

УДК 541.573

ИОНЫ И ИОННЫЕ ПАРЫ *

М. Шварц

Дан обзор новейших данных по проблеме ионных пар. Осуждаются результаты кинетических и различных спектрофотометрических исследований, посвященных доказательству существования и идентификации ионных пар, взаимным превращениям ионов и ионных пар, а также влиянию различных факторов на эти превращения. Подробно рассмотрена теория анионной полимеризации стирола, отдельные стороны которой являются, по-видимому, общими и для других практически важных случаев анионной полимеризации.

Библиография — 39 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1260
2. Роль растворителя в образовании ионных пар	1263
3. Структура ионных пар	1265
4. Физическое и химическое доказательство существования двух типов ионных пар	1266
5. Сольватация ионных пар внешними агентами. Изомерные ионные пары	1268
6. Рост цепи при анионной полимеризации	1270

I. Введение

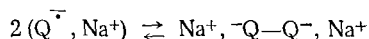
В то время как свободные ионы хорошо известны всем химикам, знакомство с ионными парами является менее общим. Понятие ионной пары было введено Бьеррумом¹ для объяснения поведения ионофоров в растворителях с низкой диэлектрической постоянной. Ионофоры являются веществами, состоящими из ионов, которые не соединяются в ковалентно связанные молекулы². Поэтому ионные пары представлялись как ассоциаты двух противоположно заряженных ионов, сохраняющих свои характерные свойства и связанных кулоновскими силами, и, в меньшей степени, — силами других взаимодействий. Наиболее важной для Бьеррума была электрическая нейтральность ионных пар, делающая их растворы неэлектропроводными.

Работы по ионным парам недавно были обобщены автором³. Было показано, что концепция ионных пар теряет смысл, когда имеют дело с концентрированными системами при повышенных температурах, например, бесполезно и, возможно, бессмысленно описывать расплавленный хлорид натрия в понятиях свободных ионов и ионных пар. В разбавленных системах такое описание предпочтительно, поскольку ионы либо удалены друг от друга, либо спарены, промежуточные состояния невероятны. В этих условиях, как подчеркивал Рамзей⁴, образование ионных пар может быть обсуждено в термодинамических понятиях.

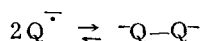
Вопреки предположению Бьеррума, спаривание ионов часто ведет к образованию новых, термодинамически оригинальных систем, обладающих свойствами, поразительно отличающимися от свойств свободных ионов. Это можно проиллюстрировать двумя примерами.

* Accounts Chem. Research, 2, 87 (1969); перевод с англ. Ю. А. Южелевского и В. П. Милешкевича.

1. Многие органические производные щелочных металлов полностью диссоциированы на свободные ионы в гексаметилфосфорамиде⁵. Так, восстановление хинолина (Q) натрием в этом растворителе приводит к образованию устойчивых свободных анион-радикалов $Q^{\cdot-}$ и катионов Na^+ ⁶. В тетрагидрофуране (ТГФ) ионы спарены и, в противоположность свободным ионам, пары димеризованы в ковалентно связанные диамагнитные дианионы.

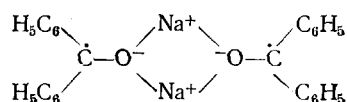


Равновесие сильно сминуто вправо; даже с помощью чувствительной техники ЭПР анион-радикалы $Q^{\cdot-}$ в этом растворителе обнаруживаются с трудом. Однако димеры количественно диссоциируют на ион-радикалы в гексаметилфосфорамиде⁶, и равновесие



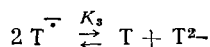
сдвигается сильно влево. Аналогично ведут себя и анион-радикалы дифенилацетилена⁷.

Отличный тип димеризации наблюдался для кетиллов⁸. Их ионные пары образуют димеры двух типов: парамагнитные, например

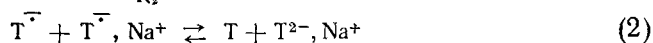
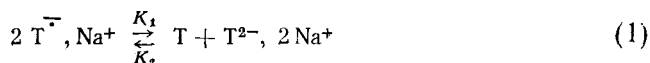


связанные силами электростатического взаимодействия, и диамагнитные — пинаколяты, связанные ковалентно.

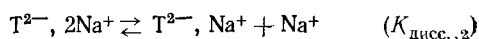
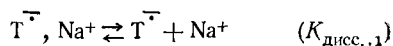
2. Анион-радикалы могут диспропорционировать на нейтральные молекулы и дианионы, например, анион-радикалы тетрафенилэтилена — $T^{\cdot-}$ образуют углеводород T и его дианион T^{2-} . Наблюдаются три различных равновесия. В гексаметилфосфорамиде существуют только свободные анионы, и в равновесии



K_3 очень мала⁹, около 10^{-4} . В ТГФ при комнатной температуре ионы интенсивно спариваются, хотя концентрация свободных ионов $T^{\cdot-}$ и T^{2-} , Na^+ значительна. Диспропорционирование описывается уравнениями (1) и (2):



и отношение $K_1/K_2 = K_{\text{дисс.,1}}/K_{\text{дисс.,2}}$. Константы $K_{\text{дисс.,1}}$ и $K_{\text{дисс.,2}}$ относятся к уравнениям



значения констант определены кондуктометрически. Результаты⁹ приведены на рис. 1; дальнейшая диссоциация T^{2-} , Na^+ на T^{2-} и Na^+ в этих

условиях незначительна, поэтому вклад равновесия (3)



несуществен.

Спектрофотометрические данные в сочетании с кондуктометрическими исследованиями позволили определить значения констант K_1 и K_2 , приведенные на рис. 2. При 20° $K_1=400$ и $K_2=3,3$, это свидетельствует о том, что образование ионами натрия пары с T^{2-} более предпочтительно, чем их ассоциация с T^- .

Диспропорционирование свободных анион-радикалов является, вероятно, эндотермическим процессом, поскольку наличие двух дополнитель-

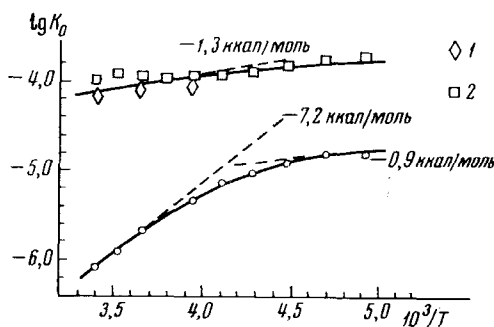


Рис. 1. Кривые Вант-Гоффа для констант диссоциации ионных агломератов.

Верхняя кривая: $K_{\text{дисс.}, 1}$ для $\text{T}^- \text{ Na}^+ \rightleftharpoons \text{T}^- + \text{Na}^+$ в ТГФ; 1 — спектрофотометрически, 2 — кондуктометрически, Низкое значение $-\Delta H_1$; $K_{\text{дисс.}, 1}=100 \cdot 10^{-6}$ М при 20° .

Нижняя кривая: $K_{\text{дисс.}, 2}$ для $\text{T}^{2-}, 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{T}^{2-}, \text{Na}^+$ в ТГФ.

