

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

В.В. Зуев
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ
АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В РАСТВОРЕ

Учебно – методическое пособие



Санкт-Петербург

2014

Зуев В.В. Определение константы равновесия кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворе: Методические указания. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 46 с.

В методических указаниях представлена лабораторная работа по определению константы равновесия кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворе с использованием метода спектрофотометрического мониторинга концентрации таутомеров.. Методические указания предназначены для бакалавров обучающимся по направлениям 223200 "Техническая физика", 241000 "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии". Методические указания содержат изложение основ кинетики химических реакций и основные методы определения кинетических параметров

Рекомендовано к печати Ученым советом Инженерно-физического факультета, протокол № 1 от 14 января 2014 года

Рецензенты: Гойхман Михаил Яковлевич, д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН

Чарыков Николай Александрович, д.х.н., профессор, Санкт Петербургский технический университет (Технологический институт)

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»



© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014

© Зуев В.В., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	4
Введение.....	5
1. Химическое равновесие	6
2. Кислоты и основания.....	7
2.1 Теория Бренстеда.....	7
2.2 Измерение кислотности растворителей	9
2.3 Кисотно-основной катализ	11
2.4 Кислоты и основания Льюиса. Жесткие и мягкие кислоты и основания.....	13
2.5 Влияние среды на силу кислот и оснований	14
3. Термодинамика химического равновесия	15
3.1 Основные приципы	15
3.2 Факторы, вносящие вклад в энергию реакции.....	18
3.3 Классификация заместителей.....	20
3.4 Индуктивные заместители.....	21
3.5 Электромерные заместители. $\pm E$ заместители.	23
3.6 «+ E- заместители»	24
3.7 «-E заместители».....	26
3.8 Связь между скоростями реакции и константами равновесия...	27
4. Влияние растворителя на скорость химических реакций и химическое равновесие.....	28
4.1 Общие представления	28
4.2 Нуклеофильность.....	30
5. Водородная связь.....	31
6. Таутомерия	33
7. Ультрафиолетовая видимая спектроскопия.....	35
8. Лабораторная работа	38
9. Кафедра информационных технологий топливно- энергетического комплекса.....	42

АННОТАЦИЯ

Настоящее пособие содержит описание лабораторной работы "Определение константы равновесия кето – енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворе ", выполняемой бакалаврами II, III и IV курсов, обучающимся по направлениям подготовки бакалавров "Техническая физика" и "Энерго – и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии". Работа выполняется в рамках лабораторного практикума, соответствующему курсам "Молекулярная физика и спектроскопия" и "Физико-химические методы исследования". Курсы рассчитаны на 1 семестр, состоящий из двух модулей.

Методические указания содержат краткое описание теоретических основ химической кинетики, теория химического равновесия, основ реакционной способности органических реакций, свойств растворителей и их влияние на химическое равновесие и описание лабораторной работы "Определение константы равновесия кето– енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворе " с формой представляемого отчета.

Методическое пособие состоит из двух частей. Первая часть содержит краткий курс основ химической кинетики, основ учения о химическом равновесии, изложение основ влияния строения органических соединений на их реакционную способность, краткое описание свойств основных растворителей и описано влияние растворителей на положение химического равновесия, вводятся основные понятия кинетики, дается краткое описание теоретических основ, на которых базируется исследование механизмов химических реакций. Дается понятие об элементарном акте химической реакции и теоретических основах химической реакционной способности. Дается краткое описание основных физико-химических методов определения параметров химических.

Вторая часть пособия посвящена описанию лабораторной работы и знакомит студентов с основами работы на спектрофотометре СФ – 26, методами приготовления растворов и снятия спектров пропускания, обработки экспериментальных данных и получения основных кинетических характеристик из фотометрических данных.

Подача материала рассчитана на освоение студентами математического аппарата химической кинетики, понимания связи наблюдаемых эффектов со строением вещества, взаимосвязи структура вещества – свойства – реакционная способность.

В результате освоения предложенного курса студенты должны получить навыки и умения работы на простейших спектрофотометрах, способность самостоятельно проводить сложные физико-химические исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Область химии, в которой рассматриваются химические равновесия, скорости, механизмы химических процессов и факторы, влияющие на них, называются химической кинетикой. Значение химической кинетики возрастает в связи с интенсификацией производства. Получение новых материалов с заданными свойствами возможно лишь при знании механизмов химических процессов, объясняющих полноту и скорость превращения веществ. Кинетические данные необходимы для расчета химической аппаратуры и автоматизации управления, создания новых и совершенствования существующих технологических процессов, выбора конструкционных материалов. Наряду с этим химическая кинетика имеет и большое научное значение, так как она дает общие методы выяснения механизмов химических реакций, начиная от обычных химических превращений до процессов метаболизма живых организмов.

Химическая термодинамика рассматривает равновесное состояние вещества, а химическая кинетика – механизм и скорость, с которой это состояние достигается или нарушается. Хотя предмет этих двух областей физической химии кажется различным, в действительности они не отделимы одна от другой. Совместное изучение состояния химического равновесия и протекающей химической реакции обычно затруднено, и найти удобную для исследования систему бывает чрезвычайно трудно, особенно когда это касается студенческого практикума. Удобным случаем является изучение кето – енольного равновесия в ацетоуксусном эфире.

В подавляющем большинстве соединений все молекулы имеют одинаковую структуру независимо от того, можно ли ее удовлетворительно представить формулой Льюиса (метод ковалентных связей). Однако существуют соединения, которые представляют собой смесь двух или нескольких структурно различных соединений, находящихся в состоянии быстрого равновесия. Это явление называется таутомерией. При этом происходит быстрый перенос атома от одной молекулы к другой и обратно. Почти во всех случаях таким подвижным атомом является водород. То, что все это происходит в одном соединении, позволяет легко изучать процессы химических превращений, достижение и выход из состояния химического равновесия в практикуме, так как не требует сложных манипуляций с реагентами.

Целью лабораторной работы «Определение константы равновесия кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворе» является привитие студентам навыков работы со спектрофотометром СФ – 26, определения концентраций спектрофотометрическим методом, получения и обработки кинетических данных.

1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние— химическое равновесие. При наступлении химического равновесия число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Химическое равновесие не является статическим, т.е. состоянием покоя. При изменении внешних условий равновесие сдвигается и возвращается в исходное состояние, если внешние условия приобретают постоянные значения. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Таким образом, химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т.е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия. Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной реакционной смеси и влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет большое практическое значение.

Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается законом действующих масс. Этот закон был эмпирически установлен К.Гульдбергом и П.Вааге (1867).

Для реакции



где A и B – исходные реагенты; C и D – продукты реакции; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты, константу равновесия K_x можно записать как в случае идеального раствора:

$$K_x = c_C^c \cdot c_D^d / c_A^a \cdot c_B^b, \quad (2)$$

где c_i – равновесные молярные концентрации реагентов.

Для реального раствора выражение (2) приобретает вид:

$$K_a = a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b, \quad (3)$$

где a_i – равновесные активности реагентов.

Химическая термодинамика позволяет определять константу равновесия при какой-либо температуре если, если известны константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции. Для растворов используется уравнение *изохоры химической реакции*:

$$d \ln K_a / dT = \Delta U / RT^2, \quad (4)$$

где ΔU – тепловой эффект реакции.

Уравнение изохоры позволяет предвидеть и оценивать (количественно и качественно) зависимость константы равновесия от температуры. Если тепловой эффект реакции положителен (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия также положителен:

$$d \ln K_a / dT > 0$$

Это значит, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается и равновесие сдвигается вправо.

Если $\Delta U < 0$, то $d \ln K_a / dT < 0$ и равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Для качественного определения сдвига равновесия в химической реакции пользуются правилом Ле-Шателье- Брауна или принципом смещения равновесия: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.*

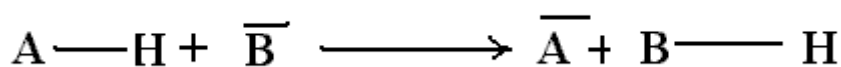
2. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В современной химии используются две теории кислот и оснований: теория Бренстеда и теория Льюиса. Эти теории не противоречат друг другу и применяются для различных целей.

2.1. Теория Бренстеда

Согласно этой теории кислота является донором протона, а основание акцептором протона (т.е. кислота отдает, а основание присоединяет протон). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов; как правило, это неподеленная пара электронов, не участвующая в образовании химической связи, но иногда в качестве донора может выступать π - орбиталь. Кислотно-основная реакция заключается в передаче протона от кислоты к основанию. Протон не существует в растворе как свободная частица, а всегда связан с молекулой

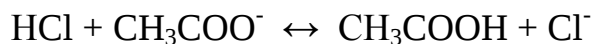
растворителя (либо неподеленной электронной парой, либо парой электронов химической связи). При передаче протона основанию у кислоты образуется свободная пара электронов, с которой ранее был связан протон, т.е. вновь образовавшееся соединение (после утраты протона) обладает уже основными свойствами, так как вновь может присоединить протон. Это соединение называется сопряженным основанием кислоты. Всем кислотам соответствуют сопряженные основания, а всем основаниям сопряженные кислоты. Любую кислотно-основную реакцию можно описать уравнением (черточка над буквой, обозначающей химическое соединение показывает, что данное соединение имеет неподеленную пару электронов (свободную пару электронов)):



кислота 1 основание 1 основание 2 кислота 2

В этом уравнении не показаны заряды, но кислота всегда имеет заряд, превышающий заряд сопряженного основания на +1, независимо от того является кислота положительно заряженной, отрицательно заряженной или нейтральной. Многие вещества могут одновременно обладать свойствами и основания и кислоты; такие вещества называются амфотерными.

Применяя подобное определение кислоты либо основания, силу кислоты можно определить как способность отдавать протон (чем легче кислота отдает протон, тем она более сильная), а силу основания как способность принимать протон. Кислотно-основные реакции происходят благодаря тому, что сила разных кислот неодинакова. Если, например, такую кислоту как HCl ввести в контакт с сопряженным основанием более слабой кислоты, допустим с ацетат-ионом, то протон перейдет от соляной кислоты к ацетат-иону, так как соляная кислота более сильная, чем уксусная кислота. Таким образом, равновесие реакции



сильно сдвинуто вправо. Если же добавить к раствору уксусной кислоты хлорид-ион (какую-либо соль, например хлористый натрий) то реакция практически не происходит.

Подобная картина всегда наблюдается в случае двух разных кислот, поэтому, определяя положение равновесия, можно измерить относительную силу кислот и оснований. Если две кислоты близки по силе, реакция будет наблюдаться с обеих сторон, хотя положение равновесия будет все же сдвинуто в сторону более слабой кислоты. Таким образом, все известные кислоты можно расположить по мере уменьшения силы кислот. Если каждой кислоте сопоставить ее сопряженное основание,

то сила оснований будет менять в противоположном направлении— чем более слабая кислота, тем более сильное ее сопряженное основание. Пользуясь этим правилом можно установить, будет ли данная кислота реагировать с данным основанием. Ни одна кислота не будет реагировать с сопряженным основанием более сильной кислоты и наоборот. Следует помнить, что сила кислот и оснований зависит от того, в каком растворителе она измерена, со сменой растворителя может меняться относительная сила кислот и оснований. Это же правило действует в газовой фазе. Например, в парах толуол – более сильная кислота чем вода. Порядок силы кислот и оснований меняется и с изменением температуры. Например, при температурах выше 50°C порядок силы оснований соответствует ряду бутиловый спирт (C_4H_9OH) > вода > дибутиловый эфир ($C_4H_9OC_4H_9$); при температуре от 1 до 50°C ряду бутиловый спирт > дибутиловый эфир > вода; а при температурах ниже 1 °C этот ряд принимает вид дибутиловый эфир > бутиловый спирт > вода.

