

Utjecaj otapala na kinetiku kemijskih reakcija

Usenik, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:603568>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Andrea Usenik

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

UTJECAJ OTAPALA NA KINETIKU KEMIJSKIH REAKCIJA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

1. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2017.

Mentor rada: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Otapalo i kinetika kemijskih reakcija	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Otapalo.....	2
2.1.1. Karakteristike otapala.....	2
2.1.2. Interakcije u otapalu	5
2.1.3. Klasifikacija otapala	7
2.2. Solvatacija.....	10
2.2.1. Proces solvatacije	10
2.2.2. Vrste solvatacije.....	13
2.2.3. Solvofobni efekt.....	15
2.3. Ravnotežni utjecaj otapala	18
2.3.1. Teorija aktiviranog kompleksa.....	18
2.3.2. Otapalo i aktivacijske veličine	20
2.3.3. Gibbsova energija aktivacije ($\Delta^\ddagger G$).....	22
2.3.4. Entalpija aktivacije ($\Delta^\ddagger H$).....	24
2.3.5. Entropija aktivacije ($\Delta^\ddagger S$)	25
2.3.6. Volumen aktivacije ($\Delta^\ddagger V$).....	27
2.3.7. Reakcije između molekula (nepolarni aktivirani kompleks)	32
2.3.8. Reakcije između molekula (polarni aktivirani kompleks)	34
2.3.9. Reakcije između molekula i iona.....	37
2.3.10. Reakcije između iona.....	39
2.3.11. Hughes-Ingoldova pravila i potreba za proširenjem ravnotežnog utjecaja otapala.....	40
2.4. Dinamički utjecaj otapala.....	43
2.4.1. Utjecaj kaveza otapala.....	45
2.4.2. Difuzijski kontrolirane reakcije i teorija sudara u otopini	46
2.5. Primjeri reakcija.....	53
2.5.1. Reakcije koordinacijskih spojeva u anorganskoj kemiji	53
2.5.2. Organske reakcije u vodi	57
2.5.3. Phase transfer kataliza: kataliza temeljena na diferencijalnoj topljivosti.....	59
2.5.4. Mehanokemijska sinteza: utjecaj otapala na kinetiku stvaranja kokristala.....	61

2.5.5. Reakcije (de)protonacije: difuzijski kontrolirane reakcije.....	62
2.5.6. Ozonoliza asimetričnih alkena: reakcija u kavezu otapala	64
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	LXVI

§ Sažetak

Opis kinetike reakcija u otopini znatno je složeniji od reakcija u plinskoj fazi. Razlog tome je značajan broj interakcija sudionika reakcije s molekulama otapala čiji je kvantitativan opis netrivialan. Za razmatranje kinetike reakcija u otopini je, dakle, za razliku od plinske faze, potrebno uključiti dodatne varijable vezane uz otapalo. Osim toga, interpretacija dobivenih eksperimentalnih podataka korištenjem jednostavnih kinetičkih modela daje isključivo kvalitativnu sliku o promatranom sustavu, zbog čega je za kvantitativniji opis potrebno koristiti znatno složenije modele.

Osim uobičajenih varijabli koje utječu na kinetiku reakcije, kao što je primjerice temperatura, otapalo i njegove karakteristike također treba uzeti u obzir. Budući da promjena otapala nerijetko uzrokuje promjenu brzine, mehanizma i ishoda kemijske reakcije, ono je važan faktor u njezinu „usmjeravanju“. Iz tog je razloga odabir otapala izrazito važan u planiranju sinteze spojeva. Koristeći saznanja iz osnova kemijske kinetike i ponašanja tvari u otopinama moguće je na temelju pretpostavljenog mehanizma predvidjeti svojstva otapala koja bi pogodovala željenom ishodu reakcije, bilo u kontekstu brzine, prinosa, selektivnosti ili jednostavnosti provođenja i obrade reakcijske smjese.

U ovom radu bit će ukratko opisana načela interakcija u otopini potrebna za daljnji opis utjecaja otapala na kinetiku reakcija. Utjecaj otapala bit će razmotren za slučaj aktivacijski kontroliranih reakcija na temelju teorije aktiviranog kompleksa, odnosno za slučaj difuzijski kontroliranih reakcija na temelju teorije sudara. Odabrani primjeri bit će dani na kraju rada kako bi pružali uvid u važnost odabira otapala za reakcije u otopini, ali i važnost prisustva malih količina otapala kod mehanokemijskih reakcija.

§ 1. UVOD

1.1. Otapalo i kinetika kemijskih reakcija

Unatoč sve popularnijim mehanokemijskim reakcijama, većina reakcija još je uvijek provediva isključivo u otopini. U takvim sustavima otapalo ima značajnu ulogu, ne samo kao medij, već nerijetko i kao sudionik reakcije. Iz tog je razloga odabir otapala u kinetičkim istraživanjima i sintezi izrazito važan.

Utjecaj otapala na kinetiku kemijskih reakcija dugo je istraživano i gotovo nepresušno područje, što zbog potrebe za teorijskim modelima koji bolje opisuju eksperimentalne podatke, što zbog dugotrajnosti istraživanja uslijed sve veće složenosti takvih modela. Još krajem 19. stoljeća uočeno je da brzina reakcije trialkilamina i alkil-halogenida ovisi o odabiru otapala, nakon čega su uslijedila otkrića takvog utjecaja na nizu drugih reakcija. Reakcija trialkilamina i alkil-halogenida je kasnije prema Nikolaju Menschutkinu, ruskom kemičaru koji ju je prvi opisao, nazvana Menschutkinovom reakcijom i služi kao modelna reakcija u opisu utjecaja otapala na brzinu kemijske reakcije. Takav je utjecaj otapala moguće opisati pomoću teorije aktiviranog kompleksa i naziva se ravnotežnim utjecajem otapala. Tek krajem 20. stoljeća postalo je moguće proučavati i vrlo brze reakcije, što je dovelo do detaljnijeg opisa otapala, ne samo kao medija, već i kao vrste koja sudjeluje u reakciji. Iz tog razloga danas, osim ravnotežnog, poznajemo i dinamički utjecaj otapala.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Otapalo

2.1.1. Karakteristike otapala

Pod pojmom otapala misli se na medij u kojem se neka tvar otapa, pri čemu nastaje otopina. Iako otapala mogu biti kruta, tekuća ili plinovita, u kontekstu otopinske kemije uglavnom se podrazumijevaju tekućine. Otapalo je karakterizirano s više veličina, poput permitivnosti, gustoće, površinske napetosti i viskoznosti.

Permitivnost otapala (ϵ_r), prije poznata kao dielektrična konstanta, mjera je sposobnosti otapala da razdvoji naboje u otopini u usporedbi s vakuumom. Definirana je kao omjer elektrostatske potencijalne energije između dvaju naboja suprotnog predznaka u vakuumu (j. 2.1.1.1) i u mediju za koji se definira (j. 2.1.1.2) te je samim time bezdimenzijska veličina (j. 2.1.1.3). Pritom je permitivnost vakuuma prema definiciji jednaka 1 i navodi se u izrazu za V_{vakuum} (j. 2.1.1.1) kao ϵ_0 (ili se uopće ne navodi). Apsolutna permitivnost medija jednaka je umnošku $\epsilon_0\epsilon_r$. Permitivnost otapala definirana je za izotropni, bestrukturni kontinuum, što realno otapalo nije. Permitivnost je primjer makroskopskog svojstva otapala, odnosno onog kod kojeg se u obzir ne uzimaju specifične strukturne promjene kao posljedica solvatacije.

$$V_{\text{vakuum}} = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1.1.1)$$

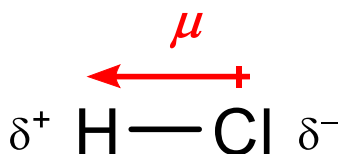
$$V_{\text{medij}} = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (2.1.1.2)$$

$$\epsilon_r = \frac{V_{\text{medij}}}{V_{\text{vakuum}}} \quad (2.1.1.3)$$

Dipolni moment (μ) molekulsko je svojstvo neke tvari definirano kao umnožak naboja i udaljenosti između centara negativnog i pozitivnog naboja u molekuli:

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{r} \quad (2.1.1.4)$$

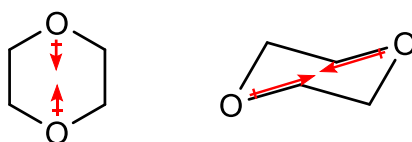
Dipolni se moment uobičajeno izražava u Debyeima (D) gdje je $1 \text{ D} = 3,3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$. Važno je napomenuti da se dipolni moment molekule označava strelicom od negativnog prema pozitivnom polu (slika 2.1.1.1.) što je važno kod računa koeficijenata brzine za reakcije iona i dipola u kojima je sadržana kutna ovisnost, $\cos \theta$.



Slika 2.1.1.1. Označavanje vektora dipolnog momenta linearne molekule (HCl)

Dipolni moment ne mora nužno biti dobra mjera polarnosti otapala budući da je ukupni dipolni moment vektorski zbroj svih dipolnih momenata u molekuli (j. 2.1.1.5) pa tako ispada da molekule koje posjeduju određene elemente simetrije poput dioksana (1,4-dioksacikloheksan) nisu polarne (slika 2.1.1.2).

$$\vec{\mu} = \sum_i Q_i \cdot \vec{r}_i \quad (2.1.1.5)$$



Slika 2.1.1.2. Poništavanje dipolnih momenata u molekuli dioksana

Površinska napetost (γ) mjera je rada potrebnog za stvaranje jedinične površine molekula *bulk* otapala i mjeri se u J m^{-1} . Za razliku od prije spomenutog dipolnog momenta napetost površine je makroskopsko svojstvo otapala.

Unutarnji tlak otapala (π) definiran je prema jednadžbi (2.1.1.6), gdje je E_m molarna energija, a V_m molarni volumen.

$$\pi = \left(\frac{\partial E_m}{\partial V_m} \right)_T \quad (2.1.1.6)$$

Unutarnji tlak otapala je diferencijalna veličina i mjera je nekih od interakcija između molekula otapala.

Kohezijski tlak otapala (c) još se naziva i gustoća kohezijske energije (engl. *cohesive energy density, ced*) i povezan je s unutarnjim tlakom otapala, no za razliku od njega integralna je veličina i mjera ukupne molekulске kohezije po jedinici volumena te je definiran kao:

$$c = \frac{\Delta_{\text{vap}} E}{V_m} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H - RT}{V_m} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H - RT}{M_r \rho^{-1}} \quad (2.1.1.7)$$

pri čemu je $\Delta_{\text{vap}}E$ energija isparavanja odnosno $\Delta_{\text{vap}}H$ entalpija isparavanja. Važno je napomenuti da kohezijski i unutarnji tlak otapala nisu mjere njegove polarnosti. Polarnost otapala izravno je povezana sa sposobnošću otapala da interagira s otopljenom tvari, dok kohezijski tlak predstavlja energiju potrebnu za stvaranje šupljine u otapalu. Polarnost i kohezijski tlak su dakle komplementarni pojmovi i oba doprinose ukupnom utjecaju otapala na kinetiku reakcija u otopini.

Razlika unutarnjeg i kohezijskog tlaka je u tome što je unutarnji tlak otapala mjera energije potrebne za razaranje nekih interakcija između molekula otapala, dok je kohezijski tlak mjera energije potrebne za razaranje svih interakcija između molekula otapala. Za nepolarna otapala je dakle očekivano da su vrijednosti c i π slične, no za hidroksilna otapala kod kojih je izraženo povezivanje vodikovim vezama c je znatno veći od π . Vrijednosti unutarnjih i kohezijskih tlakova za neka otapala dane su u tablici 2.1.1.1.

Tablica 2.1.1.1. Unutarnji tlak i kohezijski tlak nekih otapala¹

Otapalo	π / MPa	c / MPa
Cikloheksan	326	285
Tetraklorugljik	339	310
Etil acetat	356	331
<i>n</i> -heksan	239	225
Benzen	369	353
Toluen	355	337
Diklormetan	408	418
Aceton	331	488
Etanol	293	676
Formamid	554	1568
Metanol	288	858
Voda	151	2294

Kvadratni korijen kohezijskog tlaka naziva se (Hildebrandovim) parametrom topljivosti (δ) i često se koristi kao mjera polarnosti otapala:

$$\delta = ced^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}E}{V_m} \right)^{1/2} = \left(\frac{(\Delta_{\text{vap}}H - RT)}{V_m} \right)^{1/2} \quad (2.1.1.8)$$

Viskoznost je mjera otpora neke tekućine protjecanju koja je posljedica različitih brzina kojima se gibaju molekule u tekućini. Taj je fenomen opisan jednadžbom (2.1.1.9) gdje je F sila na površinu A koja se protivi protjecanju tekućine i proporcionalna je promjeni relativne brzine v (dv) ovisno o sloju otapala (dy), pri čemu se promatra gibanje tekućine u smjeru osi x (okomito na os y). Konstanta proporcionalnosti je koeficijent viskoznosti η .

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (2.1.1.9)$$

Koeficijent viskoznosti funkcija je temperature i važno je svojstvo otapala kod razmatranja difuzije molekula i teorije sudara u otopini. Utjecaj viskoznosti otapala najznačajniji je kod difuzijski kontroliranih reakcija, budući da je u tom slučaju difuzija reaktanata korak koji određuje brzinu reakcije.

2.1.2. Interakcije u otapalu

U čistom otapalu prisutne su interakcije između molekula otapala, dok u otopini postoje dvije dodatne interakcije: one između molekula/iona otopljene tvari i između otopljene tvari i otapala. Postojanje takvih interakcija uzrokuje drastične razlike u mehanizmima reakcija u plinskoj fazi i otopini.

Interakcije tvari u otopini mogu biti elektrostatske, induksijske i disperzijske, ovisno o prirodi sila $F(r)$ koje djeluju između tih jedinki, koje se u teorijsko razmatranje interakcija uvode preko potencijalnih energija $V(r)$. Sila i potencijalna energija općenito su povezane prema relacijama (2.1.2.1) i (2.1.2.2).

$$V(r) = \int_r^\infty F(r) dr \quad (2.1.2.1)$$

$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \quad (2.1.2.2)$$

Budući da je $V(r)$ funkcija r^{-n} , slijedi da će $F(r)$ biti proporcionalan $r^{-(n+1)}$. Pritom negativna vrijednost $V(r)$ označava privlačnost, a pozitivna vrijednost odbijanje između dviju čestica, budući da se odnosi na energiju koju je potrebno uložiti za dovođenje dviju beskonačno udaljenih čestica na udaljenost r .

Elektrostatske interakcije između čestica 1 i 2 u odsustvu okolnog medija (vakuum) sastoje se od interakcija između momenata iona (naboji, C) ili momenata polarnih molekula koji mogu biti dipolni (μ) ili kvadrupolni (Q). Osim kod interakcija između (sferosimetričnih) iona, elektrostatska potencijalna energija interakcija između dipola i kvadrupola ovisi o njihovoj

međusobnoj orijentaciji. Prosječna (elektrostatska) potencijalna energija $\bar{V}$ ne ovisi o međusobnoj orijentaciji dipola/kvadrupola budući da je uprosječena preko svih kuteva između njih i vagana Boltzmannovim faktorima. Kao takva, $\bar{V}$ ovisi samo o međusobnoj udaljenosti vrsta koje interagiraju.

Funkcije prosječne potencijalne energije između momenata (naboja, dipola, kvadrupola) ovise o njihovom iznosu i međusobnoj udaljenosti, pri čemu je, kao što je prije spomenuto, ovisnost o udaljenosti momenata recipročna (r^{-n}). Recipročna ovisnost o međusobnoj udaljenosti momenata ovisi o njihovom identitetu i n raste u nizu naboji > dipoli > kvadrupoli. Zbog toga su interakcije koje ne uključuju ione slabije i znatno brže opadaju s udaljenošću momenata.

Indukcijske (polarizacijske) sile zasnivaju se na interakciji naboja ili dipola s inače neutralnim (nepolarnim) česticama u kojima prve induciraju razdvajanje naboja. U tom slučaju dolazi do izražaja polarizabilnost (α) molekule u kojoj se inducira dipol, a koja je mjera lakoće razdvajanja naboja u istoj:

$$\bar{V}_{C,ind\mu} = -\frac{C_1^2 \alpha_2^2}{2r^4} \quad (2.1.2.3)$$

$$\bar{V}_{\mu,ind\mu} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2^2}{r^6} \quad (2.1.2.4)$$

Disperzijske (Londonove) sile javljaju se između dviju nepolarnih molekula polarizabilnosti α_1 i α_2 te su u suštini kvantnomehanički fenomen, pri čemu u bilo kojem trenutku promjena raspodjele elektronske gustoće molekule 1 može uzrokovati preraspodjelu u molekuli 2 (dipolni moment) koji interagira s onim molekule 1. Za nepolarne, sferosimetrične molekule potencijalna energija interakcije induciranih dipola (j. 2.1.2.5) funkcija je polarizabilnosti (α) i ionizacijskih potencijala (I) molekula 1 i 2 te njihove međusobne udaljenosti (r). Budući da se radi o sferosimetričnim molekulama, nema potrebe govoriti o prosječnoj potencijalnoj energiji interakcija.

$$V_{disp} = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2}{r^6} \quad (2.1.2.5)$$

Interakcije čestica postaju odbojne pri malim udaljenostima r budući da dolazi do odbijanja njihovih elektronskih oblaka. Odbojne interakcije nisu dovoljno dobro okarakterizirane i uglavnom se aproksimiraju kao funkcija r^{-12} za razliku od privlačnih koje su funkcija $-r^{-6}$, pri čemu su ukupne interakcije linearna kombinacija tih doprinosa. Tok takve funkcije odgovara

eksperimentalnom, odnosno odbojne interakcije (r^{-12}) bit će dominantne pri vrlo malim udaljenostima. Takvo ponašanje opisano je Lennard-Jonesovim potencijalom (j. 2.1.2.6) pri čemu je $V_{\min}$ minimalna potencijalna energija i r_0 njoj odgovarajuća udaljenost između čestica.

$$V(r) = 4V_{\min} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1.2.6)$$

Navedene relacije odnose se na vakuum, čija je permitivnost prema definiciji jednaka 1. Prevođenjem u hipotetski, kontinuirani izotropni medij čija je ϵ_r veća od 1 elektrostatske interakcije slabe zbog sposobnosti medija da razdvoji naboje. Prema tome očekivano je da se relacije za interakcije momenata u vakuumu prevode u one za medij permitivnosti ϵ_r dijeljenjem s istom. Tome zapravo nije tako, budući da se time pretpostavlja da je medij idealan izotropni bestrukturni kontinuum. Otapalo kao medij nije izotropno ni u odsustvu otopljenе tvari, a takva je neidealnost još izraženija u blizini iona suprotnog naboja, pogotovo između onih gdje je strukturiranje otapala posebice izraženo. Zbog toga je za razmatranje interakcija između otopljenе tvari i otapala (solvatacije) korištenje makroskopskih veličina, poput permitivnosti, ograničene primjenjivosti.

Osim elektrostatskih interakcija gotovo najznačajnije su vodikove veze koje nastaju između donora („kiselina“) i akceptora vodikove veze („baze“). Vodikovu je vezu moguće razmatrati kao parcijalan transfer protona s donora na akceptor vodikove veze ili kao parcijalan transfer elektrona s akceptora na donor vodikove veze, stoga se vodikova veza može promatrati i kao interakcija prijenosa naboja. Vodikove veze značajno doprinose interakcijama i strukturiranju hidroksilnih otapala, posebice vode, što je razlogom visokog unutarnjeg tlaka vode.

2.1.3. Klasifikacija otapala

Otapala se razlikuju po koječemu – bila to permitivnost, talište, vrelište, napetost površine, unutarnji tlak otapala ili sposobnost povezivanja vodikovim vezama. U svrhu što lakšeg pronalaska otapala koje zadovoljava željene kriterije potrebno ih je klasificirati.

Klasifikacija otapala može se zasnivati na više različitih karakteristika otapala. Prema sposobnosti vezanja vodikovim vezama postoje donori, akceptori, donori i akceptori vodikove veze te otapala koja se ne povezuju vodikovim vezama. Na temelju Brønstedove teorije kiselina otapala mogu biti proton donori (protogena otapala), proton akceptori (protofilna otapala), amfoterna i aprotična otapala. Prema Parkeru² polarna aprotična otapala su ona čija je permitivnost veća od 15 i primjer su aceton, *N,N*-dimetilformamid (DMF), acetonitril,

dimetilsulfoksid (DMSO) i drugi čiji su dipolni momenti uglavnom veći od 2 D. Svaka generalizacija na temelju protičnosti zahtjeva dozu opreza budući da su uz dovoljno jaku bazu i aprotična otapala protična, a unatoč malim konstantama ravnoteže autoprotolize otapala (3×10^{-27} mol dm⁻³ za acetonitril³) u njima su uvijek prisutne ionske vrste.

Pokušaji klasifikacije temeljeni na dipolnom momentu i permitivnosti rezultiraju grupiranjem vrlo različitih otapala. Tome se doskočilo uporabom statističkih metoda pri čemu su otapala razvrstana kao točke u osmodimenzionalnom prostoru definiranom karakterističnim veličinama poput dipolnog momenta, parametra topljivosti (δ) i sličnih koje su potom svedene na dvije komponente (F_1 i F_2).⁴ Na taj je način dobiveno devet klasa otapala:

- a) aprotična dipolarna (AD)
- b) aprotična visoko dipolarna (AHD)
- c) aprotična visoko dipolarna i visoko polarizabilna (AHDP)
- d) aromatična nepolarna (ARA)
- e) aromatična relativno polarna (ARP)
- f) donori elektronskog para (EPD)
- g) H-vezujuća (HB)
- h) visoko asocirana H-vezama (HBSA)
- i) razna (MISC).

Pritom je važno držati na umu da se takva podjela temelji na statističkoj obradi podataka što je obrazloženje dobivenih nelogičnosti poput CCl₄ u ARP ili CF₃COOH u AD.

Polarnost otapala je pojam koji se najčešće spominje u klasifikaciji otapala, no ima donekle nejasnu definiciju. Polarnost proizlazi iz električne prirode tvari, a u kontekstu otapala je sposobnost da stabilizira naboje ili dipole solvatacijom. Pritom se najčešće podrazumijeva ϵ_r kao mjera polarnosti, no koristi se i umnožak $\epsilon_r \mu$ (elektrostatski faktor) koji može biti dobar pokazatelj za većinu otapala. Dioksan bi prema umnošku $\epsilon_r \mu$ trebao biti nepolaran poput ugljikovodika, no razlog tome je njegova simetrična struktura zbog koje se dipolni momenti poništavaju (slika 2.1.1.2.) i ukupni je moment nula.

Polarnost je također povezana sa sposobnošću miješanja s vodom pri čemu se velika polarnost pridružuje otapalima koji se u svim omjerima miješaju s vodom. Topljivost dioksana u vodi i njihovo miješanje posljedica je povezivanja vodikovim vezama, pri čemu su atomi kisika u dioksanu akseptori iste.

Brojne različite podjele otapala indiciraju da je nemoguće precizno korelirati svojstva otapala, kao što je prvenstveno polarnost, te odabrati jedno svojstvo koje bi generalno bilo primjenjivo kao mjera polarnosti ili je potrebno kombinirati svojstva kako bi se došlo do takve veličine.

2.2. Solvatacija

Otapanje tvari složen je proces koji uključuje solvataciju – interakciju otapala i otopljene tvari te strukturiranje otapala oko otopljene vrste. Solvatacija je od velike važnosti za proučavanje utjecaja otapala na kinetiku reakcije, budući da su sudionici reakcije u suštini otopljene vrste. Pritom je potrebno povezati strukturu i svojstva otapala i sudionika reakcije – posebice reaktanata i aktiviranog kompleksa.

