

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. С. РУДАКОВ

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ S_N 1-РЕАКЦИЙ.
РАЗДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ СОБСТВЕННО СОЛЬВАТАЦИИ
И КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПЕРЕХОДНОМ
СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 IV 1973)

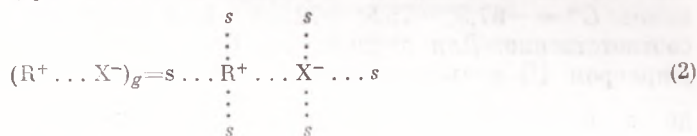
Эффекты среды в S_N 1-реакциях $RX \rightarrow R^+ \dots X^- \rightarrow R^+ + X^-$ передаются уравнением (1)

$$k_s = k_g \alpha / \alpha_{\ddagger}, \quad \alpha = [RX]_g / [RX]_s, \quad \alpha_{\ddagger} = [R^+ \dots X^-]_g / [R^+ \dots X^-]_s, \quad (1)$$

где k_s и k_g — константы скорости в среде s и газе (g), α и $\alpha_{\ddagger}$ — коэффициенты распределения газ—среда для субстрата и переходного состояния. Поскольку k_g и α — измеряемые величины, для расчета k_s необходим учет зависимости $\alpha_{\ddagger}$ от среды. Рассмотрим приближенное решение этой задачи на примере сольволиза трет.-бутилгалогенидов (R = трет.-Bu, X = Cl, Br, J) при следующих предположениях.

1. Переходное состояние S_N 1-реакции — тесная ионная пара с расстоянием $l_{R-X} = r_R + r_X$, равным сумме кристаллографических радиусов R^+ и X^- .

2. Изменение химического потенциала $\Delta\mu$ при переносе пары $R^+ \dots X^-$ из газа в среду s



состоит из кулоновского и собственно сольватационного вкладов

$$\Delta\mu_{\ddagger}^0 = RT \ln \alpha_{\ddagger} = \frac{Ne^2}{r_R + r_X} \left(1 - \frac{1}{D}\right) + G_{R^+ \dots X^-}^s. \quad (3)$$

Первый учитывает кулоновское взаимодействие в ионной паре при изменении диэлектрической проницаемости D . Второй — $G_{R^+ \dots X^-}^s$ — изменение энергии локальных сольватационных взаимодействий $R^+ \dots$ и $X^- \dots s$, условно показанных в уравнении (2), при изменении s . Природа сольватационного взаимодействия здесь не рассматривается: в принципе оно также может быть электростатическим.

3. Координационные числа ионов n_R , n_X и энергии локальных «связей» $R^+ \dots s$ и $X^- \dots s$ одинаковы для разделенных ионов и ионов в паре $R^+ \dots X^-$. В рамках координационной модели сольватации $G_{R^+ \dots X^-}^s$ составляет часть, близкую к единице, полной энергии сольватации ионов, а именно

$$G_{R^+ \dots X^-}^s = \frac{n-1}{n} G_{\text{ионы}}, \quad (4)$$

где $G_{\text{ионы}}^s = G_{\text{R}^+}^s + G_{\text{X}^-}^s$, поскольку одно место в оболочках R^+ и X^- в паре (2) занято связью $\text{R}^+ \dots \text{X}^-$. В (4) принято также $n_{\text{R}} = n_{\text{X}} = n$.

4. Термодинамические функции сольватации иона трет.- Bu^+ (эффективный радиус $r_{\text{R}} = 1,8 \text{ \AA}$ ⁽²⁾) принимаются такими же как для Cs^+ ($r = 1,65 \text{ \AA}$). Прямых данных о сольватации R^+ нет.

Из (1), (3), (4) получаем зависимость k_s от среды и природы X.

$$RT \ln \frac{k_s}{k_g} = RT \ln \alpha_s - \frac{n-1}{n} G_{\text{ионы}}^s - \frac{Ne^2}{r_{\text{R}} + r_{\text{X}}} \left(1 - \frac{1}{D} \right). \quad (5)$$

Выбирая в качестве стандарта воду (w), подставляя значения констант при 25° и объединяя известные слагаемые в левой части (Q), имеем

$$Q = \lg \frac{k_w}{k_g} - \lg \frac{\alpha_w}{\alpha_s} + \frac{243}{r_{\text{R}} + r_{\text{X}}} \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w} \right) = \frac{1}{1,365} \frac{n-1}{n} \Delta G_{\text{ионы}}^s, \quad (6)$$

где $\Delta G_{\text{ионы}}^s = G_{\text{Cs}^+}^s + G_{\text{X}^-}^s - G_{\text{Cs}^+}^w + G_{\text{X}^-}^w$. Ниже даны три независимых способа проверки (5). Соотношение (6) между Q и $\Delta G_{\text{ионы}}^s$ должно быть общим и линейным во всем диапазоне вариации s и X. Хотя n имеет смысл полуэмпирической константы, значение n , найденное из (6), должно лежать в разумных пределах 4–8. Наконец, из (5) при $n = \text{const}$ следует уравнение (7) для зависимости энергии активации E_s от среды и X, которое также должно выполняться:

$$E_s = E_g + L_{\text{RX}} - RT + \frac{Ne^2}{l_{\text{R-X}}} \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \frac{dD}{dT} \right) + \frac{n-1}{n} H_{\text{ионы}}^s, \quad (7)$$

L_{RX} — теплота растворения RX , $H_{\text{ионы}}^s$ — сумма абсолютных энтальпий сольватации ионов Cs^+ и X^- .

