

УДК 541.1.124

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Д. ГЕРМАН, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ

**ПОЛУКЛАССИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ***(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 XII 1972)*

Как было показано в работе (¹), для определенных форм поверхностей потенциальной энергии переход системы из начального (U_i) состояния в конечное (U_f) можно рассматривать в рамках классических представлений*. В этом случае энергия активации процесса перехода между поверхностями U_i и U_f находится из решения системы уравнений**

$$(1 - \alpha) \frac{\partial U_i}{\partial \xi_k} + \alpha \frac{\partial U_f}{\partial \xi_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

$$U_i[\xi_k^*(\alpha)] = U_f[\xi_k^*(\alpha)], \quad (2)$$

где α представляет частную производную энергии активации по теплоте реакции, а совокупность координат ξ_k^* определяет положение седловой точки на поверхности пересечения термов U_i и U_f . Соответствующие выражения для энтропии активации и трансмиссионного коэффициента κ имеют вид (^{1, 2}):

$$\exp(-\Delta S^\ddagger/k) = \frac{1}{(2\pi\hbar^2/kT)^{1/2}} \int \exp[-(U_i - E_a)/kT] dS^* / \int \exp(-U_i/kT) \prod_k d\xi_k, \quad (3)$$

$$\kappa = 2|V|^2/\pi\hbar \sum_k \left[\frac{\partial(U_i - U_f)}{\partial \xi_k} \right]_{\xi_k^*}, \quad \kappa \leq 1, \quad (4)$$

где S^* обозначает поверхность пересечения термов U_i и U_f , V — расщепление термов, а E_a — энергия активации, равная расстоянию от минимума начального терма до значения U_i в точке ξ_k^* .

Ниже проводится вычисление величин $\Delta S^\ddagger$ и κ для процессов замещения типа $AC + B \rightarrow A + BC$, протекающих в полярном растворителе, при условии, что частота валентных колебаний связи А—С (В—С) значительно превышает частоту колебаний В(А) в растворителе, а все три частицы А, С, и В падаются на одной прямой (модель линейного комплекса). Иными словами, первое предположение означает, что сечение многомерного терма начального состояния U_i (т. е. сечение поверхности потенциальной энергии реагентов и растворителя) по одной из классических координат R_A является крутым, а вдоль другой — пологим (см. рис. 1). Сечение терма U_f , напротив, вдоль первой координаты является пологим, а вдоль второй — крутым. В приближении ближайших соседей будем счи-

* Для гармонических потенциалов критерием квантовости — классичности служит частота колебаний (ω) осциллятора: если $\omega > 4kT/\hbar$ — система ведет себя квантовым образом, если $\omega < 4kT/\hbar$ — система является классической. Для потенциалов более сложной формы критерии квантовости — классичности получены в работе (³).

** При использовании для расчетов адиабатической поверхности потенциальной энергии уравнения (1) для определения координат седловой точки сохраняются, а уравнение (2) модифицируется (⁴).

тать, что межмолекулярный потенциал взаимодействия В и АС зависит только от расстояния между С и В.

Обозначим через R_A , R_B и R_C декартовы координаты положений атомов А, В и С, а через $u_i(R_A - R_C)$ и $v_i(R_C - R_B)$ — крутой внутримолекулярный и пологий межмолекулярный потенциалы взаимодействия А и С и В и АС соответственно. Тогда в рамках принятых приближений терм начального состояния можно записать в виде

$$U_i = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_k q_k^2 + u_i(R_A - R_C) + v_i(R_C - R_B) + I_i. \quad (5a)$$

Аналогичным образом, введя потенциалы $u_f(R_C - R_B)$ и $v_f(R_A - R_C)$, можно записать терм конечного состояния:

$$U_f = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_k (q_k - q_{k0})^2 + v_f(R_A - R_C) + u_f(R_C - R_B) + I_f. \quad (5b)$$

В выражениях (5а, б) члены I_i и I_f представляют значения U_i и U_f в точках их минимумов. Первые члены в (5а, б) представляют записанную в

рамках диэлектрического формализма ⁽⁵⁾ потенциальную энергию растворителя.

