

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. СОКОЛОВ

**ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 III 1948)

Как было показано в предыдущей статье<sup>(1)</sup>, водородная связь между полярной молекулой АН и атомом В соседней молекулы обусловлена неэлектростатическими (обменными) силами взаимодействия атома Н с неподеленной парой электронов атома В (донорно-акцепторная связь). Зависимость энергии  $\varepsilon$  этой связи от расстояний между атомами можно удовлетворительно аппроксимировать функцией, по структуре аналогичной функции Морзе. Существенное отличие от последней заключается в том, что член, выражающий в формуле Морзе энергию отталкивания атомов Н и В, должен быть дополнен множителем  $e^{-br_{АН}}$  ( $b=2$  ат. ед.), учитывающим уменьшение этого отталкивания вследствие полярности связи А—Н. Введя переменные  $r=r_{АН}$  и  $R=r_{НВ} + r_{АН} \alpha^*$  для энергии системы АН...В, аналогично<sup>(1)</sup>, получим:

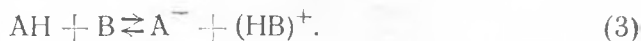
$$U = D (e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}) + \varepsilon_0 e^{b(r-r_0')} (e^{-2c(R-R_0) - 2\delta(r-r_0')} - 2e^{-c(R-R_0) - \delta(r-r_0')}). \quad (1)$$

Здесь  $D$  означает энергию диссоциации связи АН,  $\varepsilon_0$  — опытное значение энергии водородной связи Н...В,  $\delta=b-cx$ .

Параметр  $c$ , предполагавшийся в статье<sup>(1)</sup> равным  $b$ , определяется из частоты колебания связи А...В. При помощи функции (1), как и в статье<sup>(1)</sup>, получается удовлетворительное описание спектроскопических проявлений водородной связи. Заметим, что для смещения частоты  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  связи АН, обусловленного водородной связью, получается выражение, подтверждаемое опытными данными:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\varepsilon_0}{x}, \quad \text{где } x = \frac{4a^2 D}{b^2 f}, \quad (f)_{R=R_0} = 1 + \frac{3a}{b} - \frac{2(b-c)^2}{b^2}. \quad (2)$$

Естественно ожидать, что водородная связь между молекулой АН и атомом В играет существенную роль при процессах переноса протона, например, в реакциях типа



Представляется весьма вероятным, что первой стадией этой реакции является образование водородной связи АН...В, после чего протон отходит от атома А, преодолевает энергетический барьер и оказывается связанным с атомом В. Получившиеся таким образом ионы  $A^-$  и  $(НВ)^+$  в первый момент, повидимому, образуют единый

\*  $\alpha = m_A / (m_A + m_H)$ , где  $m_A$  — масса атома А,  $m_H$  — масса атома Н. Практически  $\alpha \cong 1$ .

комплекс, обусловленный „водородной связью“  $A^- \dots (HB)^+$ . Можно считать, что в процессе перехода протона расстояние  $A \dots B$  практически остается постоянным и равным расстоянию между атомами  $A$  и  $B$  в комплексе  $AH \dots B$ . В активированном состоянии  $A^- \dots H^+ \dots B$  протон в одинаковой степени связан как с атомом  $A$ , так и с атомом  $B$ , и благодаря наличию такой водородной связи энергия активации перехода протона имеет сравнительно низкое значение, чем и можно в основном объяснить каталитическое действие кислот и оснований.

Для приближенного вычисления энергии активации перехода протона можно воспользоваться функцией (1), предполагая, что она правильно передает изменение потенциальной энергии вплоть до расстояния  $\bar{r}$ , соответствующего активированному состоянию.

Для потенциальной энергии системы  $A^- \dots (HB)^+$  в принципе можно построить функцию, аналогичную (1), при помощи которой также можно вычислить энергию активации обратного перехода протона. Таким образом, при помощи двух функций вида (1) можно получить приближенно полный профиль потенциальной энергии для реакции (3)\*.

Согласно нашей модели, скорость реакции (3) приближенно равняется скорости перехода протона из положения  $AH \dots B$  в положение  $A^- \dots (HB)^+$ . Константу этой скорости можно представить в виде:

$$k' = \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F'_{AHB}} e^{-E_1/RT}, \quad (4)$$

где  $F'_{AHB}$  — сумма состояний комплекса  $AH \dots B$ ,  $F^*$  — сумма состояний активированного комплекса  $A^- \dots H^+ \dots B$ ,  $E_1$  — энергия активации прямой реакции (3). Можно показать, что отношение  $F^*/F'_{AHB}$  зависит от природы  $AH$  и  $B$  только через посредство множителя, учитывающего влияние среды, чем в первом приближении можно пренебречь. На основании уравнения (1), полагая  $R=R_0$ , энергию активации  $E_1$  можно представить в следующем виде:

$$E_1 = D_1 \varphi_1 - \varepsilon_1 \psi_1, \quad (5)$$

где

$$\varphi_1 = (1 - e^{-a(\bar{r}-r_0)})^2, \quad \psi_1 = e^{b(\bar{r}-r_0)} (2e^{-c(\bar{r}-r_0)} - e^{-2c(\bar{r}-r_0)}) - 1, \quad (6)$$