2.2 Измерение кислотности растворителей

При растворении в кислом растворителе оно может протонироваться. Если растворителем служит вода и концентрация растворенного вещества не слишком велика, рН раствора является хорошей мерой протондонорной способности растворителя. К сожалению, это не распространяется на концентрированные растворы, в которых коэффициенты активности отличаются от единицы. Измерение кислотности растворителя необходимо как при работе с концентрированными растворами, так и со смесями растворителей. В случае кислых растворов с высокой диэлектрической проницаемостью используется функция кислотности Гамметта. Для любого растворителя, в том числе для смесей известного состава, эта величина, обозначаемая как H_o , выражается уравнением:

$$H_o = pK_{BH^+w} - \lg [BH^+] / [B] \quad (5)$$

Величину H_o измеряют, используя так называемые «индикаторы». В качестве этих индикаторов используют слабые основания (B), которые в кислом растворителе частично превращаются в сопряженные кислоты BH^+ . К типичным индикаторам относятся о-нитроанилиновый ион, рК в воде для которого составляет – 0,29, и 2,4-динитроанилиновый ион, рК которого в воде равен – 4,53. Отношение $[BH^+] / [B]$ измеряют для каждого данного растворителя по отношению к одному индикатору, обычно с помощью спектрофотометрического метода. Затем, используя известное значение рК в воде для этого индикатора можно рассчитать величину H_o для данного растворителя. Практически используют

несколько индикаторов и берут среднее значение H_o . Когда известно для данного растворителя, можно вычислить pK_a в этом растворителе для любой пары кислота-основание.

С функцией кислотности связана величина h_o , определяемая отношением:

$$h_o = \frac{a_{H^+} f_I}{f_{HI^+}}$$

где a_{H^+} – активность протона, а f_I и f_{HI^+} – коэффициенты активности индикатора и сопряженной кислоты индикатора соответственно. Связь h_o и H_o выражается уравнением:

$$H_o = -\lg h_o$$

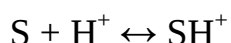
Таким образом, величина H_o аналогична pH , а величина h_o аналогична $[H^+]$; действительно, в разбавленных водных растворах $H_o = pH$.

Величина H_o отражает способность растворителя отдавать протоны, но она применима только для кислых растворов с высокой диэлектрической проницаемостью, главным образом к смесям воды с такими кислотами как азотная, серная, соляная и т.д. Очевидно, что использование величины H_o представляет ценность только в тех случаях, когда отношение f_I / f_{HI^+} не зависит от природы основания (индикатора). Однако это условие выполняется лишь тогда, когда основания структурно сходны, поэтому использование предложенной функции кислотности имеет известные ограничения.

Другой подход к проблеме оценки кислотности был предложен Баннетом и Олсеном, которые вывели уравнение:

$$\lg [SH^+] / [S] + H_o = \phi (H_o + \lg [H^+]) + pK_{SH^+}$$

Где S - основание, которое протонируется кислым растворителем. В результате, наклон графика зависимости $\lg [SH^+] / [S] + H_o$ от $H_o + \lg [H^+]$ есть параметр ϕ , тогда как точка пересечения с ординатой соответствует величине pK_a кислоты SH^+ (по отношению к бесконечно разбавлению в воде). Величина ϕ характеризует ответную реакцию равновесия



на изменение концентрации кислоты. Отрицательное значение ϕ указывает на то, что с увеличением концентрации кислоты логарифм отношения $[SH^+] / [S]$ растет быстрее, чем величина $-H_o$; положительное значение ϕ

указывает на обратную ситуацию. Приведенное выше уравнение Баннета-Олсена представляет собой линейное отношение свободных энергий применительно к равновесиям кислота – основание. Соответствующее уравнение, применимое к кинетическим данным, имеет вид:

$$\lg k_{\phi} + H_o = \phi(H_o + \lg [H^+] + \lg k_2^o),$$

где k_{ϕ} – константа скорости псевдопервого порядка для реакции слабоосновного субстрата, происходящей в кислом растворе, а k_2^o – константа скорости второго порядка при бесконечном разбавлении в воде. В этом случае величина ϕ характеризует ответ скорости реакции на изменение кислотности растворителя. Этот подход применяется также к основным средам. Это отражение принципа линейности свободных энергий, который будет изложен в следующем разделе.

Для реакций в умеренно кислых растворах была предложена классификация другого типа. Строится график зависимости $\lg k_{\phi} + H_o$ от

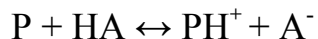
$\lg a_{H_2O}$, где k_{ϕ} – константа скорости псевдопервого порядка для протонированных частиц, а $\lg a_{H_2O}$ – активность воды. Большинство таких графиков линейны, или почти линейны. По наклону прямой можно судить о механизме реакции; если значение тангенса угла наклона прямой лежит между – 2,5 и 0, вода не участвует в лимитирующей стадии реакции; при значении этого параметра от 1,2 до 3,3 вода играет роль нуклеофила в скорости определяющей стадии реакции; если же значение этого параметра лежит в интервале от 3,3 до 7, вода служит переносчиком протона. Это правило справедливо для кислот, у которых протон связан с атомом кислорода или азота.

2.3. Кислотно-основной катализ

Традиционное представление о том, что катализатор просто повышает скорость реакции, которая происходит и в его отсутствие, но только медленнее, оказывается несостоятельным для большинства реакций, катализируемых кислотой или основанием. В этих случаях, по крайней мере для некоторых катализаторов, реакция вообще не происходит. Многие заблуждения в старых работах связаны с тем, что часто для реакции необходимы лишь следы катализатора. Катализатор участвует в самой существенной стадии реакции: чаще всего это первая стадия, заключающаяся в переносе протона между катализатором и субстратом.

Кислоты и основания могут катализировать реакции двумя разными путями; речь идет об общем и специфическом катализе. Если скорость катализируемой кислотой реакции в растворителе Р пропорциональна концентрации RH^+ , говорят, что имеет место специфический кислотный

катализ, а кислотой является PH^+ . Кислота, вводимая в растворитель, может быть сильнее или слабее, чем PH^+ , но скорость реакции пропорциональна только действительной концентрации PH^+ , значение которой получено из равновесия



Природа кислоты HA не имеет значения, за исключением тех случаев, когда она определяет положение равновесия, и тем самым концентрацию PH^+ . Большинство измерений было проведено в воде, где PH^+ это ион гидроксония H_3O^+ .

В случае общего кислотного катализа скорость реакции возрастает не только при увеличении концентрации PH^+ , но и при увеличении концентрации других кислот (например, фенолов или карбоновых кислот в воде). Эти и другие кислоты повышают скорость реакции даже тогда, когда концентрация PH^+ остается постоянной. При катализе такого типа самые сильные оказывают наибольшее каталитическое действие; так, в приведенном примере повышение концентрации фенола катализирует реакцию в гораздо меньшей степени, чем соответствующее повышение концентрации H_3O^+ . Соотношение между силой кислоты и ее каталитическим действием выражается каталитическим уравнением Бренстеда:

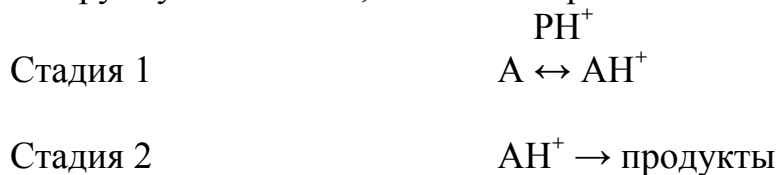
$$\lg k = \alpha \lg K_a + C$$

где k —константа скорости реакции, катализируемой кислотой с константой диссоциации K_a . В соответствии с этим уравнением зависимость логарифма константы скорости от логарифма константы диссоциации кислоты линейна. Во многих случаях такие зависимости действительно наблюдаются. Но только в случае кислот одного типа.

Аналогичным образом различают специфический и общий основной катализ. Уравнение Бренстеда для основного катализа имеет вид:

$$\lg k = \beta \lg K_b + C$$

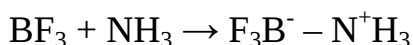
Данные о том, имеет ли место общий или специфический катализ, дают информацию о механизме реакции. Любую реакцию, катализируемую кислотой, можно изобразить схемой:



Если наблюдается только специфический катализ кислотой RH^+ , стадия 1 должна быть быстрой, а стадия 2 лимитирующей, поскольку между А и наиболее сильной кислотой, присутствующей в растворе, а именно RH^+ , быстро устанавливается равновесие. В тоже время, если более быстрой является стадия 2, равновесие не успевает установиться и лимитирующей должна быть стадия 1. На эту стадию влияют все присутствующие в системе кислоты, и скорость реакции отражает их суммарный эффект (общий кислотный катализ). Общий кислотный катализ наблюдается также в тех случаях, когда медленной стадией является реакция комплекса с водородными связями $\text{A} \cdots \text{HB}$, поскольку каждый комплекс реагирует с основанием с разной скоростью. Аналогичным образом можно рассматривать общий и специфический основной катализ. Дополнительную информацию можно получить из значений α и β в каталитических уравнениях Бренстеда. Эти параметры являются условной мерой переноса протона в переходном состоянии. В большинстве случаев эти величины лежат в интервале от 1 до нуля. Если значение этих параметров близко к нулю, это обычно означает, что переходное состояние похоже на реагенты, т.е. степень переноса протона мала. Если значение параметров приближается к единице. Ситуация обратная, т.е. в переходном состоянии протон практически полностью переносится на субстрат. Как правило, в переходном состоянии протон расположен ближе к более слабому основанию.

2.4. Кислоты и основания Льюиса. Жесткие и мягкие кислоты и основания.

Льюис предложил более широкую теорию кислот и оснований, которая охватывает не только соединения, которые могут принимать или отдавать протон. Как и в концепции Бренстеда основание это соединение с доступной парой электронов— либо неподеленной, либо частью π -системы. Кислотой же Льюиса считается любая частица с вакантной орбиталью. В кислотно-основной реакции по Льюису электронная пара основания образует связь с вакантной орбиталью кислоты. Примером служит реакция:



В представлении Льюиса сам протон является кислотой, так как обладает вакантной орбиталью. Преимуществом концепции Льюиса является то, что она позволяет описать и объяснить гораздо большее число разнообразных химических реакций. Например, такие соединения как AlCl_3 или BF_3 являются кислотами Льюиса, так как на внешней оболочке они имеют шесть электронов и могут принять еще одну электронную пару.

