

54  
A 81



Химический факультет

На правах рукописи

Д.ГЕХЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИЗА  
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СМЕСЯХ ВОДЫ  
С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

(073 - физическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК  
Работа выполнена на кафедре химической кинетики Химического факультета Московского Государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научные руководители: член-корр.АН СССР, доктор хим.наук И.В.Березин, кандидат хим.наук Н.Ф.Казанская.

Официальные оппоненты: доктор хим.наук М.И.Шапаронов, кандидат хим.наук В.М.Поваров.

Ведущее научно-исследовательское учреждение - Харьковский Государственный университет имени А.М.Горького, кафедра физической химии.

Автореферат разослан " " 1971 г.  
Защита диссертации состоится " " 1971 г.  
на заседании Ученого Совета № 2 отделения физической химии Химического факультета МГУ.

Проси Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Ученый секретарь  
кандидат химических наук

А.А.Кубасов

54  
АЗ1  
В настоящее время общепринято, что в случае протекания реакции в жидкой фазе кроме полярности среды, т.е. диэлектрической проницаемости ( $D$ ) среды, на скорость и механизм реакции могут оказывать существенное влияние специфические структурные и сольватационные эффекты, не охватываемые в настоящее время электростатической теорией. Константа скорости бимолекулярной реакции может быть записана следующим образом:

$$k = \alpha \frac{kT}{h} K^* \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^*} \quad (1)$$

где  $\gamma_A, \gamma_B$  и  $\gamma^*$  - соответствующие коэффициенты активности исходных соединений и переходного состояния. Численные значения коэффициентов активности зависят как от электростатических свойств системы, так и от специфических (неэлектростатических) взаимодействий. Уравнение (1) можно записать иначе, разделив электростатический и неэлектростатический эффекты:

$$k_0 k = k_0 \left( \alpha \frac{kT}{h} K^* \right) + k_0 \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^*} + k_0 \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\epsilon \gamma^*} \quad (2)$$

Современные электростатические теории растворов дают возможность рассчитать величину второго члена правой части в уравнении (2) на основе знания  $D$  среды. Следовательно, знание кинетических констант скоростей реакций позволит оценить неэлектростатический вклад, т.е. сделать выводы о структуре и сольватации активированного комплекса и структурных изменениях растворителя.

Целью настоящей работы было получение данных о характере протекания промежуточных стадий и о структуре переходного состояния в процессе реакций гидролиза. В связи с этим проводилось исследование кинетических особенностей протекания некоторых реакций гидролиза в смесях воды с органическими растворителями в широких диапазонах концентраций последних в зависимости от изменения кислотности среды и ионной силы раствора.

Исследование гидролитических реакций в водно-органических растворах можно провести экспериментальными методами, которые дают возможность прямо определить константу скорости реакции (н.ск.р.) второго порядка. Однако эти методы не позволяют установить зависимость скорости реакции от кислотности среды в больших диапазонах изменения кислотности среды, а так-

же не могут быть использованы при изучении достаточно быстрых реакций (период полупревращения порядка нескольких минут). В этих случаях могут быть применены методы спектрофотометрии и потенциометрического титрования (рН-стат). Однако, следовало показать, какие ограничения накладываются на оба метода при исследовании реакций, протекающих в смесях воды с органическими растворителями. В настоящей работе с этой целью было проведено специальное исследование, показавшее, что стеклянный электрод достаточно чувствителен к изменениям кислотности среды в смешанных с водой растворителях и с успехом может быть применен для кинетических исследований.

В работе исследовано влияние растворителей на скорость и механизм следующих реакций гидролиза ряда сложных эфиров в смесях воды с диоксаном, тетрагидрофураном (ТГФ), ацетоном, ацетонитрилом, диметилсульфоксидом (ДМСО), метанолом и этанолом:

1. Нейтральный гидролиз дифенилоксалата (ДФО) и диэтилоксалата (ДЭО) (диполь-дипольная реакция).
2. Щелочной гидролиз ДФО и ДЭО (ион-дипольная реакция).
3. Щелочной гидролиз монофенилоксалата (МФО) (ион-ионная реакция).

Константа скорости реакции гидролиза сложных эфиров, катализируемая ионами гидроксония и гидроксида, описывается уравнением:

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{H}}^i [\text{H}] + k_{\text{OH}}^i [\text{OH}] \quad (3)$$

где  $k_{\text{exp}}$  - экспериментальная константа скорости реакции (н.с.р.) первого порядка, определяемая по методу начальной скорости расщепления исследуемого эфира (E):

$$k_{\text{exp}} = - \left( \frac{d[E]}{dt} \right)_{t=0} \cdot 1/[E]_0 ;$$

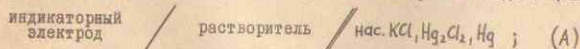
$k_{\text{H}}^i, k_{\text{OH}}^i$  - н.с.р. второго порядка кислотного или щелочного гидролиза сложного эфира;  $k_{\text{H}_2\text{O}}^i$  - н.с.р. первого порядка нейтрального гидролиза.