При интегрировании в (1) удобно перейти к якобиевым координатам r_1 , r_2 и r_3 (рис. 1б), связанным с декартовыми соотношениями:

$$r_1 = (1 + m_A / m_C) R_A + (m_B / m_C) R_B,$$

$$r_2 = - [1 + m_B / (m_A + m_C)] R_B,$$

$$r_3 = [m_A R_A + m_B R_B + m_C R_C] / (m_A + m_B + m_C), \quad (6)$$

где m_A , m_B и m_C — массы атомов А, В и С. В конечном состоянии удобно ввести якобиевы координаты r_1' и r_2' :

$$r_1' = (m_A / m_C) R_A + (1 + m_B / m_C) R_B, \quad r_2' = - [1 + m_A / (m_B + m_C)] R_A. \quad (7)$$

Связь между r_1 , r_2 и r_1' и r_2' имеет вид

$$r_1' = [m_A / (m_C + m_A)] r_1 - r_2, \quad r_2' = - [M m_C / (m_B + m_C) (m_A + m_C)] r_1 - [m_B / (m_B + m_C)] r_2, \quad (8)$$

где $M = m_A + m_B + m_C$.

Обозначим через μ_{1i} , μ_{2i} и μ_{2f} приведенные массы:

$$\mu_{1i} = m_C m_A / (m_C + m_A), \quad \mu_{1f} = m_C m_B / (m_C + m_B);$$

$$\mu_{2i} = m_B (m_C + m_A) / M, \quad \mu_{2f} = m_A (m_B + m_C) / M,$$

а через ω_{1i} , ω_{1f} , ω_{2i} и ω_{2f} — соответствующие частоты колебаний. Тогда, принимая во внимание, что пересечение крутого и пологого термов $u_{i(f)}$ и $v_{i(f)}$ происходит ⁽⁶⁾ вблизи минимума терма $u_{i(f)}$ (рис. 1), что позволяет аппроксимировать $u_{i(f)}$ в этой области гармоническим потенциалом, перепишем (5а, б)

$$U_i = \frac{1}{2} \sum \omega_k^2 \eta_k^2 + \frac{1}{2} \omega_{1i}^2 (\xi_1 - \xi_{10})^2 + v_i (\mu_{1i}^{-1/2} m_C^{-1} \xi_1 - \mu_{2i}^{-1/2} \xi_2), \quad (9)$$

$$U_f = \frac{1}{2} \sum \omega_k^2 (\eta_k - \eta_{k0})^2 + v_f (\mu_{1f}^{-1/2} \xi_1) + \frac{\omega_{1f}^2 m_A m_B}{(m_A + m_C) (m_B + m_C)} \times$$

$$\times \left[\xi_1 - \xi_{10} - \left(\frac{m_C M}{m_A m_B} \right)^{1/2} (\xi_2 - \xi_{20}) \right]^2 + \Delta I,$$

где $\xi_1 = \mu_1^2 r_1$, $\xi_2 = \mu_2^2 r_2$, $\eta_k = (\omega_k/\hbar)^{-1/2} q_k$; $\xi_{10}^{i(f)}$ и $\xi_{20}^{i(f)}$ — равновесные значения ξ_i и ξ_2 в начальном и конечном состояниях, а $\Delta I = I_f - I_i$.

При вычислении по методу Лапласа интеграла в (4) необходимо разложить U_i и U_f в ряд по квадратичным членам вблизи седловой точки. Для этого удобно представить термы U_i и U_f в следующем виде, выделяя вклады, соответствующие потенциальной энергии растворителя:

$$U_i = \frac{1}{2} \sum \omega_k^2 \eta_k^2 + \bar{U}_i(\xi_1, \xi_2), \quad U_f = \frac{1}{2} \sum \omega_k^2 (\eta_k - \eta_{k0})^2 + \bar{U}_f(\xi_1, \xi_2) + \Delta I. \quad (9a)$$