Соединения олова или серы, такие как SnCl_4 и SO_3 , имеют восемь электронов на внешней оболочке, но так как эти атомы имеют вакантный d -уровень, они также способны образовывать дополнительные связи со свободными электронными парами других соединений. Кислотой Льюиса являются и простые катионы, такие как Ag^+ . В результате, к кислотно-основным реакциям по Льюису можно отнести очень много разнообразных химических реакций. Что касается количественных измерений кислотности, то в концепции Льюиса их сделано сравнительно немного. Преобладают качественные оценки силы кислот Льюиса. Более распространенной является оценка жесткости и мягкости кислоты или основания. Хотя эти свойства нельзя точно измерить. Сравнительное описание позволяет сделать многие предсказания о возможности протекания тех или иных реакций.

Классификация производится следующим образом:

а) у мягких оснований атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность, высокую поляризуемость, они легко окисляются, валентные электроны удерживаются слабо.

б) жесткие основания содержат атомы доноры с высокой электроотрицательностью, эти атомы слабо поляризуются, окисляются с трудом и прочно удерживают валентные электроны

в) мягкие кислоты у них атомы-акцепторы большого размера, с низким положительным зарядом, на валентных оболочках есть неподеленные электронные пары (p или d). Обладают высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью.

г) у жестких кислот атомы-акцепторы маленькие, у них большой положительный заряд, у них нет неподеленных электронных пар (на валентном уровне); это атомы с высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью.

По жесткости и мягкости кислоты и основания можно расположить в определенном порядке, например, мягкость оснований убывает в ряду:



Иногда выделяют промежуточные по характеристикам кислоты и основания. Протон является жесткой кислотой. Для деления кислот и оснований на группы руководствуются простым правилом: жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты с мягкими основаниями (принцип ЖМКО). Это правило не касается силы кислот и оснований, а говорит только о том, что комплекс А–В будет обладать дополнительной устойчивостью, если соединения А и В относятся к одной группе.

2.5. Влияние среды на силу кислот и оснований

Растворитель, по-разному сольватируя различные кислоты и основания, способен сильно воздействовать на их силу. Если основание сольватируется в большей степени, чем его сопряженная кислота, его устойчивость по сравнению с сопряженной кислотой повышается. Например, пиридин и пиррол намного менее основны, чем аммиак в водных растворах, но более основны в газовой фазе. Порядок кислотности простых спиртов в газовой фазе полностью противоположен порядку в водных растворах. Если в растворах кислотность уменьшается в ряду:



То в газовой фазе она в этом же ряду увеличивается. Объяснить можно с учетом эффектов сольватации. Сравним два крайних случая: H_2O и Me_3COH . Понятно, что ион OH^- очень хорошо сольватирован в водной среде, тогда как ион Me_3CO^- сольватирован плохо, так как метильные группы закрывают подход к заряженному центру. Это приводит к тому, что в водной среде молекула воды легко отдает протон. В отсутствии эффектов растворителя проявляется истинная кислотность, присущая данному соединению, и Me_3COH является более сильной кислотой, чем H_2O . Порядок истинной кислотности спиртов и основности аминов в газовой фазе объясняется тем, что алкильные группы благодаря своей поляризуемости могут нести как положительный, так и отрицательный заряд. Для кислотно-основных реакций в газовой фазе влияние поляризации на анионные центры играет решающую роль.

Кислотность или основность могут также меняться при переходе от протонных растворителей к апротонным, поскольку при этом меняется характер сольватации анионов. Понятно, что в апротонном растворителе невозможно образование водородных связей. Этот эффект может быть очень резко выражен – так в диметилформамиде пикриновая кислота сильнее бромистоводородной, хотя в воде бромистоводородная гораздо сильнее. Подобное явление может быть связано с размерами ионов – большой пикрат – ион лучше сольватируется молекулами диметилформамида, чем маленький бромид – ион. В воде маленькие ионы с высокой плотностью заряда сольватируются гораздо сильнее. Кислотность меняется и при переходе от одного апротонного растворителя к другому. На кислотность и основность оказывает влияние и ионная сила растворителя, так как в зависимости от нее меняются коэффициенты активности.

Таким образом, сольватация может оказывать сильное влияние на кислотность и основность

3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

3.1. Основные принципы

Наиболее важной задачей в теории органической химии является установление взаимосвязей между структурой соединений и химической реакционной способностью. Знание этих связей помогает планировать синтезы и предсказывать направление протекания химических реакций.

Согласно закону микроскопической обратимости, все химические реакции обратимы. Основное требование, которое должно выполняться, для того чтобы химическая реакция имела практическое значение— это большая скорость прямой реакции чем обратной, так как в противном случае продукты реакции будут превращаться обратно в исходные реагенты быстрее, чем образуются. Кроме того, необходимо, чтобы скорость прямой реакции была достаточно высокой. Если реакция протекает до достижения равновесия, то скорости прямой и обратной реакции должны стать равными, а степень превращения будет определяться константой равновесия, величина которой определяется уравнением (2).

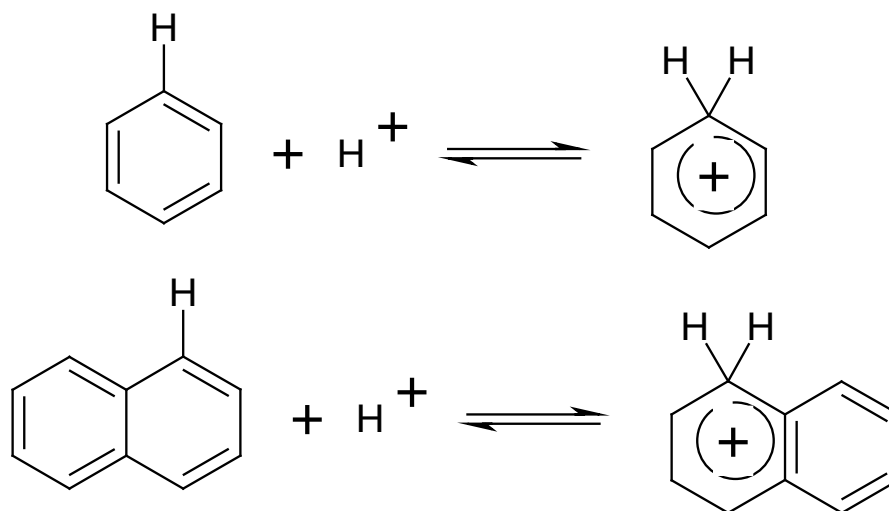
Константа равновесия в свою очередь определяется изменениями свободной энергии ΔG , энтальпии ΔH , и энтропии ΔS , при условии, что из одного моля реагента образуется один моль продукта и концентрация каждого из реагентов равна единице. Эти величины называются свободной энергией реакции, теплотой реакции и энтропией реакции соответственно. Связь между ними и K выражается уравнением изотермы химической реакции:

$$-RT \lg K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где R — универсальная газовая постоянная, а T — абсолютная температура. Для того , чтобы определить K , необходимо оценить теплосодержание и энтропию молекул в их основном состоянии.

Энтропия молекулы зависит от характера внутренних колебаний и вращений, а их, к сожалению, пока можно предсказать теоретически только для простейших молекул. Таким образом, в настоящее время невозможно предсказать абсолютные значения константы равновесия. С практической точки зрения это не имеет особого значения благодаря тому что существует основа в виде эмпирической теории, созданной трудами поколений химиков- органиков. Известно, что реакции могут быть классифицированы по типам, причем во всех реакциях данного типа участвуют одинаковые функциональные группы. Есть реакции, в которых реакционный центр фиксирован. В других случаях возможно семейство групп реакций, протекающих общим путем, где каждая группа реакций затрагивает определенный набор реакционных центров, но эти наборы различны для различных функциональных групп. Хорошим примером

служит протонирование ароматических углеводородов с образованием аренииевых ионов.



В каждом случае реакция включает присоединение протона к одному из углеродных атомов в ароматическом углеводороде, что превращает этот атом углерода из планарного, находящегося в состоянии sp^2 -гибридизации, в тетраэдральный с sp^3 -гибридизацией и, таким образом, выключает его из сопряженной системы. Все эти реакции аналогичны, но, конечно, константы равновесия у них будут разными как для разных углеводородов. Так и для разных положений присоединения протона. Последующим замещением одного или нескольких атомов водорода в данном углеводороде на заместитель R легко получить серию замещенных углеводородов, каждый из которых может, в свою, очередь, протонироваться. Таким образом, эти реакции будут подразделены на группы, каждая из которых включает протонирование производных данного углеводорода по данному положению в нем. В случае равновесия необходимо предсказать относительные константы равновесия для основных членов группы реакций, образующих данное семейство, а затем установить изменение этих констант равновесия при введении заместителей в различные положения молекул реагентов. Отношение констант равновесия K_1/K_2 для двух таких реакций можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} -RT \ln K_1/K_2 &= -RT (\ln K_1 - \ln K_2) = \Delta G_1 - \Delta G_2 = \\ &= (\Delta H_1 - \Delta H_2) - T (\Delta S_1 - \Delta S_2) \end{aligned} \quad (6)$$

Это выражение зависит от изменений в энтропиях при протекании обеих реакций, которые невозможно оценить. Здесь однако, речь идет о двух реакциях очень похожего типа, причем основное различие между

реагентами определяется группами, которые не принимают непосредственного участия в реакции. Вполне разумно предположить, что в подобных случаях энтропии реакции могут оказаться равными, т.е.

$$\Delta S_1 = \Delta S_2$$

Если это так, то можно показать, что изменения в ΔH обусловлены только изменениями внутренней энергии ΔE , т.е.

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = (\Delta H_1 - \Delta H_2)$$

Тогда уравнение (6) примет вид

$$-RT \ln K_1/K_2 = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

Так как внутреннюю энергию молекул можно оценить спектральными методами, подобный подход приближает нас к решению задачи химического равновесия.

3.2. Факторы, вносящие вклад в энергию реакции.

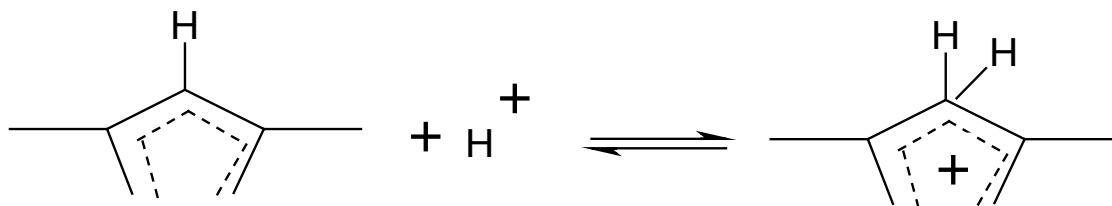
Изменение внутренней энергии в ходе реакции, т.е. энергии реакции ΔE , может быть разложено на вклады, связанные с:

- а) изменениями энергии локализованных связей ($\Delta E_{\text{лок}}$)
- б) изменениями общей энергии делокализованных связей ($\Delta E_{\text{делок}}$)
- в) изменениями внутренней энергии электростатического взаимодействия ($\Delta E_{\text{элек}}$)
- г) изменениями энергии сольватации ($\Delta E_{\text{сольв}}$)

$$\Delta E = \Delta E_{\text{лок}} + \Delta E_{\text{делок}} + \Delta E_{\text{элек}} + \Delta E_{\text{сольв}} \quad (8)$$

Рассмотрим первый и последний члены этого выражения. Связи, которые затрагиваются в двух сходных реакциях, представляют собой связи соответствующих реакционных центров, аналогичных по природе. Член $\Delta E_{\text{лок}}$ является, следовательно таким же, или почти таким же, для обоих процессов и компенсируется в выражении для относительных констант равновесия.

