

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 18

Енергетични повърхнини. Принцип на Бел-Евънс-Полани. Постулат на Лефлер-Хамонд. Модел на конфигурационно смесване на валентни структури.

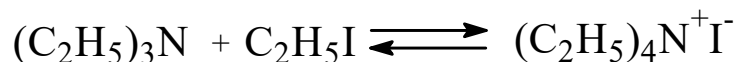
Механизъм на химична реакция: съвкупността от елементарни стадии, които съпътстват превръщането на изходните вещества (реактанти) в продукти на реакцията

Стехиометричен механизъм: последователността на елементарните стадии.

Вътрешен механизъм: разглежда природата на всички елементарни актове, структурата и енергията на всички участници в реакцията (включително и на солватната обвивка, ако реакцията протича в разтвор), енергетичното състояние на системата по реакционния път и т.н.

Квантовата химия дава възможност за изучаване на вътрешния механизъм на химичните реакции, който (с малки изключения) е трудно да бъде установен експериментално.

Изследването на Меншуткин (1890): изучава реакцията на трансфер на алкилов фрагмент между триетиламин и етилйодид в 23 различни разтворителя.

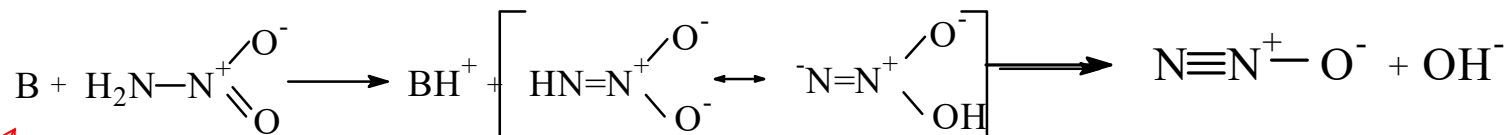


Извод: скоростната константа на правата реакция и равновесната константа се променят по еднакъв начин в различни разтворители.

Квантовохимични методи

Съществува връзка между кинетични и термодинамични величини на реакцията:
дава я теорията на Брьонстед

Уравнение на Брьонстед



нитрамид

база (катализатор)

За серия от бази: $k_B = G_B \cdot K_B^\beta$ $\lg k_B = -\beta \cdot pK_B + const$ (1) $pK_B = -\lg K_B$

$$G_B = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

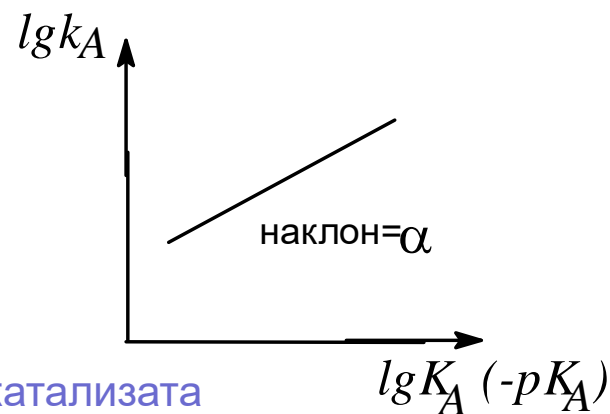
$$\beta = 0,83$$

По аналогичен начин за реакциите на киселинна катализа:

За серия киселини: $k_A = G_A \cdot K_A^\alpha$

$$\lg k_A = -\alpha \cdot pK_A + const$$
 (2)

$$pK_A = -\lg K_A$$



Константите α и β са мярка за чувствителността на катализата от силата на киселината, респективно основата.

Квантовохимични методи

Уравнения (1) и (2) се наричат **уравнения на линейните зависимости на свободните енергии**.

Недостатък: уравнението на Брьонстед не е универсално и не може да се прилага за всички киселини и основи.

Още Брьонстед в своето оригинално изследване е показал, че линейната зависимост между lgk и lgK се спазва само за ограничен брой киселини и основи.

В общия случай зависимостта на lgk от lgK е по-скоро полиномна.

Принцип на Бел-Еванс-Полани

Повърхнина на потенциална енергия (ППЕ): изразява функционалната зависимост на пълната енергия на реакция от координатите q на всички ядра.

