

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Н. Д. Соколов

СОДЕРЖАНИЕ

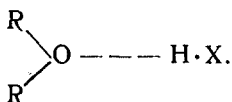
§ 1.	Краткий исторический обзор	205
§ 2.	Общие сведения о водородной связи	208
§ 3.	Простейшие проявления водородной связи	213
§ 4.	Спектроскопические проявления водородной связи (колебательные спектры)	219
§ 5.	Недостаточность простой электростатической концепции водородной связи	231
§ 6.	Квантовомеханическая трактовка водородной связи	236
§ 7.	Вычисление частот колебаний группы АН в комплексе с водородной связью	243
§ 8.	О происхождении полосы в колебательном спектре водородной связи	249
§ 9.	Другие физические проявления водородной связи (Электронные спектры. Магнитные спектры)	254
§ 10.	Водородная связь и процессы перехода протона	261
	Цитированная литература	275

§ 1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В природе существует довольно много веществ, в которых атом водорода способен соединить два атома других элементов, входящих в две разные или одну и ту же молекулу. Об этом свидетельствует ряд особенностей, которыми обладают эти вещества. Сюда относятся ассоциация молекул в жидкой фазе и связанные с этим свойства жидкостей, повышенные значения температуры плавления и кипения, «аномалии» в растворимости и давлении насыщенного пара, особенности в спектрах и др. Элементами, способными соединяться посредством «водородной связи», являются главным образом кислород, азот и фтор, а в некоторых случаях также и некоторые другие (например, хлор, сера).

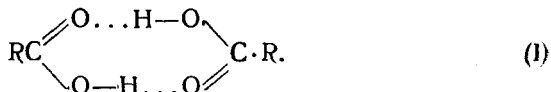
Впервые гипотеза о возможности соединения атома водорода одновременно с двумя другими атомами была высказана М. А. Ильинским в 1887 г. в связи с его идеями о делимости валентности элементов¹. Приблизительно в это же время стали накапливаться экспериментальные данные о молекулярном весе различных соединений,

определяемом путём измерения температуры замерзания или кипения, а также давления насыщенного пара. Было замечено, что в таких растворителях, как бензол, молекулярный вес веществ, содержащих гидроксильные группы, заметно превышает молекулярный вес, соответствующий химической формуле данного соединения, что означает наличие сильной ассоциации. В то же время в веществах, в которых гидроксил OH заменён на алкоксильную группу OCH_3 , ассоциация отсутствует. Нернст в 1891 г. отмечает различную способность веществ к ассоциации в зависимости от природы растворителя². Рассматривая вопрос о распределении бензойной кислоты между бензолом и водой, он приходит к выводу, что в бензоле кислота существует в виде двойных молекул, а в воде — в виде единичных молекул. Начиная с 1893 г., Ауверс³ публикует систематические исследования ассоциации различных соединений и устанавливает ряд важных закономерностей; в частности, он показал, что к ассоциации способны не только вещества, содержащие гидроксил, но также и вещества, содержащие группу NH . Однако все эти факты явно не укладывались в рамки существовавшей в то время теории валентности и потому были оторваны от развития теории химического строения в целом. Только в начале XX века, с появлением координационной теории Вернера, они были интерпретированы с точки зрения этой теории, как проявление двухвалентности атома водорода. Связь атома водорода, например, гидроксильной группы со вторым атомом кислорода Вернер⁴ трактовал как связь координационную и изображал её следующим образом:

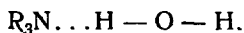


Координационная теория способствовала систематизации имевшихся в то время фактов и легла в основу дальнейшего развития представлений о водородной связи.

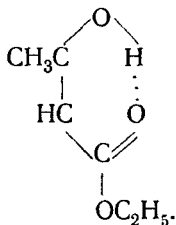
С точки зрения координационной теории Пфейфер⁵ исследовал различные межмолекулярные соединения, причём при их трактовке предполагал, что атом водорода обладает побочной валентностью. В частности, в 1914 г. он первый предложил ныне твёрдо обоснованную циклическую формулу для димеров карбоновых кислот



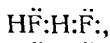
Мур и Уинмил⁶ в 1912 г. объяснили неполную ионизацию алифатических аминов в воде существованием комплексов типа



В 1909 г. Ганч ввёл в органическую химию представление о внутримолекулярной водородной связи. В дальнейшем он⁷, а также Пфейфер⁸ на этой основе объяснили строение и свойства ряда органических соединений, как, например, энольной формы ацетоксусного эфира



Хаггинс⁹, а затем Латимерр и Радебуш¹⁰ дали первую электронную интерпретацию водородной связи на основе теории валентности Льюиса. Исходя из координационной теории Вернера, они предположили, что атом водорода в соединениях с водородной связью может одновременно удерживать около себя две электронные пары и, таким образом, осуществлять ковалентные связи с двумя электроотрицательными атомами. Схематически это изображалось следующим образом:



где точки обозначают электроны. Это представление широко применялось в многочисленных работах Сиджвика для объяснения различных физико-химических свойств веществ с водородными связями (см.¹¹, где приведена соответствующая литература). В 1928 г. Полинг¹² выступает с критикой этой точки зрения, утверждая, что водородная связь обусловлена ионными силами. Последняя точка зрения вскоре стала господствовать в литературе.

С развитием новейших физических методов исследования были открыты новые проявления водородной связи и тем самым получены новые доказательства её существования и более полно изучены её свойства. Так, например, результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов не только с несомненностью засвидетельствовали наличие в определённых случаях водородных связей, но и дали ценные сведения о её геометрии. Полинг и Броквей¹³ электронографически установили, что димеры муравьиной кислоты в газовой фазе действительно имеют строение (I), которое было предложено для карбоновых кислот ещё Пфейфером.

Спектроскопические исследования комплексов с водородной связью позволили открыть весьма характерные и важные её проявления. Первые систематические исследования колебательных

спектров комплексов с водородной связью, давшие важные результаты, осуществили Гильберт, Вульф, Гендрикс и Лиддел¹⁴, Эррера и Моле¹⁵ (см. также¹⁶). В дальнейшем число работ, посвящённых исследованию водородной связи при помощи инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света, быстро увеличивалось и в настоящее время по этому вопросу имеется весьма обширная литература*). Первые исследования электронных спектров соединений, содержащих внутримолекулярную водородную связь, принадлежат Бэли с сотрудниками²⁰ и Н. А. Вальяшко²¹.

Спектроскопические исследования показали, что химические связи и электронное строение молекул и отдельных групп, соединяемых водородным мостиком А—Н...В, претерпевают характерные изменения. При образовании водородного мостика сильно изменяются частота, ширина и интенсивность спектральной полосы, характерной для колебаний группы АН, полоса поглощения в электронном спектре в ряде случаев значительно смещается в длинноволновую сторону.

Важные сведения о свойствах и природе водородной связи были получены также путём измерений диэлектрической постоянной, молекулярной рефракции и других физических свойств веществ, содержащих водородные мостики.

§ 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Как указывалось выше, водородные связи А—Н...В образуются преимущественно в тех случаях, когда А, В суть О, N, F, иногда Cl и S. В некоторых молекулах с внутримолекулярной водородной связью в качестве В выступают также Br и J. Связь С—Н может входить в водородный мостик С—Н...В в очень редких случаях, именно, когда атом С соединён с сильно электроотрицательной группой, как, например, в цианистом водороде ($N \equiv C - H$) или хлороформе ($Cl_3C - H$).

Расстояния между атомами А и В, соединёнными водородной связью, заметно короче, чем при отсутствии последней. Например, расстояние О...О в комплексах $RO - H \dots OR_1$ составляет для разных веществ приблизительно от 2,5 до 2,8 Å. Расстояние О...О при отсутствии водородной связи, когда молекулы ROH и OR_1 взаимодействуют при помощи обычных ван-дер-ваальсовских сил, можно оценить следующим образом. Расстояние О—Н равно $\sim 1,0$ Å, ван-дер-ваальсовские радиусы атомов Н и О равны соответственно 1,2 Å и 1,4 Å; следовательно, для расстояния О...О при этом получилось бы $\sim 3,6$ Å, т. е. значительно больше, чем в действительности. Этот факт непосредственно свидетельствует о том, что

*) Литературную сводку до 1946 г. вкл. см. 17. См. также 18, 19.

силы, обуславливающие образование водородных связей, значительно превышают силы обычного ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Опыт показывает, что если расстояние А...В значительно больше некоторого характерного для данной пары атомов расстояния, то водородной связи А—Н...В между ними не образуется. Следовательно, возможность достаточного сближения атомов А и В является одним из условий образования водородной связи. В таблице I приведены значения длин А...В некоторых водородных

Таблица 1
Расстояния А...В в водородных связях ²²

Соединение	А—Н...В	Расстояние А...В (Å)	Принадлежность групп	
			А—Н	В
Ацетилен-дикарбоновая кислота · 2Н ₂ О	О—Н...О	2,56	Карбоксил. группа	Вода Карбон. группа Карбокс. группа
Щавелевая кислота	О—Н...О	2,50		
Ацетилглицин	О—Н...О	2,56		
Салициловая кислота ²³	О—Н...О	2,63		
Цитидин	О—Н...О	2,59	Гидроксил	Гидроксил
Перекись водорода	О—Н...О	2,74		
Мочевина · Н ₂ О ₂	О—Н...О	2,83	Вода	Вода
Лёд	О—Н...О	2,78		
Цитидин	О—Н...N	2,63		
Ацетамид	N—Н...O	2,87		
Цитидин	N—Н...O	2,83		
Мочевина	N—Н...O	2,99		
Азид аммония	N—Н...N	2,93		
Меламин	N—Н...N	3,00		
Гидразин · 2НСl	N—Н...Cl	3,00		
Мета-толидин · 2НСl	N—Н...Cl	3,02		
Мета-толидин · 2НСl	N—Н...Cl	3,05		
Мета-толидин · 2НСl	N—Н...Cl	3,10		
Гидразин · 2НСl	N—Н...Cl	3,10		
Мета-толидин · 2НСl	N—Н...Cl	3,10		
Мета-толидин · 2НСl	N—Н...Cl	3,22		
Мета-толидин · 2НСl	N—Н...Cl	3,26		
NH ₄ F	F—Н...F	2,63		
KHF ₂	F—Н...F	2,26		
HF ^{22a}	F—Н...F	2,49		

связей, заимствованные в качестве примеров из сводки²². Из таблицы I, в частности, следует, что расстояние А...В для одной и той же пары атомов А, В может заметно варьировать при переходе от одного вещества к другому, а для данного вещества — в зависимости от природы атомных групп, в состав которых они входят.

В принципе существуют две возможности для положения атома Н в комплексе А — Н...В.

1) Атом Н связан с А намного прочнее, чем с В; для перехода протона от А к В и образования комплекса $A \cdots (HB)^+$ необходима затрата энергии. Потенциальная энергия системы А — Н...В в зависимости от положения протона при этом изображается кривой, имеющей два минимума, разделённых более или менее высоким барьером (рис. 1).