Сравнение с экспериментом. Полные наборы данных имеются пока для немногих систем (табл. 1). В расчетах приняты значения $r_{\text{X}} = 1,81$; $1,96$ и $2,20$ ⁽³⁾ для Cl^- , Br^- и I^- ; $r_{\text{R}} = 1,80$ ⁽²⁾ и последние данные ⁽⁴⁾ по абсолютным термодинамическим потенциалам гидратации ионов: $G^w = -67,5$; $-75,8$; $-72,5$ и $-61,4$ ккал/моль для Cs^+ , Cl^- , Br^- и I^- соответственно. Для других сред G^s найдены с помощью рассчитанных Паркером ⁽⁵⁾ сольватационных коэффициентов активности ионов в сре-

де s относительно метанола (M): $RT \ln {}^s\gamma_{\text{ион}} = G_{\text{ион}}^s - G_{\text{ион}}^M$. Значения $\lg k_g$ (сек^{-1}) = $-19,3 \pm 0,4$; $-16,7 \pm 0,3$; $-14,2 \pm 0,3$ для гетеролиза трет.- BuCl , трет.- BuBr и трет.- BuI в газе при 25° , а также $E_g = 45,0 \pm 1,2$ для трет.- BuCl , получены усреднением данных различных авторов, суммированных в обзоре ⁽⁶⁾. Значения k для других сред взяты в работах ⁽⁷⁻¹¹⁾. Значения α рассчитаны по коэффициентам активности RX , приведенным в ^(5, 7, 12), или оценены в предположении, что $\lg \alpha$ для разных RX — аддитивная функция групп R и X. Для газовой фазы $\alpha = 1$.

В согласии с уравнением (6), между Q и $\frac{1}{2,3RT} \Delta G_{\text{ионы}}^s$ (табл. 1) име-

ет место весьма точная пропорциональная зависимость, которая охватывает небольшие изменения Q при переходе от воды к другим растворителям, значительные изменения Q при переходе от воды к газу и является общей для RCl , RBr и RI . Наклон этой линии $(n-1)/n = 0,792 \pm 0,01$ отвечает формальному координационному числу $n = 4,8$, промежуточному между тетраэдрическим ($n = 4$, $(n-1)/n = 0,75$) и октаэдрическим ($n = 6$, $(n-1)/n = 0,83$). Стандартное отклонение рассчитанных при $n = 4,8$ и опытных значений $\lg (k_w/k_g)$ табл. 2) для всех систем $\pm 0,4$, что лежит в пределах точности данных.

Набор надежных величин для расчета энергии активации имеется только для реакции трет.- BuCl в воде. Подставляя в (7) $E_g = 45,0$;

Таблица 1

Значения k_w/k_s , α_w/α_s , $\Delta G_{\text{ионы}}^s$, Q для гетеролиза трет.-BuX в разных средах, 25°.

Вклады сольватации основного состояния I, переходного состояния II и кулоновского взаимодействия в переходном состоянии III (ДМФ — диметилформамид)

RX среда	D	Q	$\frac{\Delta G_{\text{ионы}}^s}{2,3 RT}$	$\lg \frac{\alpha_w}{\alpha_s}$ I	$\frac{0,792 \Delta G_{\text{ионы}}^s}{2,3 RT}$ II	$\frac{243}{r_R + r_X} \left(\frac{1}{D_w} - \frac{1}{D_s} \right)$ III	$\lg \frac{k_w}{k_s}$	
							расч.	эксп.

трет.-BuCl

Вода	78,5	0	0	0	0	0	0	0
Формамид	109,5	1,0	1,5	1,7	1,2	+0,2	3,1	2,9
Метанол	32,6	3,3	3,6	2,5	2,9	-1,2	4,2	4,6
ДМФ	36,7	5,4	6,8	2,6	5,4	-1,0	7,0	7,0
Газ	1,0	84,1	105,0	0,2	83,3	-66,5	17,0	17,8

трет.-BuBr

Вода	78,5	0	0	0	0	0	0	0
Метанол	32,6	2,8	3,2	2,8	2,5	-1,2	4,1	4,4
ДМФ	36,7	3,5	4,8	2,8	3,8	-0,9	5,5	5,4
Газ	1,0	80,4	102,5	0	81,3	-63,8	17,5	16,6