Поскольку компоненты U_i и U_f , отвечающие растворителю, не содержат линейных членов, разложения в ряд термов U_i и U_f по существу сводятся к аппроксимации $\bar{U}_i(\xi_1, \xi_2)$ и $\bar{U}_f(\xi_1, \xi_2)$ квадратичными формами:

$$\bar{U}_{i(f)} = U_{i(f)}(\xi_1^*, \xi_2^*) + B_1^{i(f)}(\xi_1 - \xi_1^*) + B_2^{i(f)}(\xi_2 - \xi_2^*) + \\ + \frac{1}{2} B_{11}^{i(f)}(\xi_1 - \xi_1^*)^2 + \frac{1}{2} B_{22}^{i(f)}(\xi_2 - \xi_2^*)^2 + B_{12}^{i(f)}(\xi_1 - \xi_1^*)(\xi_2 - \xi_2^*), \quad (10)$$

причем, согласно (2) и (5), координаты ξ_1^* , ξ_2^* седловой точки определяются выражениями

$$\xi_1^* = \xi_{10}^i - \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{v_f'}{\mu_{1i}^{1/2} \omega_{1i}^2}, \quad (11)$$

$$\xi_2^* = \xi_{20}^f + \left(\frac{m_A m_B}{M m_C} \right)^{1/2} (\xi_{10}^i - \xi_{10}^f) + \frac{1-\alpha}{\alpha} \mu_{2i}^{1/2} \frac{v_i'}{\mu_{1f} \omega_{1f}^2} - \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{m_A m_B}{M m_C} \right)^{1/2} \frac{v_f'}{\mu_{1i} \omega_{1i}^2}.$$

Так как потенциалы v_i и v_f значительно более плавные по сравнению с u_i и u_f , приближенно будем представлять их вблизи седловой точки линейными функциями, т. е. будем считать равными нулю значения вторых производных v_i'' и v_f'' в седловой точке. Используя это приближение и проводя интегрирование, окончательно получаем следующие выражения для энтропии активации и коэффициента κ :

$$\Delta S^\ddagger = k \ln \left\{ \frac{\hbar \omega_{\text{эф}}}{V \alpha (1-\alpha) kT} \left[\frac{(m_A + m_C)(m_B + m_C)}{m_C M} \right]^{1/2} \frac{\omega_{2i}}{\omega_{1f}} \right\}; \quad (12)$$

$$\kappa = 2 |V|^2 \left/ \frac{\hbar^2 kT}{2\pi^3 \alpha^2} \left\{ 2E_s \alpha^2 (\omega_{\text{эф}}^s)^2 + \left[\frac{\mu_{1i}^{1/2} v_i'}{m_C} - \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{v_f'}{\mu_{1i}^{1/2}} \right]^2 + \frac{(v_i')^2}{\mu_{2i}} \right\} \right|^{1/2}, \quad (13)$$

где

$$\omega_{\text{эф}}^2 = \left\{ \alpha^2 (\omega_{\text{эф}}^s)^2 + \left(\left[\frac{\mu_{1i}^{1/2}}{m_C} v_i' - \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{v_f'}{\mu_{1i}^{1/2}} \right]^2 + \frac{(v_i')^2}{\mu_{2i}} \right) / 2E_s \right\} / \left\{ \alpha^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{\alpha} \frac{(v_i')^2}{\mu_{1f} \omega_{1f}^2} + \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^3} \frac{(v_f')^2}{\mu_{1i} \omega_{1i}^2} \right) / 2E_s \right\}. \quad (14)$$

Входящие в формулы (13) и (14) величины имеют следующий смысл: $\omega_{\text{эф}}^s$ обозначает эффективную частоту флуктуаций поляризации растворителя, E_s — энергия реорганизации растворителя ⁽¹⁾ v_i' и v_f' — наклоны потенциалов v_i и v_f вблизи седловой точки.

