

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

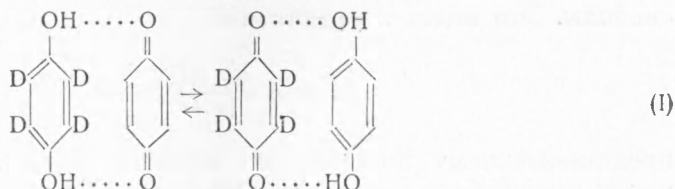
Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и И. П. ГРАГЕРОВ

**ВЫСОТА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА В ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ
БЕНЗОХИНГИДРОНА**

Потенциальная кривая атома водорода в водородных связях имеет два минимума, отвечающих двум равновесным положениям $X-H\cdots H$ и $H\cdots H-X$. От высоты разделяющего их барьера зависит характер связи и состояние в ней атома водорода. Если высота барьера соизмерима с нулевой энергией валентных колебаний $X-H$, то, благодаря частым переходам между обоими равновесными положениями, атом водорода в водородной связи делокализован. При более высоком барьере возможно существование двух таутомерных форм с кинетикой перехода, определяемой высотой барьера. При еще более высоком барьере атом водорода полностью локализован.

Теоретическое вычисление высоты рассматриваемого барьера предпринималось в ряде работ (^{2, 3, 7}); оно давало противоречивые результаты от нескольких единиц до нескольких десятков ккал/моль. Эта неопределенность объясняется рядом причин: недостоверностью спектральных данных (в частности, идентификации наблюдаемых частот) и междуатомных расстояний, влиянием соседних групп (³) и неправильностью аппроксимирования потенциальной функции сильно ангармоничных колебаний $X-H\cdots H$ водородной связи функцией Морзе или ее видоизменениями (⁴). К этому следует добавить, что в расчетах не учитывалась деформация самой потенциальной кривой в переходном состоянии, вызванная перестройкой также и других связей в молекуле.

До сих пор вопрос о степени локализации атома водорода в водородных связях был лишь в одном случае изучен экспериментально. Для этого одним из нас с Г. П. Миклухиным (¹) был исследован бензохингидрон, одно из ядер которого было мечено дейтерием. В этом случае миграция атома водорода может быть обнаружена после разделения хингидрона на хинон и гидрохинон по переходу дейтерия от одного из них к другому. Полной делокализации отвечало бы одинаковое содержание дейтерия в обоих ядрах.



В этой работе было найдено, что при умеренном и не слишком длительном нагревании атомы водорода полностью локализованы

у ядра гидрохинона. Это вместе с тем показывает в согласии с оптическими данными (6), что в указанных условиях хингидрон не распадается на соответствующие семихиноны.

Дальнейшее исследование показало, что при более высоких температурах переход (I) медленно совершается. Изучение его кинетики, составляющее содержание настоящей работы, дает путь экспериментального определения высоты потенциального барьера водородной связи, который с точностью до нулевой энергии колебаний $O-H$ равен энергии активации рассматриваемого превращения.

Последнее должно подчиняться уравнению обратимой мономолекулярной реакции $-\ln(1-x/x_\infty) = kt$, где x и x_∞ — доли дейтерия, перешедшего из гидрохинона в хинон к моменту t и в пределе, а $k = k_1 + k_2$ — сумма констант скорости прямой и обратной реакции.

В данном случае, где обе формы различаются лишь изотопным составом, можно считать $k_1 = k_2$ и $x_\infty = 0,5$.

Получение тяжелого хингидрона, его разделение и изотопный анализ были описаны в предыдущей работе. В отличие от нее, опыты велись в кварцевой посуде, так как было замечено каталитическое влияние стекла. Величины $-\ln(1-x/x_\infty)$ в функции времени, отвечающие опытным x для трех температур, представлены на рис. 1 в виде точек, каждая из которых отвечает отдельному опыту. Из рисунка видно, что мономолекулярная кинетика соблюдается примерно до $x = 0,1$. При более длительном нагревании она нарушается вследствие побочных процессов, природу которых нам не удалось установить. Во всяком случае, они не связаны с окислением, так как замена воздуха азотом в ампуле не влияла на величины x .