трет.-BuI

Вода	78,5	0	0	0	0	0	0	0
Газ	1,0	74,5	94,5	0	74,8	-60,0	14,8	14,5

Таблица 2

$L_{RX} - RT$ I	$\frac{n-1}{n} H_{\text{ионы}}^w$ II	$\frac{Ne^2}{r_R - r_X} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D^2} \frac{dD}{dT} \right)$ III	E_w , ккал/моль	
			найде- но	вычислено
7,6	-121,4	92,5	22,8(11)	23,7

$$H_{Cs}^w + H_{Cl}^w = -153,3 \text{ (}^4\text{)}; L_{RCl} = 8,2 \text{ (}^7\text{)}; RT = 0,6; T/D \cdot dD/dT = -1,37 \text{ (13)}$$

и $(n-1)/n = 0,792$, получаем следующие значения вкладов сольватации основного состояния I, переходного состояния II и кулоновского взаимодействия III (см. табл. 2).

Роль сольватационного и кулоновского взаимодействия. Результаты всех расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментом и ясно подтверждают положения о ионно-парной структуре S_N1 -переходного состояния и о важности разделения сольватации $R^+ \dots X^-$ на собственно сольватационную и кулоновскую части. Приведенные данные дают представление о роли вкладов I, II, III. Значения $RT \ln(k_w/k_s)$ и $E_g - E_w$ (~ 20 ккал/моль) определяются конкуренцией больших (~ 100 ккал/моль) и противоположных по знаку сольватационного II и кулоновского III вкладов. Соотношения $k_w > k_s$ и $E_w < E_g$ обусловлены преобладанием вклада II. При переходе от воды к другим полярным средам (табл. 1) направление изменения k определяется вкладами I и II. Вклад I для неводных сред примерно одинаков, изменение $\lg \alpha$ на 2–3 единицы при переходе от воды к другим средам обусловлено гидрофобными эффектами в воде (7). Кулоновский вклад III остается малым по крайней мере до тех пор, пока $D > 10$. Таким образом, сольватацион-

ные вклады, главным образом II, во всех случаях определяют направление суммарного эффекта.

Уравнение (5) ведет к неожиданному, на первый взгляд, выводу, что в случае закрепленной сольватации (вклады I и II) с ростом D скорость реакции должна снижаться вследствие кулоновской дестабилизации переходного состояния. Обычно, но далеко не всегда (^{8, 14}), k растет с ростом D , что вызвано, несомненно, существованием вторичных корреляций между $G_{\text{ионы}}^s$ и D для жидкостей различной природы. Это обстоятельство до сих пор вносило изрядную путаницу при трактовке влияния среды на S_N1 -реакции.

Недавно (²) удалось реализовать противоположный случай — изменение локальной сольватации при закрепленной D . Был изучен сольволиз трет.-BuX под действием акваионов металлов $RX + M^+ \rightarrow R^+ \dots X^- \dots M^+ \rightarrow R^+ + XM$, отличающийся тем, что одна из молекул растворителя в сфере $R^+ \dots X^-$ заменена ионом M^+ , имеющим более высокое сродство к X^- . Теория (²), находящаяся в полном согласии с экспериментом, основана на тех же предположениях, как и эта статья (кроме п. 4) и ведет к уравнению $k_M = k_s K_{MX} \exp(-Ne^2/RTDl_{R-M})$, устанавливающему четкую пропорциональность между константами скорости k_M и устойчивости комплекса $MX(K_{MX})$. В этом случае при $K_{MX} = \text{const}$ k_M растет с ростом D из-за снижения кулоновского отталкивания концевых групп R^+ и M^+ в тройнике $R^+ \dots X^- \dots M^+$.

Таким образом, представление о S_N1 -переходных состояниях как ионных парах и тройниках (²) открывает возможность термодинамического расчета скоростей, основанного на учете кулоновских и сольватационных вкладов.

Автор выражает благодарность И. А. Коппелю и В. А. Пальма за обсуждение статьи.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948. ² Е. С. Рудаков, И. В. Кожевников, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 9, в. 1 (31), 165 (1972). ³ Справочник химика, 1, М.—Л., 1962, стр. 383. ⁴ Ж. Денуайс, К. Жоллиер, В сборн. Современные проблемы электрохимии, М., 1971, стр. 11. ⁵ A. J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969). ⁶ A. Masscoll, Chem. Rev., 69, 33 (1969). ⁷ Е. С. Рудаков, Термодинамика межмолекулярного взаимодействия, Новосибирск, 1968. ⁸ S. D. Ross, M. M. Labes, J. Am. Chem. Soc., 79, 4155 (1957). ⁹ A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 79, 1603 (1957). ¹⁰ E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1962, 4301. ¹¹ W. J. Albery, B. H. Robertson, Trans. Farad. Soc., 65, 980 (1969). ¹² M. H. Abraham, J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 1943. ¹³ Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952, стр. 119. ¹⁴ Е. С. Рудаков, ДАН, 127, 1058 (1959).