Активность ионов водорода, измеряемая потенциометрически, меняется при переходе от растворителя к растворителю и поэтому для исследований реакций гидролиза сложных эфиров в смешанных с водой растворителях была использована относитель-

ная шкала кислотности  $\text{p}a_{\text{H}}^*$ , относящаяся к данному растворителю как стандарту:

$$\text{p}a_{\text{H}}^* = -\lg(m_{\text{H}} \cdot s_{\text{H}}) = \text{pH} - \delta \quad (4)$$

где  $m_{\text{H}}$  - моляльность ионов водорода; pH - инструментальное значение кислотности среды, полученное измерением э.д.с. цепи:



$s_{\text{H}}$  - концентрационный коэффициент активности;  $\delta$  - фактор трансформации для перевода инструментального значения pH в шкалу кислотности  $\text{p}a_{\text{H}}^*$ .  $\delta = E_{\text{D}} - \lg m_{\text{H}}$ , где  $m_{\text{H}}$  - первичный эффект среды (единицы нулевой или сольватационный коэффициент активности) и  $E_{\text{D}}$  - жидкостный (диффузионный) потенциал на границе растворитель-электрод сравнения.

Концентрацию водородных и гидроксильных ионов в водно-органических растворителях можно выразить на основе шкалы кислотности  $\text{p}a_{\text{H}}^*$  следующим образом:

$$\lg m_{\text{H}} = \delta - \text{pH} - \lg s_{\text{H}} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \lg m_{\text{OH}} &= \text{pH} - \delta - [\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \lg(m_{\text{H}} \cdot m_{\text{OH}})] - \lg s_{\text{OH}} \\ &= \text{pH} - \delta - \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}^* - \lg s_{\text{OH}} \quad (6) \end{aligned}$$

где  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  (или  $K_{\text{H}_2\text{O}}^*$ ) - ионное произведение воды, относящееся к воде (или данному растворителю) как стандарту. После подстановки выражений (5) и (6) в (3) получим:

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{H}}^i \cdot 10^{\delta - \text{pH}} \cdot \frac{1}{s_{\text{H}}} + k_{\text{OH}}^i \cdot 10^{\text{pH} - \delta} \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{OH}}} \cdot \frac{1}{s_{\text{OH}}} \quad (7)$$

Если учесть в уравнении (7) концентрационные коэффициенты активности  $s_{\text{H}}$  или  $s_{\text{OH}}$ , тогда н.с.р.,  $k_{\text{H}}^i$  или  $k_{\text{OH}}^i$  будет зависеть только от первичного эффекта среды,  $m_{\text{H}}$  или  $m_{\text{OH}}$ . Как следует из уравнения (7), для обработки кинетических данных необходимо знать величины  $\delta$  и  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}^*$ .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ  $\delta$ . Для того, чтобы определить фактор  $\delta$  из уравнения (4), нужно знать величины  $m_{\text{H}}$ ,  $s_{\text{H}}$  и pH. Коэффициент активности  $s_{\text{H}}$  был рассчитан при помощи уравнения

Добан-Хиккеля для раствора с известной концентрацией водородных ионов, а значение рН было определено путем измерения э.д.с. цепи (А). В качестве индикаторных электродов были использованы водородный и стеклянный электроды. На рис.1 представлена зависимость полученных значений  $\delta$  от молярной доли органического растворителя в смесях воды с семью органическими компонентами при температурах 20 и 25°C.

**ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ**  $K_{H_2O}^*$ . Знание величины  $\delta$  дает возможность измерить значение  $pK_{H_2O}^*$  при помощи цепи (А). Для этого было определено значение выражения  $pH - \delta - \lg \gamma_{OH^-}$  (см. уравнение (6) при нулевой ионной силе. Значения  $pK_{H_2O}^*$  для семи смесей воды с органическими растворителями приведены на рис.2 (в размерности моль<sup>2</sup>/кг<sup>2</sup>).

По мере возрастания содержания органического растворителя концентрационное ионное произведение воды уменьшается, причем влияние апротонных растворителей значительно больше, чем влияние протонных. Известно, что способность протонных растворителей сольватировать ион гидроксидов заметно больше в сравнении с апротонными. Это может быть справедливо в некоторой степени и для иона гидроксония. Относительно малое изменение величины  $pK_{H_2O}^*$  в присутствии метанола и этанола можно объяснить малой величиной произведения первичных эффектов среды, т.е.

$\lg (\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-})$ . Возможной причиной этого может быть свойство спиртовых молекул (особенно метанола) встраиваться в структуру воды без существенного нарушения водородного связывания и способности системы к сольватации. С другой стороны, в системах апротонных растворителей с водой происходит значительное перераспределение водородных связей, что особенно относится к системам ДМСО-вода и диоксан-вода. В присутствии этих апротонных растворителей выражение  $\lg (\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-})$  может достигать сравнительно больших значений.

Физико-химические свойства и молекулярно-кинетические исследования смесей апротонных растворителей с водой указывают на уменьшение сил взаимодействия между ними в ряду: ДМСО > диоксан > ТГФ > ацетон > ацетонитрил. Примерно в таком же ряду увеличивается и ионное произведение воды  $K_{H_2O}^*$ . По-видимому, справедливо следующее правило: чем сильнее взаимодействие между водой и апротонным растворителем, тем меньше концентрация

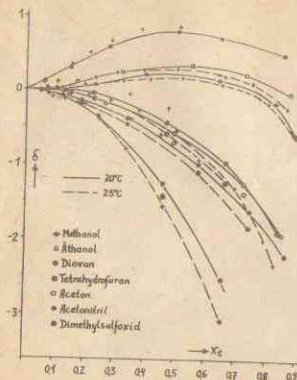


Рис.1. Изменение значения  $\delta$  от  $X_2$  (+: литературные данные при 25°C):

- ⊖ Метанол-вода.
- Этанол-вода.
- \* Диоксан-вода.
- ⊙ Тетрагидрофуран-вода.
- ацетон-вода.
- Ацетонитрил-вода.
- ⊙ Диметилсульфоксид-вода.

