

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

В общем случае мы можем написать

$$\Delta v^{\ddagger} = \Delta v_0^{\ddagger} + \Delta v_s^{\ddagger} - \Delta v_{i,s} \quad (2)$$

Здесь Δv_0^{\ddagger} — изменение объема при образовании одного моля активированного комплекса в отсутствие растворителя; Δv_s^{\ddagger} — дополнительное изменение объема, обусловленное «сольватацией» или растворением активированного комплекса (на моль его); $\Delta v_{i,s}^{\ddagger}$ — изменение объема при сольватации (или растворении) в данном растворителе исходных компонентов (в расчете на образование 1 моля активированного комплекса). Из величин, входящих в уравнение (2), последняя может быть непосредственно определена экспериментально; значение Δv^{\ddagger} находят расчетом по уравнению (1) из кинетических данных.

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

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

В отсутствие «сольватации» активированного комплекса имеет место приближенное равенство

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

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

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

Анализ всех возможных случаев влияния растворителя на изменение константы скорости реакции с давлением для реакций различных типов, протекающих в жидкой фазе, приводит к выводу о том, что вопрос об участии растворителя в реакции, т. е. о «сольватации» активированного комплекса, может быть решен на основании расчета значений величины ($\Delta v_0^{\ddagger} + \Delta v_{i,s}$) в различных растворителях.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Поступило
10 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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