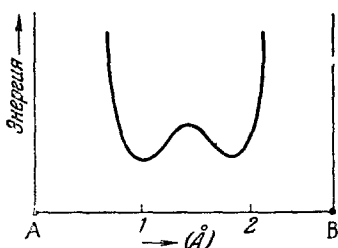


Рис. 1. Потенциальная кривая системы А — Н...В с двумя ямами.

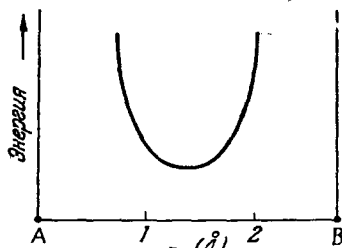


Рис. 2. Потенциальная кривая системы А — Н...В с одной ямой.

2) Атом Н в комплексе А — Н...В связан с А и В приблизительно в одинаковой степени; следовательно, при сближении АН и В и образовании комплекса связь А — Н претерпевает сильное растяжение. Зависимость потенциальной энергии от положения протона выразится при этом кривой с одним минимумом (рис. 2).

Согласно опытным данным водородная связь обычно намного слабее ковалентной связи А — Н (например, для воды и спиртов энергия связи Н...О приблизительно в 20 раз меньше энергии связи О — Н); кроме того, как известно, образование водородной связи при сближении А — Н и В не требует энергии активации. Учитывая эти факты, можно заранее ожидать, что длина связи А — Н в комплексе А — Н...В сравнительно мало отличается от длины изолированной связи А — Н и что расстояние Н...В, наоборот, сравнительно, велико. Так, например, для случая линейного комплекса О — Н...О находим $R_{H \cdots O} \approx R_{O \cdots O} - R_{O-H} \approx 1,7 \text{ \AA}$.

Экспериментальные данные подтверждают эти ожидания. Как показал Полинг^{23а}, значение остаточной энтропии льда, в кото-

ром молекулы связаны водородными связями, согласуется с представлением, что для каждого протона имеются две потенциальные ямы (рис. 1) и не совместимо с представлением о существовании одной потенциальной ямы (рис. 2).

Развитый за последние 10 лет новый метод исследования структуры молекул при помощи нейтронографии позволяет более точно фиксировать положение протона в водородных связях. Этим методом для случая воды окончательно была доказана справедливость первого предположения²⁴. К такому же выводу приводит применение рентгеноструктурного анализа, развитие которого в последние годы привело к возможности путём измерений распределения электронной плотности приближённо фиксировать атомы водорода *). На рис. 7,а (см. ниже) приведены междядерные расстояния в кристаллической салициловой кислоте по данным Кочрана²³. Межатомное расстояние O—H при наличии водородной связи мало отличается от его значения в изолированных молекулах ($\sim 0,97 \text{ \AA}$). Аналогичный результат был получен для связи N—H методом ядерного магнитного резонанса^{24а}.

По всей вероятности, в подавляющем большинстве случаев длина связи A—H при образовании водородного мостика изменяется незначительно. (По этому вопросу см., например^{19, 22}.)

Однако, как исключение, существуют системы, потенциальная энергия которых имеет одну потенциальную яму. К таким системам следует, видимо, отнести ион (FHF)⁻²⁵, а также молекулу диметилглиоксима никеля^{25а, 46а}.

Поскольку в образовании водородной связи атом H играет специфическую роль, строго говоря, в качестве необходимого критерия наличия этой связи следует привлекать не расстояние A...B, а расстояние между атомами H и B.

В случае межмолекулярной водородной связи взаимная ориентация молекул определяется, в основном, последней и потому атомы A, H и B в комплексе A—H...B, повидимому, всегда расположены практически на одной прямой и оба критерия по существу совпадают. Если же речь идёт о внутримолекулярной водородной связи, то положение атома H и расстояние H...B, в основном, определяется структурой соответствующей части молекулярного скелета, которая, вероятно, лишь весьма незначительно может изменяться под влиянием водородной связи. В случае расположения атома H недалеко от прямой, проходящей через A и B, для суждения о возможности образования связи попрежнему достаточно знать расстояние A...B, которое должно иметь приблизительно те же значения, что и при межмолекулярной водородной

*) Погрешность в определении положения атомов H этим методом составляет, вероятно, около $0,1 \text{ \AA}$. Поэтому точность приведённых на рис. 7,а значений длин связей O—H и H...O, повидимому, преувеличена.

связи. Если атом Н расположен в стороне от указанной прямой, то необходимо иметь сведения о самом расстоянии $H \dots B$, которое часто можно определить из структурных данных.

Энергия водородной связи, т. е. энергия, необходимая для проведения процесса $RA - H \dots BR_1 \rightarrow RAH + BR_1$, составляет обычно от 4 до 8 ккал. Эта энергия мала по сравнению с энергией ковалентных связей, составляющей 50—100 ккал, но превосходит энергию обычного ван-дер-ваальсовского взаимодействия, составляющую 2—3 ккал.

Точное определение энергии требует тонкой экспериментальной техники и было осуществлено для весьма немногих систем. Грубое представление о величине энергии водородной связи (ϵ) можно непосредственно получить из данных, например, о теплоте испарения жидкостей, в которых взаимодействие молекул, в основном, обусловлено водородными связями. Так, в случае воды, в которой каждая молекула связана с другими при помощи двух водородных мостиков, для определения энергии разрыва одного из них молярную теплоту испарения (10,4 ккал) следует разделить пополам; таким образом находим $\epsilon \approx 5,2$ ккал. Наиболее точные измерения энергии водородных связей были произведены спектроскопическим методом. В таблице V (стр. 229) приведены значения ϵ для некоторых веществ.

По вопросу о природе водородной связи в литературе нет единого мнения. Существуют две точки зрения. Как упоминалось выше, согласно наиболее распространённому мнению, водородная связь обусловлена простым электростатическим притяжением диполей или остаточных зарядов взаимодействующих групп и для своего объяснения не требует учёта квантовых свойств электронов. Согласно другой точке зрения указанные силы, хотя и играют важную роль в образовании водородной связи, но принципиально недостаточны для объяснения всех её проявлений. На этом вопросе мы остановимся ниже (§§ 5, 6). Здесь же следует отметить следующее.

Все основные проявления водородной связи можно подразделить на две группы. К одной из них относятся такие её проявления, которые не связаны с природой водородной связи и для объяснения которых достаточно только предположения о том, что атом Н при определённых условиях может соединить два других атома, в результате чего образуется устойчивый комплекс. Исследование этой группы проявлений водородной связи очевидно может дать мало сведений о её природе. Сюда относятся простейшие явления, непосредственно обусловленные ассоциацией молекул: увеличение кажущегося молекулярного веса вещества, влияние водородной связи на температуру и теплоту плавления и кипения, на растворимость, на давление насыщенного пара, на теплоту сублимации и др. Сюда же относятся соответствующие явления, обусловленные внутримолекулярной водородной связью.

К другой группе относятся такие проявления водородной связи, на которых существенно сказывается её природа и для объяснения которых, помимо гипотезы об ассоциации молекул (или молекулярных групп), необходимо более или менее детальное представление об электронном строении и «механизме» образования водородной связи. Исследование этой группы явлений, очевидно, может дать основную информацию об её природе. Сюда относятся прежде всего спектроскопические, а также некоторые другие проявления водородной связи.

§ 3. ПРОСТЕЙШИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Как упоминалось выше, ещё в конце XIX века при криоскопических и эбулиоскопических измерениях было замечено, что молекулярный вес некоторых веществ, содержащих группы OH и NH, заметно больше того значения, которое следует из соответствующих химических формул, в то время как для веществ, не содержащих указанных групп, молекулярный вес, измеренный при тех же условиях, имел практически «нормальное» значение.

На рис. 3 изображена для ряда веществ зависимость средней степени (f) ассоциации (отношения измеренного молекулярного веса к молекулярному весу, соответствующему химической формуле данного вещества) от их концентрации в бензоле. Очевидно, ход этих кривых непосредственно объясняется образованием водородных связей между молекулами, содержащими группы OH или NH (кривые 1—6) и отсутствием таковых у остальных веществ (кривые 7—8). Из рис. 3, в частности, следует, что образование водородной связи не определяется дипольным моментом молекул, поскольку, например, нитробензол, имеющий наибольший дипольный момент из всех приведенных на рис. 3 веществ, практически не ассоциирован.

Ассоциированные молекулы в жидкой фазе образуют более или менее сложные агрегаты. Так, согласно рентгенографическим

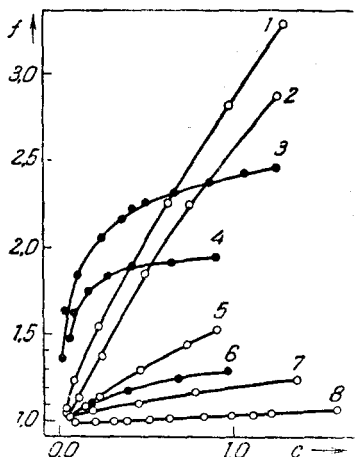


Рис. 3. Зависимость степени ассоциации типичных ассоциированных веществ от их концентрации в бензоле²⁶: 1—форманилид, 2—этиловый спирт, 3—ацетоксим, 4— α -оксим камфоры, 5—бензогидрол, 6—анилин, 7—нитробензол (для сравнения), 8—нафталин (для сравнения).

данным Захариазена²⁷ и Гарви²⁸ метиловый и этиловый спирты в жидком состоянии образуют комплексы, изображённые на рис. 4. В нейтральных растворах при малых концентрациях подобные

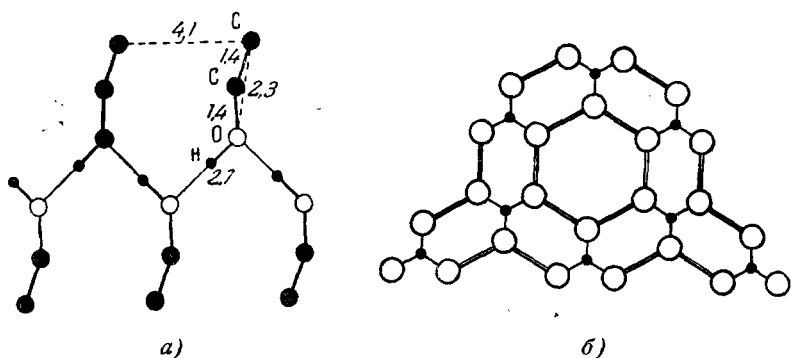


Рис. 4. а) Цепная ассоциация молекул этилового спирта (по Захариазену²⁷ и Гарвею²⁸). б) Расположение атомов в слое кристалла борной кислоты²⁷. Большие кружки — атомы кислорода, малые — атомы бора; двойные линии — водородные связи (атомы водорода не показаны).

ассоциаты только ещё начинают образовываться. Для карбоновых кислот (за исключением муравьиной кислоты, см. ниже) и оксимов в жидкой фазе, так же как и в газовой, повидимому, типична циклическая димеризация (см. например 1).