Это положение можно легко проиллюстрировать на примере реакции протонирования двух ароматических углеводородов с четным числом атомов. Единственными локализованными связями, которые подвергаются изменению в ходе реакции, являются связи, образованные углеродным атомом, к которому присоединяется протон:



При этом образуется новая локализованная связь СН (энергия связи $E_{\text{СН}}$), а также изменяются ранее существовавшие σ -связи путем изменения состояния гибридизации углерода (изменения в энергии связи $\delta E_{\text{С-С}}$ и $\delta E_{\text{С-Н}}$). Таким образом изменение суммарной энергии локализованных связей в ходе реакции дается уравнением

$$\Delta E_{\text{лок}} = -E_{\text{С-Н}} + 2 \delta E_{\text{С-С}} + 2 \delta E_{\text{С-Н}} \quad (7)$$

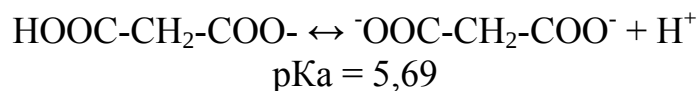
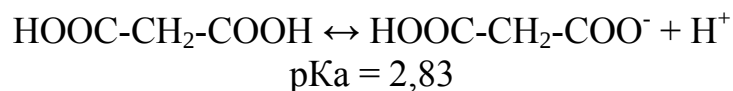
При этом $E_{\text{С-Н}}$ и $\delta E_{\text{С-Н}}$ будут одинаковы для замещенных в разных положениях различных углеводородов. Поскольку длины связей С–С в ароматических углеводородах очень мало различаются между собой, члены $\delta E_{\text{С-С}}$ будут также почти одинаковы. Это объясняется также тем, что члены $\delta E_{\text{С-С}}$ представляют собой различия между $\text{sp}^2 - \text{sp}^2$ σ -связями С–С, которые сжимаются до «ароматической» длины, равной $\approx 1,4\text{\AA}$, и нормальными $\text{sp}^2 - \text{sp}^3$ σ -связями. Все члены уравнения (7), следовательно, будут почти одинаковыми в случае атаки в разные положения различных углеводородов, так что для них различия $\Delta E_{\text{лок}}$ почти постоянны.

Можно принять, что энергия сольватации также близки в ряду аналогичных реакций. Для ряда аналогичных равновесий величина заряда и энергии орбиталей реагентов и продуктов близки, так что можно предположить, что изменения в энергии сольватации для пары реакций одинаковы. Это вполне оправданное предположение, так как оно по существу согласуется с допущением возможности не учитывать изменения в ΔS , связанные со степенью сольватации. Если учесть это предположение, член $\Delta E_{\text{сольв}}$ в уравнении (8) также обращается в ноль. Тогда имеем

$$-RT \ln K_1/K_2 = ((\Delta E_{\text{делок}})_1 - (\Delta E_{\text{делок}})_2) - (\Delta E_{\text{элек}})_1 - \Delta E_{\text{элек}})_2)$$

Член $\Delta E_{\text{элек}}$ требует некоторого пояснения. Он относится по существу к электростатическому взаимодействию между зарядами, возникающими или исчезающими на реакционном центре в ходе реакции, и зарядами в других частях молекул реагентов, особенно в замещающих

группах. Простым примером является ступенчатая диссоциация дикарбоновой кислоты:



Вторая константа диссоциации значительно меньше, а pK_a соответственно больше, так как отрыв второго протона приводит к иону с двумя отрицательными зарядами, которые отталкиваются друг от друга. Энергия ионизации для первого и второго протонов различаются соответствующими потенциальными электростатическими энергиями вследствие отталкивания между отрицательными зарядами дианиона.

Величина $\Delta E_{\text{элек}}$ в уравнении (8) относится в основном к влиянию заместителей и отсутствует в случае основных членов двух групп реакций в данной серии, например, для двух различных ароматических углеводородов. Здесь относительные константы равновесия определяются исключительно членом $\Delta E_{\text{делок}}$:

$$-RT \ln K_1/K_2 = \Delta E_{\text{делок}1} - \Delta E_{\text{делок}2}$$

Так как это соотношение справедливо для любой пары соединений, его можно записать в более общем виде:

$$-RT \lg K = \Delta E_{\text{делок}} + C$$

где C константа для каждой серии реакций. Таким образом, зависимость $\lg K$ от C будет линейной.

3.3.Классификация заместителей.

Химики считают удобным расчленять молекулу на центральное ядро и присоединенные заместители. Так как наша цель состоит в том, чтобы дать общее качественное объяснение химической реакционной способности, которая должна иметь практическое значение в органической химии, то мы будем использовать этот подход.

Заместители можно разделить на два основных типа в зависимости от того, способны они или нет непосредственно взаимодействовать с реакционным центром или с π - электронами соседней сопряженной системы, давая систему, в которой π - орбитали отличаются по размерам от орбиталей в субстрате. Заместитель R получается из молекулы RH в

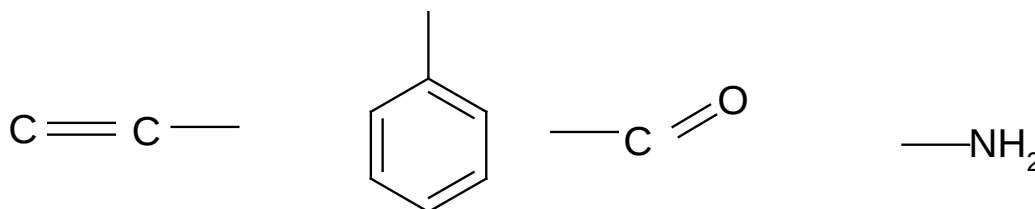
результате удаления атома водорода. При введении такого заместителя в молекулу SH образуется соответствующее соединение (производное) SR. Сопряженная система в нем будет отличаться от сопряженной системы SH только в том случае, если будут соблюдены следующие три условия:

а) атом в RH, через который R присоединяется к S в RS, должен входить в сопряженную систему RH;

б) заместитель S должен содержать сопряженную систему или атом с неподеленной парой электронов;

в) атом в S, через который эта система присоединяется к R в RS, должен входить в сопряженную систему или быть атомом с неподеленными электронами.

Заместители, которые соответствуют этим условиям, называются электромерными (*E*) заместителями. Винил, фенил, формил и аминогруппа являются типичными электромерными заместителями.



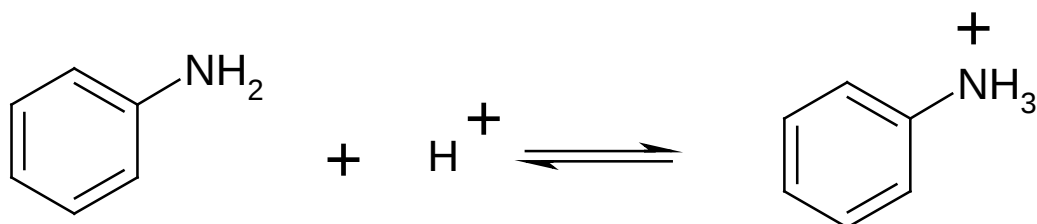
Заместители, которые не удовлетворяют указанным выше условиям и которые, следовательно, не изменяют топологию соединенных с ними π -систем, называются индуктивными (*I*) заместителями. Такие заместители, например, $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, могут влиять на реакционную способность соседней сопряженной системы только в результате π -индуктивного эффекта или путем прямого электростатического взаимодействия через пространство.

3.4. Индуктивные заместители

Индуктивный заместитель может влиять на соседнюю сопряженную систему только вследствие π -индуктивного эффекта. Характер этого эффекта будет зависеть от полярности связи, соединяющей заместитель X с соседним атомом углерода. Если связь поляризована в значительной степени ($\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$), то это означает, что заместитель существенно оттягивает электроны от углеродного атома и, таким образом, делает его более электроотрицательным. Так как частица с дефицитом электронов описывается как положительная в используемой физикой терминологии, такой заместитель обозначается как $+I$ заместитель. $+I$ заместители предоставляют положительный заряд углеродному субстрату, к которому они присоединяются. Подобным же образом, заместитель Y, образующий связи, поляризованные в противоположном направлении,

называется $-I$ заместителем. Эти заместители дают субстрату отрицательный заряд.

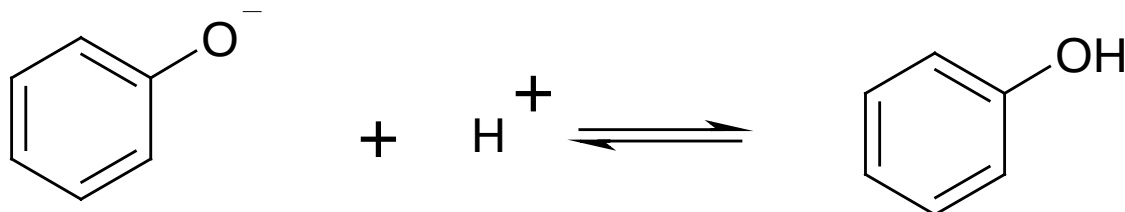
Следующие примеры показывают влияние индуктивных заместителей на равновесие. В качестве примера рассмотрим их влияние на основность аминов. Рассмотрим протонирование анилина до иона анилиния. Этот процесс занимает важное место в получении полианилина, электропроводящего полимера, широко используемого как материал для сенсоров.



Анилин изосопряжен (т.е. имеет точно такое же электронное строение) с бензоил-анаоном, в пара-положении которого электронная плотность превышает единицу. В ионе анилиния π -электронная плотность равна единице. $-I$ заместитель (например CH_3) в пара-положении, следовательно он дестабилизирует анилин относительно анилинииевого иона, в то время как $+I$ заместитель (например CF_3) оказывает обратное влияние. Вследствие этого $-I$ заместитель увеличивает основность анилина, в то время как $+I$ заместитель ее уменьшает. pK_a анилинииевого иона и его p -метильного производного равны 4,65 и 5,08 соответственно и находятся в соответствии с предсказываемым влиянием заместителей. π -индуктивный эффект действует в этих случаях так, что pK_a m -трифторметиланилинииевого иона равна 3,49.