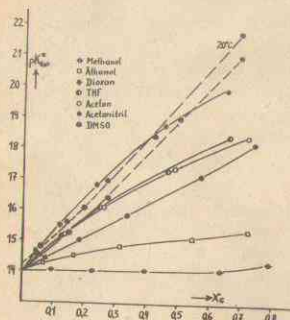
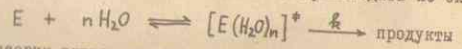


Рис.2. Изменение величины  $pK_{H_2O}^*$  от  $X_2$  при 25°C.

водородных и гидроксильных ионов и тем больше их активность.  
**ГИДРОЛИЗ ДФО И ДЭО ВОДОЙ** (диполь-дипольная реакция). Нейтральный гидролиз ДФО и ДЭО, т.е. диапазон инструментальных значений pH, при которых экспериментальная к.с.р. не зависит от кислотности среды, достаточно широк (рис.3).

По мере увеличения концентрации органического растворителя в реакционной смеси, происходит расширение области нейтрального гидролиза до более основных значений pH. Например, для системы ДМСО-вода при концентрации ДМСО около 90 вес.-% область нейтрального гидролиза увеличивается примерно на 4 pH-единицы. Смещение перехода от нейтрального гидролиза к щелочному, очевидно, связано с уменьшением ионного произведения воды.

Гидролиз сложных эфиров водой может происходить по схеме



Применив теорию активированного комплекса к этой реакции, получим выражение для экспериментальной к.с.р.:

$$\lg k_{H_2O, \text{exp}} = \lg \left( \frac{kI}{h} K^* \right) + \lg \frac{f_E}{f_E^*} + n \lg a_{H_2O} \quad (8)$$

На рис.4 представлена логарифмическая зависимость между экспериментальной к.с.р. (размерность сек<sup>-1</sup>) и активностью воды. Из рис.4 следует, что в данной системе вода-органический растворитель выражение  $\lg (f_E / f_E^*)$  (см. уравнение (8)) сохраняется существенно постоянным или мало меняется по сравнению с изменением величины  $\lg k_{H_2O, \text{exp}}$ . Следовательно, активированный комплекс должен представлять собой дипольную, а не ионную частицу, со свойствами более подобными исходному чем конечному состояниям. Этот вывод также подтверждается отсутствием влияния нейтральной соли (NaCl) на процесс гидролиза в различных системах вода-апротонный растворитель.

Наклоны прямых, полученные для различных растворителей на рис.4, меняются в зависимости от природы растворителей. Обнаруживается корреляция между силами взаимодействия молекул воды с апротонными растворителями (или молекул воды между собой) и величиной наклона в ряду:  
 ДМСО > (вода) > диоксан > ТГФ > ацетон > ацетонитрил.

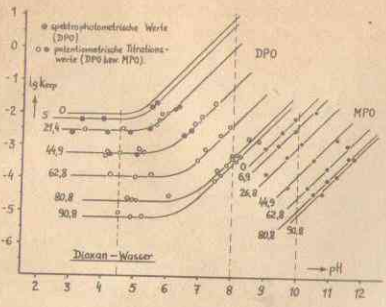


Рис.3. pH-зависимость нейтрального гидролиза ДФО (ДФо) и щелочного гидролиза ДФО и МФО (МФО) в системе диоксан-вода при 25°C (на кривых указано содержание диоксана в вес.-%)

- спектрофотометрические значения;
- ◻ значения потенциометрического титрования.

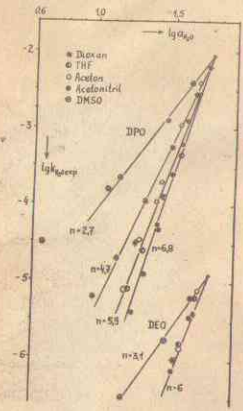
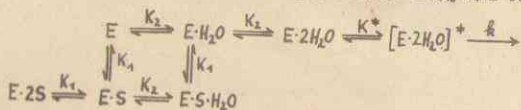


Рис.4. Логарифмическая зависимость экспериментальной к.с.р. нейтрального гидролиза ДФО и ДЭО (ДЭо) от активности воды.

Чем сильнее такое взаимодействие, тем меньше  $\eta$  (рис.4). В приведенном ряду для растворителей, стоящих с правой стороны от воды, характерны значения  $\eta \geq 5$ , а для растворителей, стоящих с левой стороны от воды, т.е. ДМСО, характерны значения  $\eta \leq 3$ . Таким образом, для чистой воды можно принять значение  $\eta$  равным 3-4. Значение наклона  $\eta$  можно интерпретировать как изменение общего числа молекул воды, участвующих в сольватации при переходе начального состояния в активированное. Это число  $\eta$  должно, по-видимому, включать какое-то количество молекул воды, непосредственно принимающих участие в акте химического превращения. На это указывают активационные параметры  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$ , которые при молярной доле  $X_S \approx 0,3$  мало зависят от природы растворителя и равны  $15,8 \pm 0,5$  ккал/моль или  $-25 \pm 2$  э.е. соответственно, а также зависимость  $\lg k_{H_2O \text{ exp}}$  от молярной доли. В этой зависимости для всех систем вода-апротонный растворитель при одинаковой молярной доле значения  $\lg k_{H_2O \text{ exp}}$  мало отличаются (рис.5). Это согласуется с предположением об образовании одного и того же активированного комплекса, независимо от природы и состава растворителей. Для гидролиза ДЭО в воде  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$  равны  $14,6$  ккал/моль и  $-34$  э.е. Значение  $\Delta S^*$  указывает на сложное строение активированного комплекса. Если предположить, что этот комплекс включает в себя три частицы, т.е. сложный эфир и две молекулы воды, то схема реакции может быть представлена следующим образом:



где  $S$  - органический растворитель. Если пренебречь концентрацией всех комплексных образований кроме  $E \cdot 2S$  можно написать:

$$\lg k_{H_2O \text{ exp}} = \lg (kK^*) + \lg (K_2^2/K_1^2) - \lg \frac{[S]^2}{[H_2O]^2}$$

На рис.5 представлена зависимость  $\lg k_{H_2O \text{ exp}}$  от  $\lg ([S]/[H_2O])$ . В отличие от рис.4, а также от зависимости  $\lg k_{H_2O \text{ exp}}$  от  $I/D$ , где кривые для отдельных систем сильно расходятся, в этом

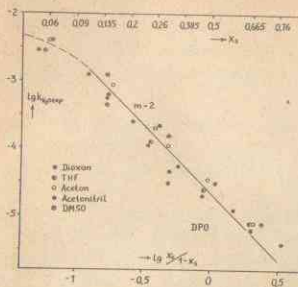


Рис.5. Логарифмическая зависимость  $k_{H_2O \text{ exp}}$  от отношения концентраций органического растворителя и воды.

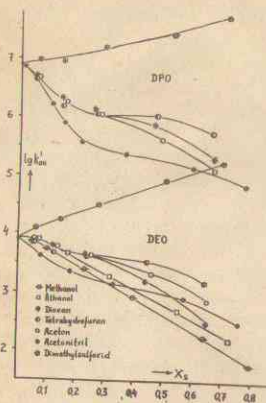
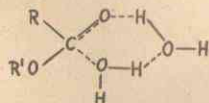


Рис.6. Зависимость щелочного гидролиза ДФО и ДЭО от молярной доли  $X_S$  при  $25^\circ\text{C}$ .

случае не наблюдается таких сильных отличий. Полученный наклон со значением  $m = 2$  может быть интерпретирован как число молекул воды, образующее с эфиром активированный комплекс. Мы отдаем предпочтение образованию следующего активированного комплекса:



Возможно, что между значениями  $n$  (рис. 4) и  $m$  (рис. 5) справедливы следующее соотношение:

$$n = m + (n - m),$$

где  $n - m$  - изменение числа молекул воды, входящих во внешнюю сольватационную сферу, при переходе исходного состояния в активированное.

**Щелочной гидролиз ДФО и ДЭО** (ион-дипольная реакция). В соответствии с уравнением (?) для всех растворителей было показано, что независимо от природы и состава растворителей порядок реакции относительно гидроксильного иона (рис. 3), а также относительно эфира, является первым (механизм основного бимолекулярного ацильного расщепления  $V_{AC} 2$ ).

На рис. 6 изображено изменение к.ск.р. щелочного гидролиза ДФО и ДЭО (размерность л/моль.сек) от молярной доли органического растворителя. В отличие от нейтрального гидролиза в тех же растворителях, различия между отдельными к.ск.р. при одинаковой молярной доле намного больше. Эффект растворителя в смысле уменьшения к.ск.р. для ДЭО, по сравнению с ДФО, заметен меньше. Для объяснения этого факта можно предположить различную делокализацию отрицательного заряда при карбонильном кислороде в переходном состоянии и усиление взаимодействия этого состояния с растворителем, приводящее к возрастанию его стабилизации в случае гидролиза ДЭО.

Экспериментальные данные по значениям к.ск.р. могут быть представлены в виде логарифмической зависимости от концентрации (или активности) воды согласно уравнению:

10

$$\lg k'_{он} = \lg \left( x \frac{kT}{h} k^* \right) + \lg \frac{V_e \cdot V_{он} \cdot V_{н_0}^n}{V_*} + n \lg [H_2O]$$

В некоторых диапазонах между  $\lg k'_{он}$  и  $\lg [H_2O]$  соблюдается пропорциональность с наклонами между 1,1 и 2,2. Для системы ДМСО-вода значение наклона равно  $-0,85$  (ДФО) или  $-1,1$  (ДЭО). Поскольку можно предположить, что коэффициенты активности могут меняться с изменением состава растворителя, идеальная линейная зависимость между  $\lg k'_{он}$  и  $\lg [H_2O]$  (или  $\lg a_{H_2O}$ ) может и не соблюдаться в широком диапазоне концентрации (или активности) воды. Приведенные наклоны делают вероятным предположение об участии воды в стадии, лимитирующей скорость реакции. Обратная по знаку зависимость  $\lg k'_{он}$  от  $\lg [H_2O]$  (или  $\lg a_{H_2O}$ ) в системе ДМСО-вода может быть объяснена предположением Томмилы, что активность гидроксильных ионов обратно пропорциональна квадрату концентрации (или активности) воды.

Зависимость  $\lg k'_{он}$  от  $I/D$  (рис. 7) показывает, что отдельные системы сильно отличаются друг от друга. На основе наклонов начальных линейных участков зависимостей  $\lg k'_{он}$  от  $I/D$  могут быть рассчитаны "радиусы" активированного комплекса. По уравнению Амиса

$$\ln k'_D = \ln k'_{D, \infty} + \frac{z \cdot e \cdot \mu}{kT \cdot r_D^2 \cdot D}$$

и Лайдлера-Ландскренера

$$d \lg k'_{он} / d(I/D) = \frac{1,3 \cdot 10^9}{6^3 \cdot T} (2,8^2 - 2,8^2 - 22,68)$$

$T_*$  или  $V_*$  имеют размеры молекулярных расстояний (в среднем от 1,5 до 2,5 Å). Значения  $V_*$ , полученные на основании модели Лайдлера-Ландскренера, предполагающей участие молекулы воды при образовании активированного комплекса при щелочном гидролизе сложных эфиров, сходятся лучше.