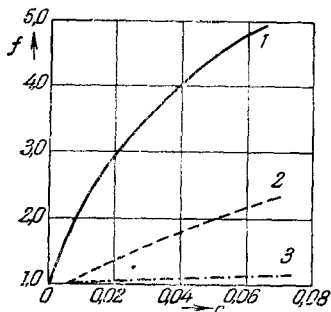
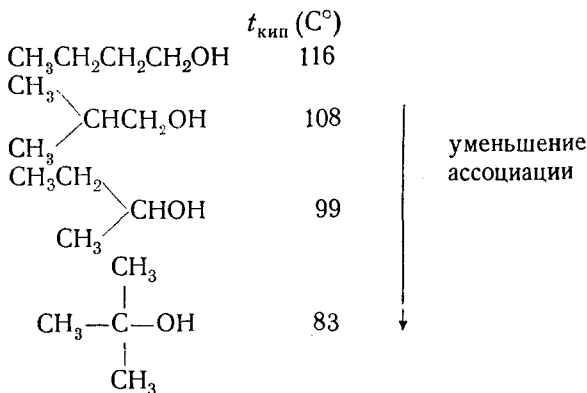


Рис. 5. Средняя степень ассоциации этилового спирта в циклогексане (кривая 1), в бензоле (кривая 2) и в диоксане (кривая 3) в зависимости от молярной концентрации²⁹.

Фтористый водород в газовой фазе образует циклические комплексы из нескольких молекул, например $(\text{HF})_6$ ^{35, 37}.

Степень ассоциации вещества сильно зависит от природы растворителя. Так, согласно рис. 5, средняя степень полимеризации этилового спирта в циклогексане в 3—4 раза больше, чем в бензоле, а в диоксане практически отсутствует. Последнее обстоятельство легко объясняется тем, что молекулы спирта легко образуют водородные связи с молекулами диоксана, имеющего атомы кислорода, что и препятствует ассоциации. При этом, естественно, устанавливается равновесие между комплексами «спирт + диоксан» и «спирт + спирт». Закономерное уменьшение степени ассоциации и понижение точки кипения наблюдается для бутиловых спиртов, если их расположить в ряд по возрастанию степени разветвленности

углеродной цепочки.



Такая закономерность может быть обусловлена двумя обстоятельствами—во-первых, стерическими препятствиями, которые возникают при сближении двух молекул; по мере увеличения разветвлённости углеродной цепочки эти препятствия, очевидно, растут; во-вторых, уменьшением эффективного положительного заряда водорода по мере увеличения числа метильных групп, непосредственно связанных с группой СОН . Как мы увидим ниже, роль этого заряда в образовании водородной связи признаётся в любой из существующих точек зрения на её природу. Отметим, что кислотность бутиловых спиртов уменьшается в том же направлении, что и степень ассоциации.

Образование внутримолекулярной водородной связи, очевидно, должно резко снижать ассоциацию молекул друг с другом. На рис. 6 изображена зависимость от концентрации степени ассоциации орто-, мета- и параоксисензальдегидов в нафталине (криоскопические измерения). Как и можно было ожидать, для ортоизомера

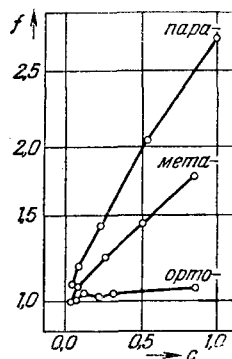
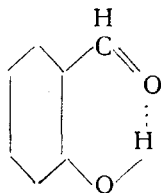


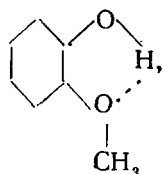
Рис. 6. Зависимость средней степени ассоциации орто-мета- и параоксисензальдегидов от концентрации в нафталине ²⁶.



ассоциация почти отсутствует.

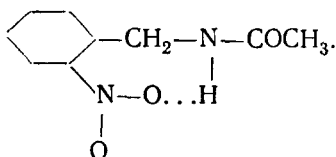
Анализ опытных данных показывает, что наиболее устойчивы те внутримолекулярные водородные мостики, при которых связь

Н...В представляет собой сторону шестиугольника, как, например, в орто-оксибензоальдегиде, ортонитрофеноле и др. Существуют внутримолекулярные водородные связи и при пятичленных кольцах, как, например, в орто-метоксифеноле (гваяколе)



(III)

а также при семичленных кольцах, например,



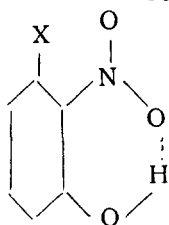
Однако здесь, особенно в последнем случае, связи Н...В заметно слабее и различие между орто-изомерами, с одной стороны, и мета- и пара-изомерами, с другой стороны, в смысле их степени ассоциации сглажено.

Главная причина пониженной устойчивости пяти- и семичленных колец с водородной связью заключается, повидимому, в большом расстоянии между атомами Н и В. Это расстояние трудно оценить. Например, в орто-метоксифеноле (III) расстояние Н...О равно приблизительно $2,3 \text{ \AA}^*$ (рис. 7, б), в то время как согласно²³ в салициловой кислоте оно составляет около $1,7 \text{ \AA}$ (рис. 7, а).

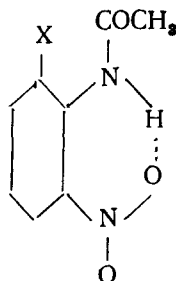
Заметим, что увеличение расстояния Н...В и исчезновение внутримолекулярной связи может происходить под влиянием нового заместителя. Так, например, если в орто-нитрофенол ввести заместитель X, имеющий большой молекулярный объём, в положение, показанное на схеме (IV), то под его влиянием группа NO_2 может повернуться вокруг оси C—N на некоторый угол, что, очевидно, может сопровождаться разрывом связи О...Н. Такой же результат получится, если в молекулу нитроацетанилида в положение, показанное на схеме (V), ввести заместитель X, ко-

*) При этой оценке неизвестные значения длин связей и валентных углов в (III) полагались равными соответствующим значениям в других аналогичных молекулах, геометрия которых изучена. См. также сноску на стр. 211.

торый в силу своего большого объёма вызывает поворот ацетанилидной группы вокруг оси С—N.

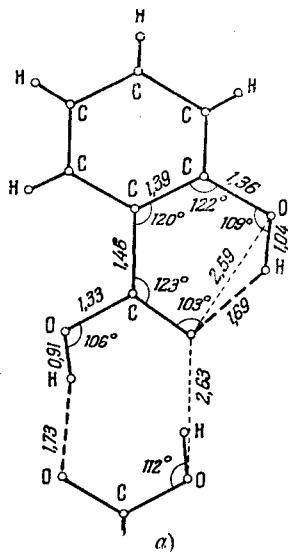


(IV)

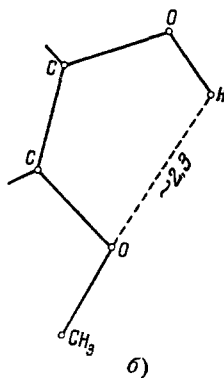


(V)

Отличие ортоизомеров от мета- и парапроизводных фенолов и аминов проявляется не только в степени ассоциации, но также и в давлении пара, в поверхностном натяжении, теплоте сублимации и др. Естественно, что благодаря отсутствию ассоциации, например в ортонитрофеноле, давление его насыщенного пара значительно выше, а поверхностное натяжение, теп-



а)



б)

Рис. 7. Межядерные расстояния в соединениях с водородной связью: а) салициловая кислота²³, б) орто-метоксифенол.

лота сублимации, плотность, температуры плавления и кипения ниже, чем у мета- и пара-изомеров (табл. II).

Разность теплот сублимации орто- и мета- или орто- и пара-изомеров приближённо представляет собой энергию межмолекулярной водородной связи в нитрофеноле. Согласно данным таблицы II она составляет 4,4—5,3 ккал.

Ассоциация молекул в жидкой фазе посредством водородной связи отражается также на диэлектрической постоянной. Если жидкость не ассоциирована, то, как известно, между её диэлектри-

Таблица II

Давление насыщенного пара (p), поверхностное натяжение (σ), теплота сублимации (λ), плотность (ρ), температуры плавления ($t_{пл}$) и кипения ($t_{кип}$) нитрофенолов

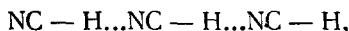
	$(p \text{ } 10^6 \text{ } ^\circ \text{C})$ мм рт. ст. ³⁰	σ^{31} (125° C)	λ^{32} (ккал/моль)	ρ^{33} (125° C)	$(t_{пл} \text{ } ^\circ \text{C})$	$(t_{кип} \text{ } ^\circ \text{C})$
Орто . . .	2,92	31,1	17,5	1,205	45	214
Мета . . .	0,196	39,5	21,9	1,259	96	—
Пара . . .	0,083	42,5	22,8	1,266	113	295

ческой постоянной D и дипольным моментом μ её молекул существует следующее соотношение:

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3,1)$$

где M — молекулярный вес, N — число Авогадро, α — поляризуемость. Для жидкостей, ассоциированных посредством водородных связей, это соотношение не выполняется³⁴. Для большинства таких веществ (спирты, вода, амиды, фтористый водород, цианистый водород и др.) истинное значение D превышает вычисленное по формуле (3,1). Например, для жидкого цианистого водорода $D = 116$; согласно Полингу³⁵ это значение приблизительно в три раза больше того, которое следовало бы ожидать для цианистого водорода, если исходить из значения дипольного момента отдельной молекулы ($\mu \approx 3 \cdot 10^{-18}$ абс. ед.).

Экспериментальное значение D можно объяснить, предположив, что молекулы HCN частично ассоциированы посредством водородных связей и образуют цепочки вида



причём средняя степень ассоциации приблизительно равна 3. Для некоторых других веществ, как, например, для уксусной, пропионовой и бутириновой кислот, истинное значение D оказывается ниже вычисленного по формуле (3,1). Это можно объяснить образованием в жидкой фазе симметричных циклических димеров вида (I), что хорошо согласуется с другими экспериментальными данными. Так, для уксусной кислоты, растворённой в бензоле, молекуляр-

ный вес соответствует двойной молекуле, а дипольный момент равен нулю. Заметим, что диэлектрическая постоянная муравьиной кислоты оказывается выше значения, вычисленного по формуле (3,1); это, повидимому, свидетельствует о том, что в данном случае в жидкой фазе наряду с циклической ассоциацией осуществляется цепочечная ассоциация.

Водородная связь играет определённую роль также в некоторых адсорбционных явлениях. Так, высокая способность волокон шерсти и хлопка адсорбировать воду объясняется образованием водородных связей. Согласно представлениям М. М. Дубинина, А. В. Киселёва и их сотрудников^{35а}, адсорбция воды активными углями обусловлена водородными связями, образующимися между поверхностными окислами, играющими роль первичных адсорбционных центров, и молекулами воды, которые в свою очередь становятся вторичными центрами для дальнейшей адсорбции.

Мы видим, таким образом, что рассмотренные явления действительно можно удовлетворительно объяснить, исходя из одного только предположения об образовании слабой связи между двумя молекулами или атомными группами посредством атома Н*).

Перейдём теперь к явлениям, для объяснения которых необходимы предположения также и о природе этой связи.