2.2.1. Proces solvatacije

Solvatacija je najopćenitije opisana kao interakcija između čestica otopljene tvari i molekula otapala. Budući da se takve interakcije ostvaruju uglavnom zbog interakcija suprotnih naboja ili dipola takav fenomen stabilizira razdvojene naboje na otopljenim vrstama i omogućava heterolitičke reakcije u otopini.

Otapanje soli ili nastajanje iona po otapanju kovalentnih vrsta može se promatrati kao heterolitičko cijepanje pomoću otapala. Na primjeru alkil halogenida RX separacija naboja pod utjecajem otapala dovodi do nastajanja ionskog para u procesu koji se naziva ionizacija. Takav se korak često miješa s cijelim procesom otapanja koji osim ionizacije uključuje i disocijaciju koja joj slijedi i označava razdvajanje ionskog para na slobodne ione:



Procesi su opisani pomoću ionizacijske konstante K_i (j. 2.2.1.1), disocijacijske konstante K_d (j. 2.2.1.2) i ukupne disocijacijske konstante K_{RX} (j. 2.2.1.3) koja je definirana kao njihov umnožak.

$$K_i = \frac{[\text{R}^+\text{X}^-]}{[\text{RX}]} \quad (2.2.1.1)$$

$$K_d = \frac{[\text{R}^+][\text{X}^-]}{[\text{R}^+\text{X}^-]} \quad (2.2.1.2)$$

$$K_{RX} = \frac{[\text{R}^+][\text{X}^-]}{c_{RX}} = \frac{K_i K_d}{1 + K_i} \quad (2.2.1.3)$$

Ionizacijska konstanta ovisi o ionizacijskoj moći otapala, karakteristična je za vrstu koja disocira i funkcija je njene intrinzične heterolitičke sposobnosti, dok je disocijacijska konstanta primarno određena ionizacijskom moći otapala. Ionizacijska moć otapala određena je elektron-

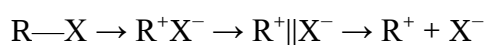
donorskim i/ili akceptorskim sposobnostima. Primjer objašnjenja takve ovisnosti je heterolitičko cijepanje veza poput onih u alkil halogenida (RX) ili organometalnim spojevima (MR), koje je potaknuto elektron donorskim (ED, stabilizira pozitivan naboj) i elektron akceptorskim otapalima (EA, stabilizira negativan naboj), pri čemu otapalo može istovremeno biti oboje (H₂O) (slika 2.2.1.1.).



Slika 2.2.1.1. Sudjelovanje elektron-donirajućeg (ED) i elektron-akceptorskog (EA) otapala u disocijaciji a) alkil halogenida (RX) i b) organometalnih spojeva (MR)

Budući da je disocijacija proces razdvajanja iona nakon ionizacije, logično je da disocijacijska konstanta ovisi o permitivnosti otapala. Što je ona veća interakcije između suprotno nabijenih iona su manje te ih je lakše razdvojiti. Posljedica toga je da su ionski parovi rijetko uočeni u otapalima visoke permitivnosti, poput vode, odnosno da prevladavaju u otapalima niže permitivnosti, poput benzena ili dietil-etera. Ukoliko se proces disocijacije promatra kinetički, očekivano je da će u otapalima visoke permitivnosti nastali ionski par odmah disocirati, dok će u otapalima niske permitivnosti reakcija disocijacije biti znatno sporija zbog manje sposobnosti stabilizacije razdvojenih naboja. Saznanja dobivena na temelju proučavanja procesa otapanja primjenjuju se u opisivanju utjecaja otapala na nastajanje i raspad aktiviranog kompleksa u slučaju disocijativnih reakcija ili reakcija iona.

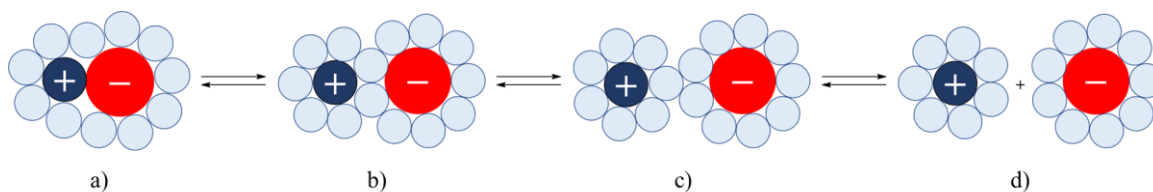
Disocijacija halogenalkana RX prvi je korak S_N1 mehanizma nukleofilne supstitucije koji se općenito naziva ionizacija i odvija se složenijim mehanizmom od prije opisanog:



gdje su:

- a) R⁺X⁻ interni, kontaktni ili intimni ionski par
- b) R⁺||X⁻ eksterni, otapalom-separirani ionski par
- c) R⁺ + X⁻ zasebni, solvatirani ioni.

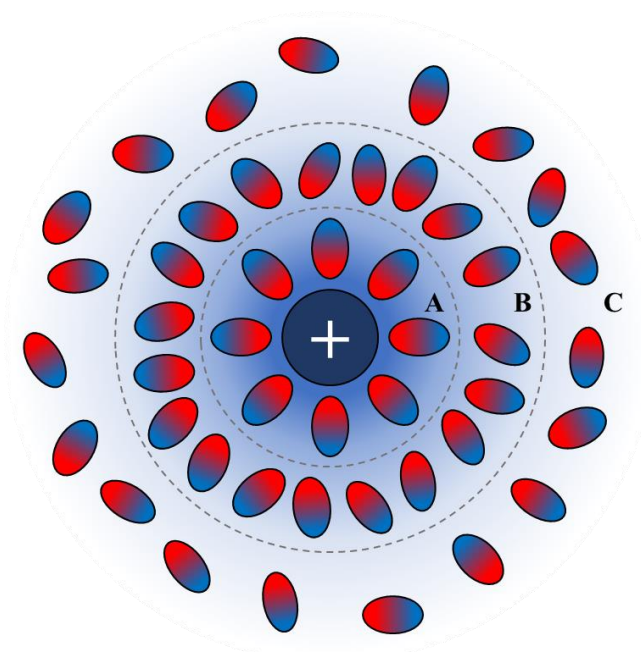
Iz pretpostavljenog mehanizma ionizacije u otopini (slika 2.2.1.2) slijedi da iz solvatirane otopljene tvari prvo nastaje interni ionski par iz kojeg prodiranjem otapala između iona nastaje prvo otapalom separirani ionski par, zatim eksterni ionski par te daljnjim prodiranjem i potpunim razaranjem interakcija između iona pomoću otapala nastaju zasebni solvatirani ioni.



Slika 2.2.1.2. Shematski prikaz ravnoteže disocijacije: a) interni ionski par; b) ionski par s dijeljenim otapalom (engl. *solvent-sharing*); c) eksterni ionski par; d) zasebni solvatirani ioni

Budući da otapalo u neposrednoj blizini otopljene tvari direktno sudjeluje u procesu prodiranja između iona internog ionskog para, ono je u tom području (drugačije) strukturirano i time različito od onog u *bulk* otapalu. Ta regija naziva se kosfera, cibotaktička regija ili općenito solvacijska ljuska (slika 2.2.1.3) i može se podijeliti na:

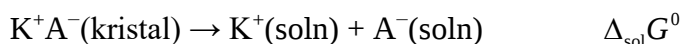
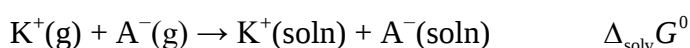
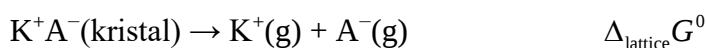
- primarnu solvacijsku ljusku – molekule otapala su u direktnom kontaktu s otopljenom tvari i samim time postoje u znatno uređenijoj strukturi
- sekundarnu solvacijsku ljusku – molekule otapala su u neposrednoj blizini onih iz primarne solvacijske ljuske.
- bulk* otapalo – molekule otapala nestrukturirane i udaljenije od otopljene tvari.



Slika 2.2.1.3. Struktura solvatiranog kationa: primarna solvacijska ljuska (A); sekundarna solvacijska ljuska (B); *bulk* otapalo (C)

Razlike u strukturi primarne i sekundarne solvatacijske ljuske ponajviše proizlaze iz jačeg utjecaja električnog polja iona koje uzrokuje orijentaciju dipola prve solvatacijske ljuske, dok znatno manje utječe na drugu solvatacijsku ljusku, odnosno ne utječe na *bulk* otapalo. Zbog toga se struktura i svojstva otapala razlikuju u blizini solvatiranih vrsta i *bulk* otapalu te se makroskopska (*bulk*) svojstva poput permitivnosti ne mogu koristiti za detaljnije opisivanje utjecaja otapala na reakcije u vidu solvatacije. Iz tog razloga razlikujemo makroskopsku permitivnost, koja se odnosi na otopinu kao cjelinu i mikroskopsku permitivnost koja se odnosi na solvatirane vrste u otopini. Na žalost, iako bi mikroskopska ϵ_r bila korisna iz gore navedenih razloga, ona nije mjerljiva veličina.⁴

Otapanje tvari i solvatacija mogu se promatrati u kontekstu otapanja neke ionske vrste, što obuhvaća razaranje kristalne rešetke te prevođenje iona iz plinske faze u otopinu (solvatacija):



pri čemu je $\Delta_{\text{sol}} G^0$ povezana s molarnom topljivosti s prema jednadžbi (2.2.1.4).

$$\Delta_{\text{sol}} G^0 = -RT \ln s \quad (2.2.1.4)$$

2.2.2. Vrste solvatacije

Ovisno o vrstama interakcija između otopljene tvari i otapala solvataciju i time utjecaj otapala moguće je podijeliti na nespecifični (opći) i specifični.

Nespecifični utjecaj otapala odnosi se isključivo na elektrostatske interakcije otapala s otopljenom tvari. Budući da je nespecifičan doprinos solvataciji moguće opisati pomoću ϵ_r otapala, na taj su način konstruirani prvi izrazi koji povezuju utjecaj otapala s promjenom koeficijenta brzine reakcije k . Nedostatak takvog opisa je zanemarivanje svih neelektrostatskih interakcija između otapala i otopljene tvari koje nerijetko više doprinose ukupnom utjecaju otapala.

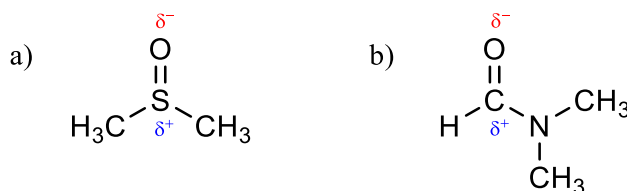
Specifični utjecaj otapala odnosi se na sve neelektrostatske interakcije otapala s otopljenom tvari. To se primjerice odnosi na interakcije Lewisovih kiselina i baza i povezivanje vodikovim vezama. Unatoč tome što su takve interakcije često uzrokom nekih specifičnih utjecaja otapala, znatno je teže pronaći prigodnu veličinu vezanu uz specifične utjecaje i njenu vezu s promjenom

k. Takvi su izrazi također temeljeni na nerijetko grubim aproksimacijama, no znatno su kompliciraniji od onih za nespecifične utjecaje.

Selektivna (preferencijalna) solvatacija može se smatrati trećom vrstom utjecaja otapala (solvatacije) te je prisutna ukoliko otapalo preferira solvatiirati jednu spram druge vrste, kao što je slučaj sa selektivnom solvatacijom kationa spram aniona. Budući da takve interakcije ovise o specifičnim interakcijama između molekula otapala i otopljene tvari, ona se može smatrati i podvrstom specifične solvatacije. Preferencijalna solvatacija sudionika reakcije dovodi do (de)stabilizacije određenih vrsta spram drugih te ukoliko su te vrste sudionici reakcije, otapalo može utjecati na aktivacijske veličine, a time i brzinu reakcije.

Ukoliko se reakcija provodi u binarnoj smjesi otapala, preferencijalna solvatacija dovest će do veće zastupljenosti jednog otapala u solvatacijskoj ljuski neke vrste što je poznato kao sortiranje otapala. Uobičajen primjer je provođenje reakcija kod kojih su anioni reaktivne vrste u binarnim smjesama otapala koja se razlikuju po sposobnosti solvatacije aniona i kationa. Komponenta koja bolje stabilizira katione (polarna aprotična otapala) očekivano će biti zastupljenija u solvatacijskoj ljuski kationa dok obrnuto vrijedi za anione. Iz tog razloga smjese otapala mogu biti bolji odabir od čistih otapala ukoliko je potrebno povećati topljivost tvari i njihovu stabilnost u otopini.

Još jedan primjer specifične solvatacije je pojačana nukleofilnost u S_N2 reakcijama, koja je otkrivena kao značajno povećanje brzine S_N2 reakcija u dipolarnim aprotičnim otapalima. Primjer takvih otapala su DMF i DMSO kod kojih činjenica da su pozitivni krajevi dipola sterički ometani što otežava solvataciju aniona, dok je negativni kraj dipola (kisik) otkriven te je solvatacija kationa znatno izraženija (slika 2.2.2.1). Posljedica toga je stabilizacija kationa i destabilizacija aniona, koji se zbog svoje povećane reaktivnosti uslijed nižeg stupnja solvatacije nazivaju i „golim“ anionima.



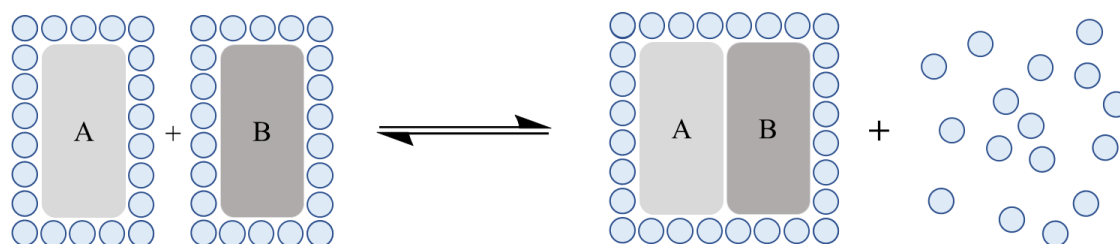
Slika 2.2.2.1. a) dimetilsulfoksid (DMSO); b) *N,N*-dimetilformamid (DMF)

2.2.3. Solvofobni efekt

Uvođenjem nepolarnih molekula poput ugljikovodika ili plemenitih plinova u polarna otapala poput vode dolazi do njihove agregacije. Taj se efekt naziva solvofobni efekt ili solvofobna solvatacija, odnosno u slučaju vode hidrofobni efekt ili hidrofobna hidratacija. Budući da je voda ekstreman primjer solvofobnih interakcija, koncept solvofobnosti najlakše je objasniti upravo na primjeru otapanja nepolarnih tvari u vodi.

Hidrofobnost ne znači da se nepolarne molekule odbijaju od molekula vode, budući da među svim molekulama na određenoj udaljenosti postoje privlačne disperzijske interakcije, no interakcije molekula vode međusobno su znatno jače od disperzijskih što čini njihovo razdvajanje nauštrb nastanka slabijih interakcija izrazito nepovoljnim. Hidrofobne interakcije dominiraju između nepolarnih tvari u vodi. Izrazito nepolarne tvari poput ugljikovodika ili lipida nisu topljive u vodi ili stvaraju aggregate. Budući da je voda ta koja se odupire interakcijama s otopljenom hidrofobnom tvari, takve je interakcije iz perspektive otapala možda bolje nazvati lipofobnima.

Prije opisivanja pozadine procesa hidrofobne solvatacije, potrebno je razmotriti kako se solvatirane hidrofobne molekule poput ugljikovodika ponašaju u vodi. Takve molekule otapanjem oko sebe stvaraju složenu, vrlo uređenu mrežu molekula vode, sličnu onoj u ledu, zbog čega se ona još naziva i uređena voda. Tako solvatirane molekule ugljikovodika nastoje se udružiti u veće strukture kako bi se ukupna površina solvatirane tvari smanjila, a time i površina (volumen) visoko uređenih molekula vode (slika 2.2.3.1.).

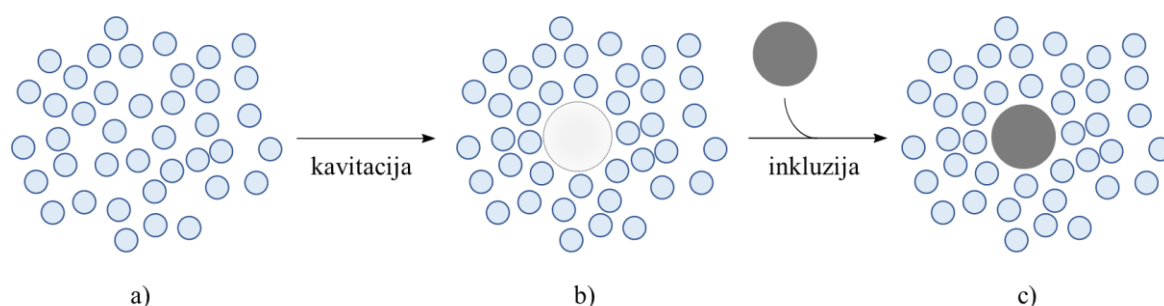


Slika 2.2.3.1. Shematski prikaz nastajanja agregata nepolarnih tvari A i B
i desolvatacije uređene vode

Nastajanje agregata nepolarnih tvari u vodi spontan je proces i ostaje pitanje koje je svojstvo vode, odnosno termodinamički doprinos za to zaslužan – entropijski ili entalpijski?

Entropijski doprinos zasniva se na veličini molekula vode. Voda kao molekula je relativno mala prema hidrofobnim molekulama koje solvativira, stoga je za solvataciju jedne takve molekule potrebno znatno više molekula vode. Agregacija dviju solvatiranih hidrofobnih molekula entropijski je nepovoljan proces iz perspektive tih dviju molekula, no broj desolvatiranih molekula vode znatno je veći, a time i dobitak na stupnjevima slobode, što ukupno rezultira entropijski povoljnim procesom.

Entalpijski doprinos zasniva se na izrazito jakoj mreži vodikovih veza koja rezultira specifičnim svojstvima vode poput velikog unutarnjeg tlaka i površinske napetosti. U razmatranju otapanja tvari u vodi prema modelu šupljina prvi je korak stvaranje šupljine u otapalu uz utrošak energije $A\gamma$, pri čemu je A površina šupljine, a γ napetost površine otapala. Isto je moguće opisati kao umnožak $V\pi$ gdje je V volumen šupljine, a π unutarnji tlak otapala. Zatim se molekula otopljenе tvari umeće u šupljinu i ostvaruju se interakcije s otapalom, što rezultira entalpijski povoljnim procesom (slika 2.2.3.2).



Slika 2.2.3.2. Shematski prikaz stvaranja šupljina u otapalu (kavitacije) i inkluzije molekule otopljenе tvari: a) *bulk* otapalo; b) šupljina u otapalu; c) solvatirana otopljenа tvar

Kada dvije molekule asociraju promjena Gibbsove energije povezana sa srastanjem (koalescencijom) dviju šupljina u jednu jednaka je $\Delta A\gamma$ ($\Delta V\pi$) pri čemu je ΔA (ΔV) < 0 pa je i proces energijski povoljniji. Odnos utroška energije u stvaranju šupljina i dobivene energije u srastanju određuje hoće li doći do stvaranja agregata, odnosno je li energija oslobođena u ostvarivanju interakcija između molekula otapala i otopljenе tvari dovoljna kako bi nadoknadila gubitak u stvaranju šupljina. Nastajanje šupljine je u svim otapalima nepovoljan proces, no hidratacija je upravo zbog malih dimenzija molekule vode i njihove jake međusobne povezanosti ekstremno primjer solvatacije, a time i solvofobnog efekta.

Na temelju interakcija koje neke vrste preferencijalno ostvaruju moguće je pretpostaviti hoće li doći do hidrofobne hidratacije. Primjer takvog predviđanja ujedno je i primjer utjecaja otapala putem hidrofobne hidratacije i odnosi se na reakcije slobodnih radikala ugljikovodika koje su znatno brže u vodi nego u plinskoj fazi. Budući da dolazi do agregacije, radikali su međusobno bliži i time je vjerojatnost sudara veća. Voda se „oslanja“ na vezanje vodikovim vezama i dipol-dipol interakcijama, dok se interakcije ugljikovodika „oslanjanju“ gotovo jedino na disperzijske sile. To čini vodu i ugljikovodike maksimalno nekompatibilnima pa ugljikovodici u vodenim otopinama postoje u šupljinama okruženim uređenim vodama vezanim slično kao u ledu.

2.3. Ravnotežni utjecaj otapala

2.3.1. Teorija aktiviranog kompleksa

U klasičnoj Arrheniusovoj teoriji početna je pretpostavka da za uspješnu reakciju energija reaktanata mora biti veća ili jednaka energiji aktivacije. Empirijski određena temperaturna ovisnost koeficijenta brzine (k) dana je Arrheniusovom jednačbom (2.3.1.1) gdje je A predeksponencijalni faktor, E_a energija aktivacije, R opća plinska konstanta i T termodinamička temperatura.

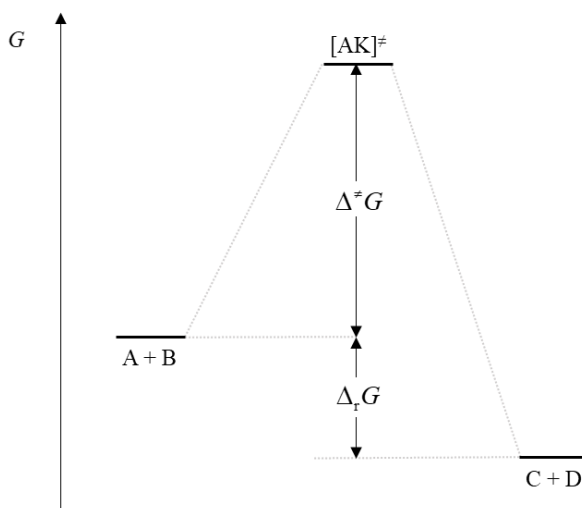
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.3.1.1)$$

Teorija aktiviranog kompleksa (TAK) može se smatrati proširenje Arrheniusove teorije budući da opisuje porijeklo empirijskog zakona. Za općenitu reakciju $A + B \rightleftharpoons [AB]^\ddagger \rightarrow C + D$ (slika 2.3.1.1.) ona se zasniva na nekoliko početnih pretpostavki.

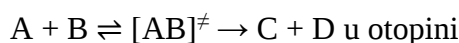
Reaktanti su u kvazi-ravnoteži s aktiviranim kompleksom s odgovarajućom konstantom ravnoteže $K^\ddagger$ (j. 2.3.1.2). $K^\ddagger$ je takozvana krnja konstanta ravnoteže nastajanja aktiviranog kompleksa koja se od obične ($K^\pm$) razlikuje po jednom izlučenom članu, onom odgovornom za gibanje duž reakcijske koordinate. Pretpostavka da su $K^\pm$ i $K^\ddagger$ približno jednake nije pregruba stoga se u daljnjim izrazima navodi $K^\ddagger$. Korištenje koeficijenata aktiviteta uključuje sva odstupanja od idealnog ponašanja u otopini te prema definiciji vrijedi $\lim_{c \rightarrow 0} \gamma = 1$.

$$K^\ddagger = \frac{a_{AB^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \frac{\gamma_{[AB]^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (2.3.1.2)$$

Nastajanje produkata C i D ne utječe značajno na ravnotežu reaktanata i aktiviranog kompleksa. Aktivirani kompleks ima sva svojstva normalne molekule s N atoma osim jednog vibracijskog stupnja slobode koji je transformiran u translacijski i dovodi do raspada aktiviranog kompleksa.



