

ВПЛИВ ДОБАВОК СОЛЕЙ НА АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕТЕРОЛІЗУ

Шендрик А. М., Пономарьов М. Є., Каменська Т. А.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна
myk.ponomaryov@gmail.com

Вплив добавок солей на перебіг реакцій може бути потужним і різнобічним. Добавки солей змінюють швидкості реакцій, впливають на їхню стереохімію, змінюють напрямки атаки реагентів. Найяскравіше проявляються сольові ефекти у реакціях мономолекулярного гетеролізу, де утворюється ряд полярних катіоніодних інтермедіатів.

Лінійне збільшення швидкості при збільшенні концентрації солі $C_{\text{солі}}$ називають нормальним сольовим ефектом і кількісно описують рівнянням Вінштейна

$$k_s = k_0[1 + bC_{\text{солі}}],$$

де k_s – константа швидкості реакції у присутності солі з концентрацією $C_{\text{солі}}$, k_0 – константа швидкості реакції за відсутності солей, b – параметр ефективності дії солі. Для нормального сольового ефекту $b = \text{const} > 0$. Нормальний сольовий ефект пояснювали підвищенням іонної сили розчину при додаванні солі. Це пояснення спростовано експериментами, адже маємо багато випадків, коли солі не впливають на швидкість реакцій мономолекулярного гетеролізу, а інші солі проявляють нормальний сольовий ефект у тих же умовах. Найбільш вірогідне пояснення нормального сольового ефекту запропоноване нами – це каталітичний ефект, викликаний взаємодією іонів солі (катіона або аніона) з подальшим утворенням іонних трійників, що знижує вільну енергію активації $\Delta G^\ddagger$.

Щоб детальніше дослідити ці ефекти, ми вивчили кінетику гетеролізу 2-хлоро-2-фенілпропану (кумілхлориду), в т. ч. і у присутності добавок LiClO_4 (нормальний сольовий ефект при дії катіону Li^+) та 2-бромо-2-метилпропану (трет-бутилброміду) у ацетонітрилі, в т. ч. і у присутності добавок Bu_4NBr (нормальний сольовий ефект при дії аніону Br^-) у діапазоні температур 14–36 °C і визначили активаційні параметри гетеролізу як за відсутності солей, так і у їхній присутності (Таблиця 1).

Таблиця 1. Кінетичні параметри нормальних сольових ефектів при гетеролізі
кумілхлориду та трет-бутилброміду в ацетонітрилі.

№	Субстрат	Сіль	$C_{\text{солі}}, \text{М}$	$k_0(k_s) \cdot 10^6, \text{с}^{-1}, 25^\circ\text{C}$	$b, \text{М}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
1	Кумілхлорид	-	0	4,95		64,8	-131,0
2	Кумілхлорид	LiClO_4	0,2	27,7	23,0	59,7	-131,9
3	t-BuBr	-	0	1,184		78,7	-96,3
4	t-BuBr	Bu_4NBr	0,2	3,09	8,05	80,5	-80,3

Було встановлено, що у присутності LiClO_4 швидкість дегідрохлорування кумілхлориду зростає виключно завдяки зменшенню ентальпії активації $\Delta H^\ddagger$ на 5 кДж/моль при незмінній (у межах похибок) ентропії активації $\Delta S^\ddagger$. Таким чином, для нормального сольового ефекту, викликаного дією катіона солі, підтверджено суто каталітичний характер сольового ефекту. Складніші закономірності виявлені для дегідробромовання t-BuBr у присутності Bu_4NBr (дія аніону Br^-). У цьому випадку вільна енергія активації реакції знижується за рахунок збільшення ентропії активації $\Delta S^\ddagger$ на 16 Дж/(моль · К) при практично незмінній ентальпії активації $\Delta H^\ddagger$. Така каталітична дія є доволі незвичною, її можна пояснити відчутною десольватацією при утворенні іонного трійника $\text{Br}^- \cdots \text{t-Bu}^+ \cdots \text{Br}^-$ у перехідному стані реакції.