

УДК 541.124/128

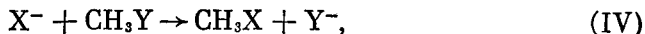
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Д. ГЕРМАН

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 9 XII 1971)

В настоящей работе приведены результаты теоретического исследования, выполненного в рамках квантовомеханической теории ⁽¹⁾, протекающих по бимолекулярному механизму S_N2 реакций нуклеофильного замещения



где $X, Y = F, Cl, Br, I$ ⁽²⁾.

Согласно экспериментальным данным, частоты валентных колебаний $C-Y$ ($C-X$) в галоидалкилах находятся в пределах $\sim 500-1000 \text{ см}^{-1}$ ⁽³⁾. Частоты колебаний X^- (Y^-) в растворителе значительно меньше и совпадают по порядку величины с обратным временем дебаевской релаксации. Следовательно, частота колебания вдоль степени свободы, описывающей

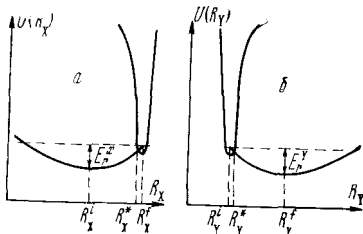


Рис. 1

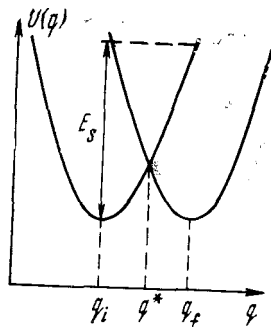


Рис. 2

движение X^- , испытывает резкое увеличение в процессе, когда X^- присоединяется к атому углерода, а частота колебания вдоль степени свободы, описывающей движение Y , резко уменьшается, когда Y отрывается от углерода и в виде иона Y^- переходит в раствор. Поэтому, как следует из рис. 1, где приведены начальный и конечный термы, в активированном состоянии связь $C-Y$ практически не растянута ($R_Y^* = R_Y^i$), а координата X^- почти совпадает с равновесной координатой в конечном состоянии ($R_X^* \approx R_X^f$). Активированное состояние по координате растворителя изображено на рис. 2. На этих рисунках даны определения важных для теории параметров энергий реорганизации по различным степеням свободы системы из начального равновесного состояния в конечное равновесное состояние (E_r^x , E_r^y и E_s).

Частоты деформационных колебаний $H-C-H$ и $Y-C-H$ в CH_3Y составляют $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ ⁽³⁾ и, согласно ранее установленному критерию ⁽¹⁾, являются квантовыми. Поэтому в соответствии с общей теорией ⁽¹⁾ по степеням свободы, описывающим движение протонов, происходит квантовое, т. е. подбарьерное движение, после того как в переходном состоянии произошло выравнивание уровней начального и конечного состояний кванто-

вой подсистемы за счет флуктуации поляризации растворителя и координаты иона X^- .

Выражение для энергии активации, отвечающее принятому механизму, имеет вид

$$E_a = E_r^X + (E_s + \Delta I + E_r^Y - E_r^X)^2 / 4E_s, \quad (2)$$

где ΔI — расстояние между минимумами на поверхностях потенциальной энергии конечного и начального состояний и для рассматриваемых реакций практически совпадает с теплотой реакции ΔH_0 .

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения энергий активации (ккал/моль)