Slika 2.3.1.1. Dijagram promjene Gibbsove energije za reakciju



Budući da je nastanak aktiviranog kompleksa (aktivacijski korak) sporiji od njegova raspada, brzina tog koraka određuje ukupnu brzinu reakcije. Vjerojatnost napredovanja aktiviranog kompleksa u produkte dana je transmisijskim koeficijentom κ za koji se uglavnom pretpostavlja da je jednak 1. Promjena $\Delta^{\ddagger}G$ u transferu iz plinske faze u otopinu procijenjena je kao modifikacija Gibbsove energije diferencijalnom solvatacijom reaktanata i aktiviranog kompleksa, gdje se podrazumijeva da su u termičkoj ravnoteži s otapalom. Kod brzih reakcija ta pretpostavka nije valjana i teorija aktiviranog kompleksa nije primjenjiva.

Budući da se pretpostavlja da je k proporcionalan koncentraciji aktiviranog kompleksa, slijedi da je k proporcionalan $K^{\ddagger}$ uz konstantu proporcionalnosti koja je određena kao $\kappa k_B T/h$. Uz pretpostavku da su koeficijenti aktiviteta bliski 1, koeficijent brzine reakcije dan je Eyringovom jednačbom (2.3.1.3).

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} K^{\ddagger} = \frac{\kappa RT}{Lh} K^{\ddagger} \quad (2.3.1.3)$$

Budući da $K^{\ddagger}$ predstavlja konstantu ravnoteže nastanka aktiviranog kompleksa, moguće je definirati aktivacijske veličine, poput $\Delta^{\ddagger}G$ (j. 2.3.1.4) te $\Delta^{\ddagger}H$ i $\Delta^{\ddagger}S$ (j. 2.3.1.5).

$$\Delta^{\ddagger}G = -RT \ln K^{\ddagger} \quad (2.3.1.4)$$

$$\Delta^{\ddagger}G = \Delta^{\ddagger}H - T\Delta^{\ddagger}S \quad (2.3.1.5)$$

Prema (j. 2.3.1.3) i (j. 2.3.1.4) Eyringova jednačba (2.3.1.3) i time koeficijent brzine reakcije k mogu se zapisati kao funkcija $\Delta^{\ddagger}G$ (j. 2.3.1.6) odnosno kao funkcija $\Delta^{\ddagger}H$ i $\Delta^{\ddagger}S$ (j. 2.3.1.7).

$$k = \frac{RT}{Lh} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}} \quad (2.3.1.6)$$

$$k = \frac{RT}{Lh} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}} \quad (2.3.1.7)$$

Za reakcije u otopini potrebno je proučiti doprinos entalpijskog i entropijskog člana. Pritom postoje četiri tipa kontrole reakcije ovisno o odnosu vrijednosti $\Delta^\ddagger H$ i $T\Delta^\ddagger S$:

- | | |
|-----------------------------|---|
| a) kooperativni efekti | $\Delta^\ddagger H$ i $T\Delta^\ddagger S$ suprotnih predznaka |
| b) entalpijski kontrolirane | $\Delta^\ddagger H$ i $T\Delta^\ddagger S$ istih predznaka ali $\Delta^\ddagger H$ je veći |
| c) entropijski kontrolirane | $\Delta^\ddagger H$ i $T\Delta^\ddagger S$ istih predznaka ali $T\Delta^\ddagger S$ je veći |
| d) kompenzirajući | $\Delta^\ddagger H$ i $T\Delta^\ddagger S$ istih predznaka ali se gotovo poništavaju |

2.3.2. Otapalo i aktivacijske veličine

Za sve termodinamičke parametre u teoriji aktiviranog kompleksa ($\Delta^\ddagger G$, $\Delta^\ddagger H$, $\Delta^\ddagger S$, $\Delta^\ddagger V$) važno je razmatrati ne samo interakcije između reaktivnih vrsta i otapala već i međusobne interakcije sudionika reakcije odnosno molekula otapala. Iako se utjecaj otapala najčešće razmatra u kontekstu interakcija otopljene tvari i otapala (solvatacija), kada su te interakcije slabije ili usporedive s međusobnim interakcijama molekula otapala odnosno sudionika reakcije može doći do neizravnog utjecaja otapala na brzinu kao što je slučaj kod provođenja organskih reakcija u vodi (poglavlje 2.5.2.). Iz tog je razloga potrebno dobro poznavati mehanizam reakcije te strukturu i svojstva otapala i sudionika reakcije ukoliko se pretpostavlja utjecaj otapala. Na temelju (međusobnog) odnosa aktivacijskih veličina moguće je donijeti zaključke o utjecaju otapala na kinetiku reakcija u otopini.

Jednadžba (2.3.1.6) polazna je jednadžba za razmatranje utjecaja otapala na opažen koeficijent brzine reakcije. Utjecaj otapala na $\Delta^\ddagger G$ za reakcije iona u otopini može se opisati elektrostatskom modifikacijom $\Delta^\ddagger G$ za reakcije molekula u plinskoj fazi dodatkom elektrostatskog člana koji sadrži ϵ_r i naboje iona (z_A i z_B) (j. 2.3.2.1):

$$\Delta^\ddagger G_{\text{ioni u otopini}} = \Delta^\ddagger G_{\text{molekule u plinu}} + \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_\ddagger} \quad (2.3.2.1)$$

pri čemu je $r_\ddagger$ udaljenost između naboja u aktiviranom kompleksu. Jednadžba (2.3.2.1) valjana je jedino za reakcije pod idealnim uvjetima i primjenjiva je samo na podatke ekstrapolirane na nultu ionsku jakost. Kombinacijom jednadžbi (2.3.1.6) i (2.3.1.1) te logaritmiranjem dobiva se

jednadžba (2.3.2.2) koja je polazište za kvalitativno i grubo kvantitativno razmatranje utjecaja otapala na koeficijent brzine reakcije k .

$$\ln k_{\text{ioni u otopini}}^{\text{idealno}} = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta^\ddagger G_{\text{molekule u plinu}}}{k_B T} - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_\ddagger k_B T} \quad (2.3.2.2)$$

Prema (j. 2.3.1.2) ukoliko se sve varijable drže konstantnima, tada ovisno o $z_A z_B$ povećanje ϵ_r uzrokuje smanjenje k ukoliko je umnožak $z_A z_B$ pozitivan odnosno povećanje k ukoliko je $z_A z_B$ negativan. U tom se slučaju jednadžba (2.3.2.2) može grafički prikazati kao funkcija $\ln k(1/\epsilon_r)$. Ovdje je izrazito važno da se jednadžba (2.3.2.2) odnosi na idealne otopine pa je moguće pretpostaviti da se $r_\ddagger$ ne mijenja s promjenom ϵ_r što nije moguće opravdati iz više razloga. Tako primjerice smanjenjem ϵ_r ionsko sparivanje postaje vjerojatnije, što dovodi do međusobnog približavanja suprotnih naboja i smanjenja $r_\ddagger$. Drugo, temperatura direktno utječe na toplinsku energiju koja može prevladati energiju elektrostatskih interakcija i time neizravno utjecati na $r_\ddagger$. Iz tog razloga, ako $r_\ddagger$ varira s otapalom, nagib $\ln k$ prema $(1/\epsilon_r)$ (j. 2.3.1.2) nije predvidiv, a eksperimentalni podaci ne moraju ležati na pravcu.

Ukoliko $r_\ddagger$ ne ovisi o otapalu, iz izraza je vidljivo da je nagib negativan ukoliko je $z_A z_B$ pozitivan, odnosno pozitivan u suprotnom. Eksperimentalni nagib može se usporediti s teorijskim i ukoliko teorija stoji, iz usporedbe moguće je izračunati $r_\ddagger$ koji može dati informaciju o strukturi i solvataciji aktiviranog kompleksa.

Struktura aktiviranog kompleksa nije jedini problem u takvom razmatranju, budući da su pretpostavke za otapalo još drastičnije, pri čemu je ono:

- 1) mikroskopski homogeno, što ne mora biti slučaj kod miješanih otapala
- 2) bestrukturni kontinuum, što bi značilo da u njemu ne mogu nastajati uređene strukture poput solvatiranih vrsta, niti ono može interagirati sa sudionicima reakcije.

Suprotno je potvrđeno istraživanjima ponašanja elektrolitnih otopina budući da se u takvim otopinama otapalo ponaša kao medij koji smanjuje energiju interakcije između naboja, dipola i kvadrupola s recipročnim potencijama ϵ_r . U realnom slučaju, molekule otapala su polarizabilne i često posjeduju dipolni ili kvadrupolni moment što omogućava specifične interakcije s reaktantima. Jedino opravdanje takvom pristupu je činjenica da su interakcije naboja i otapala u tom kontekstu dovoljno male da se struktura otapala sveukupno gotovo ni ne mijenja. To vrijedi za *bulk* otapalo, no u neposrednoj blizini iona ili dipola struktura otapala se značajno mijenja. U tom slučaju postoji dodatni efekt (solvatacija) koji je povrh svega svojstvo otapala

da se ponaša kao medij koji smanjuje interakcije između iona. Na taj način otapalo modificira aktivacijske veličine u teoriji aktiviranog kompleksa.

Vidljivo je da jednačbe (2.3.2.1) i (2.3.2.2) vrijede samo uz grube pretpostavke i potrebne su sofisticiranije metode za kvantitativno određivanje utjecaja otapala i račun $r_{\neq}$.

2.3.3. Gibbsova energija aktivacije ($\Delta^\ddagger G$)

Gibbsova energija aktivacije izravno je povezana s ravnotežnom konstantom nastajanja aktiviranog kompleksa prema jednačbi (2.3.1.4), a time i stabilnosti istog. Budući da se općenito bilo kakav vanjski utjecaj koji dovodi do promjene Gibbsove energije aktivacije može raščlaniti na entalpijski i entropijski doprinos, oni će biti razmatrani kasnije.

Gibbsova energija transfera koristi se za opisivanje razlike u stabilizaciji tvari i solvatacijom pomoću otapala I odnosno II i odnosi se na transfer jednog mola tvari i iz otapala I u otapalo II. Gibbsove energije transfera iz otapala I u otapalo II moguće je zapisati za aktivirani kompleks (j. 2.3.3.1) i reaktante (j. 2.3.3.2):

$$\Delta G_{I \rightarrow II}^\ddagger = G_{II}^\ddagger - G_I^\ddagger \quad (2.3.3.1)$$

$$\Delta G_{I \rightarrow II}^R = G_{II}^R - G_I^{Rs} \quad (2.3.3.2)$$

odnosno budući da se vrijednosti $\Delta^\ddagger G$ razlikuju u otapalu I i II moguće je odrediti njihovu razliku koja je definirana kao $\Delta\Delta^\ddagger G$:

$$\Delta\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger G_{II} - \Delta^\ddagger G_I = G_{II}^\ddagger - G_{II}^R - (G_I^\ddagger - G_I^R) \quad (2.3.3.3)$$

iz čega se pomoću jednačbi (2.3.3.1) i (2.3.3.2) dobiva jednačba (2.3.3.4) u kojoj je $\Delta\Delta^\ddagger G$ izražena pomoću Gibbsovih energija transfera prijelaznog stanja i reaktanata.

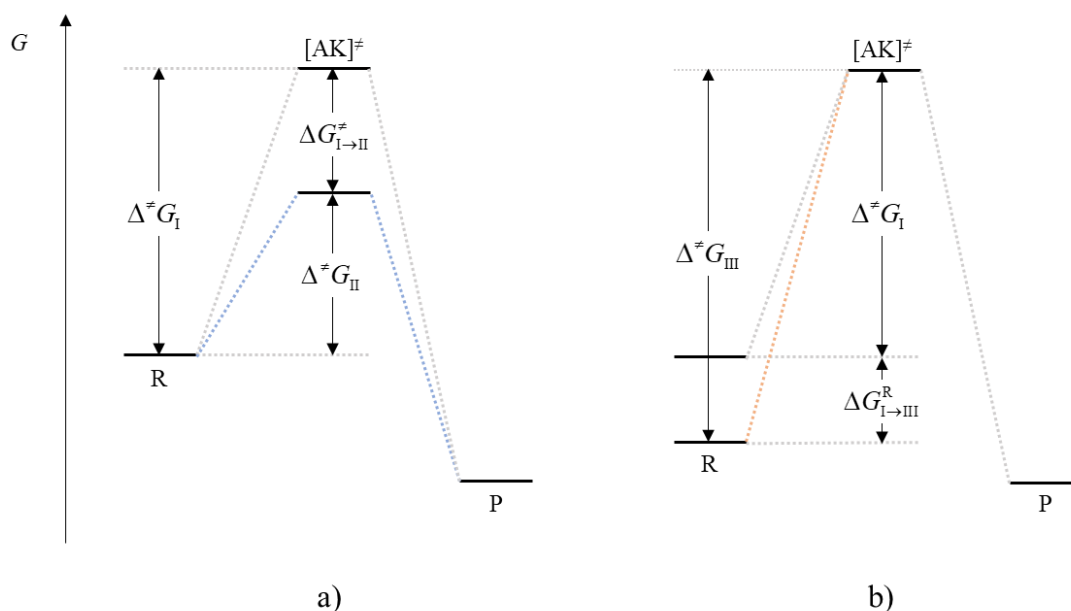
$$\Delta\Delta^\ddagger G = \Delta G_{I \rightarrow II}^\ddagger - \Delta G_{I \rightarrow II}^R \quad (2.3.3.4)$$

$\Delta G_{I \rightarrow II}^i$ (razlika Gibbsovih energija neke vrste i u dva otapala) koristi se za opisivanje razlika solvatacije reaktanata i aktiviranog kompleksa u različitim otapalima kao faktora koji utječe na brzinu reakcije. U hipotetskom slučaju u kojem promatramo reakciju $R \rightleftharpoons [AK]^\ddagger \rightarrow P$ kao referentni sustav uzima se reakcija provedena u otapalu I u kojemu nema preferencijalne solvatacije reaktanata ili aktiviranog kompleksa. Transferom iz referentnog otapala I u tri različita idealna otapala (II, III i IV) od kojih svako preferencijalno solvatira jednu vrstu tri su moguća ishoda:

otapalo II:	preferencijalna solvatacija $[AK]^\ddagger$	$\Delta\Delta^\ddagger G < 0$	$k_{II} > k_I$
otapalo III:	preferencijalna solvatacija R	$\Delta\Delta^\ddagger G > 0$	$k_{III} < k_I$

otapalo IV: preferencijalna solvatacija P $\Delta\Delta^\ddagger G \approx 0$ $k_{IV} \approx k_I$ ili $k_{IV} > k_I$

Posljednji slučaj odnosi se na otapalo IV koje preferencijalno solvatira produkte, no budući da se u teoriji aktiviranog kompleksa pretpostavlja da je najsporiji korak nastajanje aktiviranog kompleksa, preferencijalna solvatacija produkta neće imati utjecaja na ukupnu brzinu reakcije, već samo stabilnost produkta koji nastaje ($k_{IV} \approx k_I$) i $\Delta_r G$. U tom je slučaju eventualno povećanje brzine reakcije moguće jedino kvalitativno opisati. Budući da su aktivirani kompleks i produkt uglavnom međusobno sličniji od produkata i reaktanata, otapalo koje preferencijalno solvatira produkte zasigurno će bolje solvatirati aktivirani kompleks od reaktanata i time smanjiti $\Delta\Delta^\ddagger G$ te povećati koeficijent brzine reakcije ($k_{IV} > k_I$) (slika 2.3.3.1).



Slika 2.3.3.1. Dijagram promjene Gibbsove energije za reakciju $R \rightleftharpoons [AK]^\ddagger \rightarrow P$
u: a) otapalu II koje preferencijalno solvatira $[AK]^\ddagger$; b) otapalu III koje preferencijalno solvatira R

Ukoliko se proces transfera reaktanta iz otapala I u otapalo II ($R(I) \rightleftharpoons R(II)$) promatra kao ravnotežni proces opisan konstantom ravnoteže $K_{I \rightarrow II}^R$ pri čemu su koncentracije u oba otapala jednake, moguće je Gibbsovu energiju transfera iz otapala I u otapalo II izraziti preko koeficijenata aktiviteta reaktanta R u otapalu II (γ_{II}) odnosno I (γ_I) prema jednadžbi (2.3.3.5).

$$\Delta G_{I \rightarrow II}^R = -RT \ln \frac{\gamma_{II}}{\gamma_I} \quad (2.3.3.5)$$

Utjecaj otapala na brzinu kemijskih reakcija u kontekstu iznosa ubrzanja može se bazirati na promatranju utjecaja na $\Delta^\ddagger G$, no za objašnjenje razloga takvih promjena potrebno je utjecaj otapala promatrati na razini solvatacije zasebno za $\Delta^\ddagger H$, $\Delta^\ddagger S$ i $\Delta^\ddagger V$.

2.3.4. Entalpija aktivacije ($\Delta^\ddagger H$)

Faktori koji utječu na $\Delta^\ddagger H$ uglavnom su nastajanje novih ili razaranje postojećih kemijskih veza ili interakcija. One ne moraju nužno biti između reaktanata, već i između reaktanata ili aktiviranog kompleksa i otapala. Na taj način otapalo može značajno utjecati na kinetiku reakcije putem specifične i preferencijalne solvatacije.

Ovisnost $\Delta^\ddagger H$ o molekularnosti aktivacijskog koraka svodi se na razmatranje nastajanja ili kidanja veza u aktivacijskom koraku. U tom kontekstu razlikujemo tri osnovna tipa reakcija:

- a) asocijativna reakcija – nastajanje veze
- b) disocijativna reakcija – kidanje veze
- c) reakcija izmjene – nema promjene u broju veza

U asocijativnoj reakciji dolazi do nastajanja veza pa je $\Delta^\ddagger H < 0$ odnosno u disocijativnoj reakciji do kidanja veza zbog čega je $\Delta^\ddagger H > 0$. Kod reakcija izmjene promjena $\Delta^\ddagger H$ je uglavnom mala no može biti pozitivna ili negativna ovisno o odnosu jakosti veze koja nastaje i koja se razara.

Utjecaj otapala na $\Delta^\ddagger H$ zasniva se na stabilizaciji sudionika reakcije ostvarivanjem interakcija s otapalom. Solvatacija je uglavnom egzoterman proces, no solvatacijski doprinos entalpiji aktivacije može biti pozitivan ili negativan, ovisno o stupnju solvatacije i povoljnosti iste. Interakcije polarnih otapala poput vode i etanola s ionima bit će znatno jače od interakcija s dipolima, što rezultira preferencijalnom stabilizacijom takvih vrsta.

Entalpija transfera neke vrste iz otapala I u otapalo II definirana je analogno Gibbsovoj energiji transfera i općenito je to negativnija što se vrsta većeg naboja prenosi u polarnije otapalo. Takvi su trendovi može bitno narušeni interakcijama specifičnim za pojedina otapala. Preferencijalna solvatacija je ovdje posljedica ostvarivanja znatno stabilnijih interakcija što rezultira pozitivnim (negativnija $\Delta^\ddagger H$) utjecajem otapala ukoliko se preferencijalno solvatira aktivirani kompleks ili negativnim (pozitivnija $\Delta^\ddagger H$) utjecajem otapala ukoliko se preferencijalno solvatiraju reaktanti.

Iako je utjecaj specifične solvatacije na $\Delta^\ddagger H$ temeljen samo na interakcijama između reaktanata, aktiviranog kompleksa i otapala, to nisu jedine interakcije u otopini. Općenito se za

promatranje preferencijalne solvatacije implicitno podrazumijeva da su interakcije između molekula otapala slabije od interakcija s otopljenom tvari, što je karakteristika otapala s niskim unutarnjim tlakom. Iako je tome često tako, voda je klasičan i ekstreman primjer suprotnog te ukoliko interakcije s vrstama u otopini nisu dovoljno jake da prevladaju vezanje molekula vode vodikovim vezama, dolazi do stvaranja kaveza otapala (poglavlje 2.4.1) i hidrofobnih interakcija između otopljenih vrsta. U slučaju nepolarnih tvari u otapalu velike površinske napetosti specifična solvatacija slabo je izražena budući da molekule otapala radije ostvaruju interakcije jedne s drugima, a doprinos interakcija između otopljenih vrsta je sve veći. U tom slučaju volumen aktivacije i entropijski doprinos imaju značajniju ulogu od entalpijskog.

Kod otapanja metana u cikloheksanu i vodi pri 25°C, entalpija otapanja u cikloheksanu je četiri puta manja od one u vodi.⁶ Iako bismo očekivali da se otapanjem u cikloheksanu ostvaruju povoljnije interakcije (slično se otapa u sličnom) što potvrđuje manja $\Delta_{\text{soln}}G$, ovdje su jače međusobne interakcije molekula vode značajnije od interakcija koje ostvaruje cikloheksan s metanom. Negativniju $\Delta^\ddagger H$ otapanja metana u vodi moguće se obrazložiti temeljem većeg stupnja povezanosti i jačim vodikovim vezama između molekula vode oko molekula nepolarne tvari.

2.3.5. Entropija aktivacije ($\Delta^\ddagger S$)

Usporedbom Arrheniusove jednadžbe (2.3.1.1) i jedne od jednadžbi teorije aktiviranog kompleksa (j. 2.3.1.7), može se pretpostaviti da entalpijski član odgovara eksponencijalnom članu Arrheniusove jednadžbe, pri čemu se ostatak odgovara predeksponencijalnom faktoru A . Tu se gubi pretpostavka da A ne ovisi o temperaturi, no linearni član znatno manje doprinosi od eksponencijalnog pa se može gotovo i zanemariti. Slijedi da je $\Delta^\ddagger S$ direktno povezana s A te da svaki utjecaj otapala na $\Delta^\ddagger S$ ujedno mijenja i A s eksponencijalnim trendom, a time i k .

Razmatranje faktora koji doprinose $\Delta^\ddagger S$ daje uvid u svojstva aktiviranog kompleksa i procesa nastajanja istog za plinsko stanje. Budući da otapalo značajno doprinosi promjeni $\Delta^\ddagger S$, utjecaj molekularnosti i strukture jednostavnije je razumjeti za reakcije u plinskoj fazi. Što je molekularnost reakcije veća, $\Delta^\ddagger S$ je negativnija. Slijedi da će doći do smanjenja $\Delta^\ddagger S$ kod asocijativne reakcije, odnosno povećanja $\Delta^\ddagger S$ kod disocijativne reakcije. Potvrda toga je i malen broj trimolekulskih reakcija, što iz entropijskih razloga, što iz statistički vrlo male vjerojatnosti da se tri vrste istovremeno sudare s dovoljnom energijom i povoljnom orijentacijom.

Utjecaj složenosti strukture ima znatno veći doprinos kod reakcija izmjene, budući da su u tom slučaju reaktanti i produkti međusobno sličniji i nema dominantnijeg utjecaja molekularnosti. Struktura aktiviranog kompleksa je mjesto još važnijeg djelovanja otapala kao modifikatora $\Delta^\ddagger S$. U plinskoj fazi se promatra razlika u strukturi reaktanata i aktiviranog kompleksa kao promjena broja stupnjeva slobode, pri čemu se gubitak opaža kod asocijativnih, a dobitak kod disocijativnih reakcija. Kod reakcija u otopini, osim molekularnosti i strukture reaktanata i aktiviranog kompleksa, promjena $\Delta^\ddagger S$ uzrokovana je i promjenama u njihovoj solvataciji.

Za razliku od utjecaja otapala na $\Delta^\ddagger H$, elektrostatske interakcije ostvarene sa sudionicima reakcije vrlo negativno doprinose $\Delta^\ddagger S$. Osim broja molekula otapala u solvatacijskoj ljuski tih vrsta, strukturiranost otapala daje ogroman doprinos $\Delta^\ddagger S$. Činjenica da je neka vrsta, bili to reaktanti ili aktivirani kompleks, solvatirana sa znatno više molekula otapala (slika 2.2.1.3) govori o tome da će čak i manje promjene u strukturiranju otapala i gubitku stupnjeva slobode zbog većeg broja molekula otapala imati ponekad i veći doprinos od strukture aktiviranog kompleksa. Budući da je strukturiranje otapala značajnije što je naboj vrste veći, slijedi da će odnos (separacije) naboja reaktanata i aktiviranog kompleksa imati izrazit doprinos $\Delta^\ddagger S$. Neutralne vrste također mogu orijentirati otapalo ukoliko je prisutna asimetrična raspodjela naboja poput dipola ili kvadrupola. Tako je primjerice glicin ukupno neutralna vrsta (u izoelektričnoj točki), no u otopini postoji u obliku zwitteriona, odnosno vrste s razdvojenim nabojima što povećava njegovu topljivost u polarnim otapalima.