Высокое значение $-\Delta H_2$; $K_{\text{дисс.}, 2}=0,8 \cdot 10^{-6}$ М при 20° .

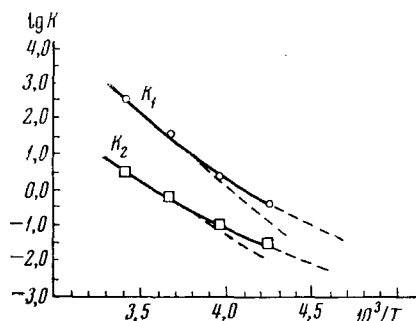
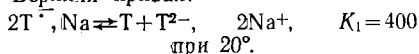
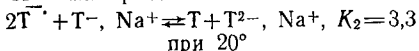


Рис. 2. Кривые Вант-Гоффа для констант диспропорционирования анион-радикалов тетрафенилэтилена.

Верхняя кривая:



Нижняя кривая:



ных электронов в одной молекуле приводит к отталкиванию, которое только частично компенсируется большей энергией (физической) сольватации аниона C^{2-} . Энтропия диспропорционирования мала, следовательно, этот процесс неблагоприятен, что и подтверждается малым значением K_3 . Диспропорционирование ионных пар также эндотермично, как показано на рис. 2. Полярные молекулы растворителя взаимодействуют сильнее с диполями T^- , Na^+ , чем с квадрупольными T^{2-} , 2Na^+ . Следовательно, $-\Delta H_1 > -\Delta H_3$, а $-\Delta H_2$ согласно тем же доводам, очевидно, имеет промежуточное значение. Тем не менее, диспропорционирование существенно увеличивает энтропию системы: молекулы растворителя более упорядоченно группируются вокруг диполя T^- , Na^+ , чем вблизи квадруполя T^{2-} , 2Na^+ . Более того, как мы увидим, молекулы ТГФ образуют жесткую оболочку вокруг иона Na^+ в ионной паре T^- , Na^+ , но не в T^{2-} , 2Na^+ . Таким образом, выигрыш в энтропии более чем компенсирует потерю энергии, приводя к $K_1 > K_2 \gg K_3$. Поэтому предпочтительное диспропорционирование ионных пар T^- , Na^+ в ТГФ обусловлено возрастанием энтропии, а не уменьшением энергии.

2. Роль растворителя в образовании ионных пар

Вернемся к основной проблеме образования ионной пары и рассмотрим одновалентные ионы и их ионные пары, помещенные в гипотетическую сплошную, бесструктурную, но способную поляризоваться среду. Пусть диэлектрическая постоянная D такого «растворителя» не зависит от температуры и присутствие ионов или ионных пар не вызывает никакой степени порядка в этой идеализированной жидкости*. Тогда константа диссоциации K_d ионных пар может быть определена из уравнения:

$$-RT \ln K_{\text{дисс}} = \Delta E_{\text{дисс}} - T\Delta S_d = e^2/D(r_1 + r_2) + (BD)$$

электростатическая составляющая — составляющая, возникающая от других сил

где $\Delta E_{\text{дисс}} \approx \Delta H_{\text{дисс}}$ — энергия диссоциации, ΔS_d — стандартная энтропия диссоциации на каждую ионную пару, r_1 и r_2 — радиусы ионов, рассматриваемых для простоты как заряженные шары и (BD) — часть энергии пары, отличная от энергии кулоновского взаимодействия. Методика расчета ΔS_d приведена в работе³, стр. 231.

Реальные растворители отличаются от идеальной среды. Они имеют дискретную молекулярную структуру и часто дипольные свойства. Их молекулы находятся в непрерывном броуновском движении, скорость которого возрастает с температурой. Броуновское движение разрушает, по крайней мере частично, ожидаемое упорядоченное расположение молекул, вследствие чего диэлектрическая постоянная реального растворителя зависит от температуры. Обычно ее значение уменьшается с увеличением температуры, хотя, если молекулы полярного растворителя ассоциируются в менее полярные агрегаты, может наблюдаться и обратная зависимость.

Ионы и ионные пары, помещенные в такую среду, ориентируют молекулы растворителя, хотя ориентация последних непрерывно возмущается броуновским движением. Степень ориентации больше вокруг свободных ионов, чем вблизи ионных пар и, следовательно, диссоциация ионных пар на свободные ионы уменьшает энтропию системы. В первом приближении⁴ изменение энтропии ΔS_m определяется уравнением:

$$\Delta S_m = \{e^2/DT(r_1 + r_2)\} (\partial \ln D / \partial \ln T) \text{ эрг/моль} \cdot \text{град}$$

если ни r_1 и r_2 , ни (BD) не зависят от температуры. Следовательно, новый и обычно большой член $-T\Delta S_m$ входит теперь в свободную энергию, запасенную в среде и, следовательно $\Delta E_{\text{дисс}} \approx \Delta H_{\text{дисс}}$ и $H_{\text{дисс}} = \{e^2/D(r_1 + r_2)\} (1 + d \ln D / d \ln T) + (BD)$. Для многих растворителей $d \ln D / d \ln T < -1$, и тогда диссоциация может быть экзотермичная. Например, если $D=8$; $d \ln D / d \ln T = -1,15$; $r_1 + r_2 = 10 \text{ \AA}$; $(BD) \approx 0$, то $\Delta S_m = -16 \text{ эрг/мол. град}$ и $\Delta H_{\text{дисс}} = -2 \text{ ккал/моль}$.

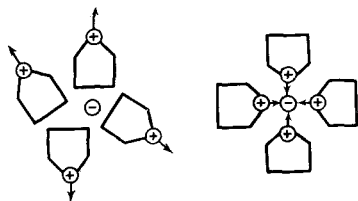
Процесс диссоциации схематически можно описать движением некоторой характерной точки по поверхности (или кривой) потенциальной энергии. Расстояние r , разделяющее ионы, является координатой реакции, а потенциальная энергия выражается суммой энергии кулоновского взаимодействия (e^2/Dr) и энергии связи $(BD)(r)$. Однако использование термодинамически определенных значений $\Delta E_{\text{дисс}}$ или $\Delta H_{\text{дисс}}$ для этой модели неправомерно, поскольку в ней не учитывается свободная энергия среды ($-T\Delta S_m$). Реальная кривая потенциальной энергии

* Такими свойствами обладают растворители, для которых статистическая диэлектрическая постоянная равна n^2 , где n — показатель преломления.

различна для различных растворителей, поскольку их природа определяется диэлектрической постоянной. По этой же причине кривая потенциальной энергии меняется с температурой.

Вернемся еще раз к последнему аргументу. Энергия двух ионов, помещенных в растворитель и разделенных расстоянием r , зависит от «средней» конфигурации окружающих молекул. «Средняя» конфигурация меняется с температурой и, таким образом, кривая потенциальной энергии становится функцией температуры. Действительно, растворитель при двух различных температурах, в конце концов, представляет собой две различные среды. С некоторыми оговорками можно считать, что содержимое бутылки с растворителем настолько меняется с изменением температуры, что постоянной остается только этикетка на бутылке.

