

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. СОКОЛОВ

О ПРИРОДЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 IV 1947)

Как известно, расстояние между атомом водорода и атомом, образующим с ним водородную связь, значительно меньше расстояния между теми же атомами, связанными только обычными ван-дер-ваальсовыми силами. Например, при наличии водородной связи расстояние между атомами кислорода в системе $O-H \dots O$ составляет около $2,7 \text{ \AA}$ и, следовательно, на долю расстояния $H \dots O$ приходится около $1,7 \text{ \AA}$, в то время как в отсутствие водородной связи расстояние между H и O соседних молекул определялось бы суммой их „ван-дер-ваальсовых радиусов“ и было бы значительно больше. Например, согласно Паулингу ⁽²⁾, получаем $R(H \dots O) = r(H) + r(O) \cong 1,2 + 1,4 = 2,6 \text{ \AA}$.

Такое различие, несомненно, обязано силам отталкивания, которые возникают при сближении какого-либо атома с атомом водорода группы AH , не способным образовывать водородную связь. Эти силы отталкивания при расстояниях, характерных для водородной связи, очень велики, как можно видеть из табл. 1.

Таблица 1

Система	Расстояние, \AA	Энергия отталкивания, ккал/моль	Примечание	Литература
$H-H$	1,60	~ 25	Состояние $^3\Sigma$	(3, 4)
„	1,25	~ 60	„	(3, 4)
H_2-H_2	1,25	~ 30	При линейном расположении молекул	(5)
$He-He$	1,25	40—50		(6, 4)

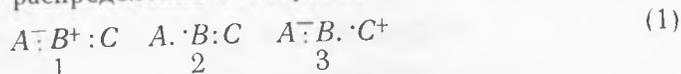
Примечание. Если учесть размеры атомов H и He , то расстояние $1,25 \text{ \AA}$ для приведенных систем приблизительно эквивалентно расстоянию $H \dots O$ при наличии водородной связи.

Таким образом, для сближения двух гомеополярных молекул до расстояния, характерного для водородной связи, необходимо преодолеть колоссальное отталкивание, энергия которого одного порядка с энергией ковалентной связи. Хотя в случае полярных молекул это отталкивание, вероятно, несколько меньше, однако едва ли одни электростатические и дисперсионные силы могут его преодолеть и обеспечить связь, так как они, повидимому, могут дать не больше $6-8$ ккал/моль (7). Остается предположить, что здесь решающую роль играют значительные обменные силы, возникающие между полярной группой $A-H$ и ближайшим к ней атомом соседней молекулы и сильно снижающие отталкивание, причем сравнительно слабые

электростатические и дисперсионные силы обеспечивают дальнейшее снижение энергии ниже нуля на величину наблюдаемых 5—7 ккал/моль.

Для того, чтобы выяснить возможность появления такого рода обменных сил, естественно начать с рассмотрения идеальной системы трех атомов $A:B^+ : C$, где $A:B$ — полярная молекула с простой σ -связью, B — одновалентный электроположительный атом (в частности может быть H) и $:C$ — электроотрицательный атом с двумя неподеленными электронами.

Предположим, что атом C приближается к AB со стороны B вдоль прямой $A-B$. При больших расстояниях между B и C их взаимодействие можно рассматривать, как малое возмущение. Для приближенного решения 4-электронной проблемы будем учитывать следующие три возможных распределения электронов по атомным орбитам:



Пусть Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 суть волновые функции, приближенно описывающие состояния 1, 2 и 3 соответственно и представленные, как обычно, в виде антисимметризованных сумм произведений атомных волновых функций каждого электрона. Для системы ABC приближенную волновую функцию можно записать в виде

$$\Psi = \Psi_1 + \lambda \Psi_2 + \mu \Psi_3, \quad (2)$$

где λ и μ определяются из уравнений $\partial E / \partial \lambda = \partial E / \partial \mu = 0$.

Будем полагать, что Ψ_1 и Ψ_2 почти вырождены, а μ мало. Если разложить выражение для энергии системы E в ряд по величинам обменных интегралов между B и C , ограничиться членами 2-го порядка и пренебречь обменными интегралами между A и C , то для энергии взаимодействия молекулы AB с атомом C получится следующее выражение:

$$-\varepsilon = \omega Q_1 + (1 - \omega) Q_2 + \omega P_1 + P_2. \quad (3)$$

Здесь Q_1 и Q_2 — энергии кулоновского взаимодействия атома C с атомом B и катионом B^+ соответственно; P_1 — энергия отталкивания между атомами B и C ; P_2 — энергия возмущения второго порядка, обусловленная обменным взаимодействием между B и C и дающая притяжение.

Коэффициент ω ($0 \leq \omega \leq 1$) является функцией обменных и кулоновских интегралов молекулы AB и зависит от ее электрической асимметрии. Если пренебречь неортогональностью, то можно показать, что ω представляет долю электронного облака одного из связывающих электронов полярной связи $A:B$, приходящуюся на атом B , и, следовательно, величина $(1 - \omega)$ приближенно равна эффективному положительному заряду атома B , выраженному в атомных единицах*.