Budući da općenito vrijedi jednadžba (2.3.5.1):

$$\Delta^\ddagger S = - \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger G}{\partial T} \right)_p \quad (2.3.5.1)$$

razmatranjem koje uz jednadžbu (2.3.2.1) i znajući da se ϵ_r smanjuje s porastom temperature za ione istog naboja očekivano je da će se elektrostatski član u jednadžbi (2.3.2.1) povećavati s povećanjem T , što uzrokuje povećanje $\Delta^\ddagger G$ i prema jednadžbi (2.3.5.1) smanjenje $\Delta^\ddagger S$ u odnosu na plinsku fazu. Obrnuto vrijedi za ione suprotnog naboja. Oba su računa u skladu s kvalitativnim pretpostavkama, budući da ukoliko je naboj aktiviranog kompleksa veći (ioni istog naboja) on će biti značajnije solvatiran (strukturiran) i time entropija manja. Obrnuto vrijedi za ione suprotnog naboja. Pritom je važno da kako se povećava složenost strukture reaktanata tako promjena broja stupnjeva slobode više doprinosi ukupnoj $\Delta^\ddagger S$. Zbog toga je

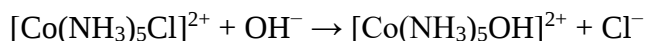
razmatranje aktivacijskih veličina, pogotovo $\Delta^\ddagger S$, na temelju jednostavnih modela potrebno uzeti s dozom opreza.

Za reakcije iona i molekula pristup i rezultat su gotovo identični onom kod reakcija suprotno nabijenih iona, no u ovom je slučaju potrebno u obzir uzeti i kut pod kojim interagiraju dipol i ion:

$$\Delta^\ddagger G_{\text{ion-molekula u otopini}} = \Delta^\ddagger G_{\text{molekule u plinu}} + \frac{ze\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_\ddagger^2} \quad (2.3.5.2)$$

Budući da je za interakciju kationa ($z > 0$) s negativnim polom dipola $\cos \theta = -1$ odnosno aniona ($z < 0$) s pozitivnim polom dipola $\cos \theta = 1$, slijedi da je u oba slučaja drugi član negativan i to sve negativniji s povećanjem temperature, budući da se pritom ϵ_r smanjuje. Također, budući da se u oba slučaja $\Delta^\ddagger G$ smanjuje, prema jednadžbi (2.3.5.1) vidljivo je da se $\Delta^\ddagger S$ povećava i time je veća od one za reakciju molekula u plinskoj fazi.

Struktura aktiviranog kompleksa ne može se odrediti, no ponekad je moguće dobiti uvid u strukturu na temelju odnosa $\Delta^\ddagger S$ i $\Delta_r S$. Slična vrijednost $\Delta^\ddagger S$ i $\Delta_r S$ sugerira da aktivirani kompleks naliči produktima. U suprotnom razlika $\Delta^\ddagger S$ i $\Delta_r S$ može biti značajna i sugerira da se reakcija odvija indirektnim putem. Primjer takve reakcije je supstitucija kloro liganda kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ hidroksidnim ionom.



Za tu je reakciju $\Delta^\ddagger S = 8,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dok je $\Delta_r S = 0,24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (ref. 7). Takva razlika ne ide u korist bimolekulskog direktnog procesa, već se najvjerojatnije odvija preko kompleksa proširenog koordinacijskog broja.

2.3.6. Volumen aktivacije ($\Delta^\ddagger V$)

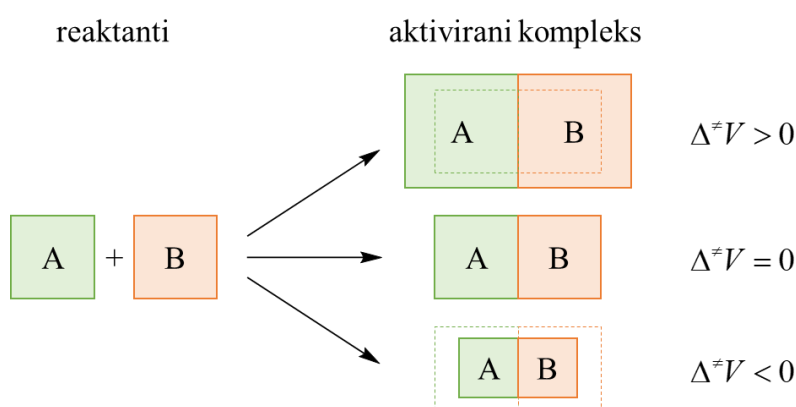
Unutarnji tlak otapala na reakcije u otopini djeluje analogno primjeni tlaka u reakcijama u plinskoj fazi. Prema Le Chatelierovom principu, brzina reakcije trebala bi se povećati s većim unutarnjim tlakom otapala ukoliko je molarni volumen aktiviranog kompleksa manji od sume molarnih volumena reaktanata, odnosno smanjiti u suprotnom. Relacija koja povezuje utjecaj vanjskog tlaka na koeficijent brzine reakcije k izvedena je na temelju teorije aktiviranog kompleksa:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta^\ddagger V}{RT} \quad (2.3.6.1)$$

pri čemu se volumen aktivacije $\Delta^\ddagger V$ interpretira kao razlika parcijalnih molarnih volumena aktiviranog kompleksa i sume parcijalnih molarnih volumena reaktanata i njihovih solvatacijskih ljuski:

$$\Delta^\ddagger V = V^\ddagger - \sum_i r_i V_i^R \quad (2.3.6.2)$$

gdje je r_i stehiometrijski koeficijent za reaktant R. $\Delta^\ddagger V$ dakle ovisno o odnosu volumena reaktanata i aktiviranog kompleksa može biti pozitivan, negativan ili (gotovo) jednak nuli (slika 2.3.6.1).



Slika 2.3.6.1. Ovisnost $\Delta^\ddagger V$ o odnosu volumena reaktanata i aktiviranog kompleksa

Vrijednosti $\Delta^\ddagger V$ uglavnom su u rasponu od 25 do $-25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (ref. 8).

Prikaz ovisnosti $\ln k$ prema p pri konstantnoj temperaturi (j. 2.3.6.1) koristi se u određivanju utjecaja tlaka na brzinu reakcije pri čemu je linearnost indikacija je da $\Delta^\ddagger V$ ne ovisi o tlaku. Ta se linearnost gubi pri tlakovima iznad 10^4 bara budući da pri visokim tlakovima $\Delta^\ddagger V$ ovisi o tlaku i smanjuje se s daljnjim povećanjem tlaka.

Primjena vanjskog tlaka ili provođenje reakcije u otapalu većeg unutarnjeg tlaka rezultira ubrzanjem reakcija kod kojih je $\Delta^\ddagger V < 0$ (pozitivan utjecaj tlaka) i usporavanjem reakcija kod kojih je $\Delta^\ddagger V > 0$ (negativan utjecaj tlaka). Utjecaj tlaka znatno je manji od utjecaja temperature na brzinu reakcije. Naime, povećanje temperature za 10°C rezultira približno udvostručenjem koeficijenta brzine prosječne reakcije ($E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$), dok je za takav efekt potrebno primijeniti tlak od približno 700 bara, čak i kada se radi o reakciji s relativno velikim $\Delta^\ddagger V$ od $-40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (ref. 9).

Za proučavanje utjecaja otapala na $\Delta^\ddagger V$ u kontekstu ϵ_r koristi se jednačba (2.3.6.3) analogna onoj za molekule u otopini (j. 2.3.1.1).

$$\Delta^{\ddagger}G_{\text{ioni u otopini}} = \Delta^{\ddagger}G_{\text{molekule u otopini}} + \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{\ddagger}} \quad (2.3.6.3)$$

Budući da za reakcije u otopini vrijedi:

$$\left(\frac{\partial \Delta^{\ddagger}G}{\partial p} \right)_T = \Delta^{\ddagger}V \quad (2.3.6.4)$$

slijedi da se jednadžba (2.3.6.3) mora diferencirati obzirom na tlak pri konstantnoj temperaturi. Za to je potrebno poznavati ovisnost ϵ_r o tlaku, pri čemu je za kvalitativne potrebe dovoljno znati da ϵ_r raste s porastom tlaka. Za ione istog naboja je dakle, prema jednadžbama (2.3.6.3) i (2.3.6.4), $\Delta^{\ddagger}V$ u otopini manja od one u plinskoj fazi, odnosno veća u slučaju iona suprotnih naboja.

Općenito, promjena $\Delta^{\ddagger}V$ uzrokovana otapalom može biti posljedicom stvaranja i kidanja kemijskih veza i/ili interakcijama između reaktanata i aktiviranog kompleksa s molekulama otapala u solvatacijskoj ljuski. U tom razmatranju $\Delta^{\ddagger}V$ može se razdvojiti na $\Delta^{\ddagger}V_i$ (intrinzičnu $\Delta^{\ddagger}V$) i $\Delta^{\ddagger}V_e$ (promjenu u molarnom volumenu solvativirajućih molekula otapala tijekom nastanka aktiviranog kompleksa):

$$\Delta^{\ddagger}V = \Delta^{\ddagger}V_i + \Delta^{\ddagger}V_e \quad (2.3.6.5)$$

pri čemu je $\Delta^{\ddagger}V_e$ povezan sa elektrostrikcijom, odnosno smanjenjem volumena uočenim kod otapanja elektrolita.¹⁰ Kontrakcija molekula otapala opisana je pomoću Drude-Nernstove jednadžbe:

$$\Delta V_e = -\frac{Lz^2e^2}{2r\epsilon_r^2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \right) \quad (2.3.6.6)$$

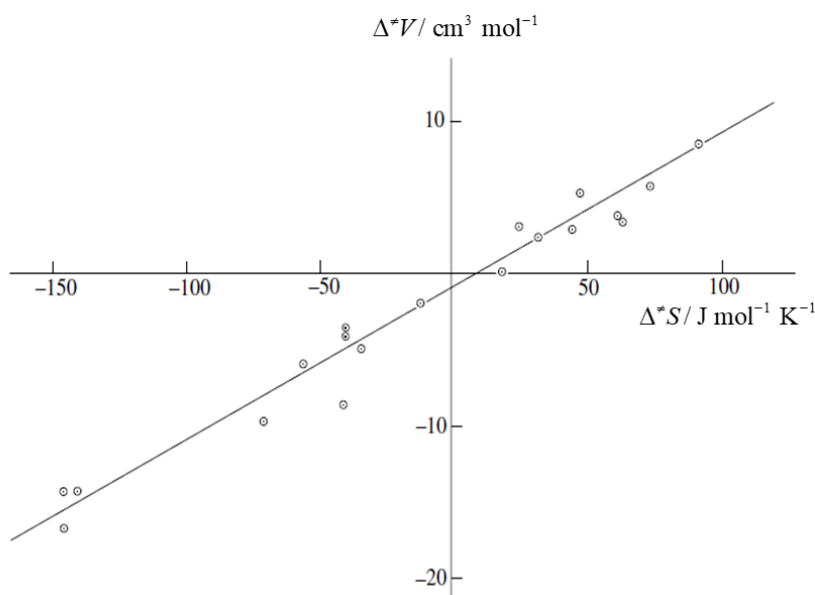
Prema Drude-Nernstovoj jednadžbi otapalo je kontinuum permitivnosti ϵ_r a ion je tvrda kuglica radijusa r i naboja ze . Elektrostrikcija bi dakle trebala biti proporcionalna kvadratu naboja iona i obrnuto proporcionalna radijusu iona, a utjecaj otapala manifestira se u članovima s ϵ_r gdje je uključena i tlačna ovisnost ϵ_r . Vidljivo je da će se $\Delta^{\ddagger}V_e$ značajnije mijenjati što više naboja u reakciji nastaje ili nestaje, time i imati veći doprinos $\Delta^{\ddagger}V$. Razlog tome su naravno jače interakcije naboja ili dipola u aktiviranom kompleksu i molekula otapala u usporedbi sa solvatacijom neutralnih reaktanata. Drugi doprinos promjeni $\Delta^{\ddagger}V$ je u obliku $\Delta^{\ddagger}V_i$ koji predstavlja promjenu volumena uslijed promjena u duljinama veza i kutevima između njih. $\Delta^{\ddagger}V_i$ je dakle posljedica mehanizma reakcije i iznosi približno $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ za kidanje (disocijativni mehanizam) odnosno $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ za nastajanje veze kod organskih molekula (asocijativni

mehanizam). Prema tome $\Delta^\ddagger V$ ne govori samo o intrinzičnim različitostima reaktanata i aktiviranog kompleksa, već i o razlici u stupnju solvatacije.

Za reakcije između iona i molekula vrijedi analogno onome za ione suprotnih naboja, no mora se uvesti ovisnost o kutu interakcije (θ) pri čemu se dobiva jednadžba (2.3.6.7) analogna onoj kod $\Delta^\ddagger S$.

$$\Delta^\ddagger G_{\text{ion-molekula u otopini}} = \Delta^\ddagger G_{\text{molekule u otopini}} + \frac{ze\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_\ddagger} \quad (2.3.6.7)$$

Budući da se utjecaj otapala na $\Delta^\ddagger V$ i $\Delta^\ddagger S$ zasniva na istom fenomenu, za očekivati je da su vrijednosti $\Delta^\ddagger V$ i $\Delta^\ddagger S$ međusobno korelirane (slika 2.3.6.1).



Slika 2.3.6.1. Odnos vrijednosti $\Delta^\ddagger V$ i $\Delta^\ddagger S$ u različitim otapalima (prilagođeno prema ref. 11)

Utjecaj otapala na $\Delta^\ddagger V$ baziran je na kompresibilnosti otapala – mjeri promjene volumena otapala kao odgovoru na promjenu tlaka. Slabije polarna otapala imaju veće kompresibilnosti stoga je njihova kompresija uslijed interakcija s ionskim ili polarnim tvarima u otopini veća nego kod polarnijih otapala, koja su karakterizirana nižim kompresibilnostima zbog jakih međumolekulskih sila prisutnih i u odsustvu otopljene tvari. Razmatranje kompresibilnosti otapala povlači vezu između $\Delta^\ddagger V$ i $\Delta^\ddagger S$ budući da elektrostrikcija (smanjenje $\Delta^\ddagger V$) uslijed pojačanja električnog polja oko otopljene tvari uzrokuje strukturiranje molekula otapala u solvatacijskoj ljuski i smanjenje $\Delta^\ddagger S$. Prema tome, izrazito negativan $\Delta^\ddagger V$ očekivano je povezan s izrazito negativnom $\Delta^\ddagger S$ ukoliko se reakcija proučava u više otapala različite polarnosti pa i

eksperimenti u većini slučajeva potvrđuju njihov linearan odnos. Utjecaj tlaka na koeficijent brzine reakcije i polarnosti otapala na $\Delta^\ddagger V$ za različite tipove reakcija dan je u tablici 2.3.6.1.

Tablica 2.3.6.1. Utjecaj tlaka i polarnosti otapala na koeficijent brzine reakcija različitih naboja sudionika reakcije i $\Delta^\ddagger V$ (ref. 12)

#	Reaktanti	Aktivirani kompleks	$\Delta^\ddagger V$	Utjecaj p na k	Utjecaj veće polarnosti otapala na $\Delta^\ddagger V$
1	R	R	> 0	+	0
2	$R_1 + R_2$	$R_1 R_2$	< 0	+	0
3	RX	$\delta^+ R \cdots X^{\delta-}$	< 0	+	–
4	$R_1 R_2^+$	$\delta^+ R \cdots X^{\delta+}$	> 0	–	+
5	$R_1 + R_2$	$\delta^+ R_1 \cdots R_2^{\delta-}$	< 0	+	–
6	$R_1^+ + R_2^-$	$\delta^+ R_1 \cdots R_2^{\delta+}$	> 0	–	+
7	$RX + Y^-$	$\delta^- R \cdots X \cdots Y^{\delta-}$	< 0	–	+
8	$RX + Y^+$	$\delta^+ R \cdots X \cdots Y^{\delta+}$	< 0	–	+

Primjeri reakcija 1 i 2 iz tablice 2.3.6.1 posjeduju nepolarni aktivirani kompleks, dok kod reakcija 3-8 dolazi do stvaranja (3, 5), neutralizacije (6) ili disperzije naboja (4, 7, 8). Najčešći primjeri reakcija pod 2 iz tablice 2.3.6.1 su cikloadicijske reakcije, kod kojih je uočeno značajno ubrzanje u otapalima visokog unutarnjeg tlaka kao što je voda (poglavlje 2.5.2).

2.3.7. Reakcije između molekula (nepolarni aktivirani kompleks)

Reakcije između molekula moguće je grubo klasificirati na reakcije nepolarnih molekula koje se odvijaju preko nepolarnog aktiviranog kompleksa i reakcije polarnih molekula koje se odvijaju preko polarnog aktiviranog kompleksa. Kombinacije poput reakcija nepolarnih molekula koje se odvijaju preko polarnog aktiviranog kompleksa također su moguće, no njih je moguće razmatrati u kontekstu izraza izvedenih za navedene dvije skupine.

Kod reakcija molekula promjene aktivacijskih veličina uglavnom su manje nego u slučaju reakcija u kojima sudjeluju ioni, no na njima je lakše proučavati utjecaj otapala budući da su reakcije molekula uglavnom sporije od reakcija iona pa ne dolazi do odstupanja od pretpostavki ravnotežnog utjecaja otapala. Reakcije molekula moguće je promatrati u otapalima niskih ϵ_r bez odstupanja uzrokovanog ionskim sparivanjem (što je slučaj kod reakcija iona). Nedostatak reakcija molekula su vrlo male promjene aktivacijskih veličina zbog kojih su promjene k su također uglavnom male, što čini grube aproksimacije i eventualne pogreške značajnijima. Zbog malih promjena u strukturi, raspodjeli naboja i solvataciji reaktanata i aktiviranog kompleksa, time i malih promjena aktivacijskih veličina, uobičajena predviđanja uglavnom gube na vrijednosti (u usporedbi s valjanim predviđanjima kod reakcija iona).

Budući da su elektrostatske interakcije nenabijenih i nepolarnih molekula s otapalom za razliku od interakcija otapala s ionskim vrstama nedominantne, potrebno je u obzir uzeti interakcije s otapalom koje se uglavnom zanemaruju kod reakcija iona. U tom slučaju promatra se i odnos intrinzičnih svojstava otapala poput unutarnjeg i kohezijskog tlaka i $\Delta^\ddagger V$ za aktivacijski korak.

Za otoplenu tvar i u otapalu s koeficijenti aktiviteta f_i povezani su s parametrom topljivosti prema jednadžbi (2.3.7.1), gdje je f_i koeficijent aktiviteta vrste i, ϕ_s volumni udio otapala s u otopini te δ_s i δ_i parametri topljivosti otapala i otopljene vrste i.

$$RT \ln f_i = V_{m,i} \phi_s^2 (\delta_i - \delta_s)^2 \quad (2.3.7.1)$$

Za razrijeđene otopine vrijedi $\phi_s = 0$ i jednadžba (2.3.7.1) svodi se na jednadžbu (2.3.7.2).

$$RT \ln f_i = V_{m,i} (\delta_i - \delta_s)^2 \quad (2.3.7.2)$$

Koeficijent brzine reakcije $A + B \rightleftharpoons [AB]^\ddagger \rightarrow C + D$ može se izraziti kao (j. 2.3.7.3) pomoću $\Delta_{\text{solv}}G$ ili pomoću koeficijenata aktiviteta kao (j. 2.3.7.4).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{RT} (\Delta_{\text{solv},A} G + \Delta_{\text{solv},B} G - \Delta_{\text{solv},\ddagger} G) \quad (2.3.7.3)$$

$$\ln k = \ln k_0 + (\ln f_A + \ln f_B - \ln f_{\neq}) \quad (2.3.7.4)$$

Kombinacijom jednačbi (2.3.7.3) i (2.3.7.4) dobiva se jednačba (2.3.7.5) koja povezuje koeficijent brzine reakcije k s parametrima topljivosti reaktanata, aktiviranog kompleksa i otapala.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{RT} \left[(V_A (\delta_A - \delta_s)^2 + V_B (\delta_B - \delta_s)^2 - V_{\neq} (\delta_{\neq} - \delta_s)^2) \right] \quad (2.3.7.5)$$

Iz jednačbe (2.3.7.5) vidljivo je da koeficijent brzine reakcije ne ovisi samo o volumenu aktivacije, već i o relativnim odnosima parametara topljivosti, time i kohezijskih tlakova reaktanata, aktiviranog kompleksa i otapala (parametar topljivosti je definiran kao kvadratni korijen kohezijskog tlaka). Ako reaktanti imaju veću topljivost u otapalu (sličnije δ) od aktiviranog kompleksa, koeficijent brzine bit će manji, odnosno veći u obrnutom slučaju. Jednačba (2.3.7.5) može se reorganizirati u jednačbu (2.3.7.6).

$$RT \ln \frac{k}{k_0} = \delta_s (V_A + V_B - V_{\neq}) + (V_A \delta_A^2 + V_B \delta_B^2 - V_{\neq} \delta_{\neq}^2) + 2\delta_s (V_{\neq} \delta_{\neq} - V_A \delta_A - V_B \delta_B) \quad (2.3.7.6)$$

Budući da je u nekim slučajevima volumen aktivacije približno jednak nuli, prvi član iz jednačbe (2.3.7.6) može se zanemariti. Drugi član konstantan je za sva otapala ukoliko su molarni volumeni i kohezijski tlakovi reaktanata i aktiviranog kompleksa jednaki u tim otapalima. Slijedi da je treći član kod reakcija u otopini najvažniji, dok u reakcijama u plinskoj fazi ostaje samo drugi član ($\delta_s = 0$). Varijacije u k uzrokovane unutarnjim ili kohezijskim tlakom otapala uglavnom su male i u rasponu jednog reda veličine. Problem takvog razmatranja je činjenica da ne postoje eksperimentalni podaci za entalpije isparavanja (dakle i δ_i) za većinu organskih tvari, no δ_s su za većinu (organskih) otapala poznati. $\delta_{\neq}$ može se dovoljno dobro predvidjeti prema jednačbi (2.3.7.7):

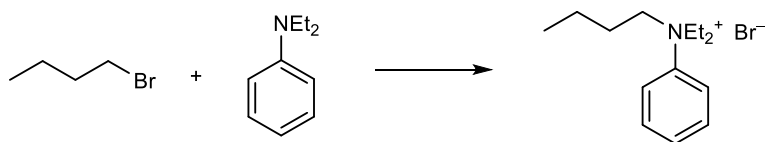
$$\delta_{\neq} = \left(\frac{V_A \delta_A^2 + V_B \delta_B^2}{V_{\neq}} \right)^{1/2} \quad (2.3.7.7)$$

Koncept utjecaja kohezijskog ili unutarnjeg tlaka koristan je jedino u razmatranju neutralnih, nepolarnih molekula u nepolarnim otapalima, budući da se u tim slučajevima specifična solvatacija gotovo zanemaruje. Već kod reakcija polarnih molekula i iona interakcije reaktanata i aktiviranog kompleksa s otapalom ostvaruju se i specifičnim putem, što čini utjecaj kohezijskog tlaka u jednačbi (2.3.7.5) zanemarivim.¹³

2.3.8. Reakcije između molekula (polarni aktivirani kompleks)

Za razliku od reakcija molekula s nepolarnim aktiviranim kompleksom, kod reakcija molekula s polarnim aktiviranim kompleksom dolazi do promjene u separaciji naboja. Najčešće polarne molekule daju polarne aktivirane komplekse pri čemu separacija naboja u aktiviranom kompleksu može varirati od gotovo nikakve do ionskog para. Ovisno o doseg separacije naboja mijenja se i struktura solvacijske ljuske – što je separacija naboja u aktiviranom kompleksu veća strukturiranje otapala je veće i time $\Delta^\ddagger S$ i A manji. Obrnuto vrijedi za $\Delta^\ddagger H$ koja je zbog uglavnom jačih interakcija otapala s aktiviranim kompleksom negativnija.