Рис. 3. Образование плотной сольватной оболочки молекул ТГФ вокруг катиона и частичная поляризация молекул растворителя вокруг аниона*



когда ионы малы. Ион-квадрупольное взаимодействие¹¹, накладывающееся на ион-дипольное взаимодействие, неодинаково затрагивает катионы и анионы. Частичное диэлектрическое насыщение уменьшает диэлектрическую постоянную среды вблизи малых ионов (см.³, стр. 238). Однако наиболее важно явление, связанное с несферической симметрией молекул растворителя¹². Например, диполь молекулы ТГФ обусловлен, главным образом, наличием неподеленной пары электронов на атоме кислорода. Поэтому катионы взаимодействуют с этим эфиром сильнее, чем анионы (см. рис. 3).

Таким образом, взаимодействие молекул растворителя с ионами или ионными парами не сводится к чисто физической, нестехиометрической сольватации, и, следовательно, в выражении $(e^2/2r)(1-1/D)$, предложенном Борном, не учитывается вся энергия этого взаимодействия.

Более сильное взаимодействие, связанное со стерическими ограничениями, часто приводит к стехиометрическим ассоциациям, относимым к химической сольватации. Поскольку ее степень различна для свободных ионов и для ионных пар, в выражении свободной энергии диссоциации ионной пары появляются дополнительные члены энергии и энтропии. Различие между физической и химической сольватациями не строго и иногда сомнительно, тем не менее, оно может быть обнаружено. Поэтому для дидактической цели эта терминология будет сохранена.

Первое доказательство существования ионных пар было получено при изучении электропроводности, однако с привлечением других физических методов это удалось сделать более убедительно. В УФ и видимом спектрах поглощения часто наблюдается гипсохромный сдвиг при спаривании свободного иона, поскольку взаимодействие катиона с анионом обычно сильнее в основном состоянии, чем в возбужденном. Спаривание ведет также к новому типу колебаний, катион осциллирует относительно аниона, и в спектрах наблюдается соответствующая полоса. Наиболее разительные изменения наблюдаются в ЭПР-спектрах анион-радикалов при их спаривании с катионами: например, каждая сверхтонкая линия ЭПР-спектра свободного ион-радикала нафталина проявляется как квадруплет в спектре его натриевой ионной пары^{14, 15}. Расщеп-

* В левой части рис. 3 в центре должен быть \oplus

ление линий в спектре ЭПР в результате взаимодействия неспаренного электрона со спином ядра Na^+ является прямым и наиболее убедительным доказательством существования ионных пар как самостоятельных независимых образований. Изучение спектров ЭПР дает информацию о времени жизни ионных пар, их колебании и структуре.

3. Структура ионных пар

Ионы могут сильно взаимодействовать с соседними молекулами и окружать себя жесткими сольватными оболочками (химическая сольватация), что отражается на величине их радиусов Стокса. Существенно малый ион натрия Na^+ (радиус в кристалле 0,95 Å) имеет радиус Стокса в ТГФ 4 Å, в то время как радиус Стокса большого иона Cs^+ , равный в ТГФ 2,4 Å, ненамного больше, чем его радиус в кристалле¹⁶⁻¹⁸. Малый ион генерирует вокруг себя поле более сильное, чем большой ион, и, следовательно, именно малый ион может создать вокруг себя жесткую сольватную оболочку. Образованию оболочки препятствует уменьшение энтропии движения молекул растворителя, располагающихся вокруг иона. В тетрагидрофуране, вероятно, четыре молекулы эфира образуют сольватную оболочку Na^+ . Поляризационное поле иона Cs^+ слишком слабо, чтобы компенсировать такую большую потерю энтропии, и поэтому Cs^+ в ТГФ не окружен плотной сольватной оболочкой. С иной ситуацией мы встречаемся в диметоксизтане¹⁷. Этот эфир действует как бидентатный агент, и требуются только две молекулы, чтобы добиться той же степени координации, что и с четырьмя молекулами ТГФ. Поэтому даже большой ион Cs^+ образует плотную сольватную оболочку в этой среде; так, радиусы Стокса Cs^+ и Na^+ в диметоксизтане равны соответственно 3,6 и 3,4 Å.

Ион, окруженный плотной сольватной оболочкой, ассоциирован с противоионом до тех пор, пока оболочка не войдет в контакт с этим или другим противоионом. На этой стадии либо сохраняется структура пары, разделенной молекулами растворителя, либо сольватная оболочка разрушается в непродолжительном процессе, приводящем к контактной паре. Такие двухступенчатые ассоциации могут быть обнаружены различными опытами релаксации^{19, 20}.

Из этого рассуждения следует, что в растворе могут сосуществовать несколько (два или более) типов ионных пар, из которых каждый характеризуется собственными физическими и химическими свойствами²¹. Однако одновременное сосуществование различных типов ионных пар возможно только в среде с дискретной молекулярной структурой. Такое сосуществование невозможно и бессмысленно в гипотетическом «сплошном» растворителе.

Ионы, которые слабо взаимодействуют с растворителем и не окружены плотной сольватной оболочкой, образуют только контактные пары. Это справедливо для плохо сольватирующих жидкостей и объемных ионов. Ионы, сильно взаимодействующие с молекулами растворителя, имеют склонность образовывать разделенные растворителем пары, особенно в комбинации с большими противоионами⁹. Поясним последнее положение. Ион радиуса r_1 , окруженный плотной сольватной оболочкой толщиной Δr_1 , соединяется с другим ионом, имеющим радиус r_2 . Превращение разделенной растворителем пары в контактную пару приводит к выделению энергии кулоновского взаимодействия

$$\sim (e^2/D) \Delta r / (r_1 + r_2 + \Delta r) (r_1 + r_2)$$

Эта «движущая сила» уменьшается с увеличением r_2 при постоянных r_1 :

и Δg . Так, в ТГФ натриевая соль малого аниона образует контактные, а объемного аниона — разделенные растворителем пары⁹.