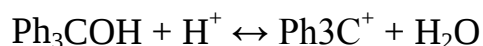
Кислотность фенолов. Как сам фенол, так и фенолят-ион являются изосопряженными с бензильным анионом, и поэтому следует ожидать, что они имеют аналогичное распределение электронов. Однако квантовохимические расчеты предсказывают, что делокализация свободной электронной пары в кольце для фенола и фенолят-иона будет меньше, чем для бензильного аниона, так как электроотрицательность кислорода больше, чем у углерода. Кроме того, электроны в феноле должны быть значительно меньше делокализованы, чем в фенолят-ионе, так как нейтральный кислород намного более электроотрицателен, чем ион O^- . Действительно, связи $\text{C}-\text{O}$ в фенолах являются сильно локализованными простыми связями, причем степень π -связывания так мала, что ее различия при переходе от одного замещенного фенола к другому пренебрежимо малы. Однако в фенолят-ионе делокализация электронной плотности между кислородом и кольцом, хотя и меньше, чем в бензиль-анионе, но все же еще значительна. Соответственно π -электронная

плотность в пара- положении к кислороду больше в фенолят– ионе, чем в феноле. Влияние индуктивных заместителей будет, следовательно, качественно подобно их влиянию на соответствующую реакцию анилина.



Величина рКа фенола и метилфенола равны 9,98 и 10,17 соответственно и показывают, что эффекты заместителей действительно в обоих случаях аналогичны.

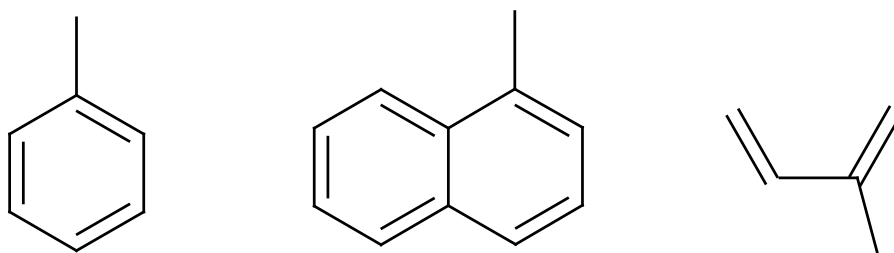
Устойчивость карбоний– ионов. Трифенилкарбинол может действовать как основание, обратимо реагируя с протоном, с образованием трифенилметилкатиона.



Равновесие этой реакции будет смещено вправо при $-I$ заместителях в пара-положении и влево при $+I$ заместителях. Экспериментальная проверка этих равновесий в серной кислоте показала, что именно так обстоит дело в действительности.

3.5. Электромерные заместители. $\pm E$ заместители.

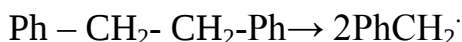
Типичным примером $\pm E$ заместителей являются винильная, фенильная, α -нафтильные группы.



Приведем примеры действия этих заместителей.

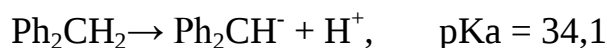
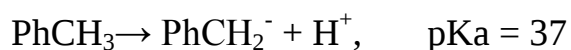
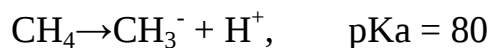
Диссоциация этана на свободные радикалы– важный промышленный процесс переработки попутного нефтяного газа.

Фенильные заместители в значительной степени облегчают диссоциацию этана на метильные радикалы (при этом метил является наиболее простой системой с нечетным числом атомов в π - системе), стабилизируя их.



Теплота этой реакции монотонно уменьшается с ростом числа метильных заместителей в бензольном кольце.

Депротонирование метана. Фенильные заместители сильно повышают кислотность фенилметанов, стабилизируя образующийся метил– анион, на что указывают следующие значения величины pK_a :

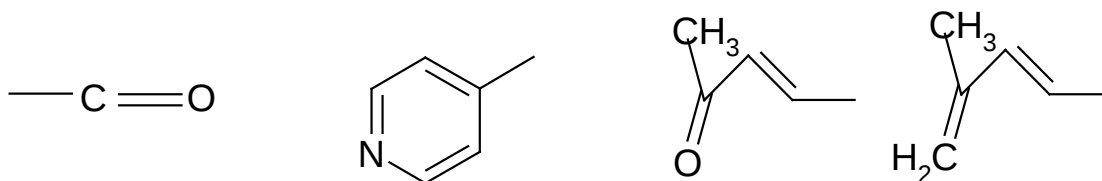


Основность аминов. Фенильные заместители при азоте уменьшают основность аминов. Амины являются высокосопряженными с анионами, классическим примером такого влияния являются относительные кислотности ионов аммония и анилина:

	NH_4^+	PhNH_3^+
pK_a	9,25	4,63

3.6. +E- заместители

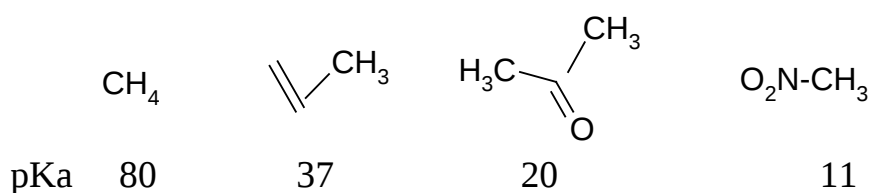
+E заместители образуются из $\pm E$ заместителей заменой одного или нескольких углеродных атомов на гетероатомы. Таким образом, формильная группа является изосопряженной с винильной, γ – пиридилная с фенильной, β – ацетилвинильная с пентадиенильной.



Эффект такого заместителя может быть выведен из эффекта изосопряженных $\pm E$ заместителей с помощью тех же приемов, которые используются при изучении гетеросопряженных систем. Следовательно, $+E$ заместители показывают уменьшение стабилизирующего влияния в π -системах с нечетным числом атомов в ряду анион > свободный радикал > катион так же как и для $+I$ заместителей. Результирующее влияние $+E$ заместителей на катионы имеет сложную природу, являясь комбинацией стабилизирующего и дестабилизирующего $+E$ эффектов.

Некоторые примеры могут проиллюстрировать это правило.

Депротонирование метана. Следующие значения pK_a показывают очень сильное влияние $+E$ заместителей:



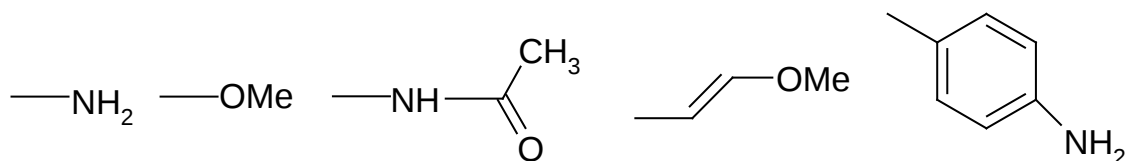
Особенно показательно сравнение пентадиена –1,4 и ацетилацетона. Первый обнаруживает почти полное отсутствие кислотных свойств и превращается в соль только под действием чрезвычайно сильных оснований, в то время как ацетилацетон является более сильной кислотой чем фенол (pK_a равно 9,3, тогда как для фенола 9,9)

Прочность связей. Энергия, необходимая для разрыва простой связи в молекуле называется прочностью связи. Она отличается от соответствующей энергии связывания, так как получающиеся фрагменты могут реорганизовываться так, чтобы реализовать возможности стабилизации, отсутствующие в исходном соединении. Таким образом, $C-H$ связи в метильной группе толуола и $C-C$ связь, связывающая метил и бензольное кольцо, являются обычными локализованными связями. Их вклад в теплоту атомизации представляет собой сумму соответствующих энергий связей. Если, однако, разорвать одну из $C-H$ связей, то получим радикал $PhCH_2\cdot$, в котором связь CH_2-C уже не локализована, но имеет большой π - вклад. Получающийся выигрыш в π -энергии понижает энергию, необходимую для разрыва $C-H$ связи, так что прочность $C-H$ связей в толуоле значительно меньше их энергии связей.

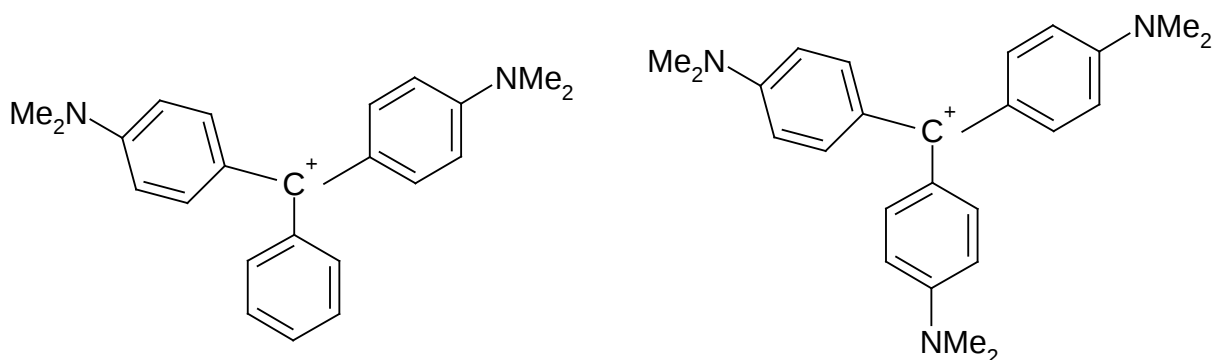
Можно сравнить стабилизирующие эффекты заместителей в свободном радикале, сравнивая их влияние на прочность, например, СН связей в метане. Введение винильного или карбонильного заместителя в метан уменьшает прочность СН связи приблизительно на 13 ккал/ моль. Эффект фактически не изменяется от того, принадлежит заместитель к $\pm E$ или $+E$ типу. Это является ярким контрастом по сравнению с большим стабилизирующим эффектом $+E$ заместителей на катионы нечетных ароматических π - систем.

3.7. $-E$ заместители.

$-E$ заместитель- группа изосопряженная с анионом нечетной π - системы и присоединенная к активному атому основной молекулы. В принципе карбанионоидные заместители, такие как CH^- , Ph-CH^- , относятся к $-E$ заместителям. Однако практически важными заместителями этого типа являются их аналоги с введением гетероатомов. В качестве типичных примеров можно назвать аминогруппу, метокси группу, ацетамидогруппу, β -метоксивинильную группу и p -аминофенил.



$-E$ заместители в активном положении оказывают очень большой стабилизирующий эффект на катионы π - системы с нечетным числом атомов и меньший стабилизирующий эффект на радикалы, образованные такими системами. В случае четных π - систем, анионов нечетных или при присоединении в неактивное положение влияние $-E$ заместителей отсутствует. Это подтверждается многочисленными примерами. Так, реакция трифенилметилкарбинола с кислотой, приводящая к образованию трифенилметилкатиона чрезвычайно сильно облегчается $-E$ заместителями. Так, если трифенилметилхлорид Ph_3CCl является обычным ковалентным алкилхлоридом, который не диссоциирует в заметной степени на ионы даже в полярных растворителях, бис- p -диметиламино- и транс- p -диметиламинопроизводные существуют как соли. При этом как в твердом состоянии, так и в растворе не удается обнаружить даже минимального количества ковалентных хлоридов. Эти соли сильно окрашены и использовались как красители до тех пор пока не были открыты более устойчивые материалы. Левый продукт на рисунке называется «малахитовый зеленый», а правый- «кристаллический фиолетовый».