Alkiliranje tercijarnih amina alkil halogenidima (Menschutkinova reakcija) rezultira nastankom ionske vrste – kvaterne amonijeve soli. Činjenica da je produkt ionska vrsta sugerira da je u aktiviranom kompleksu prisutan značajan ionski ili dipolni karakter što reakciju čini izrazito podložnom utjecaju otapala. Primjer Menschutkinove reakcije dan je na shemi 2.3.8.1.

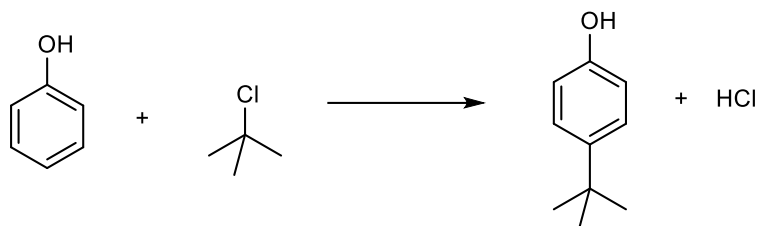


Shema 2.3.8.1. Reakcija butil-bromida i *N,N*-dietilfenilamina

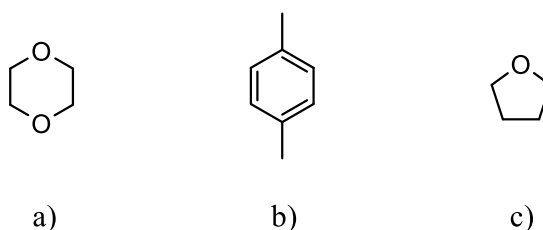
Budući da općenito preferencijalna solvatacija jedne vrste (ionskog produkta) spram druge (neutralnih reaktanata) dovodi do odvijanja reakcije u smjeru stabilnijeg sustava, razumno je pretpostaviti da će se Menschutkinova reakcija odvijati brže u polarnijim otapalima.

Promjene u $\Delta^\ddagger V$ manje su od onih u slučaju reakcija koje uključuju ione i oslanjaju se jedino na separaciju naboja u aktiviranom kompleksu. Pritom, što je separacija naboja u aktiviranom kompleksu veća to je promjena $\Delta^\ddagger V$ negativnija i utjecaj unutarnjeg tlaka otapala pozitivniji.

Primjer reakcije molekula u kojoj produkt nije ionska vrsta je alkiliranje fenola s *t*-butil kloridom (elektrofilna aromatska supstitucija), pri čemu nastaju supstituirani fenol i HCl (shema 2.3.8.2).

Shema 2.3.8.2. Reakcija fenola i *t*-butil klorida

Reakcija je inhibirana dioksanom proporcionalno s njegovom koncentracijom u smjesi otapala. Ukoliko se dioksan zamijeni *p*-ksilenom (slika 2.3.8.3), rezultat je manje smanjenje brzine ekvivalentno onom od razrjeđenja. Objašnjenje takvih rezultata je da dioksan stvara vodikove veze s fenolom, čime se smanjuju elektron-donorska svojstva hidroksilne skupine i time čini benzenski prsten manje reaktivnim. Takva je pretpostavka potvrđena u eksperimentima s tetrahidrofuranom, koji djeluje na isti način kao i dioksan.¹⁴

Slika 2.3.8.3. a) dioksan; b) *p*-ksilen; c) tetrahidrofuran

Za razliku od reakcija nepolarnih molekula, kod polarnih molekula dolazi do izražaja utjecaj elektrostatskih interakcija između sudionika reakcije i otapala u skladu s Hughes-Ingoldovim pravilima (poglavlje 2.3.11). Kako bi se utjecaj polarnosti otapala barem grubo kvantificirao, potrebno je uključiti permitivnost otapala kao varijablu, čime se automatski pretpostavlja da je otapalo izotropni dielektrični kontinuum. Kirkwoodova jednadžba (2.3.8.1) povezuje Gibbsovu energiju otapanja polarne molekule radijusa r i dipolnog momenta μ s permitivnosti otapala ϵ_r .

$$\Delta_{\text{sol}} G = -\frac{L}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad (2.3.8.1)$$

Član $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ poznat je kao Kirkwoodov parametar. U Kirkwoodovoj jednadžbi u obzir se uzimaju samo interakcije između otopljene tvari i otapala čime se implicira da su dominantne (što nije slučaj primjerice kod solvofobne solvatacije). Kombinacijom jednadžbi (2.3.8.1) i

(2.3.7.3) dobiva se jednadžba (2.3.8.2) koja povezuje k za bimolekulsku reakciju polarnih molekula A i B, njihove dipolne momente i permitivnost otapala:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{L}{RT} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \quad (2.3.8.2)$$

koja se može primijeniti i na unimolekulske reakcije:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{L}{RT} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \quad (2.3.8.3)$$

Analogno jednadžbama (2.3.8.2) i (2.3.8.3) izvedena je i jednadžba (2.3.8.4) iz koje slijedi da bi prikaz ovisnosti $\ln k$ prema $1/\epsilon_r$ trebao biti pravac.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3L}{8RT} \left(\frac{2}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \quad (2.3.8.4)$$

Nagib pravca jednadžbi (2.3.8.2) i (2.3.8.4) ovisi o zadnjem članu – ukoliko je dipolni moment aktiviranog kompleksa veći od onih za reaktante koeficijent brzine rasti će s povećanjem ϵ_r i pravac biti pozitivnog nagiba, odnosno negativnog u suprotnom. Iako su takve relacije temeljene na jednostavnim modelima, iz njih je moguće procijeniti razumne vrijednosti dipolnog momenta i radijusa aktiviranog kompleksa.

Prikazi ovisnosti $\ln(k/k_0)$ prema Kirkwoodovom parametru često su korišteni. Pozitivan nagib pravca sugerira stvaranje ili razdvajanje naboja u aktiviranom kompleksu. Izračunati dipolni momenti aktiviranog kompleksa za Menshutkinovu reakciju variraju od 5 D do čak 9 D, što je u skladu s pretpostavkom o sličnosti produkta i aktiviranog kompleksa. Nedostatak takvih prikaza ovisnosti je uglavnom preveliko raspršenje koje je posebno izraženo kod protičnih otapala poput alkohola, budući da je kod njih specifična solvatacija izraženija. Razlog linearnosti u nizu ispitivanih otapala može biti i činjenica da je skup otapala premalen ili su otapala suviše slična. S druge strane raspršenje sugerira da razmatranje utjecaja otapala na k isključivo u vidu ϵ_r nije previše primjenjivo, osim primjerice u slučaju binarnih smjesa otapala kod kojih se specifični solvatacijski efekti poput disperzijskih sila ili vodikovih veza „ponište“.

Istraživanje Menshutkinove reakcije u fenil halogenidima približno sličnih ϵ_r daje rezultate drugačije od očekivanih, pri čemu fenil jodid (najniža ϵ_r) daje najveći k . Takve rezultate moguće je objasniti pomoću utjecaja polarizabilnosti otapala kao važnog faktora u stabilizaciji polarnog aktiviranog kompleksa. S druge strane dobivene k u alkoholima znatno su manje od očekivanih sudeći po ϵ_r . Razlog tome je specifična solvatacija trialkilamina molekulama alkohola pomoću vodikovih veza, što stabilizira reaktant i time usporava reakciju. Sudeći po tome, rezultate

dobivene na temelju Kirkwoodove jednadžbe i ostalih jednadžbi baziranih samo na elektrostatskim interakcijama potrebno je kritički analizirati uz uzimanje specifičnih utjecaja u obzir.¹⁵

Unimolekulske reakcije poput ionizacije halogenalkana mogu se promatrati na isti način. Njihova su raspršenja još veća, uglavnom zbog značajnog doprinosa specifične solvatacije izlazećeg aniona vodikovim vezama, što rezultira koeficijentima brzine većima od očekivanih za danu ϵ_r alkohola. Iako eksperiment ne pokazuje očekivana slaganja s izvedenim izrazima zbog zanemarivanja specifičnih utjecaja, iz nagiba pravaca moguće je dobiti saznanja o strukturi i raspodjeli naboja u aktiviranom kompleksu.

2.3.9. Reakcije između molekula i iona

Velik broj organskih, ali i anorganskih reakcija su reakcije iona i dipola. Primjer organske reakcije je S_N2 supstitucija s anionskim nukleofilom, dok je velik broj reakcija na kompleksnim ionima reakcija iona s neutralnim, dipolnim ligandom. Takve su reakcije opisane u poglavlju 2.5.1.

Reakcije molekula i iona odvijaju se uglavnom na način da prvo dođe do sparivanja iona s dipolom (polarne molekule) ili do induciranja dipola u molekuli i zatim ostvarivanja ion-inducirani dipol interakcija. Budući da se ukupni naboj reaktanata i aktiviranog kompleksa ne mijenja, a može se raspršiti, za očekivati je da će aktivirani kompleks biti slabije solvativan od reaktanata. To rezultira djelomičnom desolvatacijom i reorijentacijom molekula otapala a time i povećanjem $\Delta^\ddagger S$. Te promjene su minimalne budući da je ukupna promjena u orijentaciji otapala minimalna. Eksperimentalno određeni A znatno su niži od očekivanih zbog gubitka internih stupnjeva slobode reaktanata u aktiviranom kompleksu.

Kvantitativno razmatranje reakcija iona i molekula uključuje doprinose naboja i dipolnih momenata. Laidler i Eyring¹⁶ su za reakciju $A + B \rightleftharpoons [AB]^\ddagger \rightarrow C + D$ gdje je A ion naboja z_A odnosno B dipol dipolnog momenta μ_B izveli jednadžbu (2.3.9.1) koja povezuje k s ϵ_r u mediju s $I_c=0$.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{z_A^2 e^2 L}{2RT} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_\ddagger} \right) - \frac{L}{RT} \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \right) \right] \quad (2.3.9.1)$$

Budući da je $r_\ddagger$ veći od r_A , k bi trebao biti manji u otapalima veće ϵ_r , što je u skladu s kvalitativno pretpostavljenim zbog činjenice da u aktiviranom kompleksu dolazi do disperzije naboja.

Do slične relacije može se doći razmatranjem jednadžbe (2.3.9.2) za reakciju u kojoj su A i B ioni naboja z_A i z_B i gdje su elektrostatske interakcije važnije od neelektrostatskih.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2 L}{2RT} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_{\neq}} \right) + \frac{3L}{8RT} \left(\frac{2}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \right] \quad (2.3.9.2)$$

Iako jednadžba (2.3.9.2) vrijedi za ione, moguće ju je pojednostavniti i za reakcije polarnih molekula ili molekula i iona. Za reakciju dipola drugi član jednak iščezava i utjecaj otapala zadan je isključivo zadnjim (trećim) članom, čime se jednadžba (2.3.9.2) svodi na jednadžbu (2.3.8.4). Za reakciju iona i dipola oba člana imaju svoj doprinos. Za reakciju monovalentnog iona A naboja $z_A e$ ($z_A = \pm 1$) i dipolnog momenta $\mu_A = 0$ s neutralnom molekulom B dipolnog momenta μ_B , jednadžba (2.3.9.2) preuređuje se u jednadžbu (2.3.9.3).

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2 L}{2RT} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_{\neq}} \right) + \frac{3L}{8RT} \left(\frac{2}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right) \right] \quad (2.3.9.3)$$

Prema jednadžbi (2.3.9.3) vidljivo je da će $\ln k$ već uobičajeno recipročno ovisiti o permitivnosti otapala. Treću relaciju $\ln k$ o ϵ_r (j. 2.3.9.4) izveo je Amis¹⁷ koristeći elektrostatski pristup interakcijama iona i dipola i razmatranjem njihove međusobne potencijalne energije na udaljenosti r_{AB} , gdje je k_{∞} koeficijent brzine u otapalu beskonačne permitivnosti.

$$\ln k = \ln k_{\infty} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A e \mu_B L}{RT \epsilon_r r_{AB}^2} \quad (2.3.9.4)$$

Jednadžbe (2.3.9.3) i (2.3.9.4) primjenjive su na bazičnu hidrolizu metil propanoata ($\mu = 1,8$ D) u čistom polarnom otapalu koje ne ostvaruje vodikove veze. Iako se reakcija odvija u više koraka, prvi korak (napad OH^- iona na karbonilnu skupinu) ujedno je onaj koji određuje brzinu reakcije i dobar je model za provjeru valjanosti jednadžbi (2.3.9.3) i (2.3.9.4). Pozitivan nagib pravca sugerira da je u otapalima koja ne interagiraju pomoću vodikovih veza $r_{\neq} > r_A$, što je i očekivano (asocijativni mehanizam). Razmatranjem reakcije u protičnim otapalima nagib pravca prema jednadžbi (2.3.9.3) je negativan i brzina reakcije manja, što je moguće objasniti jedino u kontekstu specifične solvatacije hidroksidnog iona vodikovim vezama i time stabilizacije reaktanta.¹⁸

2.3.10. Reakcije između iona

Osim reakcija radikala, reakcije iona smatraju se najbržim reakcijama u otopini, pogotovo ukoliko su u pitanju mali anorganski ioni pri čemu je brzina reakcije nerijetko određena brzinom difuzije jednog iona prema drugom. Unatoč tome reakcije iona mogu se odvijati i znatno manjom brzinom, poput one kojom se odvijaju reakcije nepolarnih molekula. Za takve reakcije vrijede pretpostavke ravnotežnog utjecaja otapala, dok je kod brzih reakcija situacija znatno kompliciranija, pogotovo u kontekstu kvantitativnog objašnjenja utjecaja otapala.

Kod reakcija između iona promjena $\Delta^\ddagger S$ znatno je zanimljivija od one kod reakcija molekula. Kod reakcije iona suprotnih naboja nastaje aktivirani kompleks ukupno manjeg (ili nikakvog) naboja koje je slabije solvatirano, stoga djelomična desolvatacija uzrokuje porast $\Delta^\ddagger S$. Kod reakcije iona istih predznaka naboja aktivirani kompleks većeg je naboja od reaktanata i time jače solvatiran što rezultira smanjenjem $\Delta^\ddagger S$.

Na reakcijama iona prvi put je primijenjen jednostavan elektrostatski model za kvantifikaciju utjecaja permitivnosti otapala na brzinu reakcije. Promjena Gibbsove energije pri nastajanju ionskog para iz iona A i B naboja z_A i z_B u otapalu permitivnosti ϵ_r jednaka je elektrostatskoj energiji približavanja dvaju naboja na udaljenost r_{AB} (j. 2.3.10.1).

$$\Delta G_{\text{elektrostatski}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B e^2 L}{\epsilon_r r_{AB}} \quad (2.3.10.1)$$

Jednadžba (2.3.10.1) vrijedi samo za beskonačno razrijeđene otopine. Pomoću iste jednadžbe moguće je napisati izraz za ovisnost koeficijenta brzine o permitivnosti otapala (j. 2.3.10.2) pri čemu je r_{AB} udaljenost na koju se moraju približiti reaktanti A i B što se uglavnom pretpostavlja kao $r_A + r_B$.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_A z_B e^2 L}{RT r_{AB}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (2.3.10.2)$$

Jednadžba (2.3.10.2) vrijedi za $I_c = 0$. Laidler i Eyring¹⁹ izveli su sličan izraz temeljen na malo drugačijem modelu (j. 2.3.10.3).

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 L}{2RT} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{r_\ddagger} \right) \quad (2.3.10.3)$$

Jednadžba (2.3.10.3) vrijedi samo za beskonačno razrijeđene otopine i ekvivalentna je (j. 2.3.9.2) ukoliko se zanemari zadnji član, koji inače ukupno ima manji doprinos.

Iako su jednadžbe (2.3.10.2) i (2.3.10.3) uglavnom dobre aproksimacije, pri manjim ϵ_r dolazi do većih odstupanja što je posljedica ionskog sparivanja. Sva odstupanja od linearnosti

kao i u slučaju prije opisanih modela reakcija mogu se pripisati nedostacima jednostavnih aproksimacija, selektivnoj solvataciji u binarnim smjesama otapala i zanemarivanju za ione važnih pojava poput međusobne polarizacije i rezultirajućih interakcija (inducirani dipoli). Upravo zbog toga važno je napomenuti da su te jednadžbe valjane i rezultati smisleni jedino pri beskonačnom razrjeđenju kad ne dolazi do interakcija otopljenih vrsta.

Iz ovog i prethodnih poglavlja moguće je reći da je elektrostatska teorija utjecaja otapala najkorisniji i najjednostavniji alat u objašnjavanju i predviđanju utjecaja otapala. Primjena elektrostatske teorije u razmatranju utjecaja otapala je s druge strane, na žalost, ograničena jer ne uzima u obzir cijeli niz interakcija otopljene tvari i otapala kao što su međusobna polarizacija, specifična solvatacija i slične. Budući da je u svim izrazima korištena makroskopska ϵ_r otapala, odbacuju se moguće razlike makroskopske i mikroskopske ϵ_r koje su posljedica specifične solvatacije, ali i općenito solvatacije kao pojave strukturiranja otapala. Činjenica da je pritom u obzir uzeta samo permitivnost otapala unosi i svoje pogreške budući da ona ne može biti jedini parametar zaslužan za utjecaj otapala na brzinu reakcija. To je dovelo do razvitka novih semiempirijskih jednadžbi koje povezuju kinetičke parametre poput k s empirijskim parametrima polarnosti otapala.

2.3.11. Hughes-Ingoldova pravila i potreba za proširenjem ravnotežnog utjecaja otapala

Hughes i Ingold proučavali su utjecaj otapala na brzinu i mehanizam nukleofilnih supstitucija na organskim spojevima.²⁰ To sada već zastarjelo i manjkavo istraživanje temeljeno je isključivo na elektrostatskim interakcijama između iona ili polarnih molekula i molekula otapala. Prema njima su nazvana i takozvana Hughes-Ingoldova (HI) pravila, koja se nakon razmatranja ravnotežnog utjecaja otapala na aktivacijske parametre i brzinu nekoliko klasa reakcija čine očitima:

- a) povećanje naboja povećava solvataciju
- b) povećanje disperzije naboja smanjuje solvataciju
- c) poništavanje naboja još više smanjuje solvataciju

Iz HI pravila slijedi da povećanje polarnosti otapala uzrokuje povećanje brzine reakcija u kojima je gustoća naboja veća u aktiviranom kompleksu nego reaktantima, smanjenje u suprotnom i vrlo malo utječe na reakcije u kojima gotovo ili uopće nema razlike u gustoći naboja reaktanata i aktiviranog kompleksa. U ovom slučaju se pod polarnost otapala misli na sposobnost solvatacije naboja koja se povećava s dipolnim momentom molekula otapala

odnosno smanjuje sa zasjenjenjem naboja. Povezivanje polarnosti otapala s dipolnim momentom je, kao što je ranije opisano, u slučajevima simetričnih molekula, poput dioksana, neispravno.

Iako su HI pravila dobra vodilja u predviđanju utjecaja otapala na kinetiku kemijskih reakcija, sve pretpostavke ostaju na gruboj, kvalitativnoj razini. Razvojem istraživanja u kinetičkom aspektu utjecaja otapala uočavano je sve više nedostataka i ograničenja HI pravila.

Prvo odstupanje zasniva se na činjenici da je prema HI pravilima doprinos $\Delta^\ddagger S$ u $\Delta^\ddagger G$ zanemariv, što implicira da je entalpijski doprinos dominantan. Mogući razlog takve pretpostavke je činjenica da iako su entalpijski i entropijski doprinos suprotnih predznaka, entalpijski doprinos je za većinu reakcija dominantan te su one entalpijski kontrolirane. No to ne vrijedi za sve reakcije, čega je primjer (Menschutkinova) reakcija etil jodida i trietilamina pri čemu nastaje kvaterna amonijeva sol kao produkt. U tom slučaju aktivirani kompleks značajnijeg je dipolnog ili ionskog karaktera što bi prema HI pravilima trebalo rezultirati ubrzanjem reakcije u polarnijim otapalima. To uistinu je tako, budući da se reakcija odvija čak 52 puta brže u nitrobenzenu nego 1,1,1-trikloretanu, no razlike $\Delta^\ddagger H$ u različitim otapalima su vrlo male ($\Delta\Delta^\ddagger H = 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) za razliku od razlika $\Delta^\ddagger S$ ($\Delta\Delta^\ddagger S = 23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) u istom nizu otapala.²¹ Polarna otapala dakle smanjuju gubitak $\Delta^\ddagger S$, što je uzrokom ubrzanja reakcije u tim otapalima i u tom slučaju pretpostavka o zanemarivom doprinosu $\Delta^\ddagger S$ nije ispravna.

Druga neispravna pretpostavka je da je otapalo dielektrični kontinuum karakteriziran permitivnosti (ϵ_r), dipolnim momentom (μ) ili elektrostatskim faktorom ($EF = \epsilon_r \mu$). Polarnost otapala se u tom slučaju odnosi na sposobnost otapala da ostvaruje elektrostatske interakcije s otopljenom tvari. Tome nije tako budući da otapalo s otopljenom tvari može interagirati putem specifičnih interakcija, kao što su vodikove veze. Najekstremniji primjer specifičnog utjecaja otapala koji se kosi pretpostavci dielektričnog kontinuuma je pojačana nukleofilnost aniona u DMF/DMSO što je u suštini specifična solvatacija kationa koja uzrokuje značajan utjecaj otapala na reakcije u kojima su anioni (slabije solvatirani, time i nestabilniji) reaktivne vrste.

Treća neispravna i najmanje trivijalna pretpostavka HI pravila je činjenica da su temeljena na pretpostavci da je solvatacija aktiviranog kompleksa ravnotežni proces, odnosno da je relaksacija molekula otapala po reorijentaciji tijekom ravnotežnog aktivacijskog procesa dovoljno brz proces. To je nužno kako bi aktivirani kompleks bio u toplinskoj ravnoteži sa svojom solvatacijskom ljuskom. Pretpostavka o toplinskoj ravnoteži nije ispravna pogotovo u slučaju vrlo brzih reakcija kod kojih brzina reakcije ovisi o brzini reorijentacije otapala i u tom

slučaju standardna TAK nije primjenjiva. Istraživanje ionizacije *t*-butil halogenida (klorid, bromid, jodid) u otopini pokazala su da se $\Delta^\ddagger G$ smanjuje s povećanjem polarnosti otapala, što je u skladu s HI pravilima. S druge strane stabilizacija aktiviranog kompleksa opada s povećanjem polarnosti otapala, odnosno ionski karakter aktiviranog kompleksa smanjuje. Takav iznenađujući rezultat u potpunosti se kosi s HI pravilima te je ionizacija u tom slučaju neravnotežni proces.²²

Četvrta manjkava karakteristika HI teorije je činjenica da zbog oslanjanja na elektrostatsku teoriju zanemaruje moguću promjenu strukture otapala. Iako su interakcije molekula otapala međusobno gotovo zanemarive spram interakcija s molekulama otopljenе tvari, u slučaju izrazito strukturiranih otapala poput vode potrebno je u obzir uzeti i te doprinose, što je uzrokom hidrofobnih interakcija u otopini.