$D_1$  — энергия изолированной связи  $AH$ ,  $\varepsilon_1$  — энергия водородной связи  $H \dots B$ . В силу уравнений (2)

$$E_1 = D_1 \varphi_1 - \alpha_1 \psi_1 (\Delta\nu/\nu_0) \quad (\alpha_1 = 4a_1^2 D_1 / b^2 f_1), \quad (7)$$

где  $\Delta\nu/\nu_0$  означает относительное смещение частоты связи  $AH$ , вызванное образованием комплекса  $AH \dots B$ . Подставляя это выражение в уравнение (4), получаем:

$$\lg k' = A_1 + B_1 (\Delta\nu/\nu_0), \quad (8)$$

$$A_1 = \lg \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F'_{AHB}} - 0,434 \frac{D_1 \varphi_1}{RT}, \quad B_1 = 0,434 \frac{\alpha_1 \psi_1}{RT}. \quad (9)$$

Рассмотрим ряд аналогичных реакций, скорость которых определяется стадией перехода протона (3), и пусть в этом ряду изменяется заместитель  $R$  в молекуле основания  $BR$ , а кислота  $AH$

\* Отметим, что второе слагаемое в уравнении (1), т. е. энергия, обусловленная водородной связью, при  $r = \bar{r}$  учитывает так называемую «резонансную энергию» активированного комплекса.

остаётся той же самой. Можно показать, что для такого ряда величины  $A_1$  и  $B_1$  приблизительно постоянны, и, следовательно,  $\lg k'$  линейно зависит от  $\Delta\nu/\nu_0$ .

Такого рода закономерность была действительно обнаружена Горди и Станфордом (2) для реакции образования семикарбазонов из семикарбазида и некоторых альдегидов и кетонов в присутствии уксусной кислоты. Однако авторы не предложили никакого объяснения этой закономерности. Приведенную ими прямую (рис. 1) можно выразить

$$\lg k' = -2,70 + 97 (\Delta\nu/\nu_0), \quad (10)$$

где  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  означает смещение частоты связи OD молекулы  $\text{CH}_3\text{OD}$ , вызванное образованием водородной связи с соответствующим альдегидом или кетоном в бензоле\*.

Пренебрегая влиянием среды и пользуясь уравнениями (9), (7) и (6), можно приближенно оценить значение углового коэффициента  $B_1$  для системы  $\text{OH} \dots \text{O}$ . Если бы потенциальный барьер был симметричным, то из опытных значений  $R_0$  для различных веществ для  $\bar{r} - r'_0$

получилось бы значение  $0,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ; в действительности эта величина, вероятно, несколько меньше. Полагая  $D = 110 \text{ ккал}$ ,  $a = 2,30 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $b = 2 \text{ ат. ед.} = 3,78 \text{ \AA}^{-1}$  (1),  $c = 1,30 \text{ \AA}^{-1}$ \*\* , при  $\bar{r} - r'_0 = 0,39 \text{ \AA}$  и  $T = 300^\circ$  находим, что  $B_1 = 105$ . При  $\bar{r} - r'_0 = 0,35 \text{ \AA}$   $B_1 = 90$ . Согласно уравнению (10)  $B_1 = 97$ .

Нетрудно видеть, что аналогичная линейная зависимость от  $\Delta\nu/\nu_0$  должна иметься и для обратной реакции (3). Как и выше, предэкспоненциальный множитель в уравнении для удельной скорости можно считать почти не зависящим от природы А и ВR. Энергия активации обратного перехода равна

$$E_2 = D_2 \varphi_2 - \varepsilon_2 \psi_2, \quad (11)$$

где величины  $D_2$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varphi_2$  и  $\psi_2$  относятся к системе  $\text{A}^- \dots (\text{HB})^+$  и аналогичны соответствующим величинам в уравнении (5). Связь в ионе  $(\text{HB})^+$  представляет собой донорно-акцепторную связь атома В с протоном при помощи пары неподеленных электронов первого. Следовательно, эта связь в основном имеет ту же природу, что и водородная связь, и потому энергия диссоциации  $D_2$  ( $(\text{HB})^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{B}$ ) должна быть приблизительно пропорциональна энергии водородной