Дискретная молекулярная структура растворителя влияет на форму кривой псевдо-потенциальной энергии, описывающей процесс диссоциации. Поскольку молекулы растворителя имеют определенный размер, образующееся при диссоциации «голых» ионов пространство не может быть занято молекулами растворителя до тех пор, пока расстояние между ионами не станет достаточно большим²². Поэтому кривая псевдо-потенциальной энергии может принимать форму, показанную на рис. 4а;

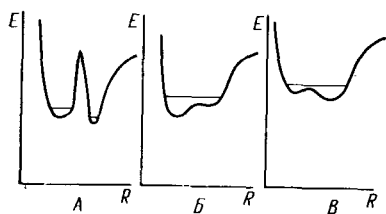


Рис. 4. Кривые псевдопотенциальной энергии ионных пар в растворителе как функции межионного расстояния

второй минимум появляется для расстояния, на котором молекула растворителя может поместиться между ионами. Два минимума соответствуют двум разновидностям ионных пар, находящимся в равновесии. Однако, это описание, каким бы полезным оно ни было, слишком упрощено²³. Ход кривой псевдопотенциальной энергии зависит от температуры; *средняя* конфигурация окружающих молекул растворителя влияет на энергию пары, разделенной

расстоянием r . Крутой максимум (рис. 4) может проявиться только при некоторой определенной температуре. Короче говоря, модель, предложенная первоначально Грунвалдом²², статична по природе. Предполагалось, что потенциальная энергия определяется только межионным расстоянием r , однако фактически ионная пара находится в флуктуирующей обстановке, свойства которой меняются с температурой. В случае глубоких и узких ям потенциальной энергии концепция контактных и разделенных растворителем пар как двух различных термодинамических единиц справедлива в относительно широком интервале температур. В случае широких и мелких ям, изображенных на рис. 4, б, в, отличие между контактными и разделенными парами может быть незначительным²⁴. Ямы могут менять свою форму, становясь подобными указанным на рис. 4, б при низкой температуре и 4, в — при высокой. При этом с повышением температуры пары постепенно превращаются из контактных в разделенные, и концепция двух термодинамически различных видов пар для этих систем не приемлема (См. ³, стр. 253—264.)

4. Физическое и химическое доказательства существования двух типов ионных пар

Различные наблюдения подтверждают реальность существования двух и более типов ионных пар. О первом физическом доказательстве существования ионных пар сообщил Вейсман¹⁴, который наблюдал расщепление сверхтонких линий в спектре ЭПР натрий-нафталина в квадруплеты. Расщепление вызывается спариванием ионов $C_{10}H_8$ и Na^+ ; относительно большая величина расщепления (около 1 гс) указывает на довольно близкое соседство иона натрия с ядром нафталина. Нерасщепленные линии, которые наблюдались одновременно с квадруплетами, были признаком свободных ионов $C_{10}H_8$. Однако изучение электропроводности этих растворов показало²³, что концентрация свободных ионов слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемую интенсивность линий в спектре, поэтому синглеты ясно указывали на присутствие разделенных растворителем пар. Константа расщепления уменьшается при

разделении ионов и, в конце концов, квадруплет может превратиться в синглет. Последующие исследования Хирота²⁵ обнаружили присутствие более двух типов ионных пар и показали, что соответствующие константы равновесия могут быть определены из данных спектров ЭПР.

При превращении контактной пары в разделенную, в УФ и видимом спектрах поглощения наблюдается bathochromный сдвиг. Это явление было успешно использовано в нашей лаборатории²⁶ для определения константы равновесия сольватации ионной пары. Продолжение этой работы показало²⁷, что способность растворителей разделять ионы в ион-

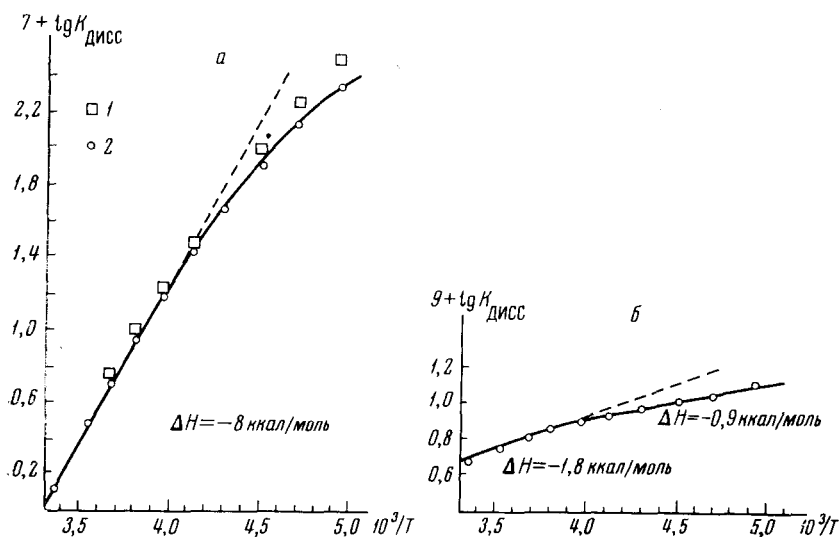


Рис. 5. Кривые Вант-Гоффа для диссоциации «живого» полистирола в ТГФ а — диссоциация $\sim S^-$, Na^+ , $K_{дисс.}$ и $-\Delta H_{дисс.}$ велики; б — диссоциация $\sim S^-$, Cs^+ , $K_{дисс.}$ и $-\Delta H_{дисс.}$ малы; 1 — «живой» конец, 2 — «живые» концы

ных парах зависит от различных факторов (структурных и стерических), а не просто от их диэлектрической постоянной. Способность эфира сольватировать ионы щелочных металлов часто коррелируется с их основностью, что указывает на существование связи между катионом и атомом кислорода сольватирующей молекулы.

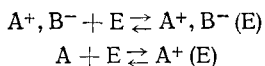
Полезная информация о структуре ионной пары была получена при изучении электропроводности. Диссоциация ионных пар «живого» полистирола $\sim S^-$, Na^+ в ТГФ сильно экзотермична, $-\Delta H_{дисс.} = 8 \text{ ккал/моль}$, в то время как для $\sim S^-$, Cs^+ $-\Delta H_{дисс.}$ составляет менее 2 ккал/моль (см. рис. 5, а, б). Свободный ион Na^+ , в отличие от Cs^+ , окружен плотной сольватной оболочкой в ТГФ. Следовательно, эти данные свидетельствуют о том, что обе ионные пары являются парами контактного типа, то есть слабо сольватированными. Химическая сольватация свободного иона Na^+ , который образуется при диссоциации, дополнительно способствует протеканию процесса, увеличивая константу диссоциации и $\Delta H_{дисс.}$ $\sim S^-$, Na^+ . Поскольку сольватация ионов Cs^+ меньше, постольку $K_{дисс.}$ и $-\Delta H_{дисс.}$ для $\sim S^-$, Cs^+ соответственно ниже.

Данные рис. 5, а, б противоположны данным рис. 1, на котором приведены кривые Вант-Гоффа для диссоциации T^- , Na^+ и T^{2-} , $2Na^+$ в ТГФ. В результате обоих процессов образуются сильно сольватированные ионы Na^+ ; $K_{дисс.}$ для T^- , Na^+ высокая, хотя $-\Delta H_{дисс.}$ невелика, в то время как константа равновесия при диссоциации T^{2-} , $2Na^+$ на T^{2-} ,

$\text{Na}^+ + \text{Na}^+$ низкая, несмотря на высокую экзотермичность этого процесса. Большой объем ион-радикала — T^\cdot , препятствует образованию контактных пар; таким образом, $\text{T}^\cdot, \text{Na}^+$ сохраняет структуру хорошо сольватированной разделенной ионной пары. Асимметричная форма иона T^{2-} дает ему возможность сблизиться с ионами Na^+ с образованием компактного мало сольватированного агрегата $\text{T}^{2-}, 2\text{Na}^+$ ⁹. Таким образом, $\text{T}^\cdot, \text{Na}^+$ легко диссоциирует, но при этом никакого тепла не выделяется; диссоциация компактного $\text{T}^{2-}, 2\text{Na}^+$ затруднена, но этот процесс сопровождается большим выделением тепла в результате сольватации образующихся свободных ионов Na^+ .

