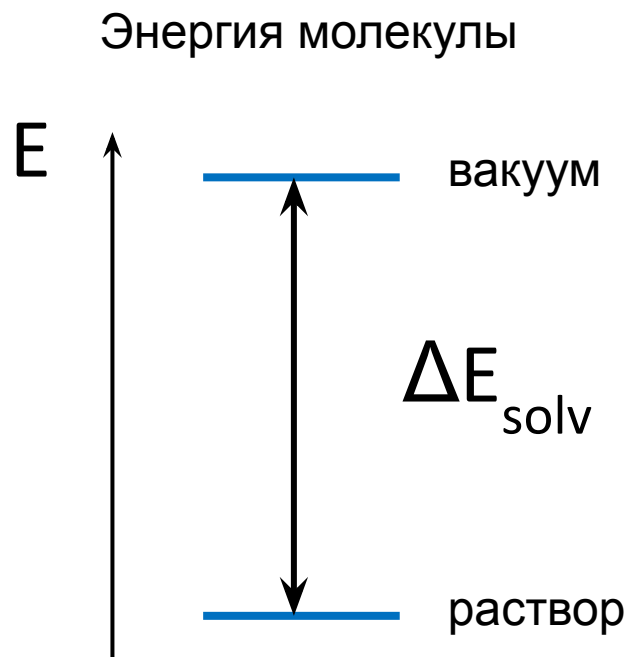
$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right) \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right)$$

$\mu_A, \mu_B, \mu_{\ddagger}$ - дипольные моменты реагентов А, В и TS:

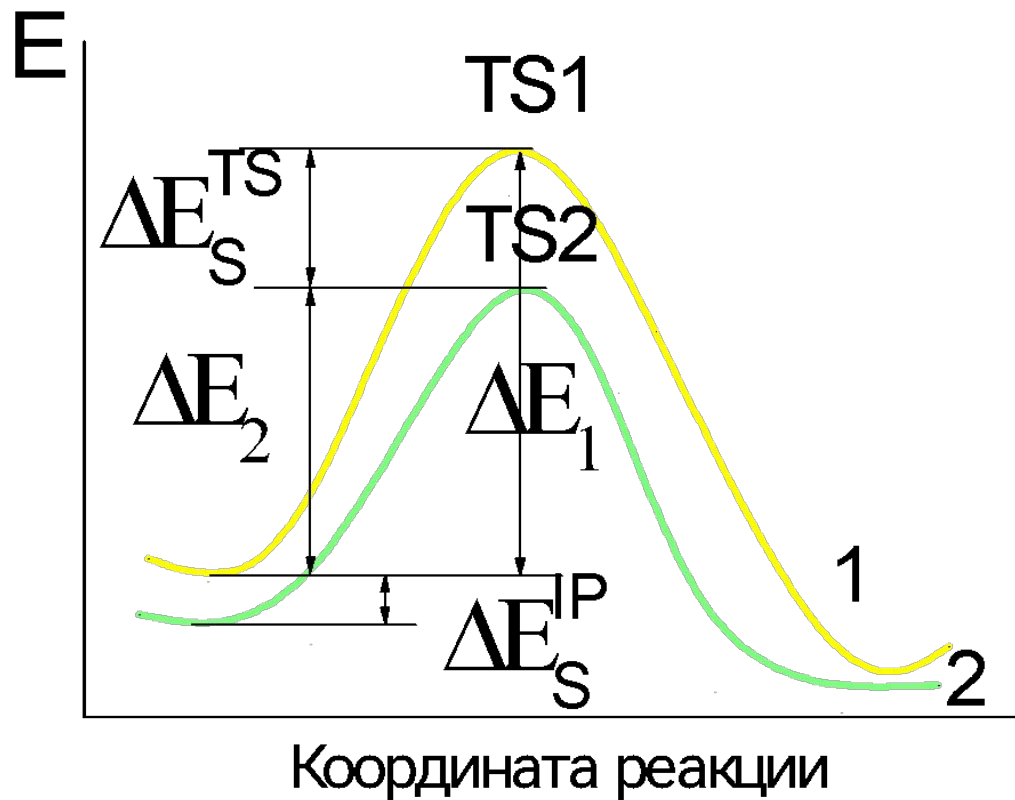
r_A, r_B, r_{\ddagger} - их радиусы.

