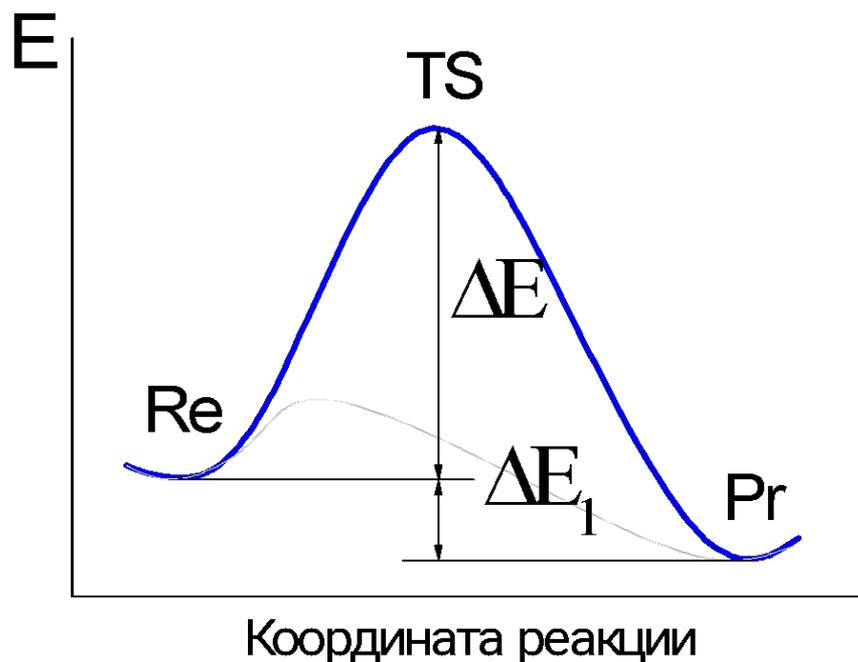


Теория переходного состояния

Эйринг, Эванс, Поляни

В основе этой теории лежит представление о том, что при переходе от реагентов (Re) к продуктам (Pr) реагирующая система преодолевает некоторое состояние, отвечающее максимальной энергии (TS), которое называется активированным комплексом (переходным состоянием).



ΔE – энергия активации. ΔE_1 – тепловой эффект реакции.

Из переходного состояния **TS** система без всякого поглощения энергии может перейти либо в продукт, либо в исходное состояние. Причем оба процесса сопровождаются выигрышем в энергии. Этим объясняется низкая заселенность переходного состояния, время жизни которого чрезвычайно мало $\approx 10^{-12}$ с.

Основное положение теории переходного состояния заключается в том, что **TS** находится в равновесии с исходными соединениями, и это позволяет вывести уравнение константы скорости реакции (уравнение Аррениуса):

$$k = A e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

– **k** константа скорости;

– **A** предэкспоненциальный множитель;

– **R** универсальная газовая постоянная;

– **T** абсолютная температура, К.

ΔG^\ddagger – изменение энергии Гиббса при переходе от реагентов к **TS**.

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

Энтальпия активации ΔH^{\ddagger} — разность энтальпий образования **TS** и исходного состояния. Различия в ΔH^{\ddagger} характеризуют изменения энергии системы в результате разрыва и образования связей.

Кроме того, ΔH^{\ddagger} включает различия в сольватации, а также в кулоновской энергии при возникновении/исчезновении зарядов.

Энтропия активации ΔS^{\ddagger} описывает разность в степени упорядоченности исходной системы и переходного состояния. Ее находят как разность между значениями энтропий переходного состояния и исходных соединений. Эта разность существенно зависит от ограниченности поступательного и вращательного движений переходного состояния и исходных соединений, а также может определяться различиями в сольватации этих частиц. Если переходное состояние более компактное, чем исходная система (число степеней свободы уменьшается), то в этом случае ΔS^{\ddagger} имеет отрицательное значение. Напротив, при более свободном расположении атомов в переходном состоянии (число степеней свободы увеличивается) ее значение будет положительным. Таким образом, сведения о переходном состоянии реакции можно получить как из знака, так и из абсолютного значения ΔS^{\ddagger} .

Для неполярных реакций (между электронейтральными молекулами, когда образуются незаряженные продукты) эффекты сольватации не могут играть значительной роли, поэтому энергия Гиббса в таких реакциях определяется, главным образом, энтальпией.