В предельном случае гомеоплярной связи AB , когда $|H_{22}| > |H_{11}|$ и $|H_{12}| / |H_{11} - H_{22}| \ll 1$ ** , коэффициент $\omega \cong 1$. При этом $(P_2)_{\omega=1} = 0$ и

$$(-\varepsilon)_{\omega=1} = Q_1 + P_1, \quad (4)$$

т. е. между AB и C имеет место отталкивание, характерное для взаимодействия атома с гомеоплярной молекулой.

В предельном случае ионной связи $A^- B^+$, когда $|H_{11}| > |H_{12}|$ и $|H_{12}| / |H_{11} - H_{22}| \ll 1$, коэффициент $\omega \cong 0$. При этом

$$(-\varepsilon)_{\omega=0} = Q_2 + (P_2)_{\omega=0}, \quad (5)$$

* Для положения равновесия величину ω можно оценить из дипольного момента p связи AB . Например, для HF: $(1 - \omega) = p / eR_0 \cong 0,44$ ($p \cong 1,91$ D, $R_0 = 0,92$ Å).

** Здесь и в дальнейшем H_{ik} и T_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) означают соответственно матричные элементы оператора энергии и интегралы неортогональности системы ABC .

где $(P_2)_\omega = 0 = -(H_{13} - T_{13} H_{11})^2 / (H_{33} - H_{11})$, т. е. между $A^- B^+$ и C возникает обменная (донорно-акцепторная) связь.

В общем случае уравнение (3) приводит к выводу, что при взаимодействии атома C с полярной молекулой AB ($\omega < 1$) энергия отталкивания меньше, чем в случае гомеоплярной молекулы, и это уменьшение тем сильнее, чем более полярна AB^* . Кроме того, при взаимодействии AB с C появляется дополнительная обменная энергия (P_2), снижающая общую энергию системы.

Приближенная оценка при помощи функций Слейтера показывает, что, например, для системы $F - H \dots F$ ($R_{HF} = 0,92 \text{ \AA}$, $R_{H \dots F} = 1,35 \text{ \AA}$) энергии отталкивания P_1 и притяжения P_2 имеют близкие значения. Таким образом, действительно обменная энергия может обеспечить значительное снижение энергии отталкивания, препятствующего образованию водородной связи.

Поскольку эта энергия играет решающую роль в образовании комплекса $A : B : C$, интересно проанализировать характер ее зависимости от свойств атомов A , B и C и от расстояний между ними. Очень приближенно это можно сделать при помощи функций Слейтера

$$\psi_a \sim r_a^{m_a} e^{-\alpha_1 r_a}, \quad \psi_b \sim r_b^{m_b} e^{-\beta r_b}, \quad \psi_c \sim r_c^{m_c} e^{-\alpha_2 r_c} \quad (6)$$

для предельного случая $\alpha_1 \gg \beta$ и $\alpha_2 \gg \beta$, т. е. при условии, что атомы A и C много электроотрицательнее атома B (8).

Если при этом условии каждую из функций ωP_1 и P_2 разложить в ряд по величинам β/α_1 и β/α_2 , причем пренебречь членами, имеющими множитель $e^{-\alpha R}$, по сравнению с членами, имеющими множитель $e^{-\beta R^{**}}$ и ограничиться первым членом разложения в ряд, то получим

$$\omega P_1 \sim - \underbrace{(\beta/\alpha_1)^9 \alpha_1^{-2} (\beta R_{ab})^{2n^* - 6} e^{-2\beta R_{ab}}}_{\omega} \cdot \underbrace{(\beta/\alpha_2)^5 \beta (\beta R_{bc})^{2n^* - 4} e^{-2\beta R_{bc}}}_{P_1} \quad (7)$$

$$P_2 \sim - (\beta/\alpha_2)^9 (\beta R_{bc})^{2n^* - 6} e^{-2\beta R_{bc}} \quad (8)$$

Отсюда, между прочим, следует, что существует некоторое оптимальное значение β , при котором энергия связи будет наибольшей. Специфичность атома водорода в образовании устойчивых комплексов $A - H \dots C$, повидимому, обусловлена тем, что его параметр β имеет значение, близкое к оптимальному: с одной стороны, связи AH ($A = F, O, N, Cl$ и т. д.) имеют достаточно высокую полярность, так как $\beta < \alpha_1$, что уменьшает ω , а с другой стороны, катион H^+ имеет сравнительно высокое электронное сродство $(\frac{1}{2} \beta^2)$, что увеличивает

P_2 . Кроме того, существенно, что отталкивание между AB и C в случае атома H меньше, чем в случае других атомов, благодаря отсутствию у атома водорода внутренних электронов.