§ 4. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ (КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ)

Спектроскопические методы изучения молекул несомненно дают более глубокие сведения об их строении, чем какие-либо другие физические методы исследования. В соответствии с этим изучение колебательных спектров соединений с водородной связью оказалось весьма плодотворным. Оно позволило не только выяснить различные новые стороны строения молекул, но и в значительной степени проникнуть в природу самой водородной связи.

Основные проявления водородной связи А—Н...В в колебательных спектрах мы рассмотрим на примере, когда группа А—Н представляет собой гидроксил (О—Н).

Как известно, гидроксильная группа обладает характеристической частотой валентных колебаний. Независимо от природы вещества, в которое входит группа ОН (спирты, фенолы, кислоты, вода и др.), в мономерных молекулах её основной тон лежит около 3600 см^{-1} (2,8 μ), первый оберто́н — около 7000 см^{-1} (1,4 μ), а второй оберто́н — вблизи $10\,000 \text{ см}^{-1}$ (1 μ). Так, например, при

*) Обзоры подобных проявлений водородной связи см. 26, 35, 36, 37.

малых концентрациях н-бутилового спирта, растворённого в CCl_4 , на кривой поглощения в инфракрасной области отчётливо виден пик ($\sim 3630 \text{ см}^{-1}$), соответствующий колебаниям группы OH отдельных молекул (рис. 8, а). При увеличении концентрации спирта (рис. 8, б, в) наряду с этой сравнительно узкой полоской

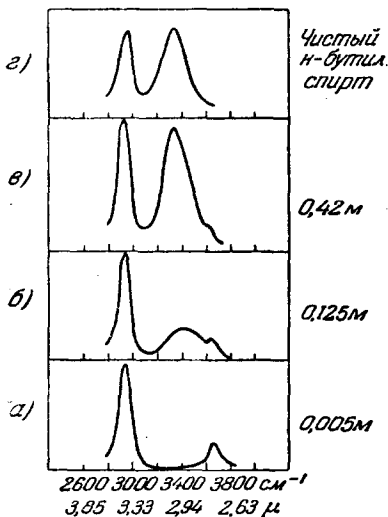


Рис. 8. Кривая поглощения н-бутилового спирта в CCl_4 (по Хойеру³⁷).

начинает появляться широкая интенсивная полоса, максимум которой сминут в сторону длинных волн на величину $\Delta\nu \sim 250 \text{ см}^{-1}$, не зависящую от концентрации спирта. Эта полоса обусловлена колебаниями группы OH в комплексе с водородной связью $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$. Интенсивность этой полосы растёт с увеличением концентрации, т. е. с увеличением степени ассоциации молекул спирта, а интенсивность первоначальной полоски падает. В чистом спирте (рис. 8, г) последняя исчезает, что означает отсутствие мономеров.

Подобный сдвиг частоты колебаний группы OH в сторону длинных волн на несколько сот см^{-1} и сильное расширение полосы, наблюдаемые как в инфракрасных спектрах, так и в спектрах комбинационного рассеяния света, являются характерными явлениями, сопровождающими образование водородной связи. Они наблюдались не только для группы OH , но также и для групп NH , HCl , HF , CH (например в CHCl_3), SH . (Литература см.^{17, 37})

Положение максимума, ширина и интенсивность полосы, отвечающей комплексу $\text{A} - \text{H} \dots \text{B}$, изменяются с температурой. Первые систематические исследования этой зависимости принадлежат Г. С. Ландсбергу и С. А. Ухолину³⁹, которые изучали спектры комбинационного рассеяния воды и метилового спирта в широком интервале изменения температуры и плотности. Как видно из рис. 9³⁷, интенсивность и ширина полосы при нагревании уменьшаются (см., однако, ^{39а, 40а}), её максимум смещается в сторону больших частот. При достаточно высокой температуре, отвечающей полному разрыву водородных связей, полоса вообще исчезает³⁹.

Появление смещённой широкой полосы при образовании водородной связи наблюдается при взаимодействии не только молекул

одного и того же вещества, но также и молекул различных веществ. Например, согласно данным В. М. Зезюлинского⁴⁰ в инфракрасном спектре слабого раствора фенола в CCl_4 наблюдается сравнительно узкая полоса с частотой 7050 см^{-1} , характерная для колебаний группы ОН (рис. 10, кривая 1). При добавлении к этому раствору ацетоуксусного эфира ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) интенсивность полосы резко падает и одновременно появляется широкая полоса, максимум которой соответствует 6000 см^{-1} (кривая 2, рис. 10). Подобное же влияние оказывает на спектр фенола

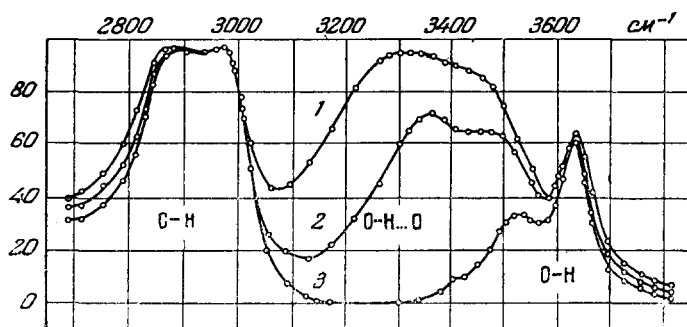


Рис. 9. Кривые поглощения этилового спирта в растворе CCl_4 (толщина слоя $0,5 \text{ см}$, концентрация $0,1 \text{ моль/л}$): 1 — 0°C , 2 — 20°C , 3 — 70°C (по Хойеру³⁷).

добавление ацетилацетона ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, кривая 3, рис. 10). Очевидно, в обоих случаях образуются водородные связи между молекулами фенола, с одной стороны, и молекулами третьего компонента, с другой стороны.

Возможность образования водородных мостиков $\text{RAN} \dots \text{BR}_1$ между молекулами различных веществ подтверждается данными о спектрах не только группы А — Н, но также и молекулы BR_1 . Например, при растворении лёгкой и тяжёлой воды в диоксане и ацетоне Горди⁴¹ наблюдал, что полосы чистого диоксана, соответствующие 1125 см^{-1} и 875 см^{-1} , под влиянием воды смещаются на 10 см^{-1} в сторону длинных волн, а частота колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ ацетона (1740 см^{-1}) смещается в ту же сторону на 30 см^{-1} , что было позднее подтверждено П. П. Шорыгиным^{42*}). Показательно, что приблизительно такое же смещение

*) Приведённые факты, как и вся совокупность экспериментальных данных о водородной связи, опровергают точку зрения В. М. Чулановского⁴³, согласно которой водородная связь может образовываться только между молекулами одного и того же вещества.

характерно для полос группы $C=O$ в карбоновых кислотах при их димеризации в газовой фазе^{38*}).

Горди и Станфорд⁴⁶ исследовали инфракрасные спектры тяжёлого метилового спирта (CH_3OD) в разнообразных растворителях BR_1 и установили, что смещение частоты группы OD под

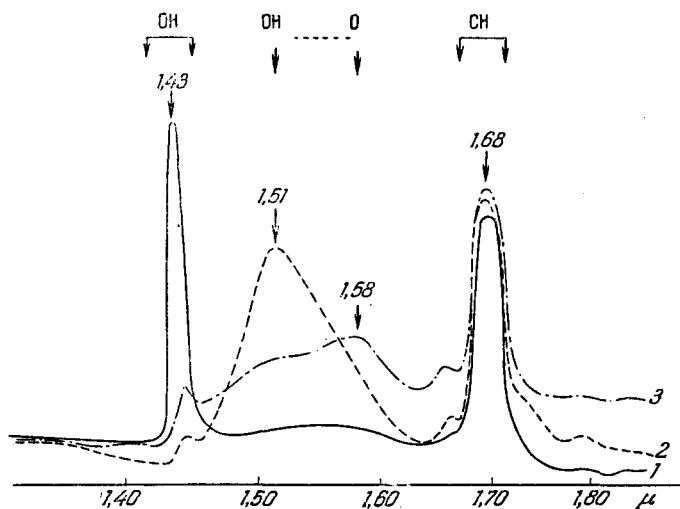


Рис. 10. Влияние третьего компонента на полосу OH фенола в растворе CCl_4 ; 1 — спектр поглощения 1,0 M раствора фенола в CCl_4 ; толщина слоя $d = 0,5$ cm ; 2 — спектр поглощения 2,25 M раствора ацетоуксусного эфира в 1,0 M растворе фенола в CCl_4 ; $d = 0,5$ cm ; 3 — спектр поглощения 2,9 M раствора ацетилацетона в 1,0 M растворе фенола в CCl_4 ; $d = 0,5$ cm (по В. М. Зезюлинскому⁴⁰).

влиянием водородной связи $CH_3O - D \dots BR_1$ с молекулами растворителя закономерно зависит от степени основности последнего. Именно оказалось, что существует линейная связь между указанным смещением частоты и логарифмом константы равновесия вещества BR_1 с H_2O , характеризующей способность BR_1 присоединять к себе протон с образованием иона $(HBR_1)^+$. Как видно из рис. 11, эта закономерность выполняется для ряда веществ, константа равновесия которых изменяется в огромном интервале: от 10^{-3} (пиперидин) до 10^{-25} (нитробензол).

*) По данным М. И. Батуева⁴⁴, в жидкой фазе группы $C=O$ в димерах карбоновых кислот имеют частоту около 1600 cm^{-1} . По данным Ш. Ш. Раскина и А. В. Сечкарева⁴⁵ группа $C=O$, например, бензойной кислоты в жидкой фазе ($250^\circ C$) обладает следующими частотами: 1656, 1695 (слабая полоска), 1730 cm^{-1} .

Позднее было установлено^{45а, 46а}, что для ряда кристаллов с водородными связями $\text{RAN} \dots \text{BR}_1$ (главным образом $\text{RON} \dots \text{OR}_1$) смещение частоты группы АН тем сильнее, чем меньше равновесное расстояние А...В в данном кристалле.

В таблице III приведены некоторые данные о влиянии среды на частоту основных колебаний АН и АД. Как можно видеть из таблицы III, величина относительного смещения частоты $\Delta\nu/\nu_0$ при переходе от газовой фазы к инертному растворителю (CCl_4 , C_6H_6 и т. д.) составляет 0,01—0,02, в то время как при переходе к жидкой фазе или к растворителю, образующему водородные связи, — 0,05 — 0,09 и даже 0,15.

Люттке и Мекке⁵³ провели систематическое исследование влияния различных растворителей на спектр группы ОН фенола. Они измеряли положение максимума, полуширину и интегральную интенсивность полосы ОН в области $10\ 300\ \text{см}^{-1}$ (второй обертоны). Поскольку авторы брали низкие концентрации фенола (0,05 моль/литр), все изменения в спектре могли быть обусловлены только влиянием среды.