Peti nedostatak opet je baziran na elektrostatskoj teoriji kao bazi HI pravila i činjenici da nije u mogućnosti predvidjeti utjecaj otapala na reakcije s nepolarnim aktiviranim kompleksima. Budući da u njima nema nastajanja, neutralizacije ili difuzije naboja takve su reakcije prema HI pravilima svrstane u reakcije bez utjecaja otapala. Eksperimenti pokazuju da koeficijenti brzine reakcije molekula s nepolarnim aktiviranim kompleksom variraju s otapalom, iako su promjene uglavnom unutar jednog reda veličine. Razlog tome je upravo neelektrostatski doprinos kohezijskog tlaka otapala opisan u poglavlju 2.3.7.

Vidljivo je da ravnotežni utjecaj otapala nije dovoljan za opis ukupnog utjecaja otapala, pogotovo u kontekstu brzih reakcija. Iz tog razloga potrebno je uključiti i razmatranje dinamike otapala kao aktivnog sudionika u reakcijama, što dovodi do dinamičkog utjecaja otapala.

2.4. Dinamički utjecaj otapala

Razmatranje utjecaja otapala na kinetiku kemijskih reakcija doživjelo je svoj procvat sredinom 20. stoljeća, kada se takvo razmatranje baziralo isključivo na temelju elektrostatskih interakcija u otopini. Odstupanja eksperimentalnih ovisnosti k o polarnosti otapala od onih predviđenih pomoću HI pravila dovela su do odbacivanja pretpostavke o izotropnom kontinuumu i razmatranja uloge otapala u vidu specifične solvatacije.

Razvitkom lasera osamdesetih godina 20. stoljeća postalo je moguće proučavati brze reakcije, a time i utjecaj otapala na njih, koji je pokazao značajna odstupanja od pretpostavki ravnotežnog utjecaja otapala i teorije aktiviranog kompleksa. Iz toga je bilo moguće zaključiti da dinamika otapala također ima značajan doprinos odvijanju reakcije. Potreba za istraživanjem dinamike otapala iz tog je razloga postajala sve veća. Istraživanja dinamike solvatacije provedena su uglavnom tako da se nabijena vrsta ili dipol brzo „stvori“ u polarnom otapalu i da se promatra vremenska ovisnost emisijskih/apsorpcijskih spektara te vrste. Budući da se takva promjena uglavnom inducira laserskim pulsom, ona je znatno brža od reorganizacije molekula otapala u solvatacijskoj ljuski. Stoga se s reorganizacijom otapala (relaksacijom) mijenja struktura solvatacijske ljuske vrste u otopini, a tako i njene energije što je izravno vidljivo u spektru.

Kada se promatrana reakcija odvija sporije od relaksacije otapala, otapalo se može dovoljno brzo prilagoditi promjenama u strukturi i naboju reaktivnih vrsta i time služi uglavnom samo modifikaciji njihovih energija (osim u slučaju reakcija u kavezu i sličnih specifičnih slučajeva) i ravnotežna pretpostavka teorije aktiviranog kompleksa je valjana. Situacija se u potpunosti mijenja kada je brzina relaksacije otapala usporediva s brzinom reakcije koja se u njemu odvija. Kod brzih reakcija, dakle, glavna prepreka nije nastajanje aktiviranog kompleksa već difuzija molekula reaktanata jednih prema drugima. Zbog toga reaktanti i aktivirani kompleks zapravo nisu u ravnoteži i koncentracija aktiviranog kompleksa je zbog ograničenja u difuziji znatno manja od $K^{\ddagger}[A][B]$.²³

U TAK se pretpostavlja da je aktivirani kompleks u ravnoteži s otapalom, što se može smatrati izravnom posljedicom nultog zakona termodinamike, budući da su reaktanti u toplinskoj ravnoteži s otapalom, ali i aktiviranim kompleksom. Za brze procese takva hipoteza nije valjana. Ukoliko se vratimo reakcijama bržim od relaksacije otapala, za očekivati je da će aktivirani kompleks biti solvatiran na isti način kao i reaktanti, dok ne dođe do spontane reorganizacije otapala. Takvi rezultati sugeriraju da nije moguće primijeniti ili nulti zakon

termodinamike ili TAK na brze reakcije u otopini. Problem je u tome što je u oba slučaja početna pretpostavka da je otapalo isključivo inertan medij te ne sudjeluje u reakciji. U ravnotežnom utjecaju otapala i TAK prvo je prihvaćeno da zbog solvatacije dolazi do promjene energija sudionika reakcije, no i u tom slučaju otapalo je pasivna vrsta. Za reakciju prijenosa naboja $A + B \rightleftharpoons (AB) \rightleftharpoons (A^+B^-) \rightarrow A^+ + B^-$ vrsta (AB) je prvi prekursor unutar kojeg prijenosom elektrona dolazi do formiranja drugog prekursora (A^+B^-) koji u posljednjem koraku disocira analogno ionskom paru. Udaljenost između reaktanata ne mijenja se u drugom koraku i reakcijska koordinata za prijenos elektrona uključuje i reorganizaciju otapala. Iz toga slijedi da gibanje molekula otapala u solvatacijskoj ljuski potiče prijenos elektrona, time i solvatacija utječe na nastajanje aktiviranog kompleksa, što se kosi s ravnotežnom pretpostavkom u kojoj otapalo ima isključivo pasivnu ulogu.²⁴

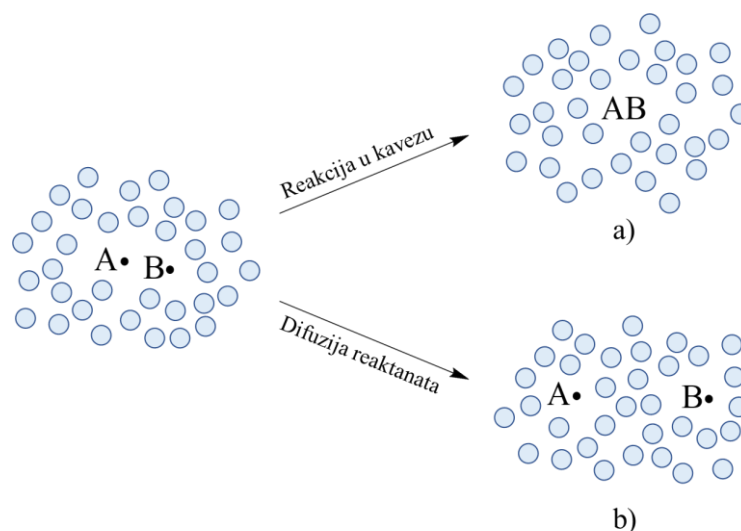
Reakcije kationa i aniona u otopini analogne su unazadnoj reakciji disocijacije ionskih parova (poglavlje 2.2.1). Kako bi iz ionskog para s dijeljenim otapalom došlo do formiranja internog ionskog para barem dio molekula otapala mora se ukloniti između kationa i aniona, što je opet primjer toga da reorganizacija otapala zapravo potiče brze reakcije u otopinama. Neravnotežno ponašanje solvatacije aktiviranog kompleksa kod brzih reakcija uzrokovano je nedostatkom vremena za relaksaciju otapala. Razumno je zaključiti da relaksacija otapala ne prati reakciju koja se odvija, već ju uzrokuje, te da se otapalo ne prilagođava takvim kemijskim promjenama već sudjeluje u njima. Nakon svih navedenih eksperimentalnih saznanja, ali i iz koncepta TAK, čini se pomalo nerazumnim pretpostaviti da se aktivirani kompleks ponaša kao i stabilne vrste (reaktanti), time i da je solvatiran na isti način.

Iz svih navedenih odstupanja brzih reakcija od pretpostavljenog ravnotežnog utjecaja otapala vidljivo je da je više nego neispravno pretpostaviti da je samo dodatak solvatacijskih efekata na reakcije u plinskoj fazi dovoljan za opis reakcija u otopini, što vrijedi i za uspoređivanje reakcija u različitim otapalima. Dakle, dinamika otapala izrazito je važna, a kod „sporih“ reakcija može se donekle zanemariti budući da su dinamičke promjene vezane uz solvataciju znatno brže od same reakcije pa je ravnotežno razmatranje utjecaja otapala primjenjivo. Otapalo je, dakle, ujedno i reaktant u reakcijama, pri čemu su reaktivne vrste i molekule otapala u njihovim solvatacijskim ljuskama u ravnoteži s ostatkom otapala, iako zapravo eksperimentalno nije moguće razlikovati te dvije vrste molekula otapala.

2.4.1. Utjecaj kaveza otapala

Za slučaj reakcije koja nastupa sudarom dvaju reaktanata do uspješnog sudara u plinskoj fazi može doći brzinom kojom oni difundiraju jedan prema drugom. U otopini se, međutim, može dogoditi i više sudara po susretu dviju molekula. U plinskoj fazi se molekule po sudaru odmah odmiču jedna od druge, što u otopini nije nužno slučaj, budući da su okružene kavezom molekula otapala. Ako je difuzija kroz otapalo u odnosu na samu reakciju spora, ona ograničava brzinu reakcije i takve su reakcije difuzijski kontrolirane.

Iako je zbog otpora otapala (viskoznosti) difuzija reaktanata jednog prema drugom sporija od one u plinskoj fazi, isto vrijedi i za difuziju jednog od drugog. Prema tome kada reaktanti dođu na dovoljno malu međusobnu udaljenost, zbog usporene difuzije oni postaju privremeno zarobljeni u „kavezu“ otapala čineći susret. Reaktanti ne moraju nužno imati dovoljno energije kako bi reakcija bila uspješna, budući da se u susretu oni mogu više puta sudariti. Nakon više sudara, dvije su moguće sudbine susreta: difuzija reaktanata jednog od drugog ili uspješan sudar koji rezultira reakcijom. Takav tip reakcije je reakcija u kavezu, budući da se odvija u kavezu otapala (slika 2.4.1.1.).



Slika 2.4.1.1. Mogući ishodi susreta radikala A i B u kavezu otapala: a) nastanak produkta reakcijom u kavezu otapala; b) prodiranje otapala i difuzija reaktanata

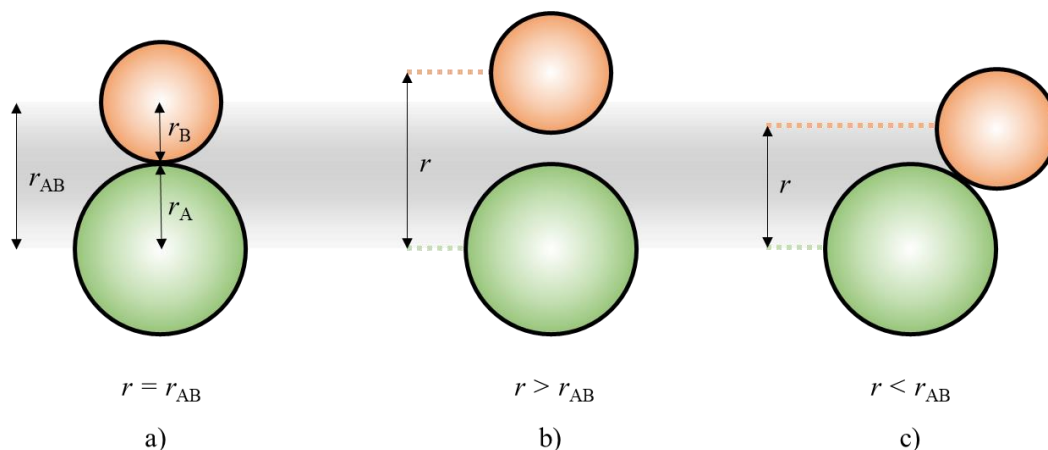
Važnost solvofobnog efekta kod reakcija u kavezu, ali i općenito reakcija u otopini, upravo je u prisiljenom zbližavanju reaktanata u kavez otapala. Za nepolarne molekule u polarnim otapalima to je entalpijski i entropijski povoljan proces, a blizina i zarobljenost reaktanata sugerira veću vjerojatnost (uspješnih) sudara.

2.4.2. Difuzijski kontrolirane reakcije i teorija sudara u otopini

Iako su brze reakcije postale intenzivnije proučavane tek krajem 20. stoljeća, već 1917. Smoluchowski je predložio model koji dobro opisuje difuzijski kontrolirane reakcije. On se naime nije bavio proučavanjem difuzijski kontroliranih reakcija u otopini već koagulacije koloidnih čestica, a srećom taj je proces također difuzijski kontroliran pa su sva saznanja postala primjenjiva u proučavanju kemijskih reakcija.

Osim ponešto kompliciranijeg i manje istraženog dinamičkog utjecaja otapala u kontekstu dinamičkih promjena u solvatacijskim ljuskama reaktanata i aktiviranog kompleksa, otapalo modificira brzinu reakcije i prije no što do nje uopće i dođe. Difuzija reaktanata u otopini znatno je kompliciranija od one u plinskoj fazi, budući da u ovom slučaju i molekule otapala izravno sudjeluju u procesu difuzije. Ukoliko su svi sudari reaktanata uspješni slijedi da je difuzija reaktanata kroz otapalo proces koji određuje brzinu reakcije i samim time su svojstva otapala, posebice viskoznost, zaslužnija za brzinu ukupne reakcije. Takve reakcije su dakle difuzijski kontrolirane, za razliku od aktivacijski kontroliranih reakcija, kod kojih brzina nastanka aktiviranog kompleksa određuje ukupnu brzinu reakcije.

Kako bi došlo do reakcije molekula A i B prvo mora doći do njihovog sudara. Kao što je već ranije opisano, da bi uopće došlo do sudara solvatirane molekule moraju se međusobno približiti, djelomično desolvatirati i potom tek mogu reagirati. Šupljine u solvatacijskim ljuskama omogućuju gibanje molekula i pomak od originalne pozicije. Svaki pomak popraćen je sudaranjem s molekulama u kavezu otapala. Zbog toga ako dvije molekule postanu susjedi one se uglavnom sudare više puta prije no što se opet udalje ili reagiraju. Za razmatranje teorije sudara u otopini zbog jednostavnosti se ipak pretpostavlja da je otapalo izotropni bestrukturni medij. Ako su molekule A i B također jednostavnosti radi kuglice polumjera r_A i r_B do sudara će doći ukoliko se gibaju jedna prema drugoj po pravcima čiji je razmak manji ili jednaki $r_A + r_B$ (slika 2.4.2.1).



Slika 2.4.2.1. Mogući ishodi difuzije molekula A i B jedne prema drugoj ovisno o udaljenosti pravaca po kojima se gibaju: a) granična vrijednost $r = r_{AB}$ pri kojoj dolazi do sudara; b) ne dolazi do sudara; c) dolazi do sudara

Kako bi iz razmatranja sudara došli do relacija iskoristivih u kinetičkom aspektu potrebno je povezati promjenu koncentracije u ovisnosti o položaju čestica s vremenom, što omogućuje drugi Fickov zakon (j. 2.4.2.1).

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.4.2.1)$$

Iz drugog Fickovog zakona slijedi da što se naglije mijenja koncentracija molekula s položajem to će brzina promjene koncentracije u vremenu biti veća. Cilj razmatranja je dakle odrediti izraz za koeficijent brzine k difuzijski kontroliranih reakcija.

Difuzija molekula B prema stacionarnim molekulama A opisana je fluksom (J_B):

$$J_B = -D_B \frac{dc_B}{dx} \quad (2.4.2.2.)$$

gdje je D_B difuzijski koeficijent za gibanje molekula B prema molekulama A. Za $r = r_{AB}$ (slika 2.4.2.1 pod a)) vrijedi $c_A = c_B = 0$ budući da svaki sudar po pretpostavci rezultira reakcijom. Molekule A i B su kuglice radijusa r_A i r_B , stoga je gradijent sfernosimetričan:

$$J_{B,r} = -D_B \frac{dc_{B,r}}{dr} \quad (2.4.2.3.)$$

pri čemu je $c_{B,r}$ koncentracija B na udaljenosti r . Ukupni tok molekula B kroz površinu A oko molekule A opisan je jednačbama (2.4.2.4) i (2.4.2.5)

$$\frac{dn_B}{dt} = J_B A = -4\pi r^2 D_B \frac{dc_{B,r}}{dr} \quad (2.4.2.4)$$

$$R_B = -\frac{dn_B}{dt} = 4\pi r^2 D_B \frac{dc_{B,r}}{dr} \quad (2.4.2.5)$$

gdje je R_B tok molekula B kroz površinu A. Budući da na bilo kojoj udaljenosti r od molekule A koliko molekula B uđe toliko i izađe tok je neovisan o udaljenosti r :

$$R_B \int_{r_{AB}}^{r_\infty} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_B \int_0^{c_B} dc_{B,r} \quad (2.4.2.6)$$

gdje je $r_{AB} = r_A + r_B$ a r_∞ predstavlja „beskonačnu“ udaljenost od molekule A koja se odnosi na *bulk* otopinu gdje je koncentracija B jednaka c_B . Prema tome, integriranjem se dobiva:

$$-\frac{dn_B}{dt} = R_B = 4\pi D_B r_{AB} c_B \quad (2.4.2.7)$$

što se odnosi samo na gibanje molekule B prema jednoj molekuli A. Zbog toga je potrebno uključiti gibanje prema svima uvođenjem broja molekula A ($N_A = V L c_A$) pa se dobiva jednačba (2.4.2.8).

$$-\frac{dn_B}{dt} = 4\pi D_B r_{AB} V L c_A c_B \quad (2.4.2.8)$$

Budući da molekule A nisu stacionarne potrebno je u obzir uzeti i njihovu difuziju uvođenjem difuzijskog koeficijenta D_A , pri čemu se pretpostavlja da je $D_{AB} = D_A + D_B$, te se dobiva jednačba (2.4.2.9) odnosno dijeljenjem s V jednačba (2.4.2.10).

$$-\frac{dn_B}{dt} = 4\pi D_{AB} r_{AB} V L c_A c_B \quad (2.4.2.9)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = 4\pi D_{AB} r_{AB} L c_A c_B \quad (2.4.2.10)$$

Prema jednačbi (2.4.2.10) i općem zakonu brzine za reakciju dugog reda slijedi da je koeficijent brzine za difuzijski kontrolirane reakcije na temelju ovakvog modela dan jednačbom (2.4.2.11), što je identično izrazu koji je Smoluchowski izveo na temelju proučavanja brzine koagulacije koloidnih čestica.

$$k = 4\pi D_{AB} r_{AB} L \quad (2.4.2.11)$$

Za reaktante prosječnog radijusa $r_A + r_B = 2 \text{ nm}$ i difuzijskih koeficijenata $D_A = D_B = \frac{1}{2} D_{AB} = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ prema jednačbi (2.4.2.11) izračunata k iznosi $3,0 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Izraz (2.4.2.11) je jednostavan i daje rezultate bliske eksperimentalnima, no naoko daje krivu predodžbu ovisnosti k o veličini reaktanata zbog činjenice da D_{AB} također ovisi o njihovoj veličini. Prema Einsteinu difuzijski koeficijenti mogu se zapisati kao funkcije frikcijskih koeficijenata u otopini (j. 2.4.2.12), što u kombinaciji sa Stokesovim zakonom

(j. 2.4.2.13) za gibanje kuglice radijusa r kroz medij viskoznosti η daje izraz za frikcijski koeficijent f i time Stokes-Einsteinovu jednadžbu (2.4.2.14).

$$D = \frac{RT}{f} \quad (2.4.2.12)$$

$$f = 6\pi\eta r \quad (2.4.2.13)$$

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad (2.4.2.14)$$

Primjenom Stokes-Einsteinove jednadžbe u jednadžbu (2.4.2.11) dobiva se konačan izraz za koeficijent brzine (j. 2.4.2.15) odnosno za $r_A = r_B$ dobiva se jednadžba (2.4.2.16).

$$k = \frac{2RT}{3\eta} \left(\frac{r_{AB}}{r_A + r_B} \right) \quad (2.4.2.15)$$

$$k = \frac{8RT}{3\eta} \quad (2.4.2.16)$$

Iz zadnje dvije jednadžbe vidljivo je da k ovisi o veličini reaktanata (r_A i r_B), temperaturi i viskoznosti otapala. Također, povećanje viskoznosti otapala očito uzrokuje smanjenje brzine difuzijski kontroliranih reakcija, što je i očekivano obzirom da je i samo gibanje time usporeno. Temperaturna ovisnost koeficijenta brzine zadanog jednadžbama (2.4.2.15) i (2.4.2.16) s druge strane nije toliko jednostavna budući da viskoznost otapala također ovisi o temperaturi i to na način na koji ovisi brzina aktivacijski kontroliranih reakcija (Arrheniusov zakon). Zbog takve temperaturne ovisnosti (koeficijenta) viskoznosti otapala gibanje čestica kroz viskozni medij posjeduje energiju aktivacije koja je za vodu pri 25 °C približno 19 kJ mol⁻¹ odnosno za organska otapala najčešće 8-13 kJ mol⁻¹, što je povezano s entalpijom isparavanja otapala.²⁵

Valjanost jednadžbe (2.4.2.11) za reakcije koje se odvijaju pri svakom sudaru potvrđena je na temelju rekombinacije metilnih radikala u vodi.²⁶ Koeficijent brzine izražen kao brzina nestanka radikala je 3,2×10⁹ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ pri 25 °C što je u očekivanom rasponu za difuzijski kontrolirane reakcije neutralnih vrsta. Energija aktivacije za tu reakciju iznosi 16 kJ mol⁻¹ što je vrlo blizu, ali ipak manje od 19 kJ mol⁻¹ za varijaciju viskoznosti vode s temperaturom pri 25 °C.

Većina brzih reakcija ipak se ne odvija pri svakom sudaru i ima nekakvu energijsku barijeru ili steričke preduvjete za odvijanje. U tom slučaju potrebno je više sudara prije no što sudar rezultira reakcijom. Za kvantitativnije razmatranje gotovo difuzijski kontroliranih reakcija potrebno je znati trajanje susreta i frekvenciju sudara u tom vremenu.

Jednostavan pristup korišten u izvodu prije navedenih jednadžbi u sklopu difuzijski kontroliranih reakcija očekivano ne daje dobre rezultate ukoliko su reaktanti ioni. Razlog tome je postojanje elektrostatskih interakcija koje dodatno ubrzavaju reakciju pa su koeficijenti brzine difuzijski kontroliranih reakcija iona uglavnom u rasponu 10^{10} - 10^{11} $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, što je za red (ili dva) veličine veće od koeficijenta brzine reakcija nenabijenih vrsta. Za reakcije iona A i B naboja z_A i z_B je dakle potrebno uvesti dodatni elektrostatski član δ (j. 2.4.2.17) pri čemu jednadžba (2.4.2.11) postaje (j. 2.4.2.18) odnosno jednadžba (2.4.2.16) postaje (j. 2.4.2.19).

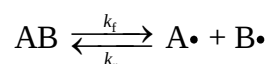
$$\delta \equiv \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon_r r_{AB} k_B T} \quad (2.4.2.17)$$

$$k = 4\pi D_{AB} r_{AB} L \frac{\delta}{e^\delta - 1} \quad (2.4.2.18)$$

$$k = \frac{8RT}{3\eta} \frac{\delta}{e^\delta - 1} \quad (2.4.2.19)$$

Ovisnost utjecaja otapala na koeficijent brzine prema jednadžbama (2.4.2.18) i (2.4.2.19) bazirana je na elektrostatskom tretmanu što je vidljivo iz ovisnosti $\delta(\epsilon_r)$ (j. 2.4.2.17). Za elementarnu reakciju $A^+ + B^-$ u vodi elektrostatski član može varirati između 1 i 10 ovisno o vrijednosti r_{AB} . Dobiveni k na temelju takvog modela očekivanog su reda veličine (10^{10} - 10^{11} $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Do eventualnih odstupanja može doći uslijed specifičnih interakcija iona s molekulama otapala u kavezu, zbog čega pretpostavke temeljene na elektrostatskom modelu više nisu valjane.