5. Сольватация ионных пар внешними агентами. Изомерные ионные пары

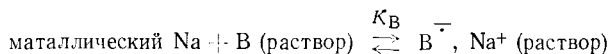
Подходящий агент Е, добавленный к раствору ионных пар, может образовать новые ионные пары, и тогда устанавливается равновесие:



Ассоциация ионных пар с комплексообразующими агентами часто позволяет выяснить, как природа комплексообразующего агента влияет на равновесие образования аддукта и, особенно, в какой мере теплота и энтропия ассоциации определяются его структурой; кроме того, комплексообразующий агент может быть использован в качестве зонда, с помощью которого может быть изучена структура первоначальной ионной пары. Например, контактная ионная пара может сильно взаимодействовать с окружающими молекулами растворителя с образованием вокруг себя сравнительно плотной координационной оболочки. Сильно координирующий полидентатный агент, добавленный к такому раствору, будет замещать две или более молекулы растворителя в оболочке. Увеличение энтропии системы и низкая экзотермичность процесса могут рассматриваться как подтверждение предполагаемой структуры первоначальной пары, так как подобная же реакция, в случае плохо сольватированной контактной пары, должна была бы привести к уменьшению энтропии системы.

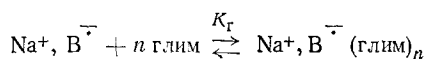
Приведенные соображения могут быть проиллюстрированы некоторыми примерами.

Бифенил В, подобно другим ароматическим углеводородам, реагирует с металлическим натрием, при этом в конце концов устанавливается следующее равновесие:



Константа равновесия K_B может быть определена спектрофотометрически в широком интервале температур (см. рис. 6); результаты этих определений^{24, 28–30} позволяют вычислить соответствующие термодинамические величины, такие как ΔH_B и ΔS_B . Константа равновесия и теплота реакции сильно зависят от растворителя. Форма молекул растворителя играет важную роль в процессе; например, обнаружено, что при 0° K_B равна 5,0 в 1,2-диметоксипропане и только 0,04 в 1,3-диметоксипропане^{28–30}.

Добавление диглима или триглима к равновесному раствору увеличивает концентрацию ион-радикалов В^\cdot ²⁴ (см. рис. 6) в результате установления в системе нового равновесия:



и дальнейшего протекания реакции между натрием и бифенилом, восполняющей израсходованные при глимировании «обычные» пары Na^+, B^- . Можно показать, что

$$K_r [\text{глим}]^n = (K_{\text{ар}} - K_{\text{в}})/K_{\text{в}}$$

где $K_{\text{ар}}$ обозначает отношение $[\text{общая } \text{B}^-]/[\text{B}]$. Экспериментально было найдены значения K_r при различных температурах; оказалось, что $n=1$.

Добавление диглима не влияет на видимый спектр пары B^-, Na^+ ; по-видимому, молекулы диглима удерживаются на периферии пары, не вызывая разделения ионов. Однако, небольшое, но определенное изменение в спектре отмечается при добавлении триглима: в широком интервале температур в спектрах выделяются два равных по интенсивности пика — при 400 мкм и при 407 мкм. Первый пик, наблюдаемый

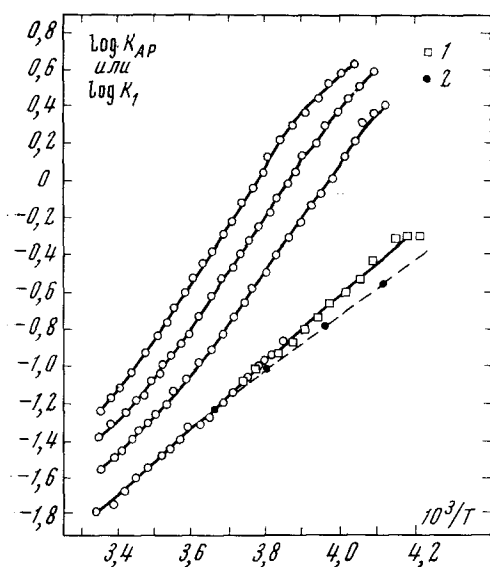


Рис. 6. Кривые Вант-Гоффа для $K_{\text{в}}$ и $K_{\text{ар}}$. Система: металлический натрий+бифенил (B) в растворе $\rightleftharpoons \text{B}^-, \text{Na}^+$, $K_{\text{в}}$ в присутствии и в отсутствие триглима; растворитель — тетрагидропиран, 1 — по результатам отдельного опыта; 2 — данные Шатенштейна

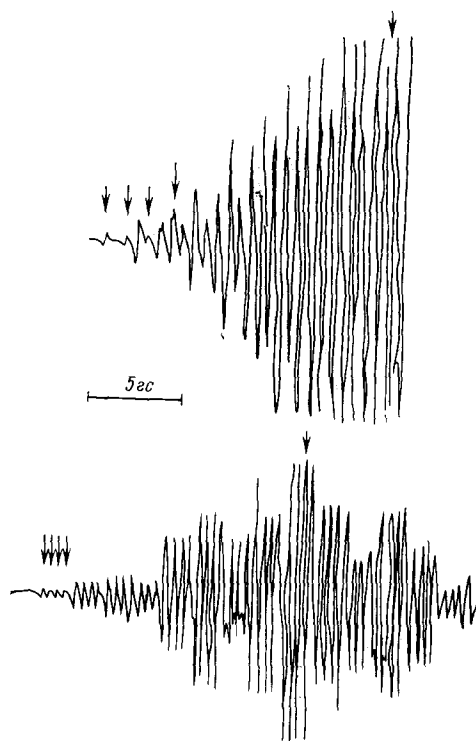
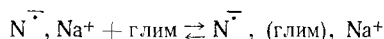


Рис. 7. ЭПР спектры натрий-нафталина в тетрагидропиране в отсутствие (верхний) и в присутствии (нижний) тетраглима. Отмечены большая константа расщепления в верхнем и малая — в нижнем спектрах.

также и в отсутствие глима, относится к контактным или периферическим «глимированным» парам, второй обнаруживает присутствие разделенных пар. Вероятно, коэффициенты экстинкции обоих ионных пар одинаковы, следовательно, если интенсивности пиков равны, только 50% всех пар является отдельными ионными парами. Однако расчеты показывают, что на этой стадии 80% пар ассоциированы с триглимом. Поэтому

20% пар присутствуют в системе как обычные пары B^- , Na^+ , 30% образуют сольватированные по периферии ионные пары B^- , Na^+ , (глим) и 50% являются разделенными парами B^- , (глим), Na^+ . Здесь мы встречаемся с изомерией ионных пар, обусловленной различным местоположением сольватирующего агента. Были определены тепловой эффект и энтропия этой изомеризации²⁴.