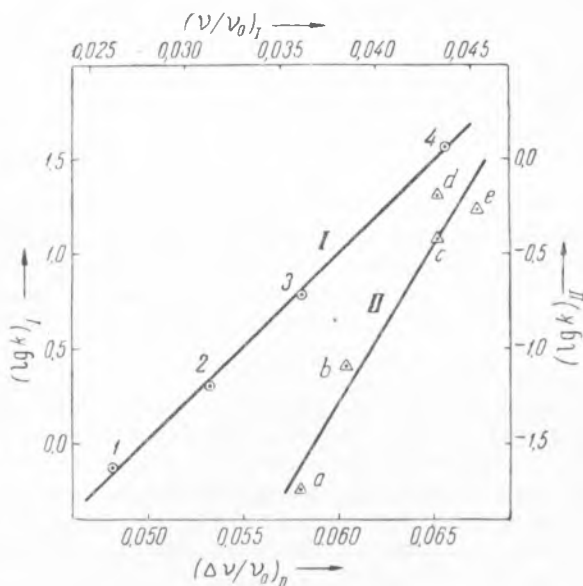


Рис. 1. Прямая I — образование семикарбазона (по Горди и Станфорду): 1 — фурфурал, 2 — бензальдегид, 3 — ацетон, 4 — циклогексанон. Прямая II — разложение нитрамида (катализ аминами): a — o-хлоранилин, b — m-хлоранилин, c — o-толуидин, d — m-толуидин, e — анилин

\* Смещения  $\Delta\nu$  и  $\Delta\nu'$ , вызванные одним и тем же рядом оснований у двух различных кислот  $\text{AH}$  и  $\text{A}'\text{H}$ , связаны друг с другом линейной зависимостью (2).

\*\* Это значение получено из частоты колебания  $\text{O} \dots \text{O}$  в воде.

связи. Согласно уравнению (3) это означает, что

$$D_2 = b_1 x_1 (\Delta v / v_0), \quad (12)$$

где  $b_1$  — некоторая постоянная. Можно показать, что энергия  $\varepsilon_2$  „водородной связи“ в комплексе  $A \cdots (HB)^+$  очень слабо зависит от свойств атома В, и в первом приближении этой зависимостью можно пренебречь. Следовательно, мы можем написать:

$$E_2 \cong b_1 x_2 \varphi_2 (\Delta v / v_0). \quad (13)$$

Так, для константы скорости обратной реакции (4) находим

$$\lg k'' = A_2 - B_2 \frac{\Delta v}{v_0}, \quad \text{где } A_2 = \lg \frac{kT}{h} \frac{F''}{F_{\text{АНВ}}}, \quad B_2 = \frac{b_1 x_2 \varphi_2}{RT} 0,434. \quad (14)$$

На основании этих равенств при тех же условиях, что и выше, мы можем ожидать, что  $\lg k''$  линейно зависит от  $\Delta v / v_0$ . Однако непосредственно проверить этот результат не удастся.

Рассмотрим теперь константу равновесия  $K$  реакции (3). Так как  $K = k' / k''$ , то на основании уравнений (8) и (14) находим:

$$\lg K = A + B (\Delta v / v_0), \quad \text{где } A = A_1 - A_2, \quad B = B_1 + B_2. \quad (15)$$

Таким образом, константа равновесия реакции (3) при переменной молекуле основания ВR должна линейно возрастать с величиной  $\Delta v / v_0$ . Это действительно было экспериментально обнаружено Горди и Стэнфордом<sup>(2)</sup> для константы ионизации аминов и других оснований в воде. Приведенное Горди аналитическое выражение этой зависимости, основанное на данных свыше чем для 20 веществ, можно представить (в других единицах) в виде

$$\lg K_1 = -27,2 + 272 (\Delta v / v_0), \quad (16)$$

причем оно оправдывается в интервале изменения  $K_1$  от  $2 \cdot 10^{-3}$  (пиперидин) до  $5 \cdot 10^{-24}$  (нитробензол). В уравнении (17)  $\Delta v / v_0$  означает то же, что и в уравнении (10). Исключая из уравнений (8) и (15) величину  $\Delta v / v_0$ , находим

$$k' = G(K)^\beta, \quad (17)$$

где

$$\lg G = A_1 - AB_1/B, \quad \beta = B_1/B. \quad (18)$$

Равенство (17) представляет собой не что иное, как известное соотношение Брэнстеда, выполняющееся для большого числа реакций. В какой степени коэффициенты  $\beta$  и  $G$ , определенные из уравнений (18), совпадают со значениями, найденными непосредственно, можно видеть на примере разложения нитрамида в воде в присутствии аминов<sup>(3)</sup>. Зависимость логарифма скорости этой реакции от смещения частоты можно выразить равенством\* (см. рис. 1):

$$\lg k = -11,1 + 164 (\Delta v / v_0). \quad (19)$$

Отсюда находим  $\beta = 0,60$ ,  $\lg G = 5,3$ . По Брэнстеду значения этих постоянных:  $\beta = 0,75$ ,  $\lg G = 6,7$ . Заметим, что из равенств (10) и (16) вытекает соотношение Брэнстеда для реакции образования семикарбазонов, которое имеет вид  $k = 7,1 \cdot 10^6 (K)^{0,34}$ , где  $K$  — константа ионизации соответствующего кетона или альдегида.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
10 III 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Д. Соколов, ДАН, 58, 611 (1947). <sup>2</sup> W. Gordy and S. Stanford, J. Chem. Phys., 8, 170 (1940); W. Gordy, ibid., 9, 204 (1941). <sup>3</sup> J. Brønsted u. H. Duijs, Z. phys. Chem., A 117, 299 (1925).

\* Коэффициенты в уравнении (19) определены по методу наименьших квадратов.