Kod unimolekulskih reakcija, kao što je reakcija $AB \rightarrow A + B$, ukoliko je reakcija uistinu brža od relaksacije molekula otapala u solvatacijskoj ljuski (kavezu), produkti A i B su neko vrijeme nakon reakcije još uvijek zarobljeni u kavezu otapala koje odgovara reaktantu AB. Za razliku od bimolekulskih reakcija kod kojih otapalo utječe na brzinu stvaranja susreta, ovdje otapalo određuje sudbinu susreta A i B nakon reakcije. Ono ovdje može usporiti difuziju i razdvajanje produkata A i B, što može rezultirati različitim reakcijama u kavezu: unazadnom reakcijom ili nekom sporednom reakcijom kojom nastaju novi produkti A' i B'. Za reakciju razaranja AB (k_f) i rekombinacije radikala A i B (k_r):



udio radikala koji reagiraju jedni s drugima (F) dan je jednadžbom (2.4.2.20):

$$F = \frac{k_r}{k_r + \tau_{AB}^{-1}} \quad (2.4.2.20)$$

gdje je τ_{AB}^{-1} koeficijent brzine difuzije iz kaveza (j. 2.4.2.21) pa se (j. 2.4.2.20) svodi na (j. 2.4.2.22).

$$\frac{1}{\tau_{AB}} = \frac{RT}{4\pi Lr^3\eta} \quad (2.4.2.21)$$

$$F = \frac{k_r\eta}{k_r\eta + RT/(4\pi Lr^3)} \quad (2.4.2.22)$$

Za proučavanje utjecaja (viskoznosti) otapala na takve reakcije koristi se prikaz ovisnosti $1/F$ prema $1/\eta$ koji bi trebao biti pravac s odsječkom 1 i nagibom $RT/4\pi Lr^3k_r$, ako je k_r konstantna za otapala različitih viskoznosti. Na primjeru rekombinacije *t*-BuCOO $\cdot$ radikala (A i B) nastalih cijepanjem *t*-Bu perestera oksalne kiseline (AB) dobiveni nagib pravca za aromatska otapala veći je od onog za alifatska, što sugerira da je k_r , a time i brzina unazadne reakcije rekombinacije radikala u AB manja u aromatskim otapalima. Takav rezultat nije neočekivan, budući da aromatska otapala bolje stabiliziraju slobodne radikale od alifatskih.²⁷ S druge strane, činjenica da je odsječak bliži 2 nego 1 na prvi pogled je neočekivana, ali je zapravo posljedica činjenice da radikali ipak mogu difundirati jedni od drugih čak i u ekstremno viskozim otapalima.

Pristup korišten za bimolekulske reakcije u otopinama može se koristiti i za unimolekulske reakcije uz različite uvjete kod integriranja. Pritom brzina reakcije ovisi o brzini difuzije produkata iz kaveza otapala. Ako su produkti nenabijeni i ne interagiraju jedan s drugim dobivamo izraze za koeficijent brzine difuzijski kontrolirane reakcije (j. 2.4.2.23), odnosno za $r_A = r_B = \frac{1}{2} r_{AB}$ uz korištenje Stokes-Einsteinove jednadžbe dobiva se jednadžba (2.4.2.24).

$$k = \frac{3D_{AB}}{(r_A + r_B)^2} \quad (2.4.2.23)$$

$$k = \frac{2k_B T}{\pi\eta r_{AB}} \quad (2.4.2.24)$$

Ako su produkti ioni potrebno je uvesti elektrostatski član δ (j. 2.4.2.17) te se dobiva jednadžba (2.4.2.25) odnosno uz korištenje Stokes-Einsteinove jednadžbe dobiva se jednadžba (2.4.2.26).

$$k = \frac{3D_{AB}}{(r_A + r_B)^2} \frac{\delta}{1 - e^{-\delta}} \quad (2.4.2.25)$$

$$k = \frac{2k_B T}{\pi\eta r_{AB}} \frac{\delta}{1 - e^{-\delta}} \quad (2.4.2.26)$$

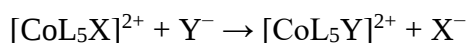
Reći da je neka reakcija striktno difuzijski kontrolirana nije opravdano budući da to nije intrinzično svojstvo reakcije već ovisi o viskoznosti otapala.²⁸ Provođenjem reakcija u nizu otapala različite viskoznosti pokazano je da reakcija može preći iz aktivacijski u difuzijski kontroliranu, odnosno da će dovoljno viskozan medij zasigurno dovesti do difuzijske kontrole.²⁹

Utjecaj visokog tlaka može se koristiti u razmatranju dinamičkih (frikcijskih) utjecaja otapala na reakcije u izrazito viskoznim otapalima u kojima ravnotežna pretpostavka teorije aktiviranog kompleksa nije valjana. Izomerizacija C=N i N=N veza u azobenzenima i azometinima uglavnom se zbog relativno visoke E_a (50-70 kJ mol⁻¹) i $\Delta^\ddagger V \approx 0$ odvija dovoljno sporo kako bi reorganizacija otapala bila usklađena s aktivacijom i time teorija aktiviranog kompleksa primjenjiva. U viskoznim otapalima kao što su glicerol triacetat ili 2-metilpentan-2,4-diol povećanje vanjskog tlaka dovodi prvo do očekivanog ponašanja koeficijenta brzine, a zatim pri višim tlakovima koeficijent brzine počinje izrazito negativno ovisiti o tlaku.³⁰ Objašnjenje takvog ponašanja je u prijelazu iz regije u kojoj vrijede pretpostavke teorije aktiviranog kompleksa u onu u kojoj ne vrijede (visoki tlak). Pri tim uvjetima reaktant mora pričekati da se solvacijska ljuska reorganizira kako bi stabilizirala aktivirani kompleks prije no što dođe do izomerizacije. Osim difuzije reaktanata, ovo je još jedan primjer dinamičkog utjecaja otapala u kojem je jasno vidljivo da otapalo nije samo pasivan medij, već i aktivan sudionik u reakcijama.

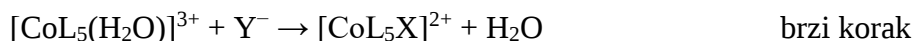
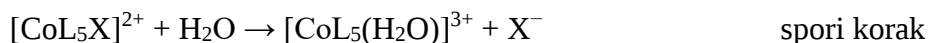
2.5. Primjeri reakcija

2.5.1. Reakcije koordinacijskih spojeva u anorganskoj kemiji

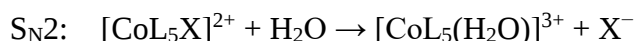
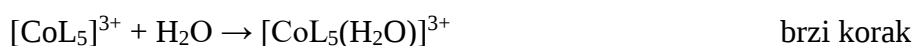
Prvo otapalo na koje se pomisli kada se spomenu anorganske reakcije u otopini zasigurno je voda. Razlog tome je uglavnom dobra topljivost često polarnih ili ionskih anorganskih spojeva. Voda ima izražena svojstva poput velike površinske napetosti i unutarnjeg tlaka otapala koja su posljedica jakih vodikovih veza između molekula vode. Neka od svojstava vode mogu stvarati probleme u kinetičkim studijama anorganskih reakcija, a zasigurno najproblematičnije svojstvo vode po tom pitanju je izražena nukleofilnost vode kao molekule. Primjer reakcije supstitucije liganda X u oktaedarski koordiniranom Co(III) kompleksu može se napisati kao:



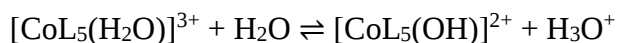
pri čemu su L neutralni, a X^- i Y^- anionski ligandi. Takva se reakcija zasigurno ne odvija u vodi bez nastanka akva kompleksa kao produkta supstitucije liganda X^- molekulom vode i zatim supstitucije vode ligandom Y^- :



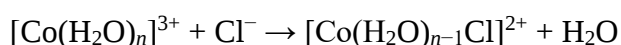
Budući da je supstitucija vodom (ukoliko je voda otapalo) korak koji određuje brzinu reakcije slijedi da brzina ukupne reakcije supstitucije postaje neovisna o koncentraciji liganda Y^- , što je u skladu sa $\text{S}_{\text{N}}1$ mehanizmom u organskoj kemiji. Također, proučavanje kinetike koraka supstitucije vodom otežano je budući da je gotovo nemoguće razlučiti $\text{S}_{\text{N}}1$ od $\text{S}_{\text{N}}2$ mehanizma:



Dodatna komplikacija unosi se zbog povećane kiselosti koordinirane vode kao posljedice induktivnog utjecaja metalnog iona, zbog čega dolazi do kiselo-bazne reakcije:

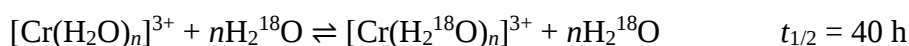


Iako se to u pisanju jednadžbi reakcija metalnih kationa s anionima ili ligandima u vodenoj otopini često izostavlja, metalni kationi u otopini nisu „goli“ ioni već strukturirani solvatacijski kompleksi (akva kompleksi u slučaju vode kao otapala). Iz tog je razloga Co(III) ion u reakciji s kloridnim ionom u vodenoj otopini potrebno pisati kao akva kompleks:



i pritom, kao što je vidljivo, reakcija se umjesto na direktnu kombinaciju iona svodi na supstitucijsku reakciju u kojoj je kloridni ion nukleofil, a jedna od n koordiniranih voda izlazeći

ligand. Broj n označava broj molekula vode u unutarnjoj koordinacijskoj ljuski metalnog iona i poznat je osim u par izuzetaka u kojima se pretpostavlja da je jednak uobičajenom koordinacijskom broju metalnog iona, što je za Co(III) šest. Koordinirana voda oko metalnog centra, kao primjerice Cr(III) iona nije čvrsto vezana, već se koordinirane molekule vode i one u otapalu izmjenjuju, to jest supstitucija koordiniranih molekula vode onima iz otapala dinamičan je proces. Eksperimenti koji su uključivali ^{18}O označenu vodu pokazali su da je takva izmjena uistinu prisutna te za Cr(III) ion pri 25 °C vrijeme polureakcije supstitucije svih koordiniranih voda označenima iz otapala iznosi 40 sati.^{31a}



Broj otpuštenih molekula vode može se izračunati iz izotopnog razrjeđenja do kojeg dolazi ubrzo nakon miješanja s označenim otapalom. Broj vezanih molekula vode je razlika ukupnog broja i broja otpuštenih molekula. Za Cr(III) ion taj broj iznosi od 1 do 6, dok je za ostale ione određen s uglavnom manjom točnošću.

Unatoč gore navedenim otegotnim karakteristikama vode kao otapala za reakcije koordinacijskih iona, izbor drugih otapala je ograničen budući da je većina anorganskih spojeva uglavnom slabo topljiva u otapalima osim vode. Primjeri korištenih otapala su metanol, etanol, DMF, DMSO i slabije polarna otapala poput octene kiseline. No ni ta otapala nisu bez mane. Naime, u njima zbog slabije topljivosti, stabilizacije iona i interakcija s otapalom dolazi do asocijacije iona i nastajanja ionskih parova. U takvim je slučajevima interpretacija kinetičkih mjerenja otežana i često pogrešna ukoliko se ne uzmu u obzir takve interakcije i mogućnost reakcija u kavezu otapala, što može rezultirati i različitim mehanizmima i ishodima reakcije.

Kod polarnih otapala eksperimentalni podaci sugeriraju direktnu solvolizu kompleksa, a struktura i priroda koordinacijske ljuske metalnih iona u bezvodnim medijima nije istražena do iste mjere kao u vodi. Iz tog razloga kinetička mjerenja u takvim otapalima gotovo su beskorisna ukoliko prethodno tome nisu provedena istraživanja strukture i svojstava prisutnih vrsta.

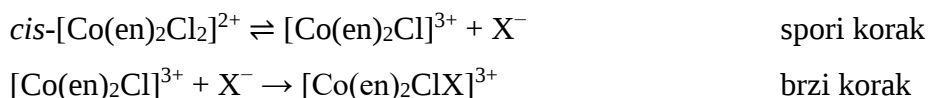
Kod opisivanja stabilnosti solvato kompleksa (kompleksa kod kojih je otapalo ligand) nailazimo na pojam nestabilnosti kompleksa koji se odnosi na razliku Gibbsovih energija reaktanata i produkata, dok se labilnost kompleksa odnosi na energiju aktivacije reakcije raspada. Dakle, nestabilnost je termodinamički parametar, dok je labilnost kinetički parametar od kojih se oba često neispravno koriste u opisivanju nestabilnosti spoja.

Od istraživanja reakcija oktaedarskih kompleksa u bezvodnom mediju primjer je reakcija supstitucije klorida kod $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ nekolicinom aniona u metanolu.^{31b} Očekivano je da

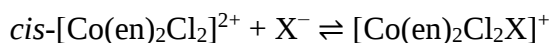
se takve reakcije odvijaju bez nastajanja solvato intermedijera, $[\text{Co(en)}_2(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]^{2+}$, budući da je on prelabilan da bi postojao kao zasebna vrsta. Proučavani anioni dijele se u dvije skupine:

- a) Brzina reakcije ovisi o koncentraciji aniona: CH_3O^- , N_3^- , NO_2^- i CH_3COO^-
- b) Brzina reakcije ne ovisi o koncentraciji aniona: SCN^- , Br^- , Cl^- , NO_3^-

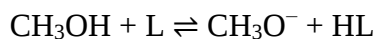
Anioni iz skupine b) manje su reaktivni i reagiraju disocijativnim mehanizmom kod kojeg prvo dolazi do disocijacije Cl^- s kompleksnog kationa, što je ujedno i spori korak u mehanizmu i zatim do napada aniona skupine b) na intermedijer smanjene koordinacije:



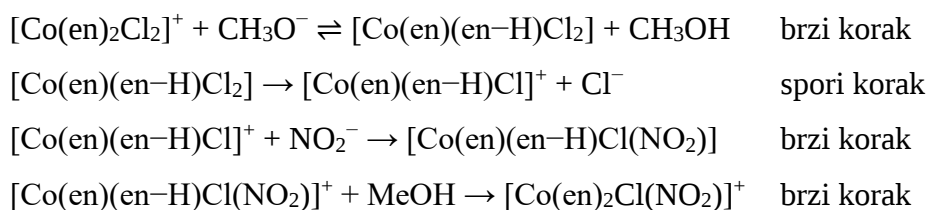
Budući da anion (nukleofil) ne sudjeluje u prvom koraku, njegova koncentracija ne određuje brzinu ukupne supstitucije kao što je slučaj kod $\text{S}_{\text{N}}1$ reakcija (mehanizam izmjene). Anioni iz skupine a) su sasvim suprotno dovoljno reaktivni da se supstitucija odvija asocijativnim mehanizmom te je aktivirani kompleks zapravo vrsta proširene koordinacije koja se izlaskom klorida prevodi u produkt:



Uloga metanola kao otapala u ovom slučaju nije samo u tome da se mehanizam ne odvija preko solvato intermedijera, kao što je u slučaju vode, već i u neizravnom povećanju reaktivnosti aniona pod a) koja je posljedicom solvolize liganda L metanolom:

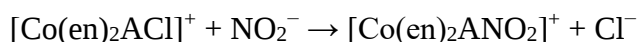


Svi anioni pod a) su jake konjugirane baze slabih kiselina što u maloj mjeri dovodi do deprotonacije metanola i nastanka metoksidnog iona. Metoksidni ion djeluje kao i hidroksidni ion u vodi te se reakcija odvija $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ (engl. *conjugate base*) mehanizmom što se može vidjeti u primjeru NO_2^- iona:

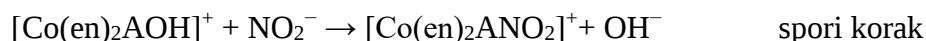


pri čemu en-H označava deprotonirani etilendiaminski ligand.

Komplikacije zbog solvolize mogu se izbjeći korištenjem aprotičnog otapala kao što je DMSO:



Takve se reakcije odvijaju vrlo sporo u DMSO, no katalitičke količine hidroksidnih iona značajno ih ubrzavaju. Iako je logična pretpostavka da se mehanizam s OH^- ionima odvija preko hidroksokompleksa:



ta je pretpostavka odbačena budući da je drugi korak prespor za opis opaženog katalitičkog djelovanja hidroksidnog iona. Prethodno opisan $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ mehanizam s metoksidnim ionom primjenjiv je u ovom slučaju i dobro opisuje katalitičko djelovanje OH^- iona.

Početna motivacija za provođenje supstitucijskih reakcija nad kompleksima u otapalima različitim od vode bila je dobivanje novih saznanja o supstitucijskim mehanizmima u vodi, no pokazalo se kako se su reakcije u različitim otapalima i mehanistički različite te se moraju zasebno razmatrati.

Kod kvadratnih kompleksa situacija je slična. Supstitucija klorida u *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ radioaktivnim izotopom klora u vodenoj otopini gotovo ne ovisi o koncentraciji klorida i reakcija odvija se preko solvato intermedijera. Slično ponašanje opaženo je u DMSO, nitrometanu, etanolu i 1-propanolu.^{31c} Korak supstitucije otapalom karakteriziran je koeficijentom brzine supstitucije k_{S} . Za *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ k_{S} se smanjuje u nizu $\text{DMSO} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{NO}_2 > \text{EtOH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Ne postoji poveznica između permitivnosti ili općenitih solvatacijskih svojstava otapala i brzine izmjene liganada, zapravo, k_{S} za vodu trebao bi biti veći od alkohola odnosno nitrometana. Kao što je vidljivo iz određenih k_{S} nitrometan odstupa od pretpostavljenog što je očito potrebno okarakterizirati nekakvim specifičnim utjecajem nitrometana. Upravo to je slučaj, budući da je nitrometan kao i NO_2^- ligand π -akceptor te može stvarati π -interakcije s popunjenim d_{yz} i d_{xz} orbitalama Pt(II) iona u kompleksu što stabilizira aktivirani kompleks i sprječava izlazak kloridnog iona. Otapala koja nemaju takva svojstva očekivano pokazuju smanjenje u k_{S} u nizu $\text{CCl}_4 > \text{benzen} > m\text{-krezol} > t\text{-butanol} > \text{EtOAc} > \text{acetone} > \text{DMF}$.^{31d}

Zasebno istraživanje supstitucije na kompleksu *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ također pokazuje odnos $\text{DMSO} \gg \text{ROH}$. Za razliku od *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ kod *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ priroda otapala ne utječe na nukleofilnost aniona u supstituciji. Razlog tome može biti činjenica da su, za razliku od piridinskih, trietilfosfinski ligandi voluminozniji i interakcije otapala s d_{yz} i d_{xz} orbitalama Pt centra su otežane.^{31e}

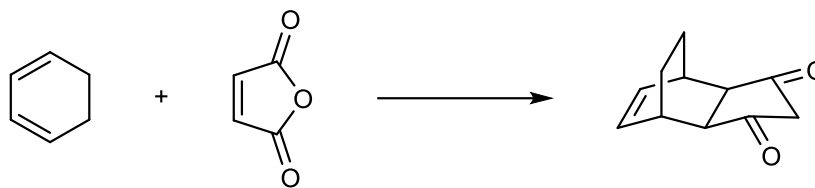
2.5.2. Organske reakcije u vodi

Veliki broj organskih reakcija moguće je u najmanju ruku ubrzati, ako ne i učiniti specifičnijima, povećati im prinos ili konstantu ravnoteže mijenjanjem različitih parametara. Osim uobičajenih parametara kao što su temperatura, vrijeme reakcije, miješanje, katalizatori i drugi, promjena otapala može rezultirati drastičnim promjenama u reaktivnosti i ishodu reakcije. Iako se pritom često podrazumijeva variranje između uobičajenih organskih otapala (diklormetan, etil acetat, kloroform, DMF, aceton), možda je neočekivano spomenuti provođenje organskih reakcija u vodi. Razlog tome je činjenica da su organske molekule uglavnom u vodi netopljive i hidrofobne, no u nekim slučajevima to ne mora biti problem. Voda kao visoko uređeno otapalo s velikim unutarnjim tlakom izvrstan je odabir otapala za reakcije kod kojih je aktivacijski volumen negativan. Takve su reakcije česte u organskoj kemiji.

Otopina polarne molekule poput neke soli ili ugljikohidrata u vodi ima koristi od nastajanja intermolekulskih vodikovih veza i interakcija koje su entalpijski povoljne, no „pati“ od gubitka entropije uslijed smanjenja translacijskih i rotacijskih stupnjeva slobode molekula otapala. Nepolarne molekule poput ugljikovodika je s druge strane solvativirane na potpuno drugačiji način od iona. Molekule vode oko nepolarne tvari stvaraju kavez ili klatrat što efektivno dovodi do stvaranja šupljina u otapalu, pri čemu su molekule vode i otopljene tvari međusobno stabilizirane van der Waalsovima interakcijama. Uvođenje nepolarnih molekula u vodu rezultira stvaranjem visokouređene solvatacijske ljuske uređenih molekula vode, pri čemu dolazi do gubitka stupnjeva slobode istih.

Prvi i najvažniji faktor u odabiru otapala zasigurno je topljivost, pri čemu je istaknuta mjera parametar topljivosti δ . Važno je napomenuti da se tekućine miješaju u svim omjerima ukoliko im se parametri topljivosti ne razlikuju za više od 3 jedinice.³²

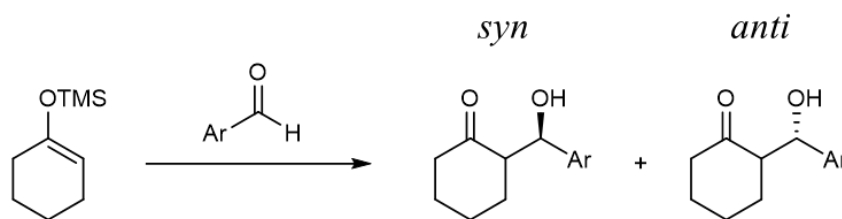
U reakcijama s negativnim $\Delta^\ddagger V$ poželjno je primijeniti vanjski tlak ili koristiti otapalo višeg unutarnjeg tlaka. Razlog rezultirajućeg ubrzanja je činjenica da otapalo većeg unutarnjeg tlaka ide u prilog negativnom volumenu aktivacije koji je primjerice kod Diels-Aldrove reakcije cikloheksa-1,3-diena i anhidrida maleinske kiseline (shema 2.5.2.1). Volumen aktivacije za tu reakciju iznosi $-37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, no poznate su reakcije s volumenima aktivacije niskim poput $-70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, kod kojih je utjecaj visokog unutarnjeg tlaka otapala enorman.³³



Shema 2.5.2.1. Diels-Alderova reakcija cikloheksa-1,3-diena i anhidrida maleinske kiseline

Drugi pristup ubrzanju iste reakcije je povećanje tlaka dodatkom $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ u dietileter, čime je potvrđeno da je kohezijska priroda vode najvažnija karakteristika vode u ubrzanju istraživane reakcije, a ne primjerice specifična solvatacija vodikovim vezama.

Provođenjem aldolne reakcije (shema 2.5.2.2.) u različitim uvjetima uočena je i kontrola stereoselektivnosti ovisno o tlaku (otapala).³⁴ Omjeri *syn* i *anti* produkta u ovisnosti o reakcijskim uvjetima prikazani su u tablici 2.5.2.1.