Зависимость  $\lg k'_{он}$  от  $I/D$  (рис. 7) может быть использована для оценки специфических (неэлектростатических) эффектов различных растворителей ( $\frac{V_e V_{он} V_{н_0}^n}{V_*} \cdot \frac{V_{н_0} V_{он} V_{н_0}^n}{V_*}$ ) (см. уравнение (2) на процесс гидролиза:

1. В системах метанол-вода и этанол-вода хорошо соблюдаются требования электростатической теории, поскольку  $\lg k'_{он}$

11

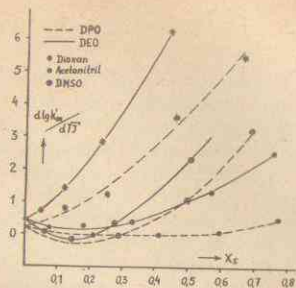


Рис.8. Влияние состава растворителя на солевой эффект ( $NaCl$ ) щелочного гидролиза ДФО и ДЗО при  $25^{\circ}C$ .

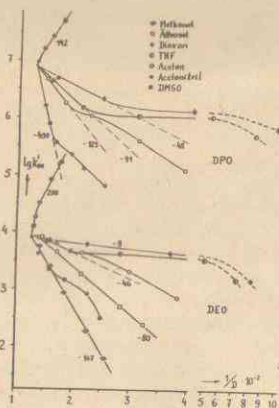


Рис.7. Зависимость  $lg k'_{om}$  щелочного гидролиза ДФО и ДЗО от обратной величины диэлектрической проницаемости среды.

линейно зависит от  $1/D$ . Отсюда следует, что численное значение неэлектростатического вклада близко к единице; в системе этанол-вода оно несколько выше. Система метанол-вода может быть принята в качестве стандартной системы при сравнении с данными, полученными в смесях воды с другими органическими растворителями.

2. В системе ДМСО-вода неэлектростатический вклад принимает очень большие значения, вследствие этого влияние  $D$  на скорость реакции перекрывается другими сильными эффектами. Наши результаты для этой системы свидетельствуют о сильном увеличении первичного эффекта среды,  $m'_{\text{кон}}$ , и не обнаруживают повышения сольватации активированного комплекса.

3. В остальных системах апротонный растворитель-вода наблюдается дифференцирующее влияние растворителя на реакцию гидролиза. Для всех исследованных систем апротонный растворитель-вода к.с.р. при одинаковой  $D$  уменьшается в ряду: ДМСО > диоксан > ТГФ > ацетон > ацетонитрил. В том же ряду уменьшается неэлектростатический вклад, т.е. увеличивается основное влияние  $D$  на процесс гидролиза и наблюдается уменьшение сил взаимодействия между молекулами апротонного растворителя и водой.

Анализ зависимости  $lg k'_{om}$  от  $1/D$  показывает, что отклонения от линейности начинают проявляться сильнее всего при молярной доле апротонного растворителя  $X_2$ , равной 0,1-0,2. Зависимости, полученные для этих систем могут быть объяснены структурными изменениями в растворах. Электростатическая теория реакций в растворах этих изменений количественно не учитывает. По-видимому, переход от области стабилизации структуры воды органическими растворителями в область разрушения структуры воды ("бесструктурная область"), наблюдающийся при  $X_2$  равной 0,1-0,2, сопровождается в кинетике гидролиза сложных эфиров увеличением скорости реакции за счет специфической (неэлектростатической) сольватации отдельных частиц. В нашем случае, по-видимому, имеет место некоторая избирательная сольватация активированного комплекса полярными и способными к образованию водородных связей молекулами воды.

На наличие специфических структурных и сольватационных явлений в смесях воды с апротонными растворителями указывают дан-



ные по солевому эффекту  $NaCl$  (рис.8). Зависимость  $d \lg k'_{on} / dI^2$  ( $I$  - ионная сила раствора) от молярной доли  $X_s$  проходит через минимум для системы ДМСО-вода (и слабее для системы ацетонитрил-вода) также около  $X_s = 0,1-0,2$ . При молярной доле  $X_s > 0,3$  солевой эффект в системе ДМСО-вода значительно выше в сравнении с солевым эффектом в системе ацетонитрил-вода, хотя значение  $D$  для первой системы при одной и той же молярной доле существенно больше. Объяснение этого явления может состоять в том, что в системе ДМСО-вода взаимодействия между молекулами растворителя намного сильнее, чем взаимодействия в системе ацетонитрил-вода. В результате этого усиливается десольватация ионов соли и ионного активированного комплекса, что в свою очередь благоприятствует их (электростатическому) взаимодействию.

В системе диоксан-вода обнаружено только ускорение гидродитической реакции в присутствии  $NaCl$  с ростом содержания диоксана (рис.8). В этой системе сильное уменьшение  $D$ , вероятно, является основной причиной возрастания положительного солевого эффекта. Положительный солевой эффект в чистой воде для данных реакций очевидно вызван структурой эфира, а именно, близостью второй карбоксильной группы к реакционному центру.

ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ МФО (ион-ионная реакция). В этом случае активированный комплекс должен представлять собой дважды отрицательно заряженное переходное состояние и потому можно предположить особенно сильные эффекты сольватации, которые противодействуют силам отталкивания ионов гидроксида и эфира. И действительно, по сравнению со щелочным гидролизом ДФО и ДЭО, специфические структурные и сольватационные эффекты в этом случае проявляются особенно отчетливо. Так, зависимость  $\lg k'_{on}$  от  $X_s$  проходит через минимум ( $X_s \sim 0,1-0,2$ ) и максимум ( $X_s \sim 0,5-0,7$ ) (рис.9). В системах диоксан-вода и ацетонитрил-вода диапазон увеличения к.с.р. соответствует диапазону, при котором солевой эффект не зависит от состава раствора и  $D$  (рис.10). Если считать, что солевой эффект вызывается в основном электростатическими взаимодействиями между  $Na^+$ -катионом и анионом активированного комплекса, то на основе рис.10 можно сделать вывод, что микроскопическая  $D$  в непосредственной близости к переходному состоянию в этом диапазоне концентраций аprotонно-

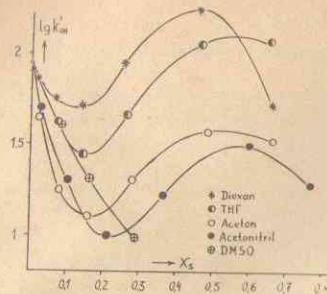


Рис.9. Влияние растворителя на щелочной гидролиз МФО при 25°C.

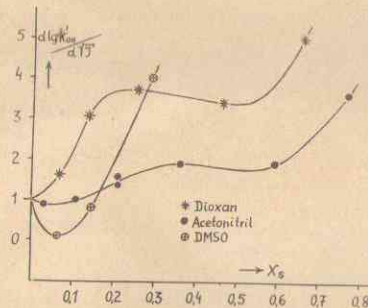


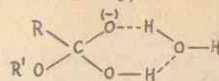
Рис.10. Зависимость солевого эффекта ( $NaCl$ ) щелочного гидролиза МФО от молярной доли  $X_s$  при 25°C.

го растворителя мало меняется, хотя макроскопическая  $D$  уменьшается. Результаты, обнаруженные в этих системах, отчетливо указывают на специфические сольватационные эффекты (избирательная сольватация), которые, по-видимому, вызваны разрушением структуры воды.

В системе ДМСО-вода после некоторого снижения солевой эффект сильно увеличивается (рис.10) и его значение заметно выше, чем в случае щелочного гидролиза ДФ0 и ДЭ0 в этой системе (рис. 8). При щелочном гидролизе МФ0 при  $X_s \approx 0,3$  солевой эффект в системе ДМСО-вода даже больше, чем в системе диоксан-вода, хотя значение  $D$  в первом случае примерно в 3,5 раза выше. Сильный эффект десольватации анионов с большой плотностью заряда в системе ДМСО-вода вызывает, по-видимому, увеличение сил отталкивания между анионом эфира и гидроксильным ионом (уменьшение к.с.р. на рис.9) и значительно большее увеличение сил притяжения  $Na^+$ -катиона и дважды отрицательно заряженного активированного комплекса (возрастание величины  $d \lg K_{он} / dV$  с увеличением  $X_s$  на рис.10). Следовательно, коэффициент активности  $\mu_{OH}^{\ddagger}$  должен принимать в данном случае большие значения (т.е. стать более положительным) по сравнению с другими системами, или, другими словами, в системе ДМСО-вода не происходит увеличения сольватации активированного комплекса по сравнению с чистой водой.

Реакция щелочного гидролиза МФ0 в воде в присутствии  $NaCl$  подчиняется уравнению Дебая-Хюккеля, что согласуется с реакцией между ионами. Поскольку реакция также подчиняется уравнению Лайдлера-Ландскреера, выведенному в предположении об участии молекулы воды в переходном состоянии, можно заключить, что активированный комплекс имеет такое же строение, как и в случае щелочного гидролиза ДФ0 и ДЭ0. На это также указывают величины активационных параметров  $\Delta H^{\ddagger}$  и  $\Delta S^{\ddagger}$ , которые для МФ0 в воде равны  $8,5 \pm 0,5$  ккал/моль и  $-21 \pm 2$  э.е., а для ДФ0 и ДЭ0 (в смесях воды с апротонными растворителями при  $X_s = 0,05-0,07$ ) равны  $3,4 \pm 1$  ккал/моль и  $-18 \pm 3$  э.е. и  $6,4 \pm 1$  ккал/моль и  $-19 \pm 3$  э.е., соответственно. Как видно, величина  $\Delta H^{\ddagger}$  щелочного гидролиза МФ0 заметно выше, в то время как значения  $\Delta S^{\ddagger}$  отличаются друг от друга лишь незначительно. Возможная структура активированного комплекса может быть представлена следующим обра-

зом (по Сиркину и Моисееву):



ПОПЫТКА ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИН ПЕРВИЧНОГО ЭФФЕКТА СРЕДЫ ДЛЯ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛА,  $\mu_{H}^{\ddagger}$  и  $\mu_{OH}^{\ddagger}$ . Значение величины первичного эффекта среды,  $\mu_{\ddagger}$ , характеризующего изменение стандартного химического потенциала при переходе от стандартного растворителя в данную среду, дало бы возможность вычислять значения активностей при переходе от растворителя к растворителю. В случае ионов водорода и гидроксидов это привело бы к созданию единой, независимой от растворителя, шкалы кислотности.

