

УДК 541.12.038.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ГОРОДЫСКИЙ, А. А. МОРАЧЕВСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 19 V 1975)

1. Как уже отмечалось ранее (^{1, 2}), переходное состояние некоторых химических реакций в растворах может быть сольватировано неравновесно по ориентационной степени свободы растворителя, т. е. было высказано и экспериментально подтверждено предположение о том, что время перехода из исходного (предреакционного) состояния (π) в переходное ($\neq$) в ряде случаев оказывается меньше времени ориентационной релаксации молекул растворителя. Следует ожидать, что эффекты, связанные с неравновесной сольватацией переходного состояния, будут наиболее ярко проявляться в бинарных растворителях (³). Действительно, в большинстве случаев равновесный состав сольватной оболочки молекулы в бинарном растворителе в предреакционном и переходном состояниях существенно отличается. При быстром переходе из предреакционного состояния в переходное, когда состав сольватной оболочки практически не успевает измениться, естественно ожидать появления дополнительной неравновесности за счет трансляционной степени свободы.

Представлялось интересным и важным получить аналитическим путем выражение, описывающее влияние универсальных межмолекулярных взаимодействий (у.м.м.в.) на свободную энергию предреакционного и переходного состояний реагирующих молекул в бинарном растворителе в зависимости от его состава. Для решения поставленной задачи были использованы представления, развитые в работе (⁴), в которой решалась аналогичная задача для случая электронных переходов в молекулах. В соответствии с (⁴), свободная энергия у.м.м.в. исследуемой молекулы в растворе для случая бинарного растворителя определяется соотношением

$$\Delta f_i = \Delta f_{i,a} m_{i,a} + \Delta f_{i,b} m_{i,b} \quad (i = \pi \text{ или } \neq) \quad (1)$$

где Δf_i — свободная энергия у.м.м.в. реагирующей молекулы в бинарном растворителе; $\Delta f_{i,a}$ и $\Delta f_{i,b}$ — свободные энергии у.м.м.в. в сольватных оболочках, построенных целиком из молекул а или б; $m_{i,a}$ и $m_{i,b}$ — доли полярного и неполярного компонентов в средней сольватной оболочке реагирующей молекулы. Значения $m_{i,a}$ и $m_{i,b}$, согласно (⁴), могут быть найдены по формулам

$$m_{i,a} = \frac{N_a}{N_b \exp(x_i) + N_a}; \quad m_{i,b} = \frac{N_b}{N_a \exp(-x_i) + N_b}, \quad (2)$$

где N_a , N_b — мольные доли компонентов бинарного растворителя, а

$$x_i = \frac{\Delta f_{i,a} - \Delta f_{i,b}}{kT} = \frac{\Delta \Delta f_{i,a-b}}{kT} = \frac{\Delta \Delta F_{i,a-b}}{RT}; \quad \Delta \Delta F_{i,a-b} = \Delta f_{i,a-b} \cdot N_{Av},$$

где N_{Av} — число Авогадро.

Используя соотношение (1) для описания влияния межмолекулярных взаимодействий на свободную энергию активации элементарной химиче-

ской реакции ($f_{\neq} - f_{\pi}$) в бинарном растворителе, получим следующее общее выражение:

$$\Delta\Delta f = \Delta f_{\neq} - \Delta f_{\pi} = \Delta f_{\neq, a} m_{\neq, a} - \Delta f_{\pi, a} m_{\pi, a} + \Delta f_{\neq, b} m_{\neq, b} - \Delta f_{\pi, b} m_{\pi, b}. \quad (3)$$

В том случае, когда состав сольватной оболочки молекулы за время активации не успевает измениться (переходное состояние неравновесно (н)), соотношение (3) переходит в следующее выражение:

$$\Delta\Delta f^n = \Delta\Delta f_a^n m_{\pi, a} + \Delta\Delta f_b^n m_{\pi, b}, \quad (4)$$

где

$$\Delta\Delta f_a^n = \Delta\Delta f_{\neq, a}^n - \Delta f_{\pi, a}; \quad \Delta\Delta f_b^n = \Delta f_{\neq, b}^n - \Delta f_{\pi, b}.$$

Решая совместно соотношения (2) и (4), получим

$$(\Delta\Delta f)_{\text{отн}} = \frac{\Delta\Delta f^n - \Delta\Delta f_a^n}{\Delta\Delta f_b^n - \Delta\Delta f_a^n} = \frac{N_b}{N_a} \exp(x_{\pi}). \quad (5)$$

Далее, используя известное соотношение теории переходного состояния, связывающее константу скорости химической реакции с соответствующей свободной энергией активации:

$$\Delta\Delta F^{\text{эвсп}} = \Delta F_{\neq} - \Delta F_{\pi} = -RT(\ln k - \ln k_0) \quad (6)$$