За реакционна система от N ядра: броят на независимите координати (степени свобода), които напълно описват ППЕ е $3N-5$ за линейни реакции и $3N-6$ за нелинейни.

$$V(q) = f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$$

↑
потенциална енергия на нелинейна реакция

Конфигурационно пространство: пространството, определено от независимите координати на системата и потенциалната ѝ енергия.

$3N-6+1$ -мерното конфигурационно пространство: за система с $3N-6$ степени свобода

Пълната ППЕ е трудно да се представи графично или мислено.

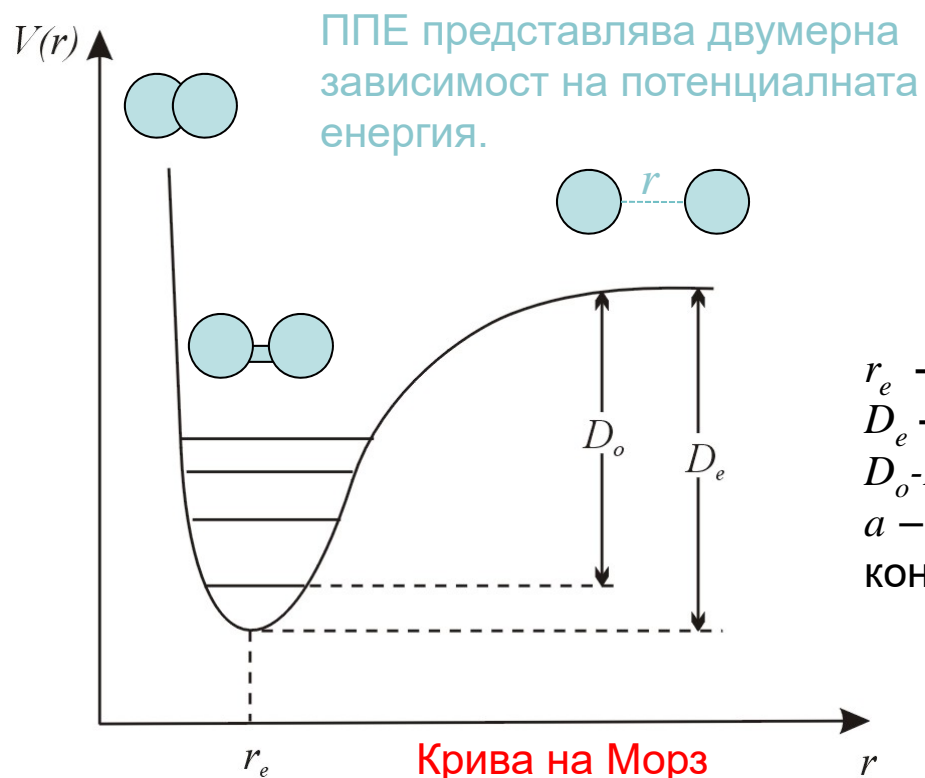
Квантовохимични методи

Независими координати на реакция: тези структурни параметри, които се изменят съществено в хода на химичната реакция.

Реакционна координата: съвкупността от независими координати, по която вълновата функция на системата се изменя особено силно при прехода от реагенти към продукти.

Най-простият случай: двуатомна молекула ($N=2, 3N-5=1$)