Воспользуемся полученными формулами для вычисления энтропии активации реакций нуклеофильного замещения $\text{CH}_3\text{X} + \text{Y}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Y} + \text{X}^-$ ($\text{X}(\text{Y}) = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). В этом случае под $v_i(v_f)$ следует понимать зависящий от расстояния между C и Y^- (C и X^-) потенциал взаимодействия иона $\text{Y}^-(\text{X}^-)$ с молекулой $\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3\text{Y})$, под $\omega_{1i}(\omega_{1f})$ — частоту, отвечающую валентному колебанию связи C—X в CH_3X (C—Y в CH_3Y), под $\omega_{2i}(\omega_{2f})$ — частоту колебаний иона $\text{X}^-(\text{Y}^-)$ в растворителе, которая по порядку величины совпадает с обратным временем дебаевской релаксации, а под m_A и m_B — массы частиц A и B. Протоны являются кваптовыми частицами и не влияют на величину $\Delta S^\ddagger$, так как их движение носит подбарьерный характер.

Рассмотрим вначале, для оценок, симметричные процессы, когда $X = Y$. При этом формулы (13) и (14) упрощаются и принимают вид

$$\kappa = 2|V|^2 \left/ \left| \frac{\hbar^2 kT}{\pi^3 \alpha^2} [\alpha^2 E_s (\omega_{\text{эф}}^s)^2 + (v')^2 / \mu] \right|^{1/2} \right., \quad (15)$$

$$\omega_{\text{эф}}^2 = [\alpha^2 E_s (\omega_{\text{эф}}^s)^2 + (v')^2 / \mu] / [\alpha^2 E_s + (v')^2 / \alpha \mu_{1i} \omega_{1i}^2], \quad (16)$$

где $v' = |v_i'| = |v_f'|$, $\mu = m_x m_c / (2m_x + m_c) = mm_c / M$.

Входящие в (15) и (16) параметры имеют следующий порядок значений. Согласно результатам работы (6), для энергии реорганизации растворителя (H_2O) можно принять величину $\sim 2,5$ эв. Коэффициент симметрии α рассматриваемых реакций близок к $1/2$ (6). Частоты ω_{1i} и ω_{1f} хорошо известны из и.-к. спектров (7). Эффективная частота растворителя $\omega_{\text{эф}}^s$ по порядку величины совпадает с обратным временем дебаевской релаксации. Анализ экспериментальных данных с помощью формулы (15) по кинетическому изотоп-эффекту (8) в реакции $\text{CH}_3\text{J} + \text{J}^- \rightarrow \text{J}^- + \text{CH}_3\text{J}$ ($k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 1,1$) позволяет сделать качественную оценку снизу наклона v' вблизи переходной конфигурации: $v' \geq 2,5 \cdot 10^{-3}$ эв/А. (Эта качественная оценка v' не противоречит квантово-химическим расчетам Г. М. Жидомирова, Н. Д. Чувылкина, а также Х. Фуэджимото, К. Фукуи, которые получили для v' величину порядка 1–2 эв/А.)

Подстановка в формулу (16) численных значений параметров приводит к частоте $\omega_{\text{эф}} \sim 10^{12}$ сек $^{-1}$. Принимая для ω_{1i} величину $\sim 10^{12}$ сек $^{-1}$ и учитывая, что при $\kappa \sim 1$ предэкспонент связан с $\Delta S^\ddagger$ соотношением: $\lg A = \lg (ekT/h) + \Delta S^\ddagger / 2,3k + \lg G$ (G — реакционный объем, приходящийся на 1 моль частиц (4)), для $\lg A$ получаем значение $\sim 9,7$. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными величинами предэкспонент (9, 10), лежащими для рассматриваемых реакций в интервале $\sim 10^9$ – 10^{10} .

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки, Электрохимия, 1967, 1969.
- ² R. R. Dogonadze, Z. D. Urushadze, J. Electroanal. Chem., **32**, 235 (1971).
- ³ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, ДАН, **198**, 130 (1971).
- ⁴ Э. Д. Герман, Р. Р. Догонадзе, В. К. Хидурели, ДАН, **209**, № 6 (1973).
- ⁵ Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Электрохимия, **7**, 763 (1971).
- ⁶ Э. Д. Герман, ДАН, **205**, 1609 (1972).
- ⁷ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957.
- ⁸ S. Zeitzer, A. Zavatsas, Canad. J. Chem., **45**, 2023 (1967).
- ⁹ R. H. Rathgate, E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1959, 2462.
- ¹⁰ A. J. Parker, J. Chem. Soc., 1961, 1328.