Как следует из таблицы IV, величина смещения частоты не зависит от диэлектрической постоянной среды или дипольного момента молекул растворителя. Последнее особенно ясно проявляется при сравнении хлорбензола и бензола; при растворении фенола в последнем наряду с пиком, характерным для инертных растворителей ($10\ 330\ \text{см}^{-1}$), появляется второй пик, сдвинутый в длинноволновую сторону на $150\ \text{см}^{-1}$; это, повидимому, свидетельствует о том, что при определённой ориентации молекулы бензола и фенола могут соединиться друг с другом посредством

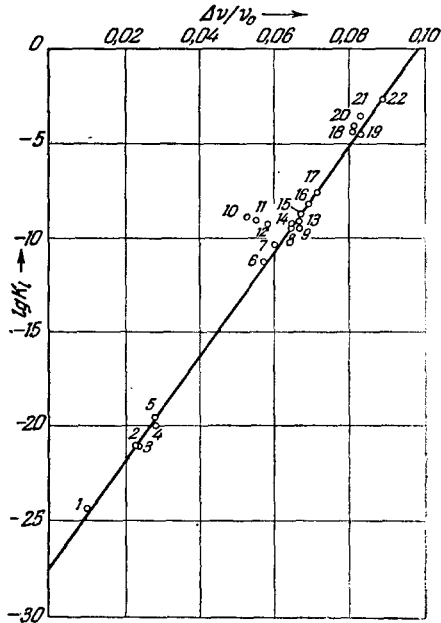


Рис. 11. Связь между константой равновесия $\text{H}_2\text{O} + \text{BR}_1 \rightleftharpoons \text{OH}^- + (\text{HBR}_1)^+$ (при различных BR_1) и смещением частоты (по Горди и Станфорду⁴⁶): 1 — нитробензол; 2 — бензил-бензоат; 3 — метил-бензоат; 4 — ацетофенон; 5 — пара-метилацетофенон; 6 — орто-хлоранилин; 7 — мета-хлоранилин; 8 — орто-толуидин; 9 — анилин; 10 — диметиланилин; 11 — этилтолуидин; 12 — метиланилин; 13 — хинолин; 14 — мета-толуидин; 15 — пиридин; 16 — хинольдин; 17 — α -пиколин; 18 — диметилбензиламин; 19 — бензиламин; 20 — трибутиламин; 21 — три-*n*-пропиламин; 22 — пиперидин.

Таблица III
Основные частоты колебаний АН и АД в различных средах
(в см^{-1} *)

Среда	H_2O^{19}		$\text{D}_2\text{O}^{19, 41}$		$\text{CH}_3\text{OH}^{39, 47}$	$\text{CH}_3\text{OD}^{46}$ и. к. с.	HCl^{19} и. к. с.	DCl^{19} и. к. с.	CH_3COOH
	и. к. с.	с. к. р.	и. к. с.	с. к. р.	с. к. р.				
Пары (ν_0) (монотомеры)	3756 (3652)	3654	2785	2666	3684 (3672)	2724	2889	2091	3578 ⁵¹ (с. к. р.)
Жидкая фаза	3400	3440	2507	2535	3402	2494	2701	1965	3040 ⁵² (и. к. с.)
Инертный растворитель	3705	3614	—	—	3611	2681	2865 ⁵⁰	—	—
Ацетон	3620	—	2624	—	3532	2584	—	—	—
Диоксан	3570 ⁴⁸	—	2632	—	3516	2584	2469 ⁴¹	—	—
Пиридин	3450 ⁴⁹	—	2519	—	3406	2500	—	—	—

*) Следует отметить, что в оригинальных работах большей частью не указана температура, при которой производились измерения. Сокращение «и. к. с.» означает «инфракрасные спектры», «с. к. р.» — «спектры комбинационного рассеяния».

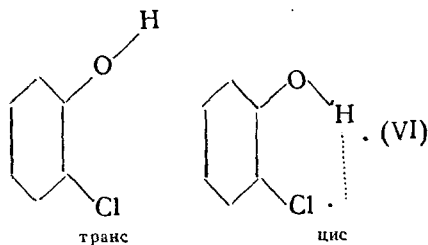
Таблица IV
Влияние растворителя на спектр группы ОН фенола
в области $10\ 300\ \text{см}^{-1}$

Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	Частота (см^{-1})		Интегральное поглощение		Полуширина полосы (см^{-1})	
		20° С	50° С	20° С	50° С	20° С	50° С
1. C_6H_{12}	2,02	10 340	10 355	8,0	8,8	100	100
2. CCl_4	2,24	10 330	10 340	8,2	8,8	110	110
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	3,82	10 285	10 300	7,7	8,0	160	130
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5,69	10 250	10 270	9,3	9,9	210	200
5. C_6H_6 I	—	10 175	10 200	} 7,8	8,2	270	290
II	2,28	10 330	10 330				
6. CH_3NO_2	39,4	10 160	10 190	4,5	5,6	370	340
7. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	4,37	10 130	10 160	6,2	7,5	430	420
8. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	18,0	~9 920	~10 000	2,8	4,0	540	500
9. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	18,0	~9 870	~9 900	2,6	3,1	650	720
10. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	4,33	~9 700	—	2,7	—	700	—

водородной связи*). Аналогично бензолу сдвинутый пик наблюдается и в случае некоторых других ароматических соединений^{53, 137}.

Из таблицы IV, далее, следует, что по мере смещения частоты в длинноволновую сторону (т. е. по мере упрочнения водородной связи) интегральное поглощение в полосе, в общем, уменьшается, а ширина полосы увеличивается. С повышением температуры, как уже отмечалось выше, максимум полосы несколько смещается в сторону больших частот, интегральное поглощение увеличивается; ширина полосы при нагревании в некоторых случаях возрастает, а в других уменьшается. И. А. Яковлев^{39a}, В. И. Малышев и М. В. Шишкина^{40a} нашли, однако, что ширина полосы ОН ряда спиртов с повышением температуры всегда увеличивается. Согласно данным Г. С. Ландсберга и Ф. С. Барышанской⁵⁴, в кристаллах гидроокиси при сильном понижении температуры (до 100° К) полоса группы ОН воды резко сужается и превращается в одну или несколько узких полосок.

Аналогично межмолекулярной водородной связи в колебательных спектрах проявляется и внутримолекулярная связь. В качестве примера на рис. 12 приведена кривая поглощения ортохлорфенола (в разведённом растворе CCl₄), соответствующая первому обертому группы ОН.



Эта кривая имеет два максимума; положение меньшего из них совпадает с положением полосы поглощения молекулы фенола (7050 см⁻¹); второй максимум сдвинут в сторону длинных волн несколько более, чем на 100 см⁻¹. Согласно Полингу⁵⁶ эти полосы относятся к двум изомерным формам ортохлорфенола, именно к транс- и цис-формам (см. VI).

*) Возможно, что слабые водородные связи, образующиеся между молекулами бензола и спирта, обуславливают снижение степени ассоциации последнего при переходе от раствора в циклогексане к раствору в бензоле (см. рис. 5).

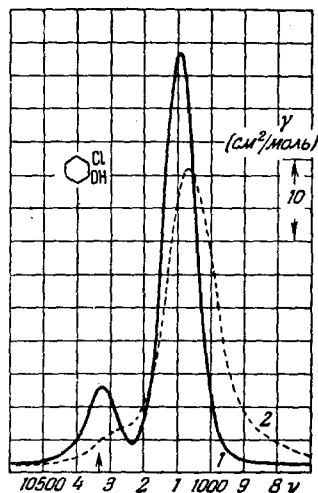


Рис. 12. Кривые поглощения ортохлорфенола в растворе: 1 — CCl₄, 2 — бензола; c = 0,06 моль/л, t = 20° С (стрелкой указано положение полосы поглощения фенола)⁵⁵.

В первом случае водородная связь образоваться не может, вследствие большого расстояния между атомами Н и Cl; во втором случае образуется водородная связь $\text{OH}\dots\text{Cl}$, под влиянием которой частота колебаний $\text{O}-\text{H}$ смещается.

Аналогичная картина наблюдается в спектрах ряда других ортопроизводных фенола $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ ⁵⁵; здесь заместитель X может представлять собой или атом галоида, или группу OH , или OCH_3 . Для спектров этих веществ характерно наличие двух полосок, отвечающих цис- и транс-конфигурациям молекул и имеющих приблизительно одинаковую ширину. Во всех этих случаях водородная связь замыкает пятичленное кольцо и в соответствии с этим расстояние $\text{H}\dots\text{V}$, как мы видели выше, довольно велико и прочность водородной связи, по видимому, сравнительно мала*).

Существует, однако, другая группа ортопроизводных фенола, в которых водородная связь замыкает шестичленное кольцо и

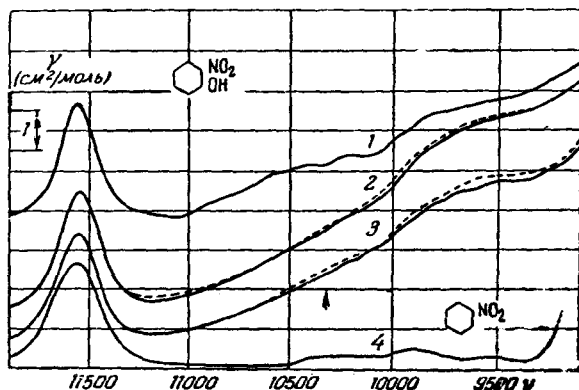


Рис. 13. Кривые поглощения ортонитрофенола в CCl_4 ; 1 — $c = 0,1$; 2 — $c = 0,5$; 3 — $c = 1,0$ моль/л; 4 — чистый нитробензол. Сплошные линии — $t = 20^\circ\text{C}$, пунктирные линии — $t = 50^\circ\text{C}$. Стрелка указывает положение полосы поглощения фенола⁵⁵.

спектры которых по своему характеру сильно отличаются от спектра ортохлорфенола. В этих веществах заместителем X является одна из групп: NO_2 , CHO , COOR , COR . В качестве типичного примера на рис. 13 изображены⁵⁵ кривые поглощения орто-

* Согласно данным Вульфа⁵⁷, аналогичными спектрами обладают также ортоцианофенол ($\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$) и ортофенил-фенол ($\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5$), что заставляет причислить эти соединения к той же категории веществ с внутримолекулярной водородной связью⁵⁵. Следует, однако, отметить, что согласно старым данным Ауверса^{36, 26}, орто- и параформы цианофенола имеют одинаковый показатель полимеризации, что свидетельствует об отсутствии в ортосоединении внутримолекулярной водородной связи. Этот вопрос подлежит дальнейшему экспериментальному исследованию.

нитрофенола в CCl_4 . Здесь вместо двух сравнительно узких полосок имеется широкая полоса, простирающаяся приблизительно от 9200 до 10300 см^{-1} . Такая картина свидетельствует о том, что в веществах этого рода внутримолекулярная водородная связь по своей природе отличается от водородной связи в веществах типа ортохлорфенола.

Повидимому, к промежуточному типу следует отнести исследованные Д. Н. Шигориным и Н. С. Докунихиным⁵⁸ спектры внутримолекулярной водородной связи в оксипроизводных антрахинона, в которых водородный мостик также замыкает шестичленное кольцо. Например, пары 1,4-диоксиантрахинона в области основного тона ОН имеют полосу с максимумом вблизи 3100 см^{-1} и протяжённостью около 200—300 см^{-1} .