↓
единствената координата, описваща ППЕ е
междудреното разстояние r



$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2$$

Уравнение на Морз

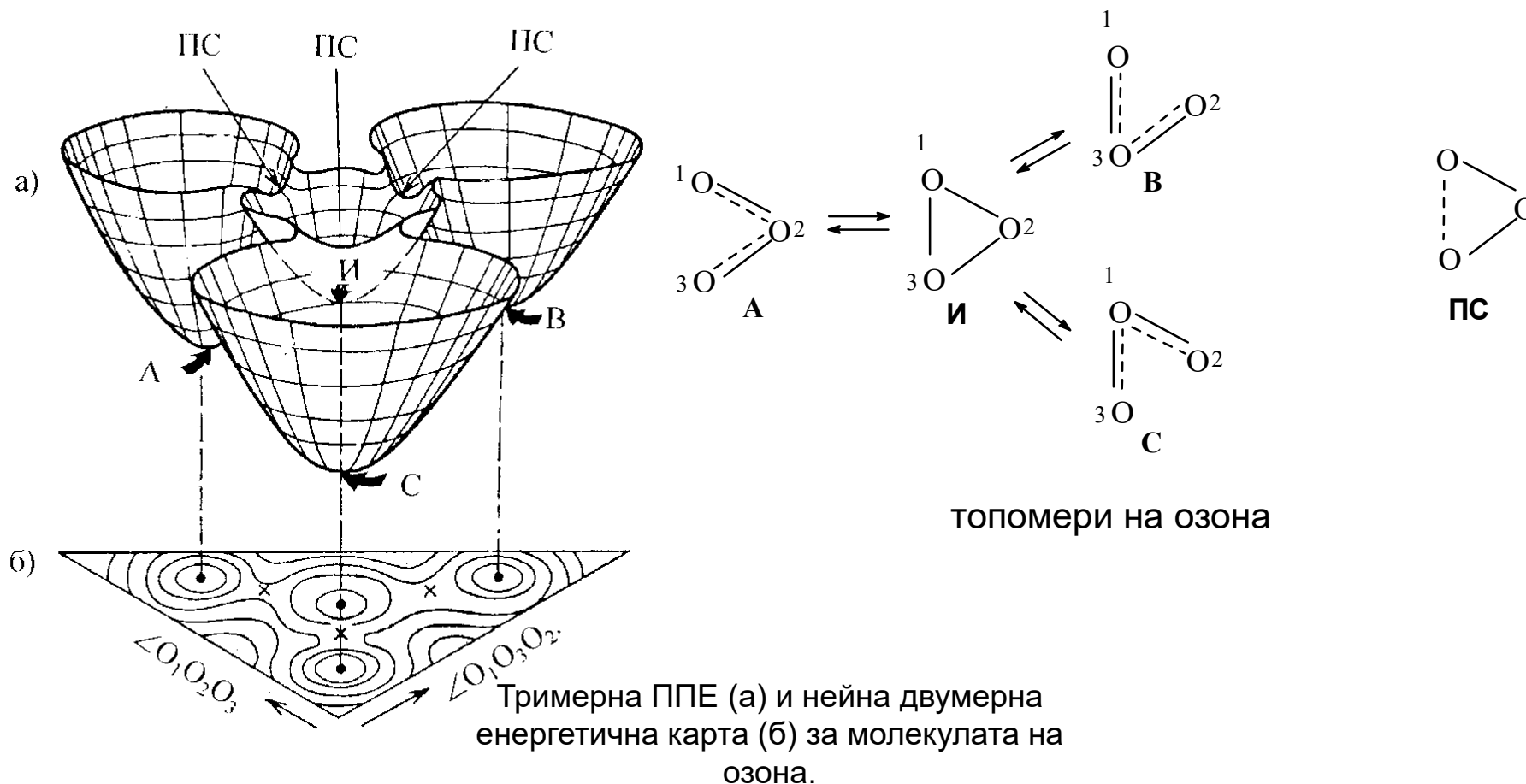
r_e - равновесна дължина на връзката
 D_e - енергия на дисоциация
 $D_0 - D_e$ - енергия на нулевото трептене
 a - параметър, който се определя от силовата константа на връзката

Квантовохимични методи

За нелинейна система, изградена от три ядра функцията $V(q_1, q_2, q_3)$ представлява хиперповърхност в **четиримерното пространство**.