Полученные нами данные позволили нам в некотором приближении оценить значения  $\mu_{H}^{\ddagger}$  и  $\mu_{OH}^{\ddagger}$ . Как видно из рис.5, логарифмическая зависимость экспериментальной к.с.р. от pH независимо от растворителя проходит через экстремальную точку, в которой к.с.р. гидролиза водой и ионами гидроксидов становятся равными:

$$K_{H_2O, \text{экр}}^W = K_{OH, \text{экр}}^W$$

$$K_{H_2O, \text{экр}}^S = K_{OH, \text{экр}}^S$$

(обозначения W и S относятся к воде и растворителю). Если написать для каждой из выше приведенных экспериментальных к.с.р. нейтрального гидролиза (H) и щелочного гидролиза (OH) полное уравнение на основе теории активированного комплекса (см. уравнения (I) и (8) и сделать соответствующие преобразования, получим:

$$\frac{\gamma_{OH}^W [OH]_W}{\gamma_{OH}^S [OH]_S} = \frac{\gamma_{\ddagger}^W(w) \cdot a_{H_2O}^n(w)}{\gamma_{\ddagger}^S(w) \cdot a_{H_2O}^m(w)} \cdot \frac{\gamma_{\ddagger}^S(s) \cdot a_{H_2O}^m(s)}{\gamma_{\ddagger}^W(s) \cdot a_{H_2O}^n(s)} \quad (9)$$

где  $n$  (или  $m$ ) - число молекул воды, принимающих участие в лимитирующей скорости реакции стадии нейтрального (или щелочного) гидролиза.

Если предположить, что правая часть выражения (9) сохраняется существенно постоянной или мало меняется, при переходе от

нейтрального гидролиза в щелочном справедливо:

$$\gamma_{\text{OH}}^W [\text{OH}]^W = [\text{OH}]^S \cdot \gamma_{\text{OH}}^S$$

Это условие в случае достаточно малой концентрации гидроксильных ионов можно преобразовать при помощи уравнения (6) в выражение следующего вида (стандартное состояние - вода):

$$\lg m \gamma_{\text{OH}} = \rho K_{\text{H}_2\text{O}}^* + \delta - \rho \text{H} (\text{переход в } S) + \lg [\text{OH}] (\text{переход в воде})$$

Так как по уравнению (7) в точке перехода

$$\rho K_{\text{H}_2\text{O}}^* + \delta - \rho \text{H} (\text{переход в } S) = \lg k'_{\text{OH}} - \lg k_{\text{H}_2\text{O,exp}}$$

то получим:

$$\lg m \gamma_{\text{OH}} = \lg k'_{\text{OH}} - \lg k_{\text{H}_2\text{O,exp}} + \lg [\text{OH}] (\text{переход в воде}) \quad (10)$$

Поскольку все величины правой части уравнения (10) могут быть определены, может быть вычислено значение  $m \gamma_{\text{OH}}$ .

Если гидролиз сложного эфира происходит только под действием кислоты ( $k$ ) и щелочи (гидролиз водой отсутствует), то для точки перехода этих видов гидролиза справедливо:

$$k_{\text{непр}}^W = k_{\text{он,непр}}^W$$

$$k_{\text{непр}}^S = k_{\text{он,непр}}^S$$

В этом случае справедливо уравнение (II), аналогичное уравнению (9):

$$\frac{\gamma_{\text{OH}}^W [\text{OH}]^W}{\gamma_{\text{H}}^W [\text{H}]^W} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}}^S [\text{H}]^S}{\gamma_{\text{OH}}^S [\text{OH}]^S} = \frac{\gamma_{\text{H}}^W (\omega_2) \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^m (W)}{\gamma_{\text{H}}^S (k) \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n (W)} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}}^S (k) \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^m (S)}{\gamma_{\text{H}}^S (\omega_2) \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n (S)}, \quad (11)$$

где  $n$  (или  $m$ ) - число молекул воды, принимающих участие в лимитирующей скорости стадии кислотного (или щелочного) гидролиза. Предполагая существенное постоянство правой части выражения (II), для перехода кислотного гидролиза в щелочной можно написать следующее условие:

$$\frac{\gamma_{\text{H}}^W [\text{H}]^W}{\gamma_{\text{OH}}^W [\text{OH}]^W} = \frac{\gamma_{\text{H}}^S [\text{H}]^S}{\gamma_{\text{OH}}^S [\text{OH}]^S}$$

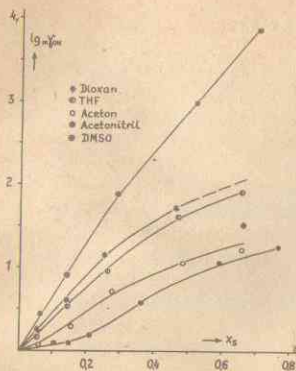


Рис. II. Изменение первичного эффекта среды,  $\lg m \gamma_{\text{OH}}$ , от  $X_S$  при  $25^\circ\text{C}$ .

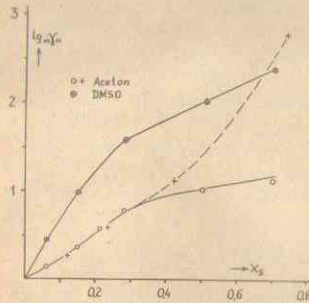


Рис. I2. Изменение первичного эффекта среды,  $\lg m \gamma_{\text{H}}$ , от  $X_S$  при  $25^\circ\text{C}$ , (+:литературные данные).

В этом случае для первичного эффекта среды  $m\gamma_{\text{H}}$ , на основе уравнений (5), (6) и (7) получим (стандартное состояние - вода):

$$\lg m\gamma_{\text{H}} = \lg k'_{\text{H}} - \lg k'_{\text{OH}} + \lg m\gamma_{\text{OH}} + \lg \frac{[\text{H}]}{[\text{OH}]} \text{ (переход в воде)} \quad (12)$$

Все величины правой части уравнения (12) известны, следовательно, можно вычислить  $m\gamma_{\text{H}}$ , при условии возможности определения  $m\gamma_{\text{OH}}$ .