(k_0 и k — константы скорости реакции в паре и в растворе), представим соотношение (5) в виде

$$\frac{\lg k - \lg k_a}{\lg k_b - \lg k} = \frac{N_b}{N_a} \exp(x_{\pi}).$$

Логарифмируя и вводя обозначение $(\Delta \lg k)_{\text{отн}} = \frac{\lg k - \lg k_a}{\lg k_b - \lg k_a}$, имеем

$$\lg \frac{(\Delta \lg k)_{\text{отн}}}{1 - (\Delta \lg k)_{\text{отн}}} = \lg \frac{N_b}{1 - N_b} + \frac{x_{\pi}}{2,303}. \quad (7)$$

Таким образом, в неравновесном случае протекания реакции (при условии неизменности состава сольватной оболочки реагирующей молекулы при переходе из предреакционного в переходное состояние), мы должны получить в координатах $\lg \frac{(\Delta \lg k)_{\text{отн}}}{1 - (\Delta \lg k)_{\text{отн}}}$, $\lg \frac{N_b}{1 - N_b}$ прямую линию с угловым коэффициентом, равным единице. В равновесном же (р) случае протекания реакции, когда состав сольватной оболочки молекулы в предреакционном и переходном состояниях различается, представить аналитически в явном виде зависимость константы скорости элементарной реакции от состава бинарного растворителя невозможно. Однако величину $\Delta\Delta f^p = \Delta f_{\neq}^p - \Delta f_{\pi}$ для известных значений N_b легко определить по формуле (3). Значения величин $\Delta f_{\pi, a}$ и $\Delta f_{\pi, b}$ рассчитываются по соотношению (8), взятому из работы (4):

$$\Delta f_{\pi, j} = -\frac{\mu^2}{a^3} C_j + f_{\pi, j} + f_{\text{пол}, j} \quad (j=a \text{ или } b), \quad (8)$$

где $\Delta f_{\pi, j}$ — изменение свободной энергии молекулы в предреакционном состоянии при растворении в индивидуальном растворителе j в условиях теплового равновесия; μ и a — дипольный момент и радиус онзагеровской полости молекулы растворенного вещества; $C_j = \frac{\epsilon_j - 1}{\epsilon_j + 2}$ ϵ_j — диэлектрическая проницаемость растворителя; $f_{\pi, j}$ — свободная энергия дисперсионных взаимодействий исследуемой молекулы со средой; $f_{\text{пол}, j}$ — свободная энергия образования полости в растворителе. В свою очередь, величины $\Delta f_{\neq, a}$ и $\Delta f_{\neq, b}$ можно получить, используя выражения (6) и (8).

Важно отметить, что математический анализ зависимости $\Delta\Delta F^{\text{эксп}}$ от N_b показал, что она представляет собой сложную кривую, имеющую максимум при условии различной стабилизации переходного и предреакционного состояний. Это означает, что в бинарном растворителе определяющая скорость элементарной химической реакции будет несколько больше, чем ее значение в любом из используемых компонентов растворителя. Кроме того, из сказанного выше следует, что сопоставление рассчитанных значений $\Delta\Delta F^p$ и $\Delta\Delta F^n$ с экспериментально определенной зависимостью $\Delta\Delta F^{\text{эксп}}$ от N_b позволяет сделать заключение о степени близости данной элементарной реакции к равновесному или неравновесному типу.

2. В качестве модельной реакции была выбрана реакция сольволиза трет.-бутилхлорида, относительно которой в литературе существует большое количество данных по константам скорости в различных бинарных растворителях (⁵⁻⁸). В табл. 1 представлены результаты обработки экспериментальных данных по зависимости $\lg \frac{(\Delta \lg k)_{\text{отн}}}{1 - (\Delta \lg k)_{\text{отн}}}$ от состава бинарного растворителя, выполненные методом наименьших квадратов по выражению (7). Как видно из данных табл. 1, во всех без исключения рассматриваемых случаях наблюдается

вполне удовлетворительная линейная корреляция между $\lg \frac{(\Delta \lg k)_{\text{отн}}}{1 - (\Delta \lg k)_{\text{отн}}}$

и $\lg(N_b/(1-N_b))$. В большинстве случаев тангенс угла наклона близок к единице. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее низкое значение коэффициента корреляции и наиболее существенное отличие углового коэффициента от единицы наблюдается для бинарных растворителей, содержащих компоненты с явно выраженными нуклеофильными свойствами, а также спирты. Естественно связать причину этого отклонения с возможными специфическими взаимодействиями трет.-бутилхлорида с молекулами растворителей, однако для окончательного вывода потребуются более подробный анализ. В целом из приведенных данных следует, что при переходе из предреакционного в переходное состояние молекула трет. бутилхлорида сохраняет состав сольватной оболочки практически неизменным, т. е. по своему характеру реакции является неравновесной. Дополнительным подтверждением сделанного вывода могут служить представленные на рисунке типичные для реакции сольволиза трет.-бутилхлорид-экспериментально найденные $(\Delta\Delta F^{\text{эксп}})_{\text{отн}}$ и рассчитанные зависимости $(\Delta\Delta F^p)_{\text{отн}}$ и $(\Delta\Delta F^n)_{\text{отн}}$ от мольной доли полярного компонента растворителя. Как видно из рис. 1, экспериментально найденная зависимость относительного изменения свободной энергии активации от N_b совпадает с рассчитанной для неравновесного случая и весьма существенно отличается от полученных нами значений для равновесного случая протекания реакции.