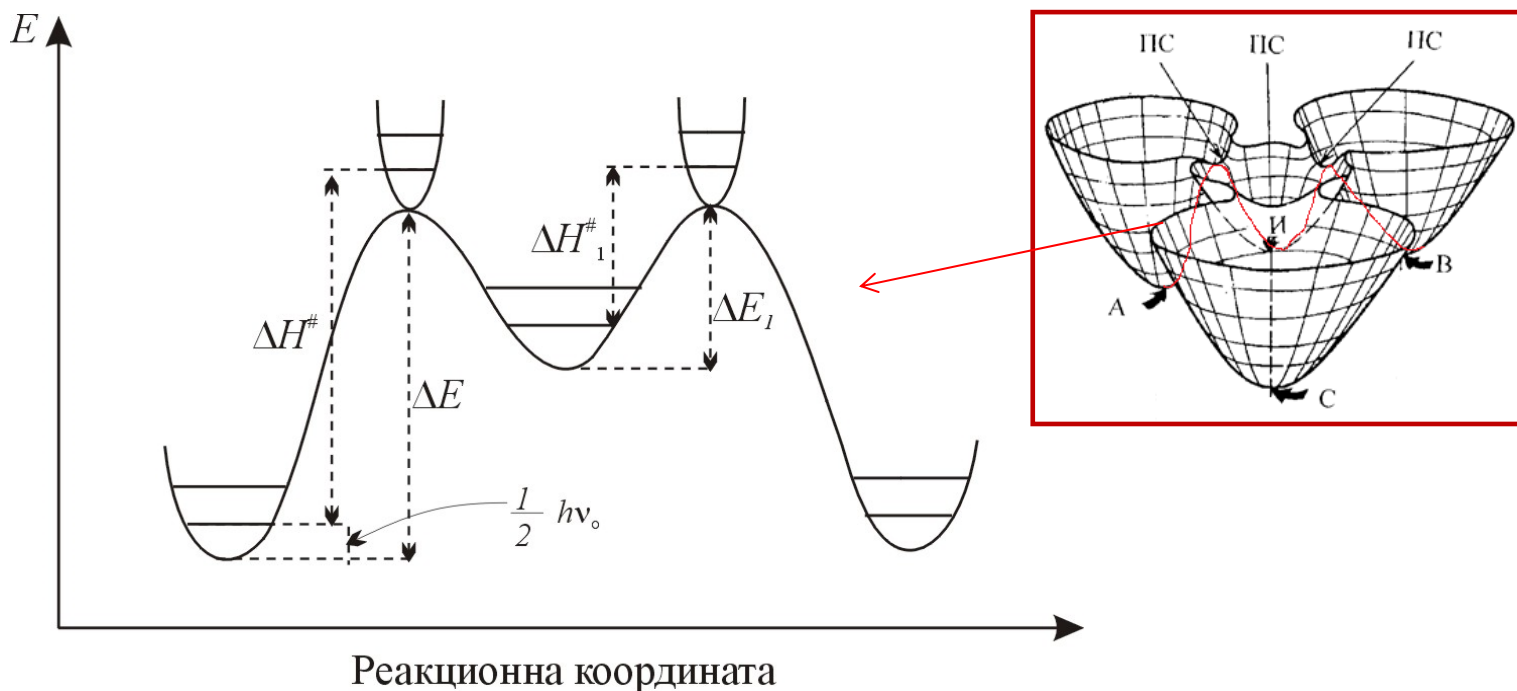
Проблем: графичното представяне на такава повърхнина е невъзможно.

Решение: част от координатите се фиксират (приемат се за константа) и се използват две от тях, които претърпяват най-голяма промяна в хода на химичната реакция.



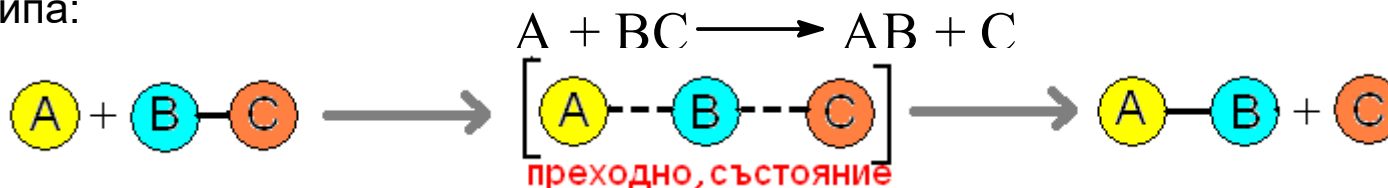
Квантовохимични методи

Енергетична крива: напречният разрез на тримерната ППЕ по реакционния път.



Профил на ППЕ за реакцията на взаимно превръщане на двата топомера на озона **A** и **B** през симетричния интермедиат **И**

Моделът на Бел-Еванс-Полани (БЕП) е въведен за най-простия случай на реакция от типа:

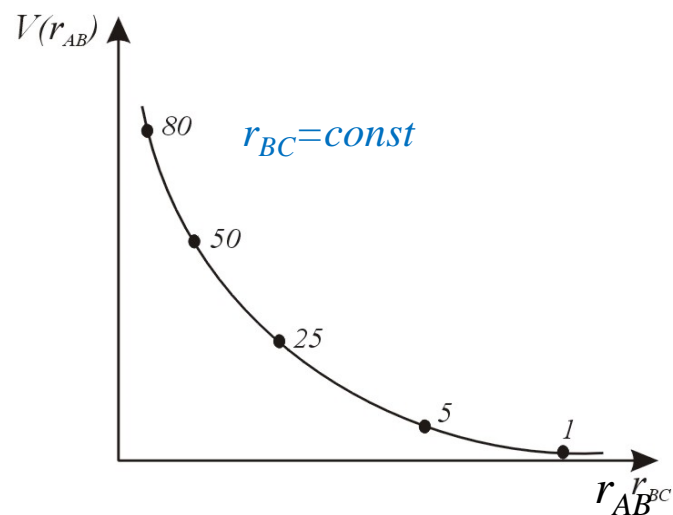


Междудрените разстояния r_{BC} и r_{AB} описват реакционния път.