Как было указано выше, если в инертной среде растворить вещество, способное к ассоциации посредством водородной связи, то при достаточно низких концентрациях в растворе устанавливается определённое равновесие между мономерами и полимерами, которое можно изучать спектроскопически, путём измерения интенсивностей. Наиболее удобным является измерение интенсивности полосы мономерных молекул, поскольку она непосредственно зависит от концентрации последних (рис. 14) и может служить мерой относительной их концентрации. Если известна общая концентрация растворённого вещества, то, зная интенсивность мономерной полосы, можно определить константу равновесия, степень и теплоту ассоциации (энергию водородной связи). Поскольку ширина полосы мономерных молекул обычно невелика, вместо интегральной интенсивности можно воспользоваться максимальным коэффициентом

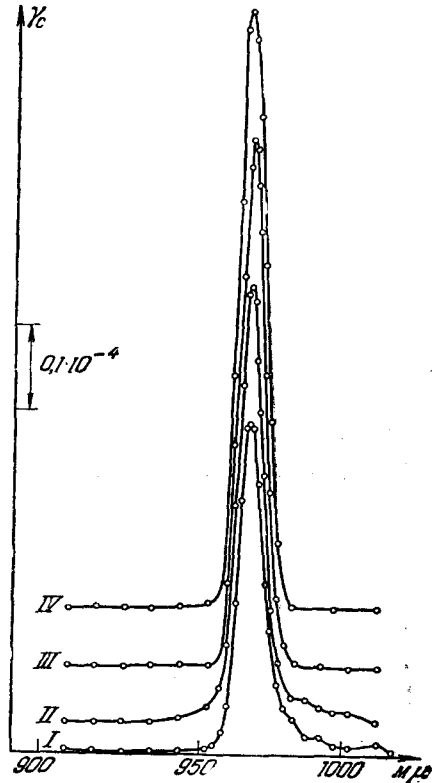


Рис. 14. Кривые поглощения для группы ОН фенола в растворе CCl_4 при одинаковой толщине слоя и различных концентрациях: I — $c = 0,3$; II — $c = 0,15$; III — $c = 0,075$; IV — $c = 0,0375$ моль/л⁵⁹.

поглощения γ_c , определяемым равенством $\gamma_c = (1/cd) \ln(I_0/I)$, где I/I_0 — относительная интенсивность в точке максимума поглощения в растворе концентрации c при толщине слоя d . Если обозначить через γ_0 коэффициент поглощения отдельной молекулы, получаемый путём экстраполяции γ_c к $c=0$, то доля мономерных молекул α в растворе будет равна γ_c/γ_0 . Исследуя интенсивность второго обертона группы ОН для мономеров фенола при различных концентрациях, Кемптер и Мекке⁵⁹ предположили, что наряду с мономерами в растворе четырёххлористого углерода существуют также комплексы-ассоциаты со всевозможными числами молекул, каждый из которых получается путём присоединения одной молекулы к комплексу, содержащему на одну молекулу меньше, причём константа равновесия K для любого комплекса одна и та же. При этом предположении величины c , α и K связаны следующим соотношением⁵⁹:

$$c\alpha = K(1 - \sqrt{\alpha}),$$

или

$$c\gamma_c = a - b\sqrt{\gamma_c},$$

где

$$a = \gamma_0 K, \quad b = K\sqrt{\gamma_0}.$$

Если по осям координат откладывать $c\gamma_c$ и $\sqrt{\gamma_c}$, то в согласии с этим равенством получается прямая линия, причём $K = 0,443$ моль/л.

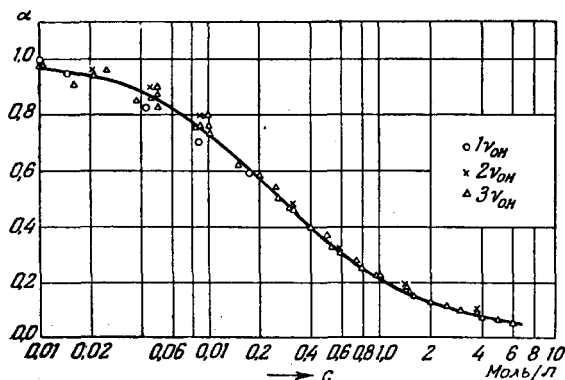


Рис. 15. Определение процентного содержания (α) мономерных молекул фенола в CCl_4 ($\alpha = \gamma_c/\gamma_\infty$) по интенсивности мономерной полосы ОН для основного тона⁶⁰ ($1\nu_{\text{OH}}$), первого обертона ($2\nu_{\text{OH}}$) и второго обертона⁵⁹ ($3\nu_{\text{OH}}$) по Мекке⁶¹.

Справедливость приведённого уравнения была подтверждена в других работах, в которых исследовались спектры той же системы в области основного тона⁶⁰ и первого обертона⁶¹ (см. рис. 15). Зная K , можно найти процентное содержание комплексов любой

степени ассоциации f по формуле $\alpha_f = f\alpha(1 - \sqrt{\alpha})^{f-1}$. Так, например, при концентрации $c = 0,3$ моль/л авторы нашли, что мономеры составляют 47%, димеры — 29,6%, тройные комплексы — 14% и т. д. Для алифатических спиртов и бензилового спирта предположение идентичности константы равновесия K для комплекса любой степени ассоциации оказывается недостаточным⁶². Делая более общие предположения, здесь удаётся определить среднюю степень ассоциации при различных концентрациях. Измерения показали, что в наибольшей степени ассоциированы молекулы метилового спирта; в значительно меньшей степени ассоциированы молекулы четвертичных спиртов (трет-бутиловый и трет-пентиловый спирты), так же как и молекул других веществ, в которых группа ОН экранируется соседними метильными группами (например, ортокрезол; см. таблицу V).

Таблица V

Энергия (ϵ) водородной связи А—Н...В и средняя степень ассоциации (f) некоторых веществ

№ п/п.	Вещество	Формула	Среда	ϵ (ккал/моль)	f при $c = 1$ (моль/л)	Литература
1	Метилловый спирт . .	CH ₃ OH	CCl ₄	4,7	3,0 ₅	61, 63
2	"	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	3,7	—	62
3	Трет-бутиловый спирт.	(CH ₃) ₃ COH	CCl ₄	5,3	2,0	62
4	Бензиловый спирт . .	(C ₆ H ₅)CH ₂ OH	CCl ₄	4,6	2,5	62
5	"	(C ₆ H ₅)CH ₂ OH	C ₆ H ₆	4,4	—	62
6	Фенол	C ₆ H ₅ OH	CCl ₄	4,3 ₅	2,3	61
7	"	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₆	3,5 ₅	1,2	61
8	"	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ Cl	3,5	1,5	61
9	Парахлорфенол	ClC ₆ H ₄ OH	CCl ₄	3,7	1,9	62
10	Ортокрезол	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	CCl ₄	3,8	1,7	61
11	Паракрезол	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	CCl ₄	4,4	2,3	61
12	Муравьиная кислота. .	НСООН	Газовая фаза	6,9 ₅	—	52
13	Уксусная кислота . .	CH ₃ COOH	То же	8,0 ₅	2	52
14	Пропионовая кислота .	CH ₃ CH ₂ COOH	" "	8,2 ₅	2	52
15	Масляная кислота . .	C ₃ H ₇ CH ₂ COOH	" "	8,3	2	52
16	Изомасляная кислота .	C ₂ H ₅ CH ₂ COOH	" "	8,5 ₅	2	52
17	Изовалериановая кислота	C ₃ H ₇ CH ₂ COOH	" "	8,0	2	52

На примере метилового спирта было показано, что результаты спектроскопических измерений степени ассоциации при малых концентрациях ($< 0,2$ моль/л) хорошо совпадают с соответствующими результатами измерений парциальных давлений⁶².

Исследования температурной зависимости коэффициента адсорбции для мономерной полосы дали возможность в ряде случаев определить энергию ϵ водородной связи (табл. V, 1—11).

Метод определения энергии водородной связи по интенсивности спектра поглощения димерной полосы был разработан В. И. Малышевым^{62а}. А. А. Шубин³² исследовал инфракрасные спектры поглощения ряда карбоновых кислот в газовой и жидкой фазах. Он показал, что положение и форма полос поглощения, характеризующих связь $\text{OH} \dots \text{O}$, а также молярное поглощение, практически не изменяются при переходе от газовой фазы к жидкой (исключение составляет муравьиная кислота, для которой полоса в жидкой фазе несколько шире, чем в газовой*). Это даёт основание полагать, что исследованные кислоты в жидкой фазе ассоциированы по тому же самому типу, что и в газовой фазе, для которой, как отмечалось выше, по аналогии с муравьиной и уксусной кислотами¹³ следует ожидать димерную ассоциацию. Температурная зависимость поглощения в максимуме димерной полосы дала возможность определить теплоту диссоциации ряда карбоновых кислот, которая оказалась для всех исследованных случаев (за исключением муравьиной кислоты) приблизительно одинаковой и равной $\sim 8,3$ ккал (табл. V).

Заметим, что наличие широкой полосы в спектрах димеров карбоновых кислот, исследованных многими авторами, свидетельствует о том, что её появление при образовании водородного мостика не связано с наличием жидкой фазы, а присуще данному комплексу как таковому.

Проявление водородной связи в колебательных спектрах заключается не только в изменении спектров взаимодействующих молекул, но также и в появлении новых частот, обусловленных колебаниями молекул R_1H и BR_1 в комплексе $\text{R}_1\text{A} - \text{H} \dots \text{BR}_1$ друг относительно друга.

Наиболее полно изучены подобные колебания молекул воды. Соответствующую им полосу в области $150 - 225 \text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния воды впервые наблюдал Болла⁶⁴. Его данные подтвердил Мага⁶⁵, который при помощи расчёта, основанного на модели воды по Берналю и Фаулеру⁶⁶, показал, что эта полоса должна относиться к трансляционным межмолекулярным колебаниям. Полоса в области 550 см^{-1} , которую впервые наблюдали Кабанн и де Рьоль⁶⁷, была отнесена к заторможенному вращению (либрациям) молекул воды. Картрайт⁶⁸ показал, что при таком отнесении изменение этих частот при переходе от лёгкой воды к тяжёлой находится в соответствии с теоретическим расчётом,

*) Это обстоятельство, возможно, связано с тем, что, как отмечалось выше, муравьиная кислота в жидкой фазе имеет частично цепочечную ассоциацию.