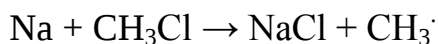


3.8 Связь между скоростями реакции и константами равновесия

Методы расчета скоростей химической реакции в принципе не отличаются от способа расчета равновесий. Оба метода основаны на определении разности в энергиях между реагентами и другими равновесными частицами и продуктами реакции. Единственным затруднением, серьезностью которого никак нельзя пренебрегать, является невозможность экспериментального определения структуры переходных состояний. Эти структуры могут быть предсказаны из тех или иных теоретических установок.

Имеется определенное соотношение между скоростями и тепловыми эффектами реакций. Экзотермические реакции с большим тепловым эффектом идут быстрее, чем менее экзотермические реакции. Это подразумевает, что энергия активации реакции склонна уменьшаться по мере того, как тепловой эффект реакции становится отрицательным (тепловыделение увеличивается). Если бы была возможность установить количественную связь между этими параметрами, то можно было бы использовать теплоты реакции для определения энергии активации, а следовательно и скоростей реакции. В таком случае нет никакой необходимости знать структуру переходного состояния.

Эта связь была установлена Поляни. Он исследовал реакцию Вюрца между натрием и хлороформом, с промежуточным образованием метильного свободного радикала.



Скорости реакции меняли в широких пределах и их изменения связывали с изменениями в энергии активации. Изменения $\Delta E_{\text{актв}}$ оказались пропорциональны тепловому эффекту реакции ΔH :

$$\Delta E_{\text{актв}} = A + B \Delta H \quad (8)$$

где A и B – константы, фактор пропорциональности B равен примерно 0,5. Пытаясь объяснить эту связь, Эванс и Поляни развили следующий подход.

Хлорид натрия. Образующийся в процессе реакции, это соль, имеющая, ионную структуру, т.е. натрий это катион, а хлор- анион. Поэтому в процессе реакции от атома натрия к молекуле хлороформа должен быть перенесен один электрон. До этого момента электронная структура системы подобна структуре реагентов, а растягивающаяся связь C–Cl слабо взаимодействует с нейтральным атомом натрия. Однако после того, как перенос электрона произошел, структура системы подобна уже структуре продуктов. При сближении катиона натрия и аниона хлора (которые слабо взаимодействуют с нейтральным метильным радикалом) энергия системы повышается. Электростатический характер взаимодействия ионов позволяет понять линейность связи энергии активации с полной энергией системы.

Это позволяет выразить константы скорости реакции и константы равновесия через изменение энергии системы в целом и переходного состояния.

$$\lg k_c = \lg \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G_{актв}}{RT}$$
$$\lg K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Здесь k_c – это константа скорости реакции, K – константа равновесия, k – константа Больцмана, h – постоянная Планка, ΔG – изменение свободной энергии системы в ходе реакции, $\Delta G_{актв}$ – изменение свободной энергии при образовании переходного состояния. Выражение (8) можно получить, если принять, что энтропии реакции и образования активированного комплекса близки (одинаковы). На основании этих рассуждений можно сформулировать принцип линейности свободных энергий:

а) существует почти линейная зависимость между энергией активации и теплотой реакции

б) фактор пропорциональности в этой линейной зависимости тем меньше, чем больше теплота реакции.

В) чем более экзотермична реакция, тем ближе структура переходного состояния к структуре реагентов.

4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Общие представления

Первые исследования влияния среды на скорость химических реакций были выполнены Н.А. Меншуткиным. С тех пор в этой области накоплен богатый экспериментальный материал. При этом выяснилось, что среда, в первую очередь природа растворителя, может не только самым существенным образом изменять скорость химической реакции, но и ее механизм и направление. Неспецифическая и специфическая сольватация, образование водородных связей, промежуточных комплексов и т.п. являются часто не менее важными факторами, чем, например, электронные влияния заместителей на скорость реакции. На протекание химической реакции оказывают влияние такие свойства растворителя как диэлектрическая проницаемость, вязкость, кислотность, основность, способность к образованию водородных связей, электроотрицательность и способность к сольватации. Например, в процессе химической реакции образование ионов возможно только в том случае, если они сольватируются. Для грубой оценки сольватационных свойств растворителя можно использовать его диэлектрическую проницаемость. Однако последняя - макроскопическая величина, тогда как специфическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом происходит в сфере действия сил межмолекулярного притяжения отталкивания.

Наряду с неполярными растворителями ($\epsilon = 0 \div 2$, заметное взаимодействие отсутствует) по характеру специфического взаимодействия с растворенным веществом можно, в основном, различить три типа растворителей.

- 1) растворитель с нуклеофильными и одновременно электрофильными свойствами (полярные протонные растворители).
- 2) Растворитель с нуклеофильными свойствами
- 3) Растворитель с электрофильными свойствами

К первой группе относятся такие важные растворители, как вода, спирты, карбоновые кислоты, аммиак. Поскольку их молекулы имеют свободные электронные пары, они могут нуклеофильно воздействовать на соединения с дефицитом электронов, а также в той же степени электрофильно воздействовать через водородные связи на соединения с избытком электронов. Эти свойства проявляются уже в том, что растворители первой группы обычно ассоциированы. Они могут сольватировать как анионы так и катионы.

В группе нуклеофильных растворителей прежде всего интересны сильнополярные соединения, так называемые диполярные апротонные растворители, как например ацетон, ацетонитрил, нитрометан, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, диглим и др. Они не могут образовывать водородных связей и поэтому не могут прочно сольватировать образующийся при диссоциации анион. Вследствии этого,

несмотря на их иногда очень высокие диэлектрические проницаемости, они не способствуют протеканию ионных реакций.

К третьей группе относятся все кислоты Льюиса, как, например, галогениды бора, алюминия, цинка, сурьмы, ртути, меди, серебра и т.д. Они обладают особой способностью к стабилизации анионов.

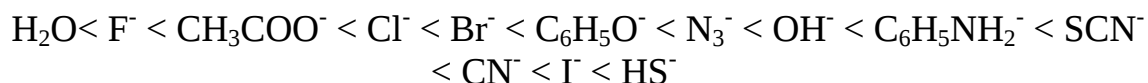
4.2. Нуклеофильность

Определение нуклеофильности реагентов аналогично определению основности по Бренстеду или Льюису, поэтому наблюдается определенная зависимость между нуклеофильностью и основностью. При этом основность характеризуется термодинамическим равновесием электродонора с протоном, в то время как нуклеофильность определяется скоростью взаимодействия реагентов в реакциях нуклеофильного замещения или присоединения с более или менее положительно заряженным углеродным атомом (или каким либо другим атомом). Наряду с основностью нуклеофильность реагента определяют еще и другие его свойства, из которых важнейшим является поляризуемость. Высокая нуклеофильность реагента может быть следствием как его высокой основности, так и высокой поляризуемости. Относительное влияние основности и поляризуемости на нуклеофильные свойства реагента нельзя характеризовать некоей константой; это влияние зависит и от структуры субстрата и от растворителя. При этом не существует никакой общепринятой шкалы для оценки нуклеофильности, и поэтому приводимые значения нуклеофильности реагентов различны, так как они определялись относительно разных электрофильных субстратов и в разного рода средах.

Такие легкополяризуемые реагенты как сульфид-, меркаптид-, роданид-, и иодид-ионы обладают высокой нуклеофильностью и в протонных и апротонных полярных растворителях. Напротив, нуклеофильность слабее поляризуемых, но более основных ионов (ацетат-, фторид-, хлорид-ионов) чрезмерно возрастает, если от полярного протонного растворителя перейти к диполярному апротонному. Это объясняется тем, что эти ионы в диполярном апротонном растворителе менее сольватированны, вследствие чего их можно рассматривать как «чистые» (несольватированные) ионы, и их общая основность по отношению к субстрату возрастает. В полярных протонных растворителях (например, в воде или спирте), напротив, эти ионы образуют с молекулами растворителя водородные связи, из-за чего нуклеофильные реагенты действуют как акцепторы. При этом нуклеофильность реагентов снижается на величину, равную этому взаимодействию. Это затрудняет нуклеофильную атаку на субстрат.

Способность выступать в роли акцептора возрастает с увеличением заряда иона, т.е. в ряду от иодида к фториду и от меркаптида к алкоголяту.

Реагенты по возрастанию их нуклеофильности можно расположить в следующий ряд (по активности в реакции метилбромидом в водной или метанольной среде).



Напротив, в растворе диметилформамида этот ряд будет выглядеть так:

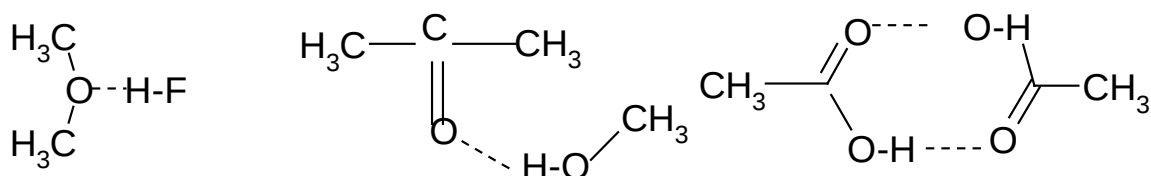


Расположение реагентов в последнем ряду совершенно отлично от расположения в первом, например реакционная способность галогенид-ионов обратна реакционной способности этих ионов в воде. Эти отношения усложняются еще и тем, что ионные нуклеофильные реагенты (вступающие в реакцию в виде солей) действуют как нуклеофилы, если они представляют собой свободные ионы, в то время как ионные пары, такие как Na^+Cl^- практически не реагируют. Поэтому в экспериментально наблюдаемую брутто скорость реакции нуклеофильного замещения вносят также свой вклад константы диссоциации реагирующих солей в данном растворителе. При этом скорость диссоциации возрастает с поляризуемостью ионов.

Большое влияние на скорость реакций нуклеофильного замещения оказывает также пространственное строение реагента.

5. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь, это связь между функциональной группой А-Н и атомом или группой атомов В, которые могут находиться как в одной и той же, так и в разных молекулах. За исключением особых случаев, водородная связь может образовываться только тогда, когда А и В это кислород, азот и фтор. При этом кислород может быть связан с другим атомом одинарной либо двойной связью, а азот простой, двойной или тройной. Водородные связи изображаются пунктиром, например:



Водородные связи могут существовать в твердом состоянии, в жидкостях и растворах, при этом соединения образующие прочные водородные связи, сохраняют их и в газовой фазе, например кластеры воды или димеры уксусной кислоты. В растворах и жидкостях водородные связи быстро образуются, но также быстро и разрываются. Среднее время жизни связи ${}_3\text{HN}\cdots\text{O}_2\text{H}$ составляет 2×10^{-12} с. Энергия сильных водородных связей лежит в пределах 6-8 ккал/моль, такие связи существуют в карбоновых кислотах. Энергия связи $\text{H}\cdots\text{OH}$ и $\text{HN}\cdots\text{H}$ составляет от 3 до 6 ккал/моль. В первом приближении можно сказать, что прочность водородных связей возрастает с увеличением кислотности А-Н и основности В, но эта закономерность не очень точная. Для количественной оценки силы водородной связи используют α -шкалу кислотности донора и β - шкалу основности акцептора, участвующих в образовании водородной связи.