Компактные пары натрий-нафталина в тетрагидропиране распадаются на ионы при добавлении небольших количеств тетраглима. Как следует из спектров ЭПР, приведенных на рис. 7, при добавлении тетраглима в количестве 10^{-1} М константа расщепления резко уменьшается с 1,2 до 0,38 гс³¹. По данным спектров ЭПР, содержащих оба типа линий поглощения, были вычислены константа равновесия и время релаксации реакции:



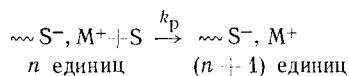
Скорость распада «глимированной» пары не превышает $5 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$.

Константа равновесия реакции флуоренил $^{\cdot-}$, M^+ + сольватирующий агент \rightleftharpoons флуоренил $^{\cdot-}$, (сольватирующий агент), M^+ была определена спектрофотометрически³². Контактная пара поглощает при 345 мкм; разделенная пара, возникающая при присоединении небольших количеств сольватирующего агента — при 371 мкм. Эти исследования позволили связать структуру сольватирующего агента с его способностью разделять ионную пару.

Было проведено также замещение глимом первоначальной молекулы растворителя, входящей в разделенную пару. В спектрах ЯМР растворителя, например ТГФ, наблюдается сдвиг в область более слабого поля при растворении флуорениллития, так как молекулы растворителя, заключенные между ионами, имеют другое магнитное окружение по сравнению с молекулами, не вошедшими в ионные пары. Присоединение глина сдвигает линии ЯМР растворителя к их первоначальному положению, в то время как линии спектра самого глина сдвигаются в сторону более слабого поля³².

6. Рост цепи при анионной полимеризации

Изучение анионной полимеризации выявило много интересных деталей кинетики процессов, протекающих с участием свободных ионов, ионных пар, разделенных растворителем ионных пар и ионных пар, сольватированных внешними агентами. Анионная полимеризация стирола S в ТГФ протекает по уравнению:



Была определена абсолютная константа скорости^{33, 34}:

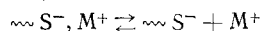
$$k_p = - (d \ln [S] / dt) / [\sim S^-, M^+]$$

Здесь $[\sim S^-, M^+]$ означает концентрацию соли растущих полистирольных анионов («живого полимера»), которая постоянна в каждом опыте, так как во время опыта не происходит ни иницирования, ни обрыва цепи. Было обнаружено, что наблюдаемая k_p увеличивается с уменьшением концентрации растущих цепей полистирола $[LP]$, а именно, k линейно зависит от $[LP]^{-1/2}$, как показано на рис. 8; наклоны прямых и начальные ординаты различны для производных лития, натрия, калия.

рубидия и цезия. Эти результаты дают возможность предположить, что лишь малая часть «живого» полистирола находится в форме свободных ионов $\sim S^-$ и что последние растут быстрее, чем ионные пары $\sim S^-, M^+$. Если f = содержание свободных ионов $\sim S^-$ в реакционном растворе, а k_- и k_{\pm} соответственно константы скорости роста $\sim S^-$ и $\sim S^-, M^+$, тогда

$$k_p = f k_- + (1 - f) k_{\pm}$$

Отношение $f^2(1-f) = K_{\text{дисс.}} / [LP]$, где $K_{\text{дисс.}}$ относится к



Для малых f допустимо приближение $f = (K_{\text{дисс.}} / [LP])^{1/2}$. Тогда

$$k_p = k_{\pm} + (k_- - k_{\pm}) K_{\text{дисс.}}^{1/2} / [LP]^{1/2}$$

Тангенсы углов наклона прямых на рис. 8 положительные, то есть $k_- > k_{\pm}$. Это отнюдь не тривиальный вывод³⁵. Можно ожидать, что свободный

анион, который генерирует более сильное поле, чем ионная пара, будет более реакционноспособен, если главной составляющей движущей силы реакции является поле поляризации приближающегося мономера. Однако, если действует пуш-пульный механизм, то $\sim S^-$ поля-

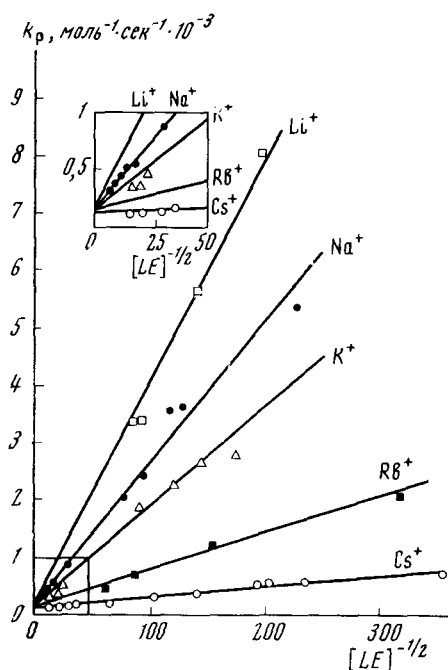


Рис. 8. Линейные зависимости наблюдаемой константы k_p скорости роста цепи при полимеризации «живого» полистирола от $[LE]^{-1/2}$ в ТГФ при 25° для производных Li, Na, K, Rb и Cs.

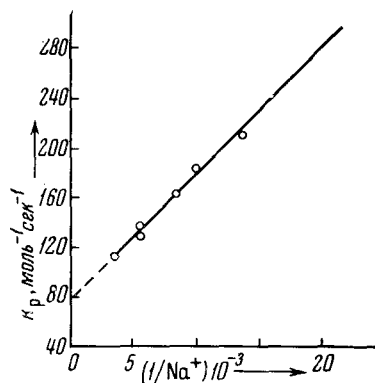


Рис. 9. Линейная зависимость наблюдаемой константы k_p скорости роста цепи полимеризации натрийполистирола от $1/[Na^+]$. Ионы натрия образованы при диссоциации Na^+ , $B(Ph)_4$ в ТГФ при 25°.

ризует один конец мономера, а M^+ другой, и может преобладать обратный порядок реакционной способности.

Замедление полимеризации при добавлении солей, имеющих общий катион с «живыми» полимерами, подтверждает предполагаемый механизм роста цепей. Например, добавление тетрафенилбората натрия уменьшает наблюдаемую константу скорости полимеризации для полистирилнатрия³⁴, и наблюдаемая в этом случае k_p является линейной

функцией $1/[\text{Na}^+]$, как показано на рис. 9. Поскольку $f = K_{\text{дисс.}}/[\text{Na}^+]$,

$$k_p = k_{\pm} + (k_- - k_{\pm}) k_{\text{дисс.}}/[\text{Na}^+]$$

Фактически все ионы натрия образуются при диссоциации бората, их концентрация может быть вычислена, поскольку соответствующая константа диссоциации известна¹⁷ (знание константы диссоциации $K_{\text{дисс.}}$ $\sim \text{S}^-$, Na^+ не требуется).