выполненным Берналом и И. Е. Таммом⁶⁹. Тем самым окончательно было установлено, что в случае воды частоты колебаний молекул вдоль линии водородной связи лежат в области 200 см^{-1} . Исследования спектров комбинационного рассеяния лёгкого и тяжёлого льда, и кристаллизационной воды в кристаллогидратах, выполненные Е. Ф. Гроссом и В. И. Вальковым⁷⁰, установили наличие в области $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ ряда частот, которые были истолкованы как основные частоты или обертоны трансляционных колебаний молекул, соединённых водородной связью. Так, например, в спектре гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) авторы наблюдали следующие частоты: 92, 110, 122, 134, 148, 164, 182, 210 см^{-1} . В случае других веществ частоты, лежащие в этой области, не всегда могут относиться к межмолекулярным колебаниям. Так, например, по данным Ш. Ш. Раскина и А. В. Сечкарева⁴⁶ частоты в области 180 см^{-1} , наблюдаемые в спектре бензойной кислоты, должны относиться к внутримолекулярным колебаниям. Одним из аргументов в пользу такого заключения является то обстоятельство, что эти же частоты наблюдаются и в том случае, если от бензойной кислоты перейти к веществам, в которых вместо группы OH имеются CH_3 , Cl, H или OCH_3 .

В. М. Чулановский и П. Д. Симова⁷¹ исследовали инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния некоторых карбоновых кислот и метилового спирта в жидком состоянии. Наличие в области 200 см^{-1} нескольких полосок они истолковали комбинацией трансляционных и деформационных колебаний водородной связи. Расстояние между отдельными полосками, составляющее приблизительно 30 см^{-1} , авторы считают равным частоте деформационных колебаний атома H перпендикулярно линии связи O...O.

§ 5. НЕДОСТАТОЧНОСТЬ ПРОСТОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Как отмечалось выше, объяснение спектроскопических проявлений водородной связи требует определённых предположений о её природе.

Полинг, впервые высказавший мысль о том, что водородная связь обусловлена простым электростатическим протяжением, в своей монографии³⁵ писал: «В результате развития квантовомеханической теории валентности стало известно, что атом водорода, имеющий только одну устойчивую орбиту, не может образовывать более чем одну чисто ковалентную связь и что наблюдающееся при образовании водородной связи притяжение двух атомов должно быть обусловлено ионными силами».

В подтверждение своего мнения Полинг не приводил никаких специальных расчётов или достаточно убедительных экспериментальных доказательств и аргументировал только ссылкой на

принцип Паули в его приближённой формулировке*), пригодной, строго говоря, лишь для случая, когда взаимодействием электронов можно пренебречь. Несмотря на это, взгляды Полинга получили широкое распространение (см., например,⁷²).

В рамках электростатической модели производились неоднократные расчёты как энергии (ϵ) водородной связи⁷³⁻⁸⁰, так и смещения ($\Delta\nu$) частоты колебаний группы АН при образовании комплекса⁷⁹⁻⁸³. Эти расчёты, как правило, приводили к значениям, находящимся в удовлетворительном согласии с опытными данными, что создавало впечатление правильности самой модели.

Однако известно, что расчёты взаимодействия атомов и молекул на основе классической электростатики весьма неполно отражают истинные отношения. Так, в рамках электростатики невозможно последовательно вычислить энергию ионов при малых межядерных расстояниях, при которых ионы начинают отталкиваться друг от друга. В некоторых расчётах энергии водородной связи (в работах Мельвин-Хьюза, Дэвиса, Хармса и др.⁷³, а также в статье⁸⁴) это отталкивание не учитывается совсем, в других оно учитывается формально, по аналогии с расчётами ионных решёток. Именно, помимо энергии притяжения остаточных зарядов атомов (или диполей молекул), энергии поляризации и дисперсионного взаимодействия в общее выражение для энергии системы $\text{RAN} \dots \text{BR}_1$ вводят дополнительно положительный член вида b/r^n , где b определяется из требования минимума энергии. Показатель степени n , по существу, выбирается так, чтобы расчётное значение энергии возможно ближе подходило к экспериментальному значению. В статьях Дэвиса⁷⁶ и Бриглеба⁷⁹ полагается $n=7$, в другой работе Бриглеба⁷⁴ принято $n=9$, в третьей его работе⁷⁷ и в статьях Фервея и Роулинсона⁷¹ $n=12$, в статьях Маладьё⁷⁸⁻⁸⁰ $n=16$, в статье Штокмейера⁸⁵ $n=24$ и т. д. В силу невозможности в рамках классической электростатики последовательно учесть отталкивание атомов, а также вследствие общей грубости подобных расчётов следует признать, что, строго говоря, этим методом можно правильно вычислить только порядок величины ϵ . По этой причине электростатические расчёты энергии водородной связи не являются показательными и вопрос о её природе оставляют открытым. Что же касается электростатических расчётов частоты колебаний АН в комплексах с водородной связью, то, как будет показано ниже, они вообще ошибочны.

Тем не менее имеются примеры успешного применения электростатических представлений для качественного объяснения некото-

*) Речь идёт о формулировке, согласно которой в каждой квантовой ячейке не может находиться более двух электронов, причём с антипараллельными спинами.

рых сторон водородной связи. Это относится, например, к утверждению о необходимости электрической асимметрии взаимодействующих молекул, связанных водородной связью*), к предсказанию наличия для некоторых систем определённой связи между давлением насыщенного пара над раствором и диэлектрической постоянной растворителя⁸⁶ и др. Поскольку, однако, такие примеры малочисленны и носят качественный характер, они не могут служить убедительным доказательством того, что для понимания природы водородной связи в целом достаточно классической электростатики и можно не учитывать квантовых свойств электронов.

Главное из указанных спектроскопических проявлений водородной связи — смещение характеристической частоты $\Delta\nu$ в сторону длинных волн. Удаётся ли объяснить это смещение с точки зрения простой электростатической картины или для его объяснения необходимо исходить из квантово-механической трактовки водородной связи?

В рамках простой электростатической концепции для расчёта $\Delta\nu$ необходимо сначала записать выражение для энергии системы А — Н...В. Если для межатомных расстояний ввести обозначения, показанные на рис. 16, то эту энергию можно выразить, например, в следующем виде:

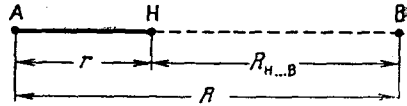


Рис. 16. Расположение атомов в комплексе с водородной связью.

$$U = W(r) + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} - \frac{Z_H Z_B e^2}{r_{HB}} - \frac{Z_H^2 e^2 \alpha}{2r_{HB}^4} + \frac{b}{r_{HB}^n}, \quad (5,1)$$

где W — энергия изолированной связи А — Н, Z_A , Z_H и Z_B — эффективные (остаточные) заряды атомов А, Н и В, соответственно, α — поляризуемость атома В; последний член в уравнении (5,1) представляет собой энергию отталкивания (см. выше). В выражение для U иногда добавляется энергия дисперсионного взаимодействия и другие члены высших порядков. Все применяемые в электростатических расчётах варианты выражений для U могут быть записаны в следующем виде**):

$$U = W(r) + \omega_1(r_{HB}) + \omega_2(R), \quad (5,2)$$

где ω_1 и ω_2 зависят, соответственно, только от r_{HB} и от R .

*) Как мы видели, однако, некоторые спектроскопические данные (табл. IV, пример 5) говорят против этого утверждения (см. стр. 225).

**) При учёте остальных атомов комплекса $RA - H \dots BR_1$ соответствующие им члены энергии взаимодействия молекул будут входить либо в $\omega_1(r_{HB})$, либо в $\omega_2(R)$.

Нетрудно показать, что при последовательном расчёте на основе выражения вида (5,2) смещение частоты либо отсутствует, либо получается в противоположную действительности сторону. Приведём здесь ход рассуждений для частного случая, когда $\omega_2 = 0$ (общее рассмотрение см. в статье ⁸⁷).

Производя замену $r_{\text{НВ}} = R - r$ и полагая $\omega_2 = 0$, уравнение (5,2) можно переписать так*):

$$U = W(r) + \omega_1(R - r). \quad (5,3)$$

Функция $W(r)$ имеет минимум при r , равном равновесной длине r_0 изолированной связи А — Н.

Поскольку комплекс АН... В находится в состоянии минимума энергии, должны выполняться два равенства:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r'_0, R_0} = 0, \quad (5,4)$$

и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{r'_0, R_0} = 0, \quad (5,5)$$

где r'_0 и R_0 — соответствующие равновесные значения в комплексе А — Н... В. Поскольку $W(r)$ не зависит от R , равенство (5,5) можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial \omega_1}{\partial R}\right)_{r'_0, R_0} = 0. \quad (5,6)$$

Частота колебаний А — Н в комплексе определяется равенством

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r'_0, R_0}}{m^*} \right]^{1/2}, \quad (5,7)$$

где m^* — приведённая масса. Согласно (5,3)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r'_0, R_0} = \left(\frac{d^2 W}{dr^2}\right)_{r'_0} + \left(\frac{\partial^2 \omega_1}{\partial r^2}\right)_{r'_0, R_0}. \quad (5,8)$$

Поскольку частота колебаний ν_0 невозмущённой группы АН определяется величиной $\left(\frac{d^2 W}{dr^2}\right)_{r'_0}$, из равенства (5,8) следует, что изменение частоты под влиянием водородной связи может быть обусловлено двумя факторами: во-первых, изменением равновесного

*) Заметим, что координаты r и R пренебрежимо мало отличаются от нормальных координат x_1 и x_2 системы А — Н... В, имеющих вид $x_1 = r$, $x_2 = \alpha r + r_{\text{НВ}}$. Здесь $\alpha = m_A / (m_A + m_H)$, где m_A и m_H — массы атомов А и Н. Поскольку $m_H \ll m_A$, $\alpha \approx 1$ и $x_2 \approx R$.

расстояния (если $r'_0 \neq r_0$) и, во-вторых, влиянием члена $\left(\frac{\partial^2 \omega_1}{\partial r^2}\right)_{r'_0 R_0}$.

Нетрудно, однако, показать, что в силу равенств (5,3)—(5,5) $r'_0 = r_0$ и, следовательно, первый член в уравнении (5,8) не играет роли для изменения частоты. В самом деле, равенство (5,4) мы можем переписать так:

$$\left(\frac{dW}{dr}\right)_{r'_0} + \left(\frac{\partial \omega_1}{\partial r}\right)_{r'_0, R_0} = 0.$$

Так как по условию ω_1 зависит только от разности $(R - r)$, то $\left(\frac{\partial \omega_1}{\partial r}\right)_{r'_0, R_0} = -\left(\frac{\partial \omega_1}{\partial R}\right)_{r'_0, R_0}$. В силу равенства (5,6) последнее выражение равно нулю; следовательно, $\left(\frac{dW}{dr}\right)_{r'_0} = 0$. Это означает, что равновесная длина r'_0 связи А — Н в комплексе А — Н... В совпадает с её равновесной длиной r_0 в отсутствии водородной связи, что и требовалось доказать. Далее, так как функция ω_1 при $R = R_0$ и $r = r'_0$ имеет минимум, то величина $\left(\frac{\partial^2 \omega_1}{\partial r^2}\right)_{r'_0, R_0}$ больше нуля. Отсюда, согласно (5,8), следует, что в противоположность фактам частота группы АН под влиянием атома В при наших предположениях смещается в сторону коротких волн.

Таким образом, любое выражение вида (5,2) для энергии комплекса А — Н... В, в частности, выражение (5,1), приводит к противоречию с экспериментальными данными.