№ п. п.	Реакция *	$E_a^{\text{эксп}}$ по (5,6)	$E_a^{\text{теор}}$ (±2)
1	$RF + F^- \rightarrow RF + F^-$	—	28
2	$RCl + F^- \rightarrow RF + Cl^-$	$26,9 \pm 0,5$	24,8
3	$RBr + F^- \rightarrow RF + Br^-$	$25,2 \pm 0,2$	23,9
4	$RJ + F^- \rightarrow RJ + J^-$	$25,2 \pm 0,5$	23,1
5	$RF + Cl^- \rightarrow RCl + F^-$	$22,2 \pm 2$	24,8
6	$RCl + Cl^- \rightarrow RCl + Cl^-$	22	21
7	$RBr + Cl^- \rightarrow RCl + Br^-$	$24,7 \pm 1,9$	20,2
8	$RJ + Cl^- \rightarrow RCl + J^-$	$22 \pm 0,34$	19,4
9	$RF + Br^- \rightarrow RBr + F^-$	—	23,9
10	$RCl + Br^- \rightarrow RBr + Cl^-$	$27,8 \pm 2,2$	20,2
11	$RBr + Br^- \rightarrow RBr + Br^-$	19	19,4
12	$RJ + Br^- \rightarrow RBr + J^-$	$19,3 \pm 0,5$	18,9

* $R = CH_3$.

В процессе реакции (1) происходит перенос заряда от сферического иона X^- (радиуса r_X) к сферическому иону Y^- (радиуса r_Y) на расстояние $R \approx r_X + r_Y + 2r_c$ (где r_c — ковалентный радиус углерода). В рамках такой модели энергия реорганизации выражается формулой (аналогичной полученной ранее Маркусом для реакций электронного переноса (4))

$$E_s = c(1/2r_X + 1/2r_Y - 1/R), \quad (3)$$

где c — константа, учитывающая свойства среды.

Согласно оценкам по этой формуле, величина E_s для рассматриваемых реакций составляет ≥ 50 ккал/моль. Вклад в энергию активации члена $\Delta I + E_r^Y - E_r^X$ весьма мал по сравнению с E_s . Для симметричных реакций ($X^- + CH_3X \rightarrow CH_3X + X^-$) этот вклад тождественно равен нулю; в других случаях — порядка нескольких ккал/моль (как следует из экспериментов величина $\Delta I \sim 0$; величина $E_r^{X,Y}$ определяется параметрами потенциала взаимодействия между $X^-(Y^-)$ и $CH_3Y(CH_3X)$, так что для аналогичных по электронной структуре ионов разность $E_r^Y - E_r^X \approx 0$). Поэтому приближенное выражение для энергии активации имеет вид

$$E_a = E_r^X + E_s/4. \quad (4)$$

Рассмотрим серию реакций, в которых ион X^- один и тот же, но меняется Y^- . Тогда изменение E_a , обусловленное изменением Y , равно

$$\delta E_a = \delta E_s/4 = \frac{c}{4} \left[\delta \left(\frac{1}{2r_Y} \right) - \delta \left(\frac{1}{R} \right) \right]. \quad (5)$$

Анализ формулы (5) для конкретного случая, когда $X = J$, а $Y = F, Cl, Br, I$, позволяет определить по экспериментальным энергиям активации константу c ($c = 200 \pm 20$ ккал/моль) и, следовательно, по формуле (3) найти величину $E_s^{\text{эксп}}$ для каждой пары X и Y . Например, в случае $X = J$ и $Y = J, Br, Cl, F$ средние значения E_s соответственно равны 55, 59, 62 и 76 ккал/моль. При этом величина E_r^X , определяемая согласно (4) как разность E_a и $E_s/4$, составляет 4 ± 2 ккал/моль.

Найденные таким образом из анализа экспериментальных данных для серии реакций $J^- + CH_3Y \rightarrow CH_3J + Y^-$ значения параметров c и E_r^X можно использовать для вычисления энергий активации аналогичных реакций

с другими X. Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений E_a приведено в табл. 1. Хорошее согласие между $E_a^{\text{теор}}$ и $E_a^{\text{эксп}}$ позволяет надеяться на разумность изложенного подхода для анализа рассматриваемых реакций нуклеофильного замещения (1).

Автор выражает глубокую благодарность Р. Р. Догонадзе за обсуждение работы и ценные замечания.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки, Электрохимия, Изд. АН СССР, 1969. ² П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, М., 1971. ³ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957. ⁴ R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 24, 966 (1956). ⁵ R. H. Bathgate, E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1959, 2642. ⁶ С. Глестон, К. Лейдлер, К. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948, стр. 453.