С ростом ε , значение k увеличивается.

ТЕОРИЯ ХЬЮЗА-ИНГОЛЬДА



Согласно этой теории растворитель за счет электростатической сольватации **изменяет** энергию исходного и переходного состояний реакции. При этом, чем сильнее выражен заряд, тем сильнее взаимодействие с растворителем. Это взаимодействие усиливается также с ростом диэлектрической проницаемости среды. В результате разность энергий TS и исходного состояний (энергия активации) изменяется, что влечет за собой изменение скорости реакции.



Энергетический профиль реакции в газовой фазе (1) и в растворителе (2).

ΔE_S^{TS} и ΔE_S^{IP} энергия сольватации переходного и исходного состояний реакции;

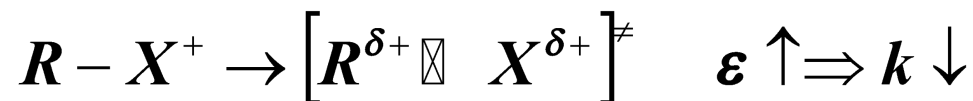
ΔE_1 и ΔE_2 энергия активации реакции в газовой фазе (1) и в растворителе (2).

$$\Delta E_S^{TS} > \Delta E_S^{IP} \quad \Delta E_1 > \Delta E_2 \quad k_1 < k_2$$

Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакций

RE

TS



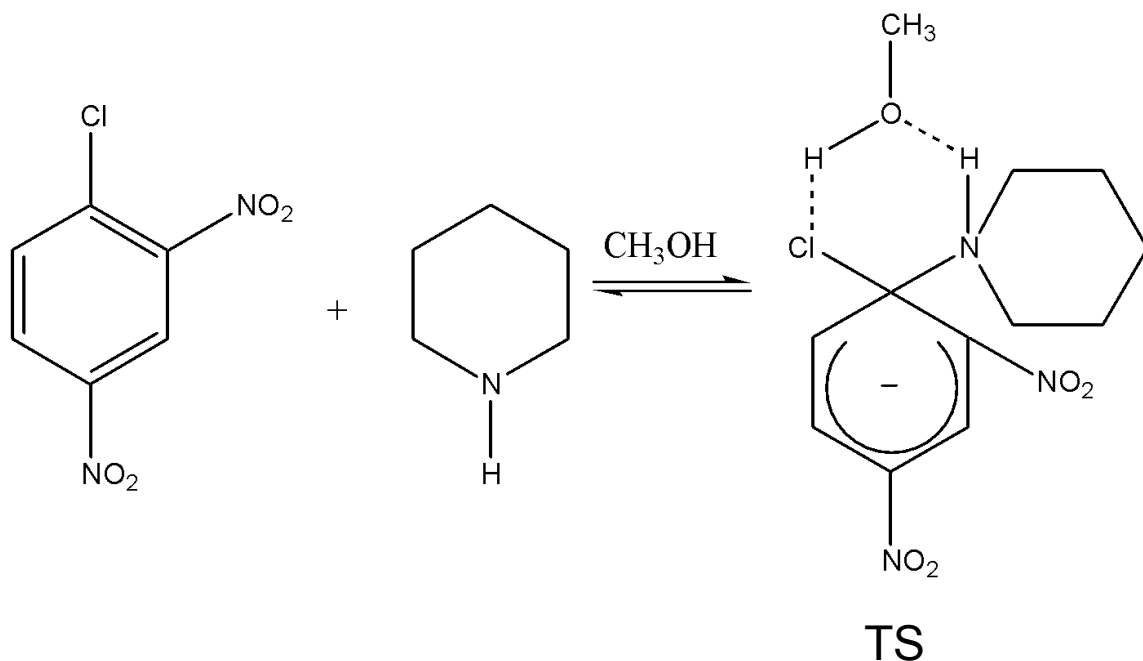
Если в TS возникают ионные заряды или концентрируются уже имеющиеся, то с увеличением полярности растворителя скорость реакции увеличивается и наоборот, при нейтрализации заряда в TS значение константы скорости уменьшается.