Установить геометрию водородной связи довольно трудно, поскольку водород не виден при рентгеноструктурных исследованиях, но есть указания на то, что водород расположен на прямой, соединяющей атомы А и В. Исключение составляют внутримолекулярные водородные связи, в случаях. Когда прямолинейное расположение стерически запрещено. Замечательно, что подавляющее большинство внутримолекулярных водородных связей встречается в тех случаях, когда возможно образование шестичленного цикла (включая водород), в котором линейность водородной связи геометрически выгодна.

Установить наличие водородной связи можно различными способами, включая измерение дипольных моментов, по особенностям растворимости соединений, по понижению температуры замерзания, теплотам смешения, но наиболее важный способ основан на влиянии водородной связи на спектры поглощения, в первую очередь, инфракрасные (ИК). Частоты колебаний в ИК- спектрах таких групп, как О-Н или С=О значительно сдвигаются, если эти группы участвуют в образовании водородной связи. При этом всегда наблюдается сдвиг полос поглощения в область более низких частот для обеих групп А-Н и В, причем для групп А-Н этот сдвиг более значителен. Свободная группа О-Н в спиртах и фенолах поглощает в области от 3590 до 3650 см^{-1} ; если же эта группа участвует в образовании водородной связи, полоса поглощения смещается на 50–100 см^{-1} и расположена в области от 3500 до 3600 см^{-1} . Во многих случаях в разбавленных растворах только часть ОН групп

участвует в образовании водородных связей, а часть находится в свободном состоянии. В этом случае в спектре будет наблюдаться два пика. С помощью ИК–спектроскопии можно различать меж- и внутримолекулярную водородную связь., так как пик ,связанный с внутримолекулярной водородной связью показывает более высокую интенсивность при повышении концентрации раствора. Для определения водородных связей применяют и другие виды спектроскопии: комбинационного рассеивания, электронная, ЯМР спектроскопии. Так как при образовании водородной связи протон быстро переходит от одного атома к другому, в ЯМР спектре записывается усредненный сигнал. Водородную связь определяют по смещению сигнала в слабое поле. Водородная связь изменяется в зависимости от температуры и концентрации, поэтому сравнение спектров, записанных в разных условиях, служит для определения наличия водородной связи и определения ее прочности. Как и в ИК спектрах, в ЯМР спектрах можно различить меж- и внутримолекулярные водородные связи, так как последняя не зависит от концентрации.

Важность водородной связи обусловлена тем влиянием, которое она оказывает на свойства соединений, а именно:

а) Межмолекулярная водородная связь вызывает повышение температуры кипения, а часто и температуры плавления

б) Образование водородной связи между растворенным веществом и растворителем (в тех случаях, когда это возможно) сильно повышает растворимость, зачастую до таких величин, которые нельзя было бы и предполагать при отсутствии водородной связи.

в) Наличие водородной связи в газах и растворах приводит к потере идеальности систем и отклонению их поведения от законов идеальных растворов и газов

г) Водородная связь меняет положение полос поглощения в спектрах

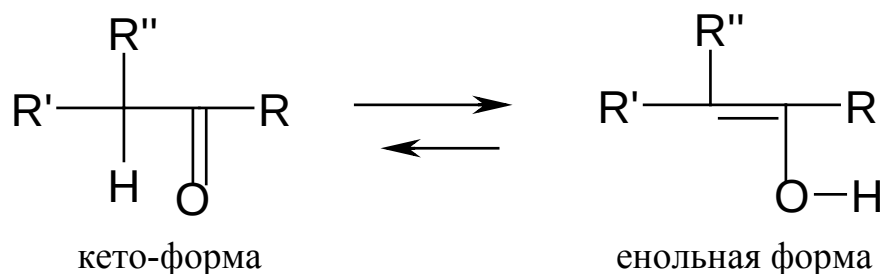
д) Водородная связь, особенно внутримолекулярная, меняет многие химические свойства. Например, именно водородная связь объясняет повышение концентрации енола в некоторых таутомерных равновесиях. Водородная связь влияет на конформацию молекул и часто играет существенную роль в определении скоростей реакций. Эта связь важна для регулирования трехмерной структуры белков и нуклеиновых кислот.

6. ТАУТОМЕРИЯ

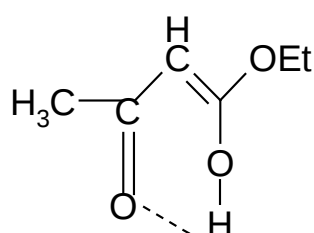
В подавляющем большинстве соединений все молекулы имеют одинаковую структуру. Однако многие соединения представляют собой смесь двух или нескольких структурно различных соединений, находящихся в состоянии быстрого равновесия. Такое явление называется *таутомерией*. Когда такое явление имеет место, происходит быстрый

перенос атома от одной молекулы к другой и обратно. Почти во всех случаях таким подвижным атомом является водород.

Широко распространена таутомерия между карбонильными соединениями, содержащими атом водорода в α -положении, и их енольной формой:



В простых случаях ($\text{R} = \text{H}$, алкил, OR и т.д.) равновесие сильно смещено влево. Причину этого можно понять, приняв во внимание величины энергий соответствующих связей. Две таутомерные формы отличаются некоторыми связями: вместо связей $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ кетона в еноле имеются связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Суммарная энергия первых трех связей составляет приблизительно 360 ккал/ моль, а других трех связей – 345 ккал/ моль; таким образом, кето-форма на 15 ккал/ моль устойчивее енольной формы. Если заместитель содержит кратную связь, которая может находиться в сопряжении с енольной двойной связью, в смеси будет присутствовать большее количество енола, а иногда он может стать преобладающей формой. В молекулах, подобных ацетоуксусному эфиру, енольная форма стабилизирована за счет образования внутримолекулярной водородной связи, невозможной в кето-форме:

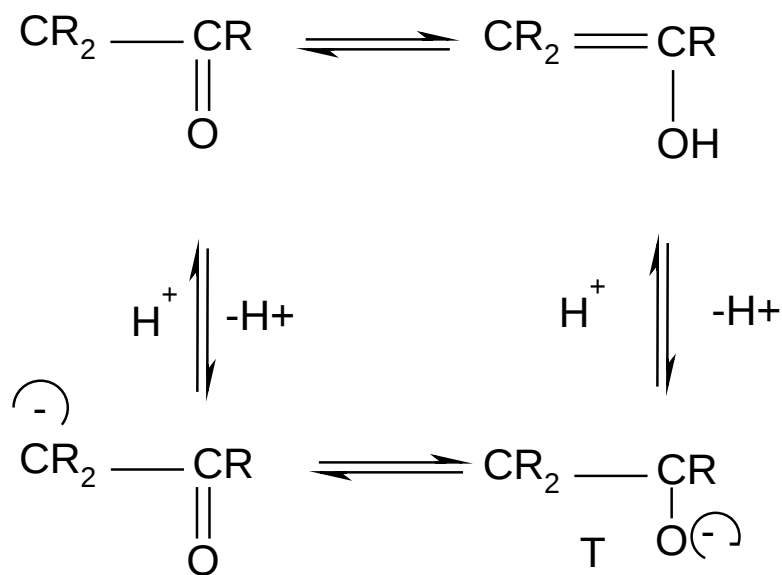


Если содержание енола в смеси высоко, часто удается выделить обе формы. Чистая кето-форма ацетоуксусного эфира плавится при -39°C , тогда как енол остается жидким даже при -78°C . Каждая форма может сохраняться при комнатной температуре в течение нескольких дней при полном отсутствии кислот или оснований, являющихся катализаторами переноса водорода.

На степень енолизации сильно влияет природа растворителя, концентрация и температура. Так раствор ацетоуксусного эфира в воде содержит 0,4% енола, а раствор в толуоле – 19,8%. Концентрация енола в воде понижается в результате образования межмолекулярных водородных

связей с карбонильной группой, что делает эту группу менее доступной для внутримолекулярной водородной связи.

В присутствии сильного основания и енол и кетон могут терять протон, при этом в обоих случаях образуется один и тот же анион (енолят-ион). Этот ион можно представить двумя структурами. Так как эти структуры отличаются местоположением электронов, они не являются таутомерами, а представляют собой канонические формы, гибрид которой соответствует истинной структуре енолят-иона.



Основной вклад в резонансный гибрид вносит форма Т, так как в ней отрицательный заряд расположен на более электроотрицательном атоме.

7. УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ И ВИДИМАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Любое органическое соединение поглощает свет в ультрафиолетовой или видимой области.

На современных спектрометрах УФ- спектры поглощения записывают от 180 нм. При измерении в растворе в спектре наблюдаются полосы поглощения. На Рис.1 представлены спектры поглощения бензола и пиридина. В УФ- и видимой области поглощение излучения связано с возбуждением электронов. В этом случае говорят об электронных спектрах.

Электроны в органических молекулах находятся на определенных дискретных уровнях, обычно они занимают низшее энергетическое состояние, называемое основным. При поглощении электромагнитного излучения они переходят в возбужденное состояние. Так как для молекулы, находящейся как в основном. Так и в возбужденном состоянии

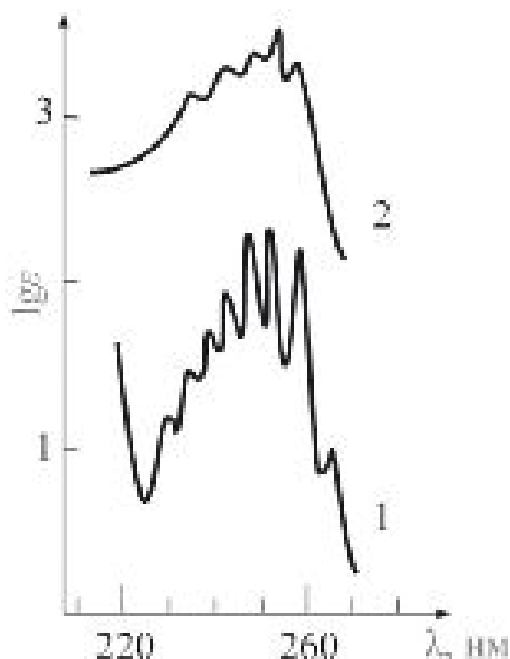


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения: 1– бензола в циклогексане и 2– пиридина в этиловом спирте.

характерны колебания, то в УФ– спектре наблюдают не одну узкую полосу поглощения с максимумом при определенной длине волны, а широкую полосу поглощения. Тонкая структура полос поглощения (Рис.1) связана с наличием различных колебательных уровней в возбужденном состоянии. Не каждый переход электрона из основного в возбужденное состояние может быть разрешенным. В этом случае следует руководствоваться правилами отбора, вытекающими из квантово– механического рассмотрения процессов поглощения. На практике запреты на переходы не всегда строго выполняются, для запрещенных переходов наблюдается слабая полоса поглощения.