Во многих случаях определенное значение энтропии активации является типичным для конкретного механизма реакции. Например, при бимолекулярной реакции две молекулы со свободным поступательным движением объединяются в переходном состоянии в единое целое. В следствии этого общая энтропия уменьшается. Значение ΔS^\ddagger в бимолекулярных реакциях примерно равно -20 кал/(моль·К). Для реакций циклоприсоединения ΔS^\ddagger имеет еще более отрицательное значение.

Если же степень свободы движения отдельных групп атомов при достижении переходного состояния увеличивается, то значение энтропии активации становится положительным. Такое наблюдается для радикальных реакций и реакций, в которых стадией, определяющей скорость превращения, является стадия диссоциации субстрата.

Для полярных реакций возникновение и исчезновение зарядов вносит заметные изменения в энтропию реакции. В случае, когда исходная система малополярна, окружающие молекулы растворителя практически неограниченны в своем движении.

При возникновении в ходе реакции **зарядов** переходное состояние обладает более высоким дипольным моментом, чем исходная система. Возникающий диполь своим электрическим полем упорядочивает окружающие его молекулы растворителя, что приводит к ограничению постоянного движения. Таким образом, увеличение сольватации переходного состояния по сравнению с исходной системой приводит к дополнительному уменьшению энтропии.

Стерические взаимодействия в переходном состоянии также сказываются на величине ΔS^\ddagger . Для реакций S_N2 в **TS** у реакционного центра находятся 5 заместителей, причем в исходном веществе их 4. В результате этого в пентакоординированном **TS** происходит ограничение их движения по сравнению с исходным состоянием. Энтальпия активации при этом снижается. Причем это снижение становится более заметным при переходе к более объемным заместителям.

QChem

Термодинамический и кинетический контроль состава продуктов

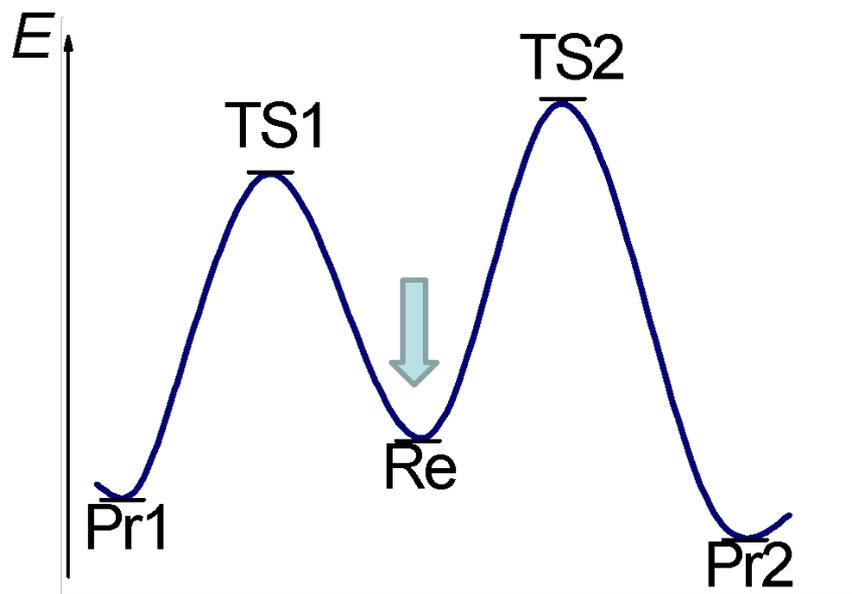
Очень часто наблюдается ситуация когда из одних и тех же реагентов параллельно образуется несколько продуктов. Так при сульфировании алкилбензолов образуется смесь *o*-, *p*-, *m*-замещенных. В реакциях присоединения к сопряженным диеновым углеводородам образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения.

Нередко при изучении кинетики таких процессов о соотношении скоростей судят по относительным количествам образующихся продуктов, полагая при этом, что соотношение продуктов определяется соотношением скоростей и, следовательно, разностью значений энергии активации образования соответствующих продуктов.

Если реакции протекают **необратимо** и продукты реакции стабильны, то их соотношение определяется разностью энергий Гиббса переходных состояний. При этом говорят, что соотношение продуктов подчиняется **кинетическому контролю**.

Кинетический контроль характерен для всех необратимых реакций.