Характерной особенностью полученного результата является то, что энергия отталкивания ωP_1 зависит одновременно от расстояний R_{ab} и R_{bc} . Если попытаться аппроксимировать энергию взаимодействия $H \dots C$ при помощи функции, аналогичной по структуре функции Морзе, то на основании уравнения (7) член, соответствующий отталкиванию, следует дополнить множителем вида $e^{-bR_{ab}}$, так что указанную энергию можно представить в следующей форме:

$$- \varepsilon = k_1 e^{-bR_{ab}} e^{-2\beta R_{bc}} - k_2 e^{-bR_{bc}} \quad (9)$$

Выберем в качестве независимых переменных расстояния $r = R_{ab}$ и $R = R_{bc} + R_{ab}$ и предположим, что связь $A - H$ описывается обычной

* К аналогичному выводу пришел Г. А. Цицишвили.

** Например, для системы $H \dots F$ ($\alpha_F = 2,6$, $\beta_H = 1$) уже при расстоянии $R = 1,35 \text{ \AA}$ имеем $e^{-\beta R} = 0,0785$, $e^{-\alpha R} = 0,0013$.

функцией Морзе. Определяя постоянные k_1 и k_2 и новое равновесное расстояние r'_0 из уравнений

$$(\partial E/\partial R)_{r=r'_0} = 0; (\partial E/\partial r)_{r=r'_0} = 0 \text{ и } (E)_{r=r'_0} = -D - \varepsilon_0 \quad (10)$$

$$R=R_0 \qquad R=R_0$$

(D — энергия диссоциации связи АН, а ε_0 — опытное значение энергии водородной связи), для энергии системы А—Н...С получим следующее выражение*:

$$E = D(e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}) + \varepsilon_0 e^{b(r-r'_0)} (e^{-2b(R-R_0)} - 2e^{-b(R-R_0)}) \quad (11)$$

$$\text{причем } r'_0 = r_0 + \frac{b\varepsilon_0}{2a^2D} (2e^{-b(R-R_0)} - e^{-2b(R-R_0)}).$$

Если ограничиться классической механикой, то при помощи этой функции можно оценить изменение основной частоты собственных колебаний связи А—Н при образовании водородной связи**. Рассматривая R как параметр, получим следующее приближенное выражение:

$$\nu - \nu_0 = -\frac{\varepsilon_0 b^2 f e^{-b(R-R_0)}}{4\pi M^{1/2} (2a^2 D)^{1/2}} \equiv -\nu_0 \frac{\varepsilon_0 b^2 f e^{-b(R-R_0)}}{4Da^2}, \quad (12)$$

где $f = 2 + (3a/b - 1)e^{-b(R-R_0)}$, а M — приведенная масса атомов А и Н.

Из уравнения (12) следует, что в согласии с опытом в колебательном спектре молекулы при образовании водородной связи вместо линии, характерной для связи АН, появляется полоса, максимум которой смещен в сторону длинных волн. Появление полосы, обусловленное в классической модели изменением параметра R , при квантовой трактовке соответствовало бы переходам системы на различные уровни энергии колебания А—С, расположенные почти непрерывно. Если полагать b равным 2 атомн. ед. = $3,78 \text{ \AA}^{-1}$ (согласно (7) $b = 2\beta$, причем $\beta = 1$ атомн. ед.), то, например, для системы ОН...О величина этого смещения получается равной около 320 см^{-1} ($\varepsilon_0 = 5 \text{ ккал.}$, $D = 110 \text{ ккал.}$, $a = 2,30 \text{ \AA}^{-1}$), причем более 60% эффекта обусловлено изменением равновесного расстояния А—Н. Экспериментальные значения $\nu_0 - \nu$ для разных молекул, имеющих связь О—Н...О, достигают $270 - 490 \text{ см}^{-1}$. Благодаря ангармоничности кривой $E(R)$ с увеличением температуры это смещение уменьшается, что также соответствует наблюдениям. Кроме того, в согласии с данными опыта, относительная величина этого смещения $(\nu_0 - \nu)/\nu_0$ пропорциональна энергии водородной связи. По Беджеру и Бауеру⁽⁹⁾, угловой коэффициент этой пропорциональности составляет около $0,012 \text{ ккал.}^{-1}$, а согласно уравнению (12) — около $0,017 \text{ ккал.}^{-1}$.

Автор выражает благодарность проф. А. А. Жуховицкому за неизменный интерес к работе.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
10 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Sokolov, Acta Phys. Chim. **21**, 380 (1946). ² L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, London, 1944, p. 189. ³ S. Sugiura, Z. Phys., **45**, 484 (1927). ⁴ М. Мамотенко, Acta Phys. Chim., **11**, 225 (1939). ⁵ М. Мамотенко, Ibid., **13**, 43 (1940). ⁶ J. C. Slater, Phys. Rev., **32**, 349 (1927). ⁷ E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., **5**, 850 (1940). ⁸ N. Sokolov, Acta Phys. Chim., **21**, 243 (1946). ⁹ R. M. Badger and S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 839 (1937).

* Так как для $r'_0 - r_0$ получается значение около $0,01 \text{ \AA}$, то величиной $a^2(r'_0 - r_0)^2$ можно пренебречь по сравнению с $a(r'_0 - r_0)$ и ε_0/D .

** Так как r и R мало отличаются от координат Якоби, то кинематическим взаимодействием этих переменных можно пренебречь. За участие в обсуждении этого пункта автор выражает благодарность Л. С. Маянц.