Однако эта теория учитывает только электростатическую сольватацию. Поэтому часто встречаются исключения, вызванные спецификой сольватации.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

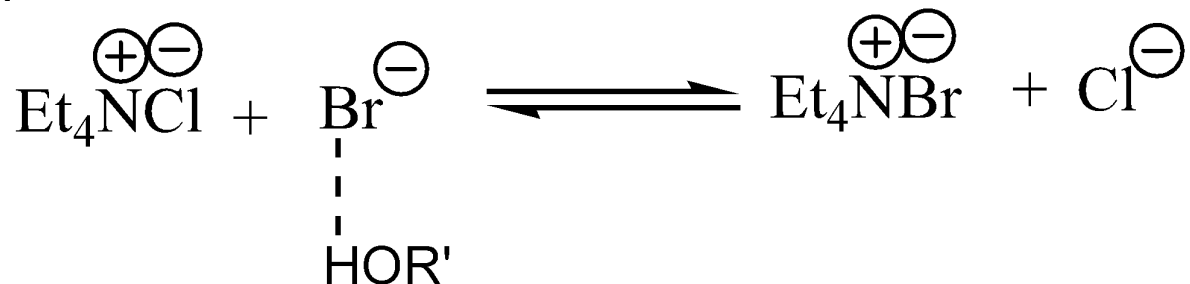
Проявляется тогда, когда между растворяемым веществом и растворителем возникают водородные или иные связи в результате образования различных комплексов.

В случае **специфической сольватации** (СС) происходит более тесное взаимодействие между субстратом и молекулами растворителя, нежели в случае электростатической сольватации. Особенно сильно это проявляется в случае *протонных растворителей*. При этом СС может оказывать влияние на строение и энергетику как исходных веществ, так и TS реакции.



Дополнительная стабилизация TS достигается за счет образования водородных связей между атомом водорода пиперидина и атомом кислорода метанола, а также между атомом хлора субстрата и водорода OH-группы растворителя. В результате образуется шестичленный цикл (4 ковалентные и 2 водородные связи). Это приводит к стабилизации TS, снижению энергии активации и к увеличению скорости реакции в целом.

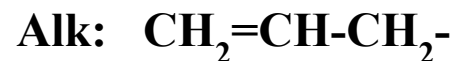
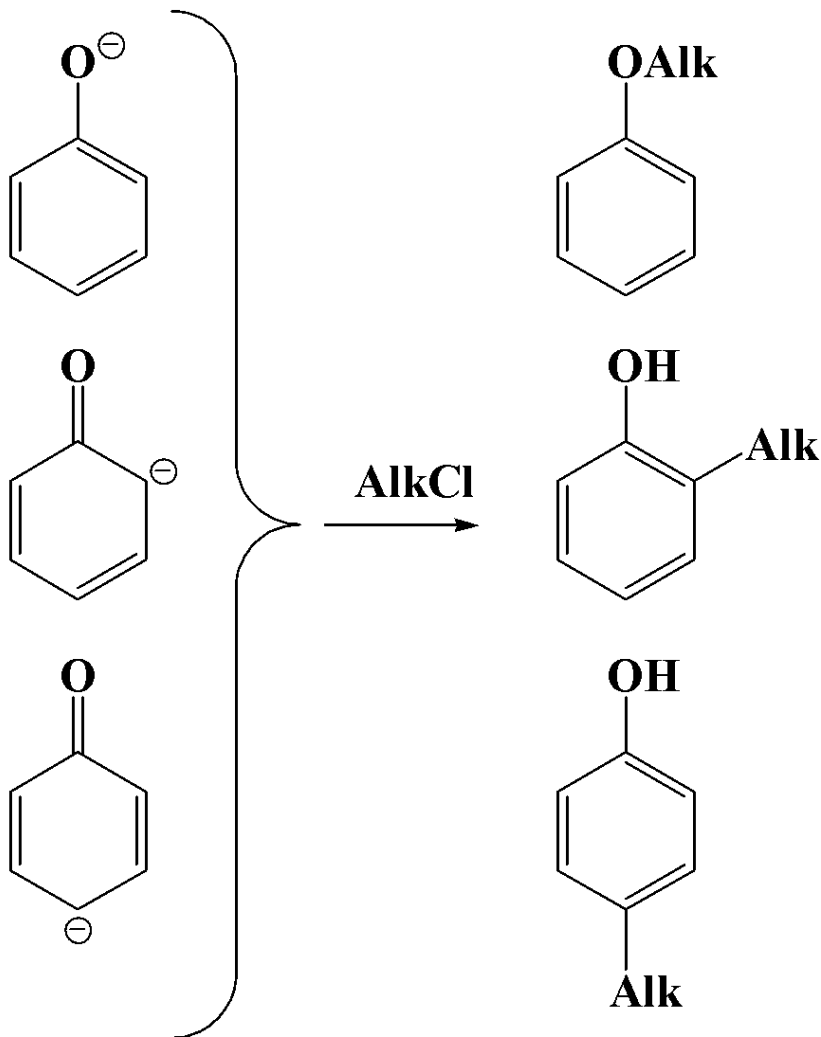
Реакция замедляется, если специфическая сольватация стабилизирует исходные вещества сильнее переходного состояния. При этом активность реагента уменьшается за счет делокализации заряда на реагенте, либо за счет уменьшения электронной плотности на реакционном центре. Особенно сильно это влияние проявляется на реагентах, являющихся анионами.