В данной работе впервые предложены выражения, описывающие изменение скорости элементарной химической реакции от состава бинарного растворителя за счет у.м.в. для термодинамически равновесного и нерав-

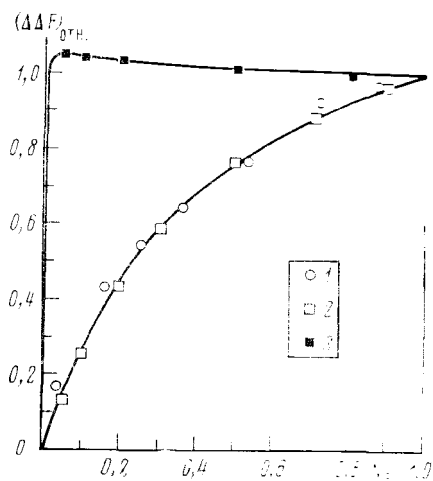


Рис. 1. Зависимости $(\Delta\Delta F^{\text{эксп}})_{\text{отн}}$ и $(\Delta\Delta F^p)_{\text{отн}}$ от мольной доли этанола (N_b) для реакции сольволиза трет.-бутилхлорида в бинарном растворителе бензол — этанол. 1 — эксперимент; 2 — неравновесный случай, расчет; 3 — равновесный случай, расчет

Таблица 1

Результаты обработки зависимостей логарифма константы скорости реакции сольволиза трет.-бутилхлорида от состава бинарного растворителя (температура 120°)

Бинарные растворители	Коэффициент корреляции	Угловой коэффициент	Источник
Бензол — диметилформамид	0,999	$1,05 \pm 0,25$	(7)
Бензол — диметилсульфоксид	0,996	$1,08 \pm 0,15$	(6)
Бензол — пиридин	0,998	$0,95 \pm 0,23$	(6)
Бензол — нитробензол	0,996	$1,08 \pm 0,13$	(8)
Бензол — метанол	0,982	$0,80 \pm 0,48$	(7)
Бензол — этанол	0,999	$0,88 \pm 0,07$	(8)
Бензол — изопропанол	0,999	$1,00 \pm 0,10$	(8)
Бензол — трет.-бутанол	0,999	$1,04 \pm 0,42$	(7)
Гептан — трет.-бутанол	0,997	$0,84 \pm 0,60$	(7)
Диметилформамид — метанол	0,931	$0,94 \pm 0,31$	(7)
Ацетонитрил — метанол	0,999	$0,97 \pm 0,07$	(7)
Этанол — метанол (25°)	0,985	$1,35 \pm 0,29$	(5)
Трет.-бутанол — метанол	0,999	$1,21 \pm 0,18$	(7)
Трет.-бутанол — бензиловый спирт	0,998	$1,18 \pm 0,10$	(7)
Пиридин — трет.-бутанол	0,973	$1,94 \pm 1,26$	(7)
Трет.-бутанол — диметилсульфоксид	0,990	$0,91 \pm 0,21$	(6)

Примечание. Доверительный интервал рассчитывается с вероятностью 95%.

новесного вариантов протекания реакции. Полученные выражения могут быть использованы в качестве определенного критерия для отнесения исследуемой реакции к равновесному или неравновесному типам.

Авторы выражают благодарность проф. Н. Г. Бахшиеву за ценные замечания, высказанные в процессе обсуждения материалов статьи.

Научно-исследовательский
химический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
7 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Городынский, Н. Г. Бахшиев, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 631 (1971).
- ² С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, М., «Химия», 1973.
- ³ В. А. Городынский, А. А. Тихомолов, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, т. 38, 875 (1975).
- ⁴ В. А. Городынский, Н. Г. Бахшиев, там же, т. 31, 218 (1971).
- ⁵ И. А. Коппель, Реакц. способн. орг. соед., т. 1, в. 2, 148 (1964).
- ⁶ И. А. Коппель, там же, т. 2, в. 1, 167, 175 (1965).
- ⁷ И. А. Коппель, там же, т. 2, в. 2, 169 (1965).
- ⁸ И. А. Коппель, В. А. Пальм, там же, т. 4, 892 (1967).