В нашем случае гидролиза ДФО величина  $\lg [\text{OH}]$  для точки перехода гидролиза водой к гидролизу ионами  $\text{OH}$  в воде равна  $-8,95 \pm 0,1$  (рис.3). Рассчитанные на основе уравнения (10) величины  $\lg m\gamma_{\text{OH}}$  приведены на рис. II. Видно, что как количественные значения, так и общий ход кривых, а также различия между отдельными системами вода-апротонный растворитель являются разумными.

Если учесть величину  $\lg m\gamma_{\text{OH}}$ , приведенную на рис. II, и построить зависимость  $\lg k'_{\text{OH}} - \lg m\gamma_{\text{OH}}$  от  $X_2$ , тогда сильные различия между отдельными системами (рис. 6 и 9) исчезают. Однако изгиб в районе молярной доли  $X_2 \sim 0,2$  наблюдается по-прежнему, что согласуется с предположением о специфических сольватационных явлениях вследствие структурных изменений в растворителях.

Для расчета величины  $\lg m\gamma_{\text{H}}$  по уравнению (12) использовались литературные данные для кислотного и щелочного гидролиза этилацетата в смесях воды с ацетоном и ДМСО, полученные Томмида и состр. при  $25^\circ\text{C}$ , а величина  $\lg m\gamma_{\text{OH}}$  взята из данных рис. II. Полученные по уравнению (12) величины  $\lg m\gamma_{\text{H}}$  приведены на рис. I2. Наши данные по значениям  $\lg m\gamma_{\text{H}}$  в системе ацетон-вода согласуются (до молярной доли  $X_2 \sim 0,5$ ) с результатами, полученными другими авторами (Александров и Бухарович) с помощью другой методики. Системы, содержащие другие апротонные растворители, не исследовались.

## ВЫВОДЫ

I. Исследована кинетика ряда гидролитических реакций в смесях воды с органическими растворителями с использованием метода потенциометрического титрования (рН-стат). Показаны возможности и ограничения этого метода в применении к неводным

растворителям. На основе шкалы кислотности  $pK_{\text{H}}^* = p\text{H} - \delta$  измерены значения  $\delta$ , а также концентрационные ионные произведения воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}^*$  в смесях воды с органическими растворителями. Высказано правило: чем больше взаимодействия между молекулами апротонных растворителей с водой, тем меньше концентрация водородных и гидроксильных ионов (в растворе одинаковой молярной доли) и тем больше их активность.

2. Установлено, что при гидролизе сложных эфиров водой (нейтральный гидролиз) переходное состояние представляет собой полярную частицу со свойствами, подобными исходному состоянию. Показано, что превращение активированного комплекса происходит с участием двух молекул воды.

3. Показано, что на скорость реакции гидролиза сложных эфиров ионами гидроксила (щелочной гидролиз) значительное влияние оказывают структурные изменения в растворах, наблюдающиеся в смесях вода-органический растворитель. Обнаружены эффекты избирательной сольватации в смесях воды с апротонными растворителями диоксан, ТГФ, ацетон и ацетонитрил. В системе ДМСО-вода наблюдается сильное возрастание активности гидроксильных ионов, что сказывается на увеличении к.ск.р. щелочного гидролиза. Это увеличение к.ск.р., по-видимому, не связано с усилением сольватации активированного комплекса. Добавки метанола и этанола не вносят заметных специфических эффектов в величину к.ск.р. щелочного гидролиза.

4. Предложен метод для определения величины первичного эффекта среды  $m\gamma_{\text{H}}$  и  $m\gamma_{\text{OH}}$ . Метод основан на знании к.ск.р. гидролиза второго порядка ионами водорода и гидроксила ( $k'_{\text{H}}$  и  $k'_{\text{OH}}$ ), к.ск.р. первого порядка гидролиза водой ( $k'_{\text{H}_2\text{Oexp}}$ ) и точки перехода от одного типа гидролиза к другому в воде в зависимости от рН раствора. Знание этих величин позволяет создать единую шкалу кислотности и ионное произведение воды, отнесенные к воде как стандартному растворителю.

Основное содержание работы изложено:

I. Д.Гехеб, Н.Ф.Казанская, И.В.Бережин. "Применение спектрофотометрии и метода потенциометрического титрования при изучении реакций гидролиза в смесях воды с органическими растворителями". *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (в печати).

2. Д.Гехеб, Н.Ф.Казанская, И.В.Березин. "Гидролиз диэфиров щавелевой кислоты водой в присутствии органических растворителей" ... *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (в печати).
3. Д.Гехеб, Н.Ф.Казанская, И.В.Березин. "Щелочной гидролиз диэфиров щавелевой кислоты в смесях воды с органическими растворителями" . *Suomen Kemistilehti* (в печати).
4. Д.Гехеб, Н.Ф.Казанская, И.В.Березин. "Щелочной гидролиз аниона монофенилового эфира щавелевой кислоты в смесях воды с органическими растворителями" . *Suomen Kemistilehti* (в печати).

Материал, входящий в диссертацию, был доложен на заседании украинского республиканского семинара по теории растворов электролитов в Харьковском государственном университете имени А.М.Горького. Харьков 1971 г.

ПОДП. К ПЕЧАТИ 1/Ш-71 Г. Л-81044. Ф. 60x90/16  
Физ.п.л. 1,8. Уч.-изд.л. 1,0. ЗАК. 2103. ТИР. 200

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ  
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