В протонных растворителях (спиртах) анионы брома образуют водородные связи с молекулами растворителя, что уменьшает величину эффективного отрицательного заряда на бромид-анионе и, тем самым, скорость реакции в целом. В апротонных растворителях, неспособных к образованию водородных связей с реагентом, скорость таких реакций увеличивается в несколько десятков раз.

Влияние сольватации на реакционную способность амбидентных ионов

Растворители могут в различной степени сольватировать реакционные центры амбидентных ионов и, тем самым, менять направление реакции.



Растворитель	O-Alk, %	C-Alk, %
Диоксан (апрот.)	100	0
DMFA (апрот.)	100	0
Вода (прот.)	49	41
CF_3COOH	37	42
Фенол	22	77

Растворители, содержащие активный атом водорода, образуют прочные сольваты с субстратом PhO^- . В результате на нем уменьшается отрицательный заряд, что снижает реакционную способность по атому кислорода. Протонодонорные растворители дестабилизируют переходное состояние алкилирования по атому кислорода и, напротив, существенно стабилизируют TS при C-алкилировании. Таким образом, в апротонных растворителях (диоксан, ДМФА) возможно только O-алкилирование, тогда как в протонодонорных растворителях доля продуктов C-алкилирования велика.

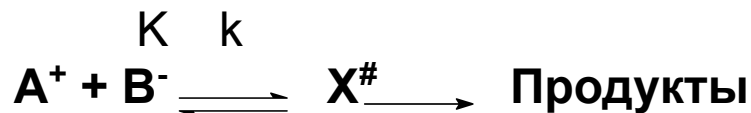
Влияние поляризуемости растворителя

Под **поляризуемостью** понимается способность молекул поляризоваться под действием внешнего электростатического поля. Молекулы органических растворителей характеризуются поляризуемостью μ . При этом поляризуемость изменяется симбатно диэлектрической проницаемости ϵ . Поэтому приведенные выше рассуждения относительно влияния диэлектрической проницаемости ϵ на скорость органических реакций, справедливы и для влияния поляризуемости μ .

Ионная сила раствора

Установлено, что скорость ионной реакции зависит от ионной силы раствора. Так как ионную силу раствора можно изменить добавлением инертной соли, то это явление называют первичным солевым эффектом.

Рассмотрим ионную реакцию:



Относительная активность a_i i -го вещества в растворе:

$$a_i = \gamma_i c_i,$$

где c_i — концентрация и γ_i — коэффициент активности.

В соответствии с законом Дебая — Хюккеля коэффициент активности иона i с зарядом z_i связан с ионной силой I как

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

где A — постоянная Дебая—Хюккеля;

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

ионная сила.