Опыты по замедлению полимеризации позволили определить константы скорости роста цепи k_{\pm} с участием ионных пар (ср. рис. 8 и 9); соответствующие данные приведены в табл. Кроме того, отношение тангенсов углов наклона прямых, представленных на рис. 8 и 9, дает $K_{\text{дисс.}}^{1/2}$. Таким образом, константы диссоциации могут быть определены из кинетических данных; их значения соответствуют значениям, полученным кондуктометрически^{34, 36}. Имея $K_{\text{дисс.}}$, можно вычислить абсолютные значения константы скорости роста цепи с участием свободных $\sim \text{S}^-$ ионов; $k_- = 65\,000 \text{ мол}^{-1}\text{сек}^{-1}$ при 25° , то есть в этих условиях свободный $\sim \text{S}^-$ анион в 800 раз активнее, чем ионная пара $\sim \text{S}^-$, Na^+ .

Природа растворителя мало влияет на активность свободных ионов $\sim \text{S}^-$. Отмечены лишь небольшие различия в соответствующих константах скоростей и энергиях активации при проведении полимеризации в диметоксиэтано, тетрагидрофуране, тетрагидропирани и в различных смесях ТГФ с диоксаном и бензолом. Очевидно, анион слабо взаимодействует с этими растворителями.

ТАБЛИЦА

Значения константы k_{\pm} скорости роста цепи $\sim \text{S}^-$, M^+ при полимеризации в различных средах ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)

Растворитель	Противоион				
	Li+	Na+	K+	Pb+	Cs+
«Живой» полистирол					
Диоксан	0,9	3,4	20	21,5	24,6
Бензол (не ассоциирован)	—	6,5	28	34	15
Тetraгидропиран	—	—	38	19	14
	<10*	14,12*	73	83	53
2-метилтетрагидрофуран	—	10	—	—	—
Тetraгидрофуран	57	11	7,5	—	22
Диметоксизтан	~160	80	~100 (?)	50	25
		3600			~150
«Живой» поли- α -метилстирол					
Диоксан	—	0,02	0,1	0,06	—
Тetraгидропиран	2,6	0,047	0,25	0,35	0,26
Тetraгидрофуран	—	0,04	—	—	—

* При стоянии раствора реакция ингибируется, и k_{\pm} уменьшается.

Для ионных пар положение иное: например, при 25° k_{\pm} натриевой ионной пары равна $4 \text{ мол}^{-1}\text{сек}^{-1}$ в диоксане, $80 \text{ мол}^{-1}\text{сек}^{-1}$ в ТГФ и $3600 \text{ мол}^{-1}\text{сек}^{-1}$ в диметоксизтане. Кроме того, так как пара включает катион, природа катиона влияет на ее активность. При полимеризации стирола в ТГФ наиболее активна ионная пара лития ($k_{\pm} \sim 150 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 25°) и наименее активна ионная пара цезия ($k_{\pm} \sim 25 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$). Активность ионных пар щелочных металлов уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. В диоксане наблюдается обратный поря-

док³⁷: наименьшей активностью обладает ионная пара лития ($k_{\pm} = 0,9 \text{ моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$), а наибольшей — ионная пара цезия.

Как уже было упомянуто, в ТГФ обычные ионные пары $\sim\text{S}^-$, Na^+ играют незначительную роль в процессе роста цепи. Из кривых Аррениуса, выражающих зависимость $\lg k_{\pm}$ от $1/T$ (рис. 10), следует, что, в отличие от установленного для свободного аниона $\sim\text{S}^-$ или ионной пары $\sim\text{S}^-$, Cs^+ , «энергия активации» E_{\pm} роста цепи $\sim\text{S}^-$, Na^+ отрицательна. Если в реакции участвуют и контактные, и разделенные растворителем ионные пары, то:

$$k_{\pm} = \gamma k_s + (1 - \gamma) k_c$$

где γ — доля разделенных растворителем ионных пар, k_s — константа скорости роста цепи с их участием и k_c — константа скорости роста цепи с участием контактных пар. Константа равновесия экзотермичного превращения контактных пар в разделенные растворителем ионные пары $K_s = \gamma/(1 - \gamma)$ и, следовательно, для $k_c \ll k_s$

$$E_{\pm} = E_s + \Delta H_s/(1 + K_s),$$

где E_s — «истинная» положительная энергия активации роста цепи с участием разделенных растворителем пар, а ΔH_s — теплота сольватации. Для $K_s \ll 1$ E_{\pm} отрицательно, когда $E_s < -\Delta H_s$. Сопоставляя все имеющиеся данные, получаем: $\Delta H_s = -7,5 \text{ ккал/моль}$, $E_s = 6 \text{ ккал/моль}$, а $K_s \approx 4 \cdot 10^{-5}$ при 25° и около 0,3 при -70° . Следовательно, константа скорости роста цепи с участием разделенной растворителем ионной пары $\sim\text{S}^-$, Na^+ лишь ненамного меньше соответствующей константы для свободного иона $\sim\text{S}^-$ (при 25° $k_s \approx 30\,000 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$, тогда как $k_{\pm} = 65\,000 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$).

Понижение температуры увеличивает долю более активных пар, и это может не только уравновесить замедляющий эффект энергии активации, но и привести к кажущейся «отрицательной» энергии активации. Однако, в том случае, когда конверсия контактных пар в разделенные высока, увеличение концентрации последних при понижении температуры невелико, и в этом случае E_{\pm} становится положительной, хотя $-\Delta H_s$ и продолжает быть больше, чем E_s . Такое положение наблюдается при полимеризации S^- , Na^+ в диметоксизтане³⁸. Благодаря бидентатной природе этого растворителя доля разделенных пар в нем намного больше, чем ТГФ. Поэтому наблюдаемая k_{\pm} существенно выше: $3600 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ при 25° по сравнению с $80 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ в ТГФ. В результате соответствующая кривая Аррениуса проходит через максимум (см. рис. 10) при значительно

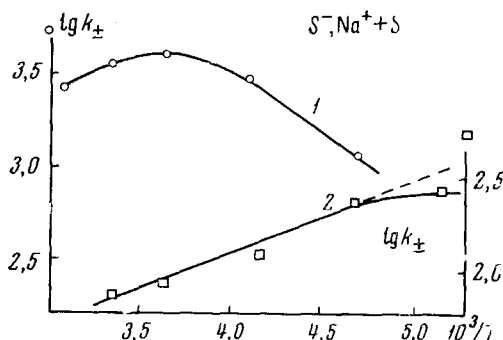


Рис. 10. Кривые Аррениуса для константы k_{\pm} скорости роста цепи S^- , Na^+ . 1 — диглим, характерен максимум на кривой; 2 — ТГФ, характерна отрицательная «энергия активации»

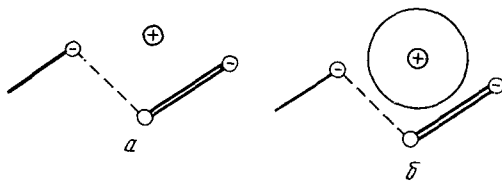


Рис. 11. Переходные состояния роста цепи. а — контактная пара, б — сольватированная пара.

более высокой температуре, фактически при 0° . При этой температуре $E_s = \Delta H_s / (1 + K_s)$.