Shema 2.5.2.2. Mogući produkti aldolne reakcije³¹Tablica 2.5.2.1. Ovisnost udjela *syn* i *anti* produkta aldolne reakcije (shema 2.5.2.2.) o reakcijskim uvjetima³⁵

Reakcijski uvjeti	$x(\textit{syn}) \times 100$	$x(\textit{anti}) \times 100$
$\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	25	75
Tlak/ CH_2Cl_2	75	25
H_2O	85	15

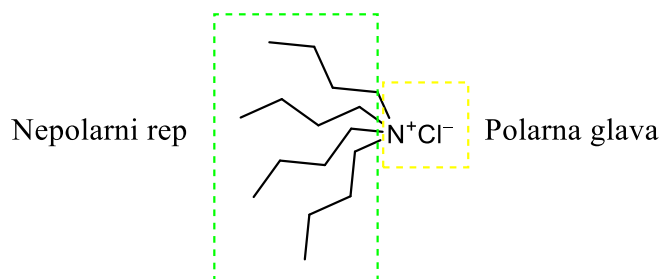
Reakcije provedene u vodenoj otopini pokazuju istu stereoselektivnost u diklormetanu pod tlakom, odnosno veći udio *syn* produkta. Objašnjenje je u strukturi aktiviranog kompleksa, pri čemu je onaj za *syn* produkt kompaktniji, a otapalo visokog unutarnjeg tlaka općenito preferira onu paralelnu reakciju za koju je $\Delta^\ddagger V$ negativniji.

Kao što je rečeno, na prvi pogled očekivano bi bilo da će netopljivost (ili ograničena topljivost) organskih tvari u vodenom mediju rezultirati nereaktivnošću. No upravo ograničena topljivost uzrokuje najveću podložnost hidrofobnoj solvataciji koja je ključna za ubrzanje organskih reakcija negativnog $\Delta^\ddagger V$ u vodenom mediju. Na taj je način negativan $\Delta^\ddagger V$ iskorišten u najvećoj mjeri u svrhu ubrzanja reakcije ili povećanja stereoselektivnosti. U tom slučaju heterogene reakcije nisu neefikasne, iako je maksimalna brzina prijenosa reaktanata između dvaju otapala koja se ne miješaju (engl. *phase transfer*) ključna za maksimalnu efikasnost (poglavlje 2.5.3). Vrlo je važno da se takve reakcije provode uz efikasno miješanje poput snažnog mućkanja. Druga je opcija sonokemijska promocija reakcije (ultrazvuk), za što je poznato da uzrokuje kavitaciju u otapalu i time promovira prvi korak u hidrofobnoj solvataciji.

2.5.3. Phase transfer kataliza: kataliza temeljena na diferencijalnoj topljivosti

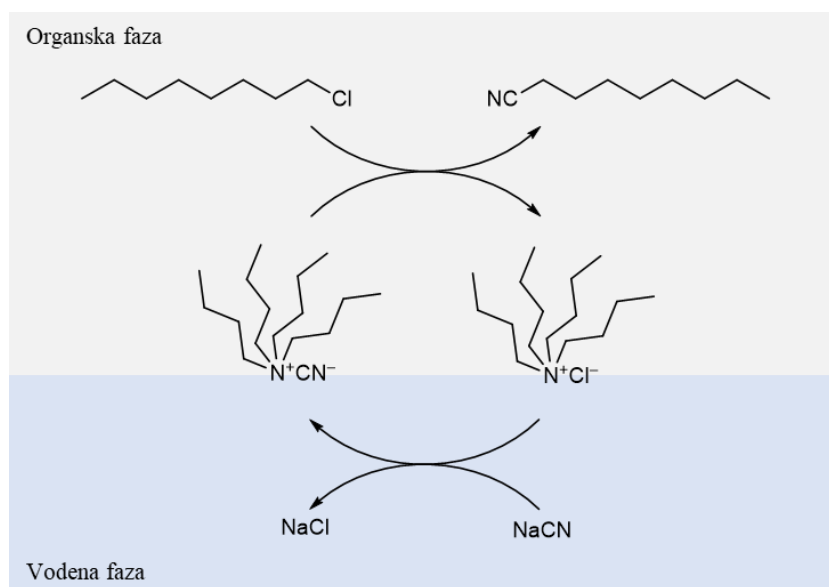
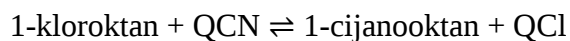
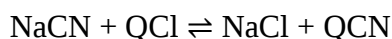
Organske se reakcije često provode u homogenim sustavima, poput otopina, no u slučaju korištenja ionskih ili polarnih reagensa poput baza, oksidansa ili katalizatora problematično je pronaći otapalo u kojemu se otapaju organski spojevi i ionski reagensi. Također, obrada reakcijskih smjesa zna biti zahtjevna u pogledu uklanjanja otapala poput DMSO i brojnih ekstrakcija kako bi se uklonile polarne komponente (ili obrnuto), što dovodi do onečišćenja i gubitka produkata te smanjenja prinosa reakcije.

Jedna od metoda doskoka problemu selektivne topljivosti u otopinskoj sintezi je korištenje dvofaznih sustava vode i organskog otapala odnosno *phase-transfer* metode. Tako je još 1951. otkriveno kako je reakcija u vodi topljivog natrijevog cijanida i u vodi netopljivog 1-kloroktana znatno ubrzana dodatkom katalitičke količine tetra-*n*-butilamonijevog klorida (QCl) (slika 2.5.3.1.).³⁶



Slika 2.5.3.1. Struktura tetra-*n*-butilamonijevog klorida (QCl), *phase transfer* katalizatora

Reakcija $\text{NaCN} + 1\text{-kloroktan} \rightarrow \text{NaCl} + 1\text{-cijanooktan}$ odvija se u dva koraka koji zatvaraju ciklus (shema 2.5.3.2.):



Shema 2.5.3.2. Ciklus reakcije 1-kloroktana i NaCN uz tetra-*n*-butilamonijev klorid kao *phase transfer* katalizator

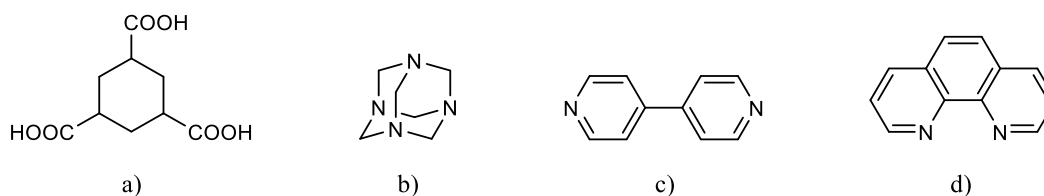
Razlog takvom ubrzanju je upravo prisustvo dugolančane kvaterne amonijeve soli kao veze između vodenog i organskog sloja koja služi prebacivanju klorida i cijanida između slojeva. Najčešće korištene soli uključuju kloride i bromide s alkilnim ograncima od 8 i više ugljikovih atoma. Kako bi se smanjila hidratacija nukleofila (cijanida) u organskoj fazi i time uklanjanjem koraka desolvacije ubrzala reakcija supstitucije koriste se nepolarna otapala poput diklormetana, 1,2-dikloretana, toluena ili benzena. Glavna karakteristika organskih otapala pogodnih za *phase transfer* katalizu je da se ne miješaju s vodom. Selektivnost spram aniona moguće je regulirati primjerice povećanjem polarnosti i H-vezujuće sposobnosti organske faze čime se preferirano prevode anioni s većom gustoćom naboja (tvrđi).

Prednosti *phase transfer* katalize su blagi uvjeti, manja vjerojatnost nastanka nusprodukata i jednostavna obrada reakcijske smjese, budući da se produkt nalazi gotovo isključivo u organskoj fazi, a korištena otapala su uobičajena organska otapala koja su pritom i povoljna budući da ne moraju biti bezvodna.

2.5.4. Mehanokemijska sinteza: utjecaj otapala na kinetiku stvaranja kokristala

Kokristali su kristalne tvari koje u svojoj strukturi sadrže dvije ili više (neutralnih) molekula. Budući da se uobičajeno dobivaju iz otopina kristalizacijom iz pogodnog otapala, interesantno je razmotriti mogućnosti njihove mehanokemijske sinteze iz komponenti, koja je zbog male količine korištenog otapala ekološki znatno prihvatljivija metoda. Primjer je kokristalizacija cikloheksan-1,3,5-trikarboksilne kiseline (CTA) i heksametiltetramina (HMTA) (slika 2.5.4.1). Tijek mljevenja praćen je difrakcijom na polikristalnom uzorku (prahu) pri čemu su refleksije reaktanata već nakon 20 minuta manjih intenziteta.

Na žalost, mehanokemijska sinteza kokristala nije uvijek uspješna. Iako je prva pomisao na mehanokemijsku sintezu odsustvo otapala, korištenje vrlo malih količina otapala može značajno povećati brzinu kokristalizacije. Primjer toga je kokristalizacija CTA i 4,4'-bipiridina (Bipy) (1:1) koja se nakon 1 h mljevenja odvija samo parcijalno, dok se dodatkom svega 0,05 mL metanola vrijeme potpune kokristalizacije svede na 20 min. Ukoliko CTA kokristalizira s 4,7-fenantrolinom (fPh) (1:2) refleksija produkta nema ni nakon duljeg vremena. Dodatkom male količine metanola u smjesu CTA i fPh već nakon 5 min smanjuju se intenziteti reaktanata, dok nakon 10 minuta oni u potpunosti iščezavaju.



Slika 2.5.4.1. a) CTA; b) HMTA; c) Bipy; d) fPh

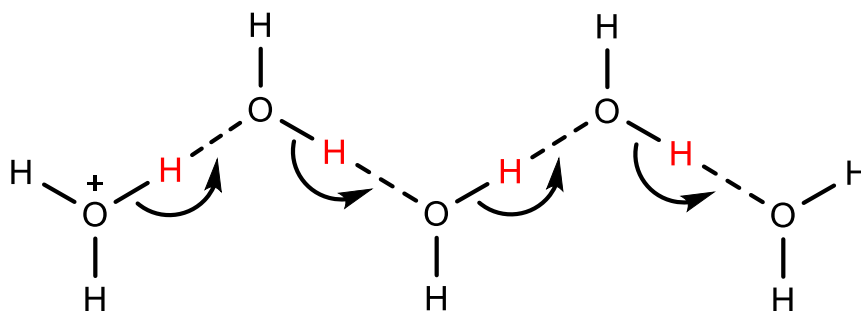
Doprinos malih volumena metanola u ubrzanju kokristalizacije prisutan je u toj mjeri da se vrijeme provođenja reakcije, koja se u odsustvu otapala gotovo ni ne odvija, svede na trajanje od nekoliko minuta. Kako bi se došlo do određenih saznanja o utjecaju otapala na brzinu kokristalizacije potrebno je razmotriti utjecaj nekoliko različitih otapala. Za odgovore na ta pitanja proučavana je kokristalizacija CTA i fPh u vodi, etil acetatu, acetonitrilu i cikloheksanu. Budući da se radi o karboksilnoj kiselini (CTA) i aromatskom aminu (fPh) koji su različitih topljivosti, razmatranje njihove topljivosti u navedenim otapalima prvi je korak u objašnjenju eksperimentalnih podataka. U vodi je CTA dobro topljiva, no fPh samo djelomično, a kokristalizacija je ubrzana. U etil acetatu topljivosti su upravo suprotne od onih u vodi – CTA

je samo djelomično topljiva, dok je fPh dobro topljiv, a kokristalizacija je također ubrzana. U acetonitrilu reakcija je također ubrzana unatoč činjenici da su CTA i fPh samo djelomično topljivi. U slučaju cikloheksana reakcija se, naprotiv, ne odvija ni nakon 1,5 h mljevenja i nema uočenih kinetičkih efekata, a CTA i fPh su netopljivi.

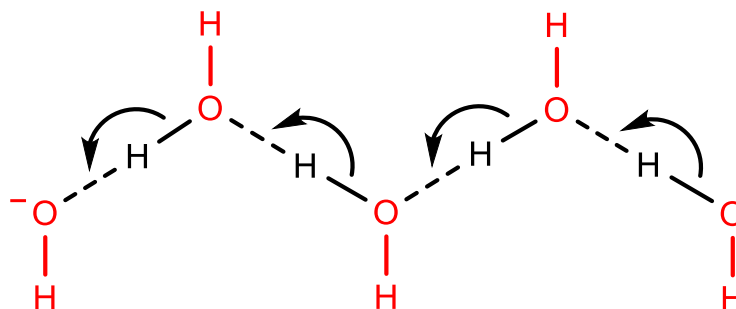
Komponente kokristala u otopini dobivenoj dodatkom vrlo malih količina otapala posjeduju veći broj stupnjeva slobode u usporedbi s čvrstom fazom, što rezultira većom mogućnošću njihovog povoljnijeg međusobnog pozicioniranja. Analogno tome, sudari molekula u otopini znatno su češći, što izravno utječe na brzinu reakcije. U otopini također može doći do formiranja klica kokristala koje potiču proces kokristalizacije, kako u otopini tako i u čvrstoj fazi. Prema tome, otapalo za mehanokemijsku sintezu kokristala mora moći barem djelomično otapati komponente.³⁷

2.5.5. Reakcije (de)protonacije: difuzijski kontrolirane reakcije

Primjeri difuzijski kontroliranih reakcija su općenito reakcije slobodnih radikala i reakcija solvatiranog protona i hidroksidnog iona koja ima jednu od najvećih konstanti poznatih za reakcije u tekućoj fazi, $1,4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Eventualna odstupanja mogu biti uzrokovana specifičnim utjecajima poput steričkih smetnji. Brzi prijenos protona u reakcijama (de)protonacije sugerira da jednom kad se ionski par stvori između H^+ iona i aniona slabe kiseline, proton se brzo pomiče do svog krajnjeg mjesta. Čak i ako su dvije ili više molekula vode uključene, proton se do konačnog odredišta brzo giba što je opisano Grotthusovim mehanizmom (slika 2.3.5.1). Hidroksidni ion „putuje“ na sličan način (slika 2.3.5.2).



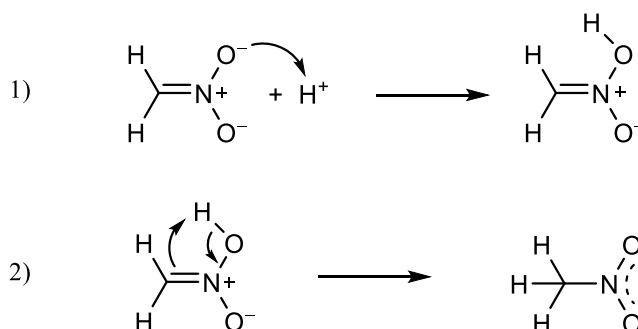
Slika 2.3.5.1. Grotthusov mehanizam putovanja protona u vodenoj otopini



Slika 2.3.5.2. Putovanje hidroksidnog iona u vodenoj otopini

Budući da je radius solvatiranog iona to veći što je gustoća naboja veća difuzija solvatiranog protona i hidroksidnog iona bila bi drastično usporena. Zbog specifičnog mehanizma putovanja kroz vodenu otopinu, otpora difuziji gotovo nema, zbog čega su pokretljivost protona, a time i provodnost znatno veće od ostalih malih jednovalentnih kationa, poput Li^+ . Takav način putovanja kroz otopinu zasniva se na prijenosu naboja te iziskuje razmještanje elektrona s vrlo malim pomacima protona zbog čega se odvija vrlo brzo.

Unatoč brzom prijenosu protona, nisu sve reakcije prijenosa protona difuzijski kontrolirane. Koeficijent brzine protonacije konjugirane baze nitrometana (CH_2NO_2^-) iznosi svega $6,8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, što je znatno manje od uobičajenih vrijednosti za difuzijski kontrolirane reakcije iona (10^{10} - $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Uzrok tome je velika razlika u preraspodjeli naboja konjugirane baze nitrometana (CH_2NO_2^-) i nitrometana (CH_3NO_2), zbog čega se protonacija odvija u dva koraka (shema 2.5.5.1).



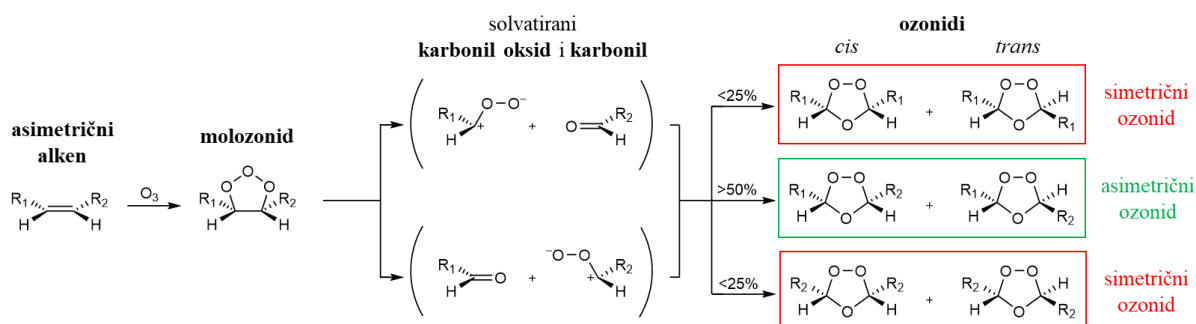
Shema 2.5.5.1. Mehanizam protonacije CH_2NO_2^- : 1) difuzijski kontrolirana protonacija na kisiku; 2) izomerizacija (pregradnja)

U prvom koraku, za koji se pretpostavlja da je difuzijski kontroliran, protonira se kisikov atom, dok u drugom koraku dolazi do izomerizacije $\text{CH}_2=\text{NO}_2\text{H}$ u CH_3NO_2 . Upravo izomerizacija usporava ukupnu reakciju. Na primjeru protonacije $\text{CH}_2=\text{NO}_2^-$ vidljivo je da, iako to često je

tako, nije uputno za svaku reakciju H^+ (ili OH^-) iona pretpostaviti da je difuzijski kontrolirana, budući da se ukupna reakcija može odvijati u više koraka od kojih je uglavnom samo (de)protonacija difuzijski kontrolirana. Budući da su reakcije (de)protonacije jedne od najbržih reakcija u otopini, ostali koraci su uglavnom sporiji pa tako i ukupna reakcija.³⁸

2.5.6. Ozonoliza asimetričnih alkena: reakcija u kavezu otapala

Primjer reakcije u kavezu otapala je ozonoliza *cis*-alkena. Prema Criegeeovom mehanizmu prikazanom na shemi 2.5.6.1 asimetrično supstituirani alkeni mogu iz molozonida (primarnog ozonida) cijepanjem dati dva različita karbonilna spoja i karbonil oksida, nakon čega mogu nastati tri različita ozonida (R_1R_1 , R_1R_2 , R_2R_2) odnosno njihovi *cis* i *trans* izomeri. Simetrični ozonidi (R_1R_1 i R_2R_2) još se nazivaju *cross*-ozonidima, dok se asimetrični ozonid (R_1R_2) naziva i normalnim ozonidom. Ukoliko su cijepanje ozonida i rekombinacija statistički procesi koji se odvijaju u otopini, omjeri bi trebali biti $R_1R_1 : R_1R_2 : R_2R_2 = 1 : 2 : 1$, pod uvjetom da se reakcija odvija u otopini.



Shema 2.5.6.1. Criegeeov mehanizam nastanka ozonida iz asimetričnog alkena
(priređeno prema ref. 39)

Ozonoliza pent-2-ena⁴⁰ i heks-2-ena⁴¹ u nepolarnim otapalima daje raspodjelu drugačiju od statističke, pri čemu je udio simetričnih ozonida R_1R_1 i R_2R_2 manji od statistički očekivanog, odnosno udio asimetričnog ozonida je veći. Takvo opažanje sugerira da se dio rekombinacije karbonila i karbonil oksida mora barem jednim dijelom odvijati unutar kaveza otapala, budući da su u njemu prisutni samo fragmenti koji se mogu kombinirati u asimetrični ozonid. Povećanjem koncentracije alkena, omjeri ozonida se približavaju statističkim vrijednostima pri čemu nastaje sve više simetričnih ozonida, dok razrjeđenje uzrokuje preferencijalno nastajanje

asimetričnog ozonida. Razlog tome je što velika koncentracija otapala pogoduje solvataciji i posljedično reakcijama u kavezu otapala.

Smanjenje utjecaja kaveza otapala opaženo je u polarnim otapalima poput etil acetata i diklormetana, što rezultira povećanjem omjera simetričnih spram asimetričnih ozonida nastalih iz nesimetričnih alkena. Povećanje polarnosti otapala potiče separaciju karbonil oksida, koji je zwitterionska vrsta, od karbonila koji je samo polarna vrsta te razaranje kaveza otapala. Na taj su način karbonil oksid i karbonil razdvojeni i slobodnije difundiraju kroz otopinu.

Utjecaj povišenja temperature na reakcije u kavezu otapala i omjer simetričnih spram asimetričnog ozonida razlikuje se kod polarnih i nepolarnih otapala. Iako su u oba slučaja reakcije ubrzane, kod nepolarnih otapala se omjeri približavaju statističkima zbog narušavanja kaveza otapala uslijed izraženijih vibracija molekula otapala pri višoj temperaturi. Kod polarnih otapala povišenje temperature umanjuje mogućnost već ionako malo vjerojatnih reakcija u otapalu pa su omjeri kao i pri nižoj temperaturi bliski statističkima.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 64.
2. A. J. Parker, *Advan. Phys. Org. Chem.* **5** (1967) 166–173.
3. K. A. Connors, *Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution*, VCH Publishers, New York, 1990, str. 398.
4. M. Chastrette, M. Rajzmann, M. Chanon, K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1985) 107.
5. K. Burger, *Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents (Studies in analytical chemistry; 6)*, Elsevier Science Publishing Company, New York, 1983, str. 23–24.
6. W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 1545–1579.
7. D. Benson, *Mechanisms of inorganic reactions in solution*, McGraw-Hill, London, 1968, str. 5–6.
8. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 309.
9. R. C. Neuman, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 381–389.
10. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 308–309.
11. M. R. Wright, *An Introduction to Chemical Kinetics*, John Wiley & Sons, Chirchester, 2004, str. 308.
12. M. R. J. Dack, *J. Chem. Educ.* **51** (1974) 231–234.
13. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 221–222.
14. H. Hart, F. A. Cassis, J. J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1639–1641.
15. J. D. Reinheimer, J. D. Harley, W. W. Meyers, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 1575–1579.
16. K. J. Laidler and H. Eyring, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **39** (1940) 303–340.
17. E. S. Amis, *J. Chem. Educ.* **29** (1952) 337–339.
18. J. E. Quinlan, E. S. Amis, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4187–4191.
19. K. J. Laidler, H. Eyring, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **39** (1940) 303–340.
20. E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* (1935) 244–245.

21. H. Hartmann, A. P. Schmidt, *Z. Phys. Chem.* **66** (1969) 183–198.
22. J. R. Mathis, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5445–5459.
23. S. R. Logan, *Fundamentals of Chemical Kinetics*, Longman Group Limited, Harlow, 1996, str. 78–84.
24. J. Bertrán, F. Sanchez Burgos, *J. Chem. Educ.*, **61** (1984) 416–417.
25. W. C. Gardiner, *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*, W. A. Benjamin, New York, 1969, str. 167.
26. B. Hickel, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 1054–1059.
27. G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2977–2978.
28. R. M. Noyes, *Prog. React. Kinet.* **1** (1961) 129–160.
29. E. F. Caldin, B. B. Hasinoff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71** (1975) 515–527.
30. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 314.
31. D. Benson, *Mechanisms of inorganic reactions in solution*, McGraw-Hill, London, 1968, a) str. 15, b) str. 49–51, c) str. 71, d) str. 71, e) str. 71–72.
32. M. C. Pirrung, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1314.
33. N. S. Isaacs, *Tetrahedron*, **47** (1991) 8463–8497.
34. Y. Yamamoto, K. Maruyama, K. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6963–6965.
35. M. C. Pirrung, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1315.
36. J. Jarrouse, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* **232** (1951) 1424–1426.
37. N. Shan, F. Toda, W. Jones, *Chem. Commun.* **20** (2002) 2372–2373.
38. J. W. Moore, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley & Sons, New York, 1981, str. 263–264.
39. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 307.
40. L. D. Loan, R. W. Murray, P. R. Story, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 737–741.
41. O. Lorenz, C. R. Parks, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1976–1981.