Зависимость константы скорости реакции от ионной силы раствора определяется соотношением Бренстеда — Бьеррума:

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

где k – константа скорости, k_0 – константа скорости при бесконечном разбавлении, т.е. при нулевой ионной силе и коэффициентах активности, равных единице.

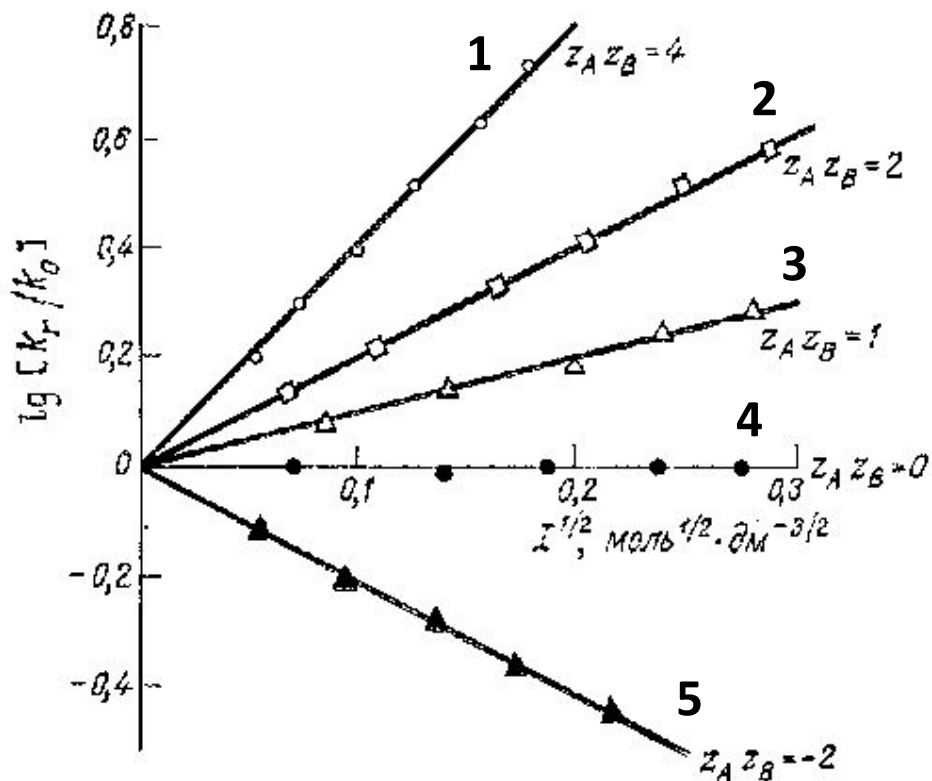
Оно предсказывает линейную зависимость $\lg k$ от \sqrt{I} с тангенсом угла наклона, равным $2Az_A z_B$ и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $\lg k_0$.

Для водных растворов при 25°C постоянная Дебая — Хюккеля $A = 0.51 \text{ дм}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$.

Преобразуем последнее уравнение:

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right) = 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

Зависимость $\lg(k/k_0)$ от \sqrt{I} является линейной. Прямые для реакций одноименно заряженных ионов имеют положительный наклон, тогда как для разноименных – отрицательный.



Зависимость $\lg(k_r/k_0)$ от $I^{1/2}$ для ионных реакций:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$;
2. $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
3. $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$;
4. $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$.

Солевой эффект реакций (1-3) **положительный**, т. е. скорость с увеличением ионной силы растет. В случае реакций между противоположно заряженными ионами (5) наклон отрицательный. Это соответствует **отрицательному солевому эффекту** и уменьшению скорости реакции при возрастании ионной силы.

В реакциях ионов с нейтральными молекулами (кислотный или щелочной гидролиз сложных эфиров) первичный солевой эффект не наблюдается (4).

Вторичный солевой эффект заключается в том, что внесенный электролит приводит к уменьшению коэффициентов активности слабых электролитов. Степень их диссоциации уменьшается, что приводит к снижению скорости реакции.

$$a_i = \gamma_i C_i$$

