

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

РЕЗОНАНСНАЯ ТЕОРИЯ АВТОКАТАЛИЗА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 X 1939)

В некоторых случаях может оказаться, что переходное состояние химической реакции и продукт реакции отличаются друг от друга только своей электронной структурой, но имеют одинаковую ядерную конфигурацию и одинаковое число непарных электронов.

Обозначим исходное вещество (или вещества) через А, переходное состояние через V^* , продукт реакции через В. Уравнение реакции может быть написано так:



Энергия активации равна разности между энергиями V^* и А.

Рассмотрим столкновение молекулы продукта реакции В с молекулой исходного вещества А, сопровождаемое такой же реакцией. В этом случае переходное состояние резонирует между двумя каноническими структурами $ВВ^*$ и V^*B . Это, как известно^(1,2), ведет к уменьшению его энергии на величину, называемую «резонансной энергией». Следовательно, энергия активации реакции

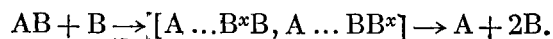


должна быть меньше, чем энергия активации реакции (1).

В простейшем случае, если взаимодействие В и V^* обязано только резонансу, разность между энергиями активации реакций (1) и (2) будет равна резонансной энергии.

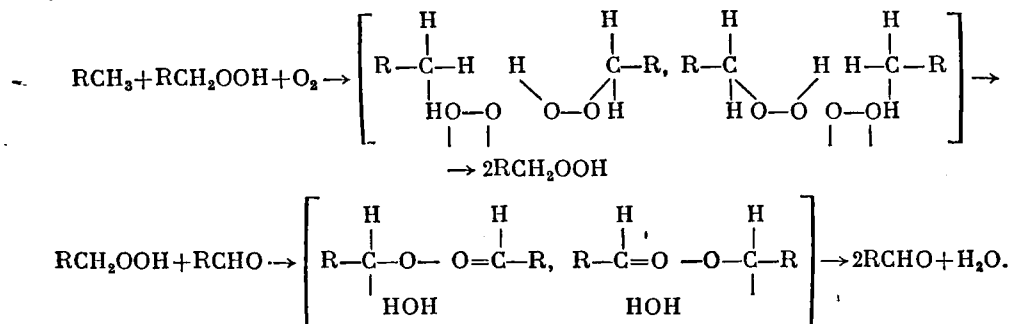
Как известно, последняя может быть весьма значительной.

Если энергии двух канонических структур не в точности равны между собой, то резонансная энергия будет меньше, чем в случае полного резонанса. Примером может служить реакция разложения типа



Мы получаем таким образом весьма простое и естественное объяснение некоторых случаев автокатализа.

Приведем для иллюстрации примеры, взятые из реакций окисления углеводов:



Возможны, конечно, и другие объяснения для этих случаев автокатализа.

Институт химической физики
Ленинград

Поступило
22 X 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Pauling a. Sherman, Journ. Chem. Phys., 1, 606 (1933). ² Pauling, Gilman's Organic Chemistry, New York (1938); русск. пер. Паулинг, Успехи химии, 7, 4312 (1938).