Квантовохимични методи

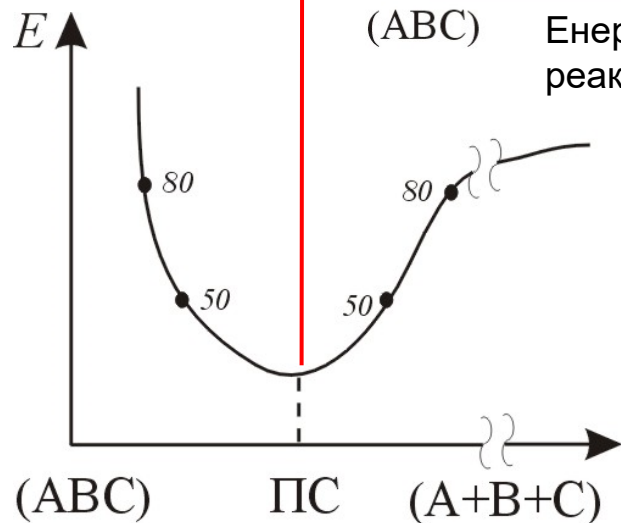
Енергията на изходните вещества: сума от енергията на връзката В-С и енергията на отблъскването между центрoвете А и В (*отблъсквателно взаимодействие*).

- ⇒ Енергията на връзката В-С се изменя с разстоянието В-С по уравнението на Морз (горната графична зависимост).
- ⇒ Отблъсквателното взаимодействие между центрoвете А...В следва хода на кривата:

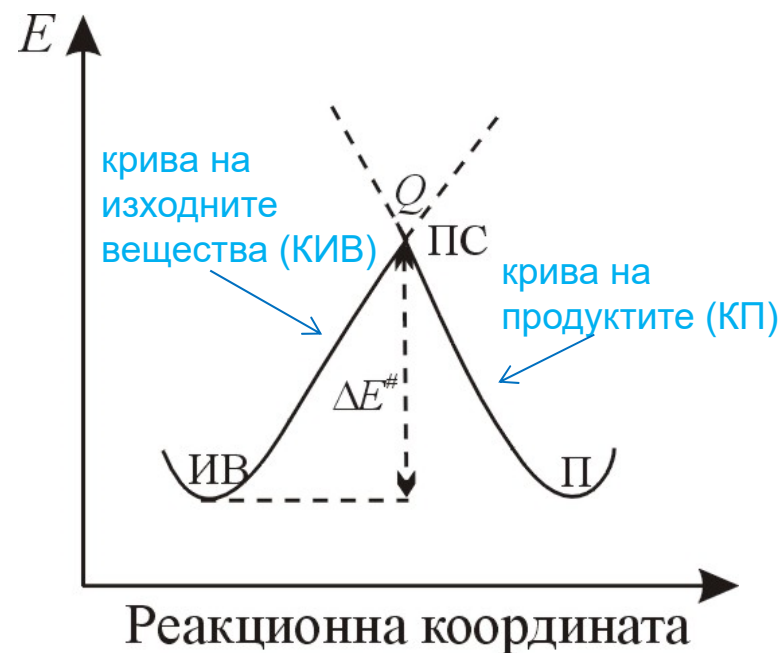


С нарастване на разстоянието А...В енергията на системата се понижава, тъй като намалява отблъскването между центрoвете А и В.

Квантовохимични методи



Изменение на енергията на системата по пунктираната линия.



Преходното състояние би се получило като пресечна точка, Q , на тези криви.