Почему разделенная растворителем ионная пара более активна, чем контактная пара? Контактная пара содержит небольшой «голый» катион и становится частично диссоциированной в переходном состоянии, как показано на рис. 11. Это препятствует росту цепи. Частичная диссоциация не является необходимой для разделенной пары, в которой катион благодаря сольватации велик. Кроме того, эта реакция может идти по пушпульному механизму, при котором разделенная ионная пара может быть даже более активна, чем свободный ион. По-видимому, действительно $E_s < E_-$, но энтропия активации более отрицательна для разделенной ионной пары, чем для свободного S^- иона. Подобный эффект был отмечен для некоторых реакций с переносом электрона; разделенные растворителем пары реагируют быстрее, чем свободные ионы, тогда как контактные пары наименее активны ³¹.

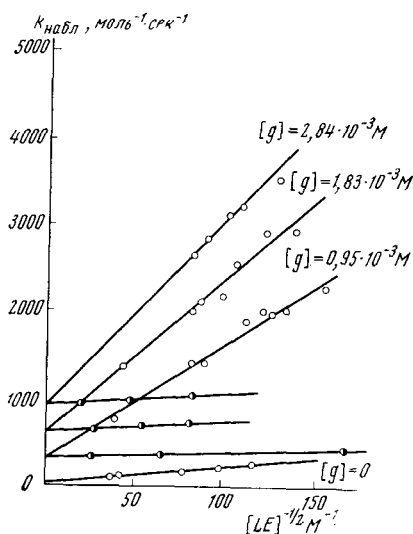
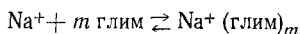
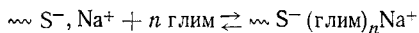


Рис. 12. Зависимость общей константы скорости роста цепи $\sim S^-$, Na^+ в тетрагидропиране от концентрации «живого» полимера при различных постоянных концентрациях глима. Полузакрашенные точки относятся к опытам, выполненным в присутствии тетрафенилбората натрия

Особенно интересно влияние глима на рост цепи олигомерного натрий-полистирола в тетрагидропиране ³⁹. Линейные зависимости кажущейся константы скорости роста цепи k_p от $1/[на́рий-полистирил]^{1/2}$ представлены на рис. 12. Значения начальных ординат и углов наклона прямых возрастают при увеличении концентрации глима.

В присутствии глима устанавливаются дополнительные равновесия:



Первое дает новый тип ионной пары, более активной, чем обычная; второе описывает вступление свободных ионов натрия, окруженных молекулами растворителя, в координацию с глимом. Повышение значений начальной ординаты (рис. 12) свидетельствует об образовании активных пар $\sim S^- (\text{глим})_n, Na^+$; это увеличение ординаты оказалось пропорциональным $[\text{глим}]^n$. Такая зависимость наблюдалась для диглима и триглима, и было найдено, что $n=1$, то есть для разделения ионов необходима только одна молекула полиэфира. Возрастание углов наклона прямых связано с исчезновением обычных ионов натрия, то есть с равновесием $Na^+ + m \text{ глим} \rightleftharpoons Na^+ (\text{глим})_m$, приводящим к дальнейшей диссоциации $\sim S^-, Na^+$ и тем самым к более высокой доле свободных ионов в системе. Было установлено, что возрастание квадрата тангенса угла наклона происходит пропорционально $[\text{глим}]^m$. Из опытных данных следует, что $m=2$ для диглима и 1 для триглима, то есть необходимы две молекулы диглима или одна молекула триглима для сольватации свободного иона Na^+ .

В заключение я хочу выразить надежду, что приведенные выше примеры достаточно убедительно показали, что ионные пары существуют, причем существуют как самостоятельные соединения, характеризующиеся своими особенностями. Необходимы дальнейшие интенсивные исследования в этой быстро развивающейся области, причем метод ЭПР окажется, по-видимому, наиболее полезным в решении будущих проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab Selskab, **7**, № 9 (1926).
2. R. M. Fuoss, J. Chem. Educ., **32**, 527 (1955).
3. M. Szwarc, Carbanions, Living Polimers and Elektron-Transfer Processes, Intersc. Publ., N. Y., 1968.
4. J. T. Denison, J. B. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2615 (1955).
5. S. N. Bhadani, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc (неопубликованные результаты).
6. J. Chaudhuri, S. Kume, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6421 (1968).
7. A. Cserhegyi, E. Franta, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Там же **89**, 7129 (1967).
8. N. Hirota, S. I. Weissman, Там же, **86**, 2538 (1964).
9. R. S. Roberts, M. Szwarc, Там же, **87**, 5542 (1965).
10. A. Sserhegyi, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Там же, (в печати).
11. A. D. Buckingham, Disc. Faraday Soc., **24**, 151 (1957).
12. I. D. Bernal, R. H. Fowler, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
13. W. F. Edgell, A. T. Watts, J. Lyford, W. M. Risen, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1815 (1966).
14. F. C. Adam, S. I. Weissman, Там же, **80**, 1518 (1958).
15. N. M. Atherton, S. I. Weissman, Там же, **83**, 1330 (1961).
16. D. N. Bhattacharrya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **69**, 608 (1965).
17. C. Carvajal, K. J. Tolle, J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5548 (1965).
18. D. Nicholls, C. Sutphen, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **72**, 1021 (1968).
19. H. Diebler, M. Eigen, Ztschr. Phys. Chem. (Frankfurt), **20**, 299 (1959).
20. M. Eigen, K. Tamm, Ztschr. Elektrochem., **66**, 107 (1962).
21. S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2597 (1954).
22. E. Grunwald, Anal. Chem., **26**, 1696 (1954).
23. P. Chang, R. V. Slates, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **70**, 3180 (1966).
24. R. V. Slates, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6043 (1967).
25. N. Hirota, J. Phys. Chem., **71**, 127 (1967).
26. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **88**, 307 (1966).
27. L. L. Chan, J. Smid, Там же, **90**, 4654 (1968).
28. А. И. Шатенштейн, Е. С. Петров, М. И. Белоусова, Реакц. спос. орг. соед. (Тарту), **1**, 191 (1964).
29. А. И. Шатенштейн, Е. С. Петров, М. И. Белоусова, ДАН, **161**, 889 (1965).
30. А. I. Shatenstein, E. S. Petrov, E. A. Yakovleva, J. Polymer Sci., C, **16**, 1729 (1967).
31. K. Hofelmann, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, (в печати).
32. L. L. Chan, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4547 (1967).
33. C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc, Там же, **84**, 2508 (1962).
34. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **69**, 612 (1965).
35. M. Szwarc, Makromol. Chem., **35A**, 123 (1960).
36. T. Shimomura, K. J. Tolle, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **89**, 796 (1967).
37. D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **69**, 624 (1965).
38. T. Shimomura, J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5743 (1967).
39. M. Shinohara, J. Smid, M. Szwarc, Там же, **90**, 2175 (1968).

Государственный университетский колледж
лесоводства Сиракузского университета
Отделение химии
Сиракузы, Нью-Йорк