

УДК 66.061.18

Студ. Ю. А. Степанович

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов БГТУ)

РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При смешении двух и более компонентов может образоваться механическая смесь или раствор (при условии отсутствия химического взаимодействия). Механическая смесь – это система, где компоненты никоим образом не взаимодействуют друг с другом. Раствор – это однофазная (гомогенная) система переменного состава, образованная не менее чем двумя независимыми компонентами (растворитель и растворенное вещество). В отличие от механических смесей, растворам присуще взаимодействие между компонентами (происходят процессы диссоциации, сольватации и др.). Очевидно, что при планировании химических процессов необходимо учитывать взаимодействие участников химических реакций с растворителями в которых эти же реакции протекают. А так как в растворах протекает большинство технологических процессов, знание закономерностей этих реакций важно.

Классификаций растворителей можно привести множество. Эти классификации в основном основаны на химических свойствах растворителей и нужны для того, чтобы понять как тот или иной вид растворителя может влиять на химический процесс. Растворители по их природе подразделяют на органические и неорганические. Важнейшим неорганическим растворителем является вода. Также используют такие неорганические растворители как серная кислота, жидкий аммиак и другие. Важнейшие органические растворители это, прежде всего, углеводороды и их галогенопроизводные, спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, нитросоединения. На основе кислотно-основных свойств выделяют протонные (вода, метанол, этанол, муравьиная кислота, фтороводород) и апротонные (диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан, тетрагидрофуран) растворители. Здесь особую роль отводят кислотно-основным представлениям Бренстеда-Лоури. К протонным относят растворители, которые проявляют протон-донорную или протон-акцепторную функцию по отношению к растворенному веществу. В зависимости от этого протонные растворители, в свою очередь, делят на протогенные (способные поставлять протоны), протофильные (способные принимать протоны) и амфипро-

тонные (способные как поставлять, так и принимать протоны). К апротонным растворителям, соответственно, относят растворители не проявляющие протонные функции. Растворители также подразделяют на полярные и неполярные основываясь на их диэлектрической проницаемости. Полярные растворители (вода, этиловый спирт) – это растворители молекулы которых имеют дипольный момент. Молекулы неполярных растворителей (тетрахлорметан, бензол), соответственно, дипольным моментом не обладают. В ходе химической реакции раствор представляет собой многокомпонентную систему включающую в себя субстрат, реагент, растворитель, продукты основной и побочных реакций. Состав этой системы будет меняться по ходу реакции. Как уже отмечалось ранее, растворам присуще взаимодействие между компонентами. Возникающие межмолекулярные взаимодействия между растворенными веществами и растворителем могут как ускорять, так и замедлять процесс химического взаимодействия. Между растворенным веществом и растворителем устанавливаются межмолекулярные взаимодействия с участием разных по природе сил, объединенных общим понятием «сольватация». Силы межмолекулярного взаимодействия подразделяют на две группы: силы обусловленные электростатическим взаимодействием (ориентационные, индукционные и дисперсионные силы) и силы обусловленные химическим взаимодействием (образование комплексов с различной степенью прочности). Вклад в общую сольватацию ее электростатической и химической составляющих является неоднозначным. В одних случаях превалирует первая составляющая, а второй можно пренебречь. При наличии сильных химических взаимодействий между растворенными частицами и молекулами растворителя можно пренебречь физической составляющей сольватации. Сольватации подвергаются не только исходные соединения, но и промежуточные и конечные продукты химических реакций, протекающих в растворах. Сольватация существенным образом сказывается на реакционной способности частиц. Для того чтобы произошла реакция, необходима энергия, разрушающая сольватную оболочку реагирующих молекул. Сольватация промежуточных и конечных продуктов может дать выигрыш в энергии, стимулирующий ход химической реакции. Роль растворителя на течение химической реакции надо связывать с характером процессов сольватации всех участников взаимодействия. В процессах сольватации может происходить перераспределение электронной плотности, что должно приводить к ослаблению или упрочнению химических связей. Так, полярные растворители, облегчающие разделение зарядов, бла-

гоприятствуют реакциям, включающим гетеролитическое расщепление. Неполярные растворители, напротив, благоприятствуют радикальным реакциям. Растворители кислотного характера благоприятствуют протеканию реакций электрофильного типа с образованием карбокатиона. Из-за кислого характера растворитель способен сольватировать нуклеофильные анионы и может также облегчать анионоидный отрыв при реакциях замещения. Если растворитель будет связывать катион, оставляя анион несольватированным, то он может сильно стимулировать нуклеофильные реакции.

Далее будут приведены примеры влияния растворителей на некоторые факторы: кислотно-основное равновесие и скорость химической реакции.

Представим схемы ионизации кислоты АН и основания В в амфотерном протонном растворителе LH :



Поскольку кислотно-основные равновесия всегда сдвигаются в сторону образования более слабой кислоты и более слабого основания, нетрудно убедиться, что повышение основности растворителя LH (1) или его кислотности (2) будет сдвигать равновесия (1) и (2) вправо. То есть эффективная сила кислоты тем выше, чем выше сродство среды к протону. К примеру, известно, что в водных растворах карбоновые кислоты слабо ионизированы, но в более основном жидком аммиаке они ионизированы практически полностью.

Согласно классической теории кинетики реакций Аррениуса, превращению исходных реагентов в продукты реакции должно предшествовать преодоление ими некоторого энергетического барьера (энергии активации). То есть на пути превращения наблюдается образование переходного состояния, отличающегося высокой свободной энергией. Происходит перераспределение электронной плотности с изменением характера сольватации растворителем и уровня свободной энергии. Если смена растворителя приведет к усилению сольватации преимущественно переходного состояния, не меняя характера сольватации исходного реагента, тогда энергия активации понизится (отличия энергетических диаграмм представлены на рисунке), что будет способствовать увеличению скорости реакции. Если же растворитель будет преимущественно сольватировать исходный реагент, то энергия активации будет возрастать, а скорость реакции снижаться.



1 – до смены растворителя, 2 – в растворителе, сольватирующем преимущественно переходное состояние

**Рисунок - Диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе реакции:
1 – до смены растворителя, 2 – в растворителе, сольватирующем преимущественно ПС**

Таким образом, влияние растворителя на выход продуктов реакции будет определяться совокупным эффектом рассмотренного выше. Даже ограниченное число рассмотренных примеров указывает на то, что роль растворителя в химическом процессе является одним из важнейших факторов управления последним. Многие исследователи считают влияние сольватации не менее важным фактором, чем, например, электронные влияния заместителей на скорость реакции и ее направление.

Подбирая растворитель для конкретного процесса надо учитывать природу исходных реагентов, возможный механизм протекающей реакции, предположительную природу переходного состояния и ориентировочно оценить возможные схемы специфических взаимодействий. В случае многостадийного синтеза для каждой стадии приходится подбирать свой растворитель. Большой опыт применения растворителей в органической химии привел к широким обобщениям, на основании которых сформулированы определенные рекомендации по применению растворителей для наиболее часто осуществляемых реакций. При этом не следует забывать, что индивидуальные растворители не всегда могут обеспечивать оптимальную среду для осуществления химического процесса. В ряде случаев смесевые растворители могут лучше соответствовать параметрам растворяемых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Москва В. В. Роль растворителей в органической химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 4. С. 44–50.