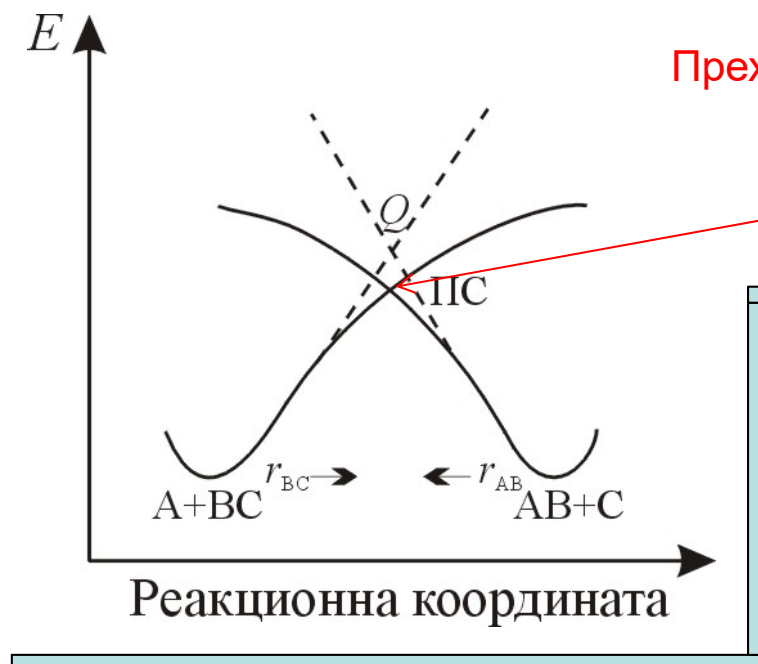
КИВ: следствие разкъсване на връзката В-С и приближаване на центъра А към В

КП: Понижаването на енергията по кривата на продуктите е в следствие на образуване на нова връзка А-В и отдалечаване на С от центъра В.

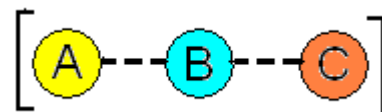
Квантовохимични методи

Некоректност: в точка Q системата е такава, че центровете А, В и С са безкрайно далече един от друг, което е невъзможно.

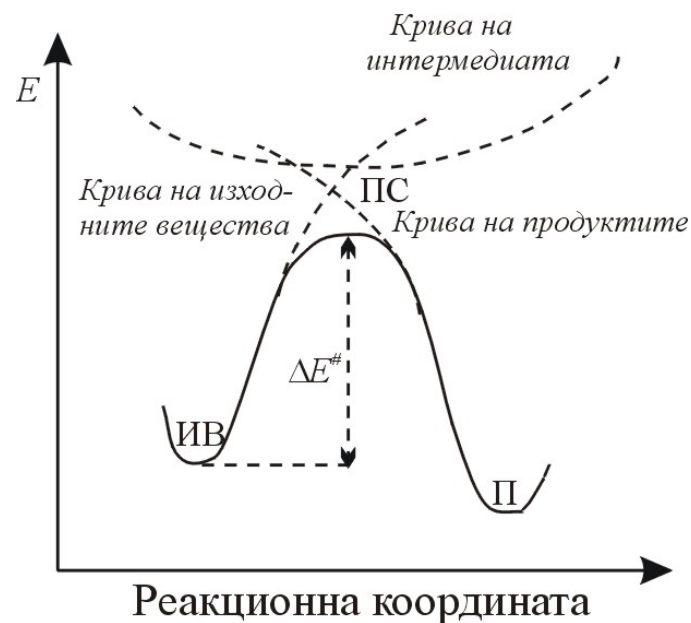
Извод: Q не съответства на реално преходно състояние.



Преходното състояние има по-ниска енергия от точка Q .



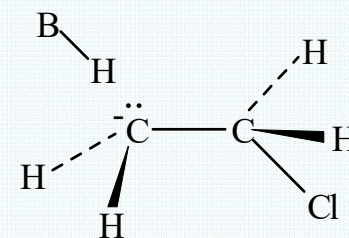
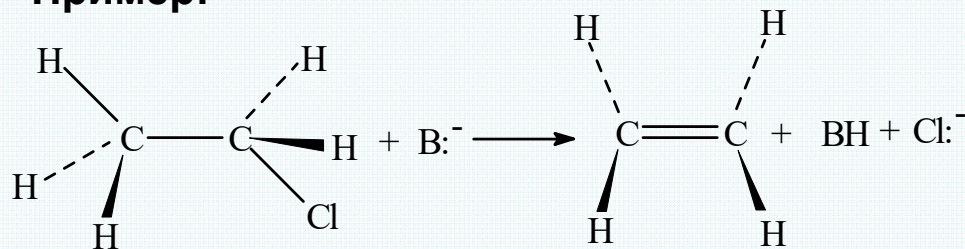
Модел на конфигурационно смесване на валентни структури



Енергетична крива, в която конфигурацията на интермедиата (И) участва в образуване на преходното състояние.