Несовпадение кинетического и термодинамического контроля при образовании продуктов может наблюдаться для **обратимых реакций**.
Например,



Энергетический профиль обратимой реакции

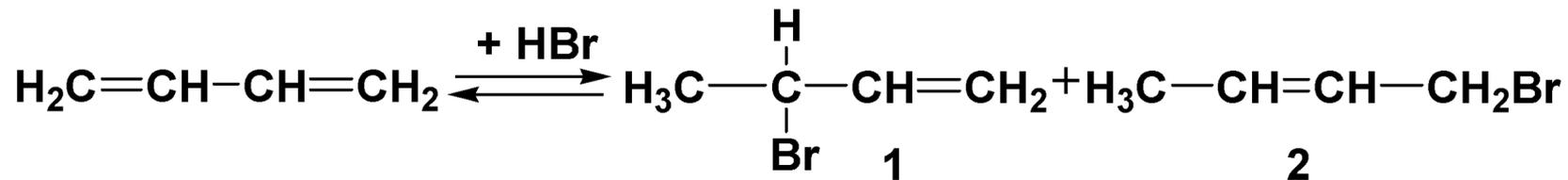
Для обратимых реакций типичны 3 случая:

1) скорость образования первого и второго продуктов реакции из исходных соединений значительно выше, чем скорость достижения равновесия между этими продуктами. Иначе говоря, время достижения указанного равновесия существенно больше, чем продолжительность проведения реакций. Такая реакция подчиняется **кинетическому контролю**.

2) скорость достижения равновесия соизмерима со скоростью превращения исходных соединений и через некоторое время соотношение продуктов будет определяться разностью энергий Гиббса продуктов реакции, т. е. их термодинамической устойчивостью. Такая реакция идет при **термодинамическом контроле**.

3) если скорость установления равновесия между продуктами меньше, чем скорость реакции **Re** → **Pr1**, то первоначальное соотношение продуктов будет подчиняться **кинетическому контролю**, а затем система придет к состоянию **термодинамического равновесия**.

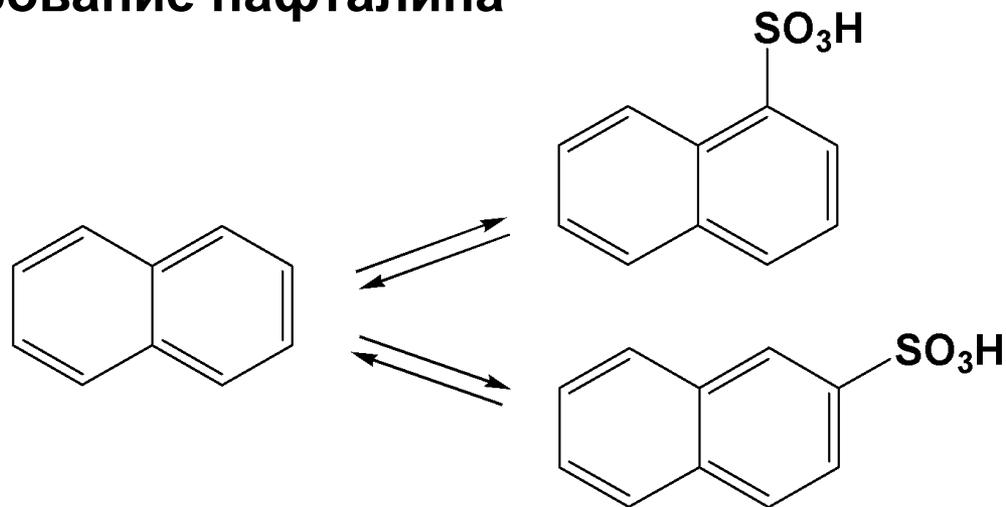
Например при присоединении бромистого водорода к бутадиену первоначально образуется смесь, содержащая преимущественно 3-бромбутен-1 (**1**) (**1** – 80%, **2** – 20%). Образование **1** идет при кинетическом контроле.



Однако этот продукт термодинамически менее устойчив, чем 1-бромбутен-2 (**2**). Если вести реакцию при более высокой температуре и большей продолжительности взаимодействия, то устанавливается равновесие и происходит увеличение количества термодинамически более устойчивого соединения **2** (**1** – 20%, **2** – 80%,).

Таким образом, при увеличении температуры наблюдается переход от кинетического контроля процесса к термодинамическому.

Сульфирование нафталина



Образование α -изомера идет при кинетическом контроле, тогда как β -изомер образуется при термодинамическом контроле. В первом случае целесообразно использовать высокую концентрацию сульфировющего агента, относительно невысокую температуру и небольшую продолжительность синтеза. При получении β -изомера целесообразно использовать сульфированный агент более низкой концентрации и сульфирование вести при высокой температуре и более продолжительное время.

Вероятность термодинамического контроля тем выше, чем в меньшей степени продукты отличаются по энергиям от соответствующих переходных состояний.