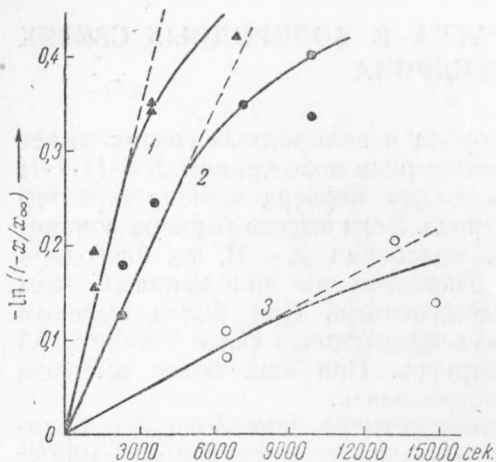


Рис. 1. 1—119,8°, $k = 7,08 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$; 2—115,06°, $k = 3,60 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$; 3—107,6°, $k = 0,89 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$

В области применимости мономолекулярного уравнения были интерполированы нанесенные на рисунке прямые, из наклона которых были получены для трех исследованных температур величины k , указанные в подписи к рис. 1. Они хорошо удовлетворяют уравнению $\lg k = 24,070 - 11,00 \cdot 10^3 (1/T)$. Вычисляемая отсюда обычным путем энергия активации 50314 кал/моль, однако, ниже действительной, так как она предполагает распределение энергии по двум квадратичным членам.

Это упрощение, допустимое для бимолекулярных реакций в газах или растворах, здесь непригодно, так как при мономолекулярном распаде такой сложной молекулы, как бензохингидрон, нужно учитывать распределение энергии активации по многим колебательным степеням свободы. Это ведет к уравнению:

$$\dot{k} = A \frac{(E/RT)^{m-1}}{(m-1)!} e^{-E/RT},$$

представляющему достаточное приближение (5). Величина m равна числу степеней свободы, из колебательной энергии которых складается энергия активации. Сравнение величин $d \ln k / d(1/T)$ из этого уравнения и приведенного выше экспериментального дает $E = 50314 + RT(m-1)$.

Можно предполагать, что внутренние колебания бензольных ядер слабо связаны с внешними. Тогда бензохингидрон следует рассматривать как систему из 8 колеблющихся центров с $m = 18$. Это дает энергию активации 63380. С этими величинами для E и m рассматриваемое уравнение хорошо отвечает экспериментальным константам скорости при $A = 3,2 \cdot 10^{13}$.

Найденная величина энергии активации в 63 ккал/моль близка к верхнему пределу истинного значения. Недостоверность в выборе числа m и некоторый разброс экспериментальных точек могут внести в нее ошибку в несколько ккал/моль.

Есть все основания предполагать, что переход атомов водорода в обеих водородных связях бензохингидрона происходит в кинетическом смысле одновременно. С этим согласуется отсутствие признаков распада этого вещества на семихиноны (см. выше). Поэтому высота каждого потенциального барьера равна округленно 32 ккал/моль от нулевого колебательного уровня или 37 ккал/моль от дна потенциальной ямы. Эта сравнительно большая величина объясняется глубокой перестройкой связей, сопровождающей превращение (I).

Большая величина предэкспоненциального фактора, равного 10^{31} сек^{-1} , по сравнению с обычно наблюдаемыми в газовых реакциях объясняется, вероятно, тем, что здесь активация происходит путем передачи колебательной энергии в кристаллической решетке (а не наступательной при соударении молекул). Возможно, что она отчасти связана с тем, что превращение (I) передается цепным путем в решетке бензохингидрона.

Найденная нами экспериментальная высота потенциального барьера водородной связи в бензохингидроне находится в качественном согласии с вычисленной в новых работах М. И. Батуева⁽³⁾ и М. А. Ковнера и В. А. Чуенкова⁽⁷⁾ для димеров предельных карбоновых кислот. По указанным выше причинам количественное сравнение не имеет смысла.

Выражаем благодарность Г. П. Миклухину и проф. В. А. Ройтеру за ценные советы.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии Наук УССР

Поступило
7 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Грагеров и Г. П. Миклухин, ДАН, **62**, 79 (1948); ЖФХ, **24**, 582 (1950). ² M. L. Huggins, Journ. Am. Chem. Soc., **58**, 694 (1936); A. R. Ubbelohde and L. Woodward, Proc. Roy. Soc., **185**, 448 (1946); W. P. Mason, Phys. Rev., **72**, 854 (1947); G. Glockler and G. E. Evans, Journ. Chem. Phys., **10**, 607 (1942). ³ М. И. Батуев, ЖФХ, **23**, 1405 (1949). ⁴ Б. И. Степанов, ЖФХ, **19**, 507 (1945); **20**, 907 (1946). ⁵ Р. Фаулери и Б. Гургенгейм, Статистическая термодинамика, 1949, стр. 588. ⁶ L. Michaelis and S. Granick, Journ. Am. Chem. Soc., **66**, 1023 (1944). ⁷ М. А. Ковнер и В. А. Чуенков, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 335 (1950).