Квантовохимични методи

Пример:

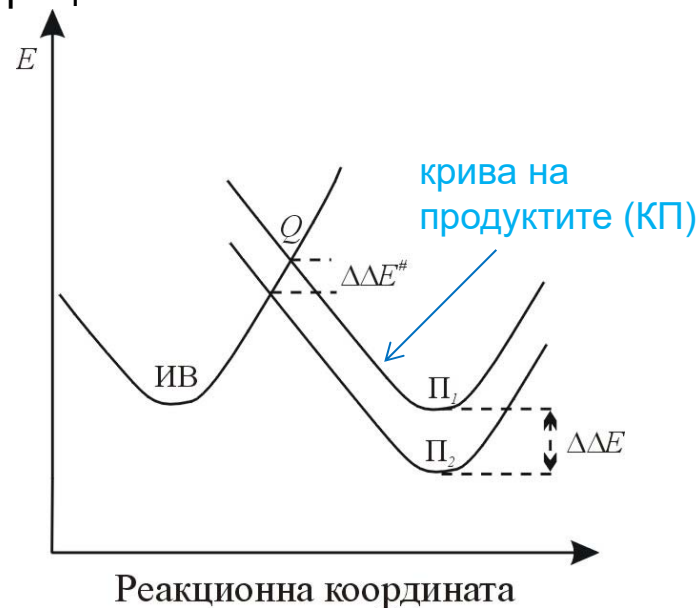


Интермедиат – може да се смеси с преходното състояние

Конфигурацията на И с нищо не влияе върху електронната структура на изходните вещества и продуктите, както и върху техните конфигурации.

Стабилност на изходните вещества и продуктите

Въпрос: как стабилността на изходните вещества и продуктите на реакцията влияе върху преходното състояние и върху енергетичната бариера на реакцията?



Квантовохимични методи

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \alpha \cdot \Delta\Delta E$$

$$\alpha = \frac{S_{\text{ИВ}}}{|S_{\text{ИВ}}| + |S_{\text{П}}|}$$

наклон на кривата на
изходните вещества

наклон на кривата на
продуктите

$$\Delta\Delta E^\ddagger = \frac{S_{\text{ИВ}}}{|S_{\text{ИВ}}| + |S_{\text{П}}|} \Delta\Delta E$$

Принцип на БЕП: с увеличаване на топлинния ефект на реакцията, за сметка на получаване на по-стабилни продукти, се предизвиква пропорционално намаляване на активиращата енергия на процеса.

Този принцип важи също за свободната енергия на Гибс на реакцията.

Недостатък:

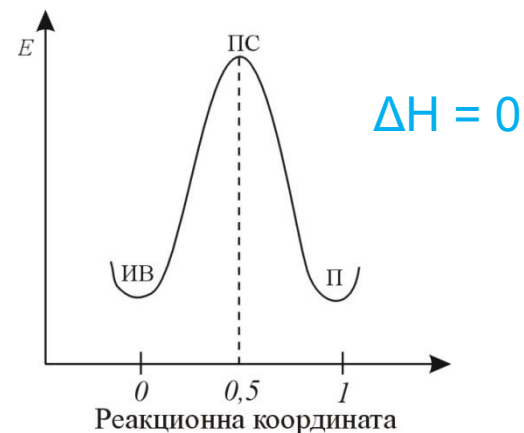
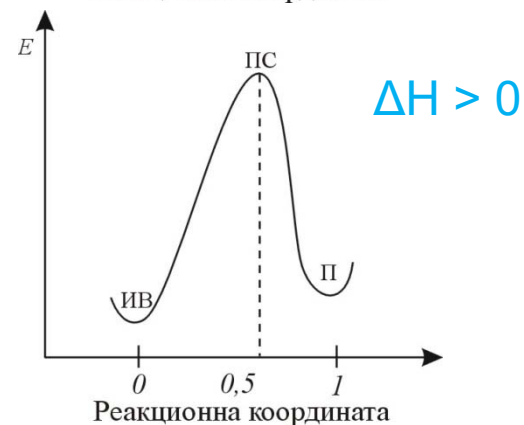
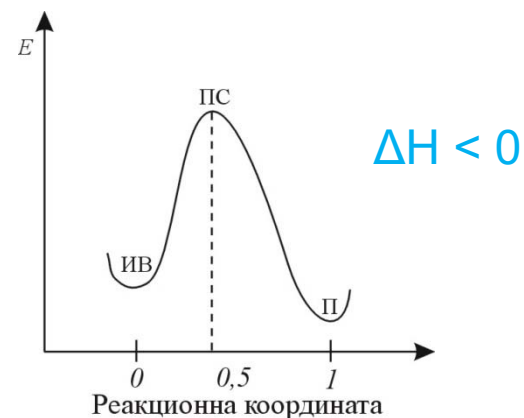
- ⇒ Принципът на БЕП не може да се приложи извън пресечната точка Q .
- ⇒ Принципът обяснява с достатъчна точност съотношението на Брьонстед.
- ⇒ Принципът не е в състояние да даде физичния смисъл на константата α .