Для переходов, соответствующих полосам поглощения, используют модельные представления, выведенные на основании квантово– механических расчетов. Электронам, ответственным за поглощения света приписываются определенные уровни энергии, причем на каждом из них может находиться максимум два электрона. Энергетическим уровням соответствуют молекулярные орбитали, которые подразделяются на σ и π орбитали. Кроме того, в атомах имеются энергетические уровни, которые называются локальными орбиталями (это орбитали с неподеленной электронной парой) и они обозначаются как n орбитали. Расположение орбиталей по уровням энергии изображено на схеме (самые низкие по энергии σ орбитали, далее идут π , n , и разрыхляющие орбитали, обозначенные звездочкой. Возможны электронные переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

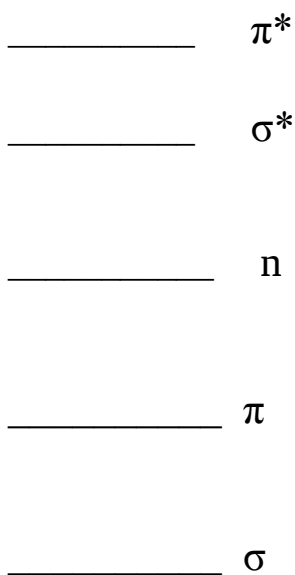
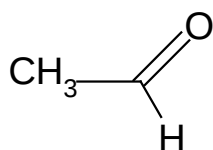


Схема электронных уровней

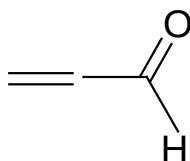
Фрагменты молекулы, обеспечивающие появление полос в спектрах поглощения в УФ– и видимой области называются хромофорами. Полосы поглощения хромофоров связаны, как правило, с $\pi \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \pi^*$ переходами, так что для их появления необходимо иметь в молекуле ненасыщенные связи.

Слабоинтенсивные $n \rightarrow \pi^*$ служат доказательством наличия в молекуле определенных функциональных групп.

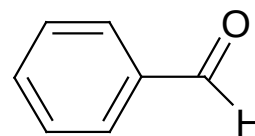
При сопряжении хромофоров с π электронами двойных связей в УФ спектрах поглощения наблюдается сдвиг максимума $n \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения в более длинноволновую область (батохромный сдвиг), например :



в гептане
 $\lambda = 292 \text{ нм}$
 $\lg \varepsilon = 1,01$

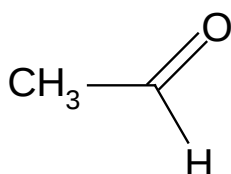


в гексане
 $\lambda = 336 \text{ нм}$
 $\lg \varepsilon = 1,47$

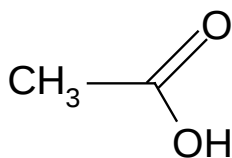


в гептане
 $\lambda = 336 \text{ нм}$
 $\lg \varepsilon = 1,40$

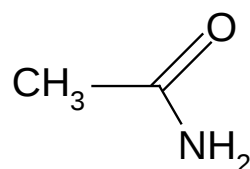
Напротив, если хромофорная группа связана с гетероатомом, предоставляющим свободную пару электронов для сопряжения с этой группой, то наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения в более коротковолновую часть спектра (гипсохромный сдвиг), например:



в воде
 $\lambda = 277 \text{ нм}$
 $\lg \varepsilon = 0,70$



в этиловом спирте
 $\lambda = 208 \text{ нм}$
 $\lg \varepsilon = 1,50$



в метиловом спирте
 $\lambda = 205 \text{ нм}$
 $\lg \varepsilon = 2,21$

При отнесении полос поглощения в УФ спектре с $n \rightarrow \pi^*$ переходами необходимо учитывать не только интенсивность и положение максимума, но и влияние растворителя. Для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов замена неполярных растворителей полярными вызывает, как правило, батохромный сдвиг (положительная сольватохромия), то аналогичная замена растворителей при $n \rightarrow \pi^*$ переходах вызывает гипсохромный сдвиг (отрицательная сольватохромия). Это явление позволяет экспериментально различать $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходы. Большой экспериментальный материал накоплен о корреляциях между $\pi \rightarrow \pi^*$ поглощением и химической структурой. В случае УФ спектров линейных сопряженных непредельных соединений батохромный сдвиг и интенсивность полос поглощения возрастают с ростом числа двойных связей. При этом для систем с чередующимися двойными связями, например для полиенов, батохромный сдвиг проявляется слабее, чем для соединений с системой связей в одной плоскости (или близко к ней), что характерно для циклических систем или комплексов.

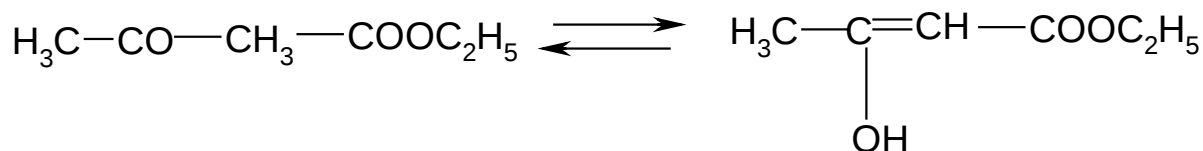
Характерные спектры поглощения имеют ароматические соединения. В УФ- спектре бензола есть три полосы поглощения, обозначаемые как *A*, *P* и *B* полосы. Интенсивность полос поглощения бензола возрастает с уменьшением длины волны. УФ- спектры многоядерных ароматических углеводородов похожи на спектр бензола. При сравнении УФ- спектров аренов (бензол– нафталин– антрацен) видно, что батохромные сдвиги не одинаковы, а у высших аренов исчезает *A* полоса и увеличивается интенсивность *P* полосы.

Применение данных УФ- спектроскопии как основного метода для установления структуры соединений требует большого опыта

8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В РАСТВОРЕ

8.1 Описание работы

Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира в растворе представляет собой динамическое равновесие между кетонной и енольной формами:



Равновесие в растворе может смещаться в ту или иную сторону в зависимости от температуры, свойств растворителя и т.п.

Кетонная форма ацетоуксусного эфира имеет слабую полосу поглощения в области 270 нм ($\epsilon = 40$). Енольная форма имеет сильную около 245 нм ($\epsilon = 15000$) и более слабую – в области 310 нм ($\epsilon = 1000$). Это позволяет оценить енольной формы в растворе.

8.2 Цель работы

Целью лабораторной работы является определение константы равновесия кето– енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворах в воде и гексане путем нахождения концентраций таутомеров с помощью спектрофотометрического метода.

8.3 Приборы и материалы

Спектрофотометр СФ–26, растворы исходных веществ, кюветы, стаканчики, пипетки на 1 мл.

8.4 Работа на спектрофотометре СФ–26

1. Закройте фотоэлемент, поставив тумблер в положение «ЗАКР»
2. Установите рычаг для работы на дейтериевой лампе (диапазон 186 – 350 нм)
3. Включите тумблер «СЕТЬ», после чего должны загореться сигнальные лампы «СЕТЬ» и «Д». Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 1 час после включения.
4. Установите требуемую длину волны, вращая рукоятку в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то возвратите ее назад на 3– 5 нм и снова подведите к

- требуемому делению. Установите рукояткой «НОЛЬ» нулевое положение на шкале «ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»
5. Откройте фотоэлемент, поставив рукоятку в положение «ОТКР»
 6. Установите в держатель кюветы с раствором сравнения (чистый растворитель) и исследуемым раствором. !!! Закройте крышку камеры.
 7. Установите в положение «1»– (измерение) раствор сравнения и рукояткой «ЩЕЛЬ» установите ноль на шкале «ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»
 8. Установите в положение «1» исследуемый раствор и снимите показания.
 9. Выключение спектрофотометра производится тумблером «СЕТЬ»

8.5 Определение концентраций растворов с помощью электронной спектроскопии

Электронная абсорбционная спектроскопия широко используется в количественном анализе. В его основе лежит закон Бугера– Ламберта– Бера, связывающий интенсивности монохроматического светового потока, падающего на образец (I_0) и прошедшего через него (I), с характеристиками молекул поглощающего вещества и концентрацией его в образце:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon Cl},$$

где ε – молярный показатель поглощения (коэффициент экстинкции), л / (моль·см); C - концентрация вещества, моль / л; l - толщина слоя образца (длина кюветы), см.

На практике используется не экспоненциальная форма записи закона Бугера–Ламберта–Бера, а логарифмическая:

$$D = \lg I_0 / I = \lg 1/T = \varepsilon Cl,$$

где D – оптическая плотность образца, $T = I/I_0$ – его пропускание.

8.6 Порядок работы

1. Измерить спектры поглощения растворов ацетоуксусного эфира в двух растворителях (гексане и воде) при 245 и 310 нм, используя кювету длиной 1 см. Подобрать оптимальную концентрацию ацетоуксусного эфира (оптическая плотность D должна составлять 0,3– 0,4)

2. Определить содержание енольной формы эфира ($C_{ен}$, моль/ л) по оптической плотности в максимуме полосы поглощения при 245 нм.
3. Определить константы кето– енольной таутомерии для обоих растворов по формуле

$$K = \frac{C - C_{ен}}{C_{ен}},$$

где C – молярная концентрация ацетоуксусного эфира в растворе.

Спектрофотометр СФ –26 предназначен для измерения коэффициентов пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм. В основу работы спектрофотометра СФ –26 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец.

8.7 Оформление результатов работы

Лабораторная работа оформляется в виде краткого отчета. Полученные экспериментальные результаты заносятся в таблицу по нижеприведенной форме, указываются концентрации реагентов в исходном растворе. Рекомендуемая форма таблицы следующая:

Растворитель		
Λ (длина волны, нм)		
D (оптическая плотность)		
$C_{ен}$, моль/ л		
K		

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия/ Под.ред. К.С.Краснова. Кн.2. М.: Высшая школа, 2001.- 319с.

2. Практические работы по физической химии/ Под.ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. СПб.: Профессия, 2002.- 384с.
3. Марч Дж. Органическая химия. Кн.1. М.: Мир, 1987.- 381с.
4. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. СПб.:Из.С.Петербургского унв.,1995.- 236с.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (КАФЕДРА ХИМИИ)

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников. С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В 1974–76 годы на кафедру были приглашены доценты И.К. Мешковский, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена новая учебная программа по курсу «Химия», которая базировалась на последних по тому времени достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра дополнительно подключилась к подготовке специалистов по технологии волоконной оптики и была переименована в кафедру “Физической химии, волоконной и интегральной оптики”. Благодаря работам профессоров И.К. Мешковского, В.И. Земского, А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Были созданы новые нано-композиционные оптические материалы на основе пористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработан целый ряд волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и топливно-энергетических комплексов».

Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими отечественными и зарубежными фирмами и университетами.

В связи с увеличением производства и потребления продукции топливно-энергетического комплекса (ТЭК), развитием нефте- и газотранспортных систем, а также переходом отечественных предприятий на выпуск продукции по международным стандартам, ужесточением

требований к охране окружающей среды и широким внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга кафедра с 2008 года осуществляет подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Это включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения.
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса.

Решение поставленных задач требует привлечения современных методов исследования и использования широкого спектра новейшего оборудования, а также создания информационно-аналитических систем и комплексов различного профиля, адаптированных под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии, автоматики, информатики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. В настоящее время на кафедре трудятся 11 преподавателей, четверо из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Зуев Вячеслав Викторович

Определение константы равновесия кето–
енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в
растворе

Учебно-методическое пособие

авторской редакции

Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Заказ №

Тираж 100

Отпечатано на ризографе