Квантовохимични методи

„Ранно“ преходно състояние: преходното състояние, което по енергия е по-близо до изходните вещества (геометричната и електронната му структура наподобява тази на изходните вещества).

„Късно“ преходно състояние: преходното състояние, което по енергия е по-близо до продуктите (геометричната и електронната му структура наподобява тази на продуктите).

„Центрирано“ преходно състояние: преходното състояние е равноотдалечено по енергия от изходните вещества и продуктите.



ПОСТУЛАТ НА ЛЕФЛЕР - ХАМОНД

Квантовохимични методи

Заместител, който понижава относителната енергия на продукта:

δE^\ddagger - промяна енергията на ПС

$\delta E_{\text{ИВ}}$ - промяна енергията на ИВ

$\delta E_{\text{П}}$ - промяна енергията на П

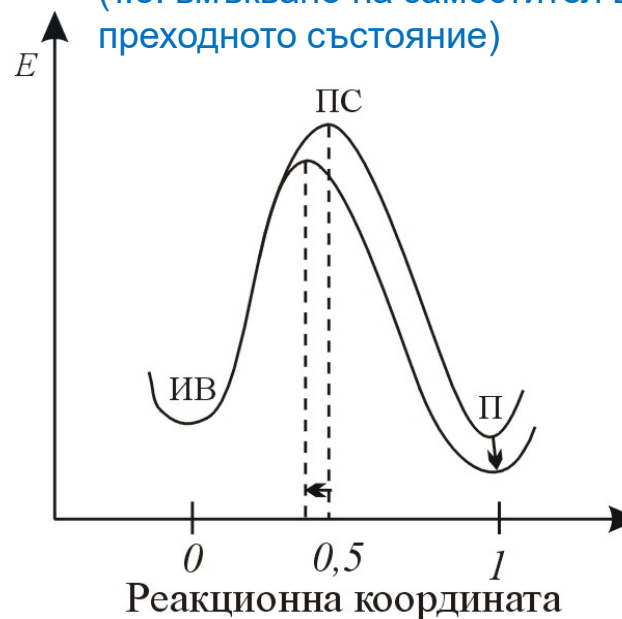
$$\delta E^\ddagger = \alpha \delta E_{\text{ИВ}} + (1 - \alpha) \delta E_{\text{П}}$$

стойността на реакционната координата при ПС след пертурбацията

$$\Delta E = E_{\text{П}} - E_{\text{ИВ}}$$

топлинен ефект

преходното състояние променя енергията си вследствие пертурбация (т.е. вмъкване на заместител в переходното състояние)



$$\delta(\Delta E^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta E)$$

връзка между постулата на Хамонд и принципа на БЕП

Квантовохимични методи

α се доближава до нула:

силно екзотермични реакции, скоростната константа е толкова голяма, че вмъкването на заместител в изходните вещества няма да е в състояние да я измени съществено – **неселективни реакции**.

α се доближава до единица:

силно ендотермични реакции, изменението на ΔE ще предизвика значителна промяна в скоростта на реакцията – **селективни реакции**.

Принцип реакционна способност – селективност: реакционната способност и селективността на химичните реакции са в обратнопропорционална зависимост.