В чём же причина упоминавшегося удовлетворительного согласия с опытными данными результатов простых электростатических расчётов смещения частоты? Это согласие объясняется тем, что во всех опубликованных работах, исходящих из того или иного выражения для энергии вида (5,2), странным образом не соблюдалось условие минимума энергии (5,5). По этой причине все эти работы ошибочны.

В статье⁸¹, посвящённой спектроскопическим проявлениям водородной связи, Боэр и Мага на основе электростатических представлений рассчитывали смещение частоты колебаний группы ОН молекулы воды при переходе от пара к конденсированной фазе. Предполагая строение воды по Берналу и Фаулеру⁶⁶, они учитывали следующие факторы: 1) взаимодействие остаточных атомных зарядов, предполагающихся неизменными, 2) взаимную поляризацию молекул, 3) растяжение связи ОН и 4) влияние среды. При этом авторы получили результат, хорошо согласующийся с опытом. Поскольку все межуатомные расстояния, кроме r и R , в расчёте, естественно, считались фиксированными, их выражение для энергии может быть представлено в виде (5,2). Однако в своём расчёте Боэр и Мага полностью игнорировали энергию отталкивания молекул (за исклю-

чением членов, выражающих кулоновское отталкивание друг от друга атомов водорода), опуская даже члены вида $Z_A Z_B e^2 / R$ (см. ⁸¹, замечание 1). Отсюда следует, что условию равновесия (5,5) их выражение для энергии не удовлетворяет. Если же ему удовлетворить, то, как мы видели, всякое согласие с опытом исчезнет.

Аналогичным образом Бурр-Маладь рассчитывала частоты колебаний АН для карбоновой кислоты ⁸⁰ и для ацетамида ⁸². Хотя при вычислении энергии связи она учитывала энергию отталкивания и условие равновесия, однако, как следует из текста её статей, при расчёте частоты колебаний этого учёта не производилось. Таким образом, эти работы страдают тем же недостатком, что и статья Бозра и Мага.

В статье Коггешаля ⁸³, посвящённой квантовомеханическому решению задачи о колебаниях возмущённой связи О — Н в метиловом спирте, энергия возмущения ψ_1 принимается равной $-qE_p z$, где $z = r - r_0$, q — фиксированный остаточный заряд атома Н, E_p — действующее на него со стороны соседней молекулы электрическое поле, предполагающееся однородным. По существу такое выражение для ψ представляет собой линейный член разложения в ряд по $r - r_0$ энергии кулоновского взаимодействия остаточных зарядов двух молекул. Поскольку при этом не учитываются силы отталкивания, условие равновесия (5,5) не выполняется, а потому и весь расчёт Коггешаля является ошибочным.

Аналогичная ошибка содержится также и в некоторых других работах, анализирующих вопрос о причинах смещения частоты под влиянием водородной связи (см., например, ⁸⁸).

Таким образом, простая электростатическая модель оказывается недостаточной для объяснения смещения частоты АН под влиянием водородной связи. Следовательно, эта модель вообще неполно отражает природу водородной связи. Для решения задачи, очевидно, необходим учёт квантовых свойств электрона, т. е. необходима квантовомеханическая трактовка вопроса.

§ 6. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ^{89, 90}

До недавнего времени в литературе отсутствовало квантовомеханическое решение задачи о взаимодействии полярной молекулы А — Н (или в более общем случае — молекулы А — х) с атомом В, имеющим заполненную электронную оболочку. Именно в этом обстоятельстве можно видеть главную причину распространения взгляда на водородную связь, как на простое электростатическое взаимодействие. Решить вопрос о природе водородной связи можно только опираясь на квантовомеханическую трактовку указанной задачи.

Кроме того, очевидно, что только таким путём можно выяснить, какой именно фактор обуславливает то динамическое взаимодействие связей А — Н и Н ... В в комплексе А — Н ... В, которое

необходимо для смещения частоты колебаний $A - H$ в сторону длинных волн.

Как указывалось выше (§ 2), при наличии водородной связи расстояние между атомами H и B в системе $A - H \dots B$ значительно меньше расстояния между теми же атомами, связанными только обычными ван-дер-ваальсовскими силами. Это свидетельствует о существенно ином характере взаимодействия атомов H и B при наличии водородной связи.

Простое качественное рассуждение позволяет выяснить, в чём заключается особенность этого взаимодействия⁹¹.

Будем предполагать, что в молекуле AH на месте водорода стоит атом X , имеющий во внешней оболочке один s -электрон. Пусть имеется набор одновалентных атомов A различной электроотрицательности, которые образуют с атомом X совокупность связей $A-X$, расположенных в порядке возрастания полярности, начиная с чисто гомеоплярной $A - X$ и кончая предельно ионной A^-X^+ . В принципе может существовать любая из промежуточных степеней полярности, и мы будем предполагать, что в нашей совокупности полярность изменяется непрерывно, хотя, разумеется, реально существуют только некоторые её члены.

Пусть к связи $A-X$ со стороны X приближается атом B , имеющий во внешней оболочке два электрона с насыщенными спинами. В предельном случае гомеоплярной связи после незначительного притяжения на далёких расстояниях, обусловленного дисперсионными силами, как известно, будет возникать отталкивание (рис. 17, а). В предельном случае ионной связи, наоборот, будет возникать донорно-акцепторная связь*) атома B с катионом X^+ , связанная с изменением в распределении электронной плотности атома B (рис. 17, в). При этом энергия взаимодействия (A^-X^+) и B приближённо будет равна энергии взаимодействия $(X:B)^+$ (с поправкой на отталкивание от A^-) и, как известно, может достигнуть 30—50 ккал.

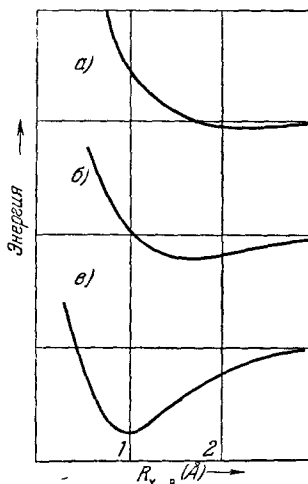


Рис. 17. Кривые потенциальной энергии взаимодействия молекулы $A - X$ с атомом B : а) связь $A - X$ — гомеоплярная, б) связь $A - X$ — полярная, в) связь $A - X$ — ионная (A^-X^+).

*) Простейшим примером типичной донорно-акцепторной связи является связь в молекулярном ионе $(He : H)^+$, который диссоциирует на атом He : («донор») и протон H^+ («акцептор»).

Если сделать естественное предположение, что энергия взаимодействия $AH + B$ изменяется непрерывно и монотонно с изменением полярности AH , то можно утверждать, что:

1) при достаточно малом отклонении от чисто ионной связи уменьшение абсолютной величины энергии взаимодействия AH с атомом B будет также мало и кривая энергии ещё будет иметь достаточно глубокий минимум (рис. 17, б);

2) по мере уменьшения полярности AH глубина минимума будет уменьшаться и, начиная с некоторого состояния, останется незначительный минимум, обусловленный только дисперсионным силам (рис. 17, а);

3) при дальнейшем уменьшении полярности отталкивание будет возрастать, сказываясь на всё более далёких расстояниях.

Таким образом, можно заключить, что при достаточно сильной полярности группы AH молекула RAH может соединяться с другой молекулой BR_1 посредством связи, которая по своей природе весьма близка к донорно-акцепторной и связана с перераспределением плотности электронной оболочки, в основном, атома B (атом B выступает в роли «донора», атом X — в роли «акцептора» электронов). Разумеется, наряду с перераспределением электронной плотности для устойчивости комплекса важную роль должно играть и кулоновское взаимодействие остаточных зарядов атомов.

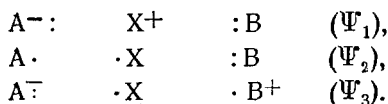
Современные расчётные методы квантовой механики не дают возможности определять сколько-нибудь надёжно численные значения энергии взаимодействия атомов и молекул. Однако с помощью этих методов можно надеяться установить приближённую зависимость энергии связи от свойств взаимодействующих атомов и от межуатомных расстояний, что, пожалуй, является более ценным, чем получение отдельных численных данных.

Рассмотрим идеальную линейную систему трёх атомов с четырьмя электронами $A : X + : B$, где $A : X$ — полярная молекула с σ -связью, A — электроотрицательный атом, X — одновалентный электроположительный атом (в частности, может быть атом H) и B — атом, имеющий два неподелённых электрона. Будем предполагать, что атом B приближается в молекуле $A - X$ со стороны X . Задача заключается в том, чтобы установить характер зависимости энергии их взаимодействия от свойств атомов A , X и B и от межуатомных расстояний.

Для получения качественных выводов можно воспользоваться обычным приближённым методом квантовохимических расчётов, согласно которому волновая функция системы сближённых атомов составляется в виде линейной комбинации волновых функций системы изолированных атомов.

Для наших целей необходимо, чтобы волновая функция отражала три возможных способа распада комплекса $A - X \dots B$ на

отдельные атомы или ионы:



В соответствии с этим полная волновая функция системы $A - X \dots B$ должна представлять собой линейную комбинацию трёх волновых функций Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 , каждая из которых представляет собой собственную функцию системы трёх разделённых частиц при соответствующем распределении электронов*). Таким образом,

$$\Psi = \Psi_1 + \lambda \Psi_2 + \mu \Psi_3.$$

Здесь параметры λ и μ определяются из требования минимума энергии: $\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial E}{\partial \mu} = 0$. Поскольку расстояние $X \dots B$ в комплексах с водородной связью велико по сравнению с расстоянием $A - X$, можно предполагать, что μ мало.

Представив функции Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 в виде антисимметризованных сумм произведений атомных волновых функций каждого электрона, можно найти общее выражение для энергии системы, содержащее различные интегралы взаимодействия атомов A , X , B . Это выражение значительно упрощается, если его разложить в ряд по малой величине обменного интеграла между X и B и ограничиться при этом членами второго порядка малости. В результате для энергии взаимодействия молекулы AH с атомом B получается следующее выражение:

$$\omega = Q'_1(1 - \omega) + Q'_2\omega + P_1\omega - P_2, \quad (6,1)$$

где Q'_1 — энергия кулоновского взаимодействия катиона X^+ с атомом B ; Q'_2 — энергия кулоновского взаимодействия атома X с атомом B , P_1 — энергия отталкивания, которое возникло бы между AH и B , если бы связь $A - X$ была гомеоплярной; $-P_2$ ($P_2 > 0$) — энергия притяжения AH и B , выражающаяся через обменные интегралы между X и B и зависящая от ω . Последняя величина (ω) приближённо представляет собой долю электрона, приходящуюся на атом X ; следовательно, $1 - \omega = Z$ может быть интерпретировано как положительный эффективный заряд атома X . Если связь AH почти ионная, то $\omega \ll 1$. При этом величина P_2 может быть представлена в следующем виде:

$$P_2 = \bar{P}_2 - \omega f, \quad (6,2)$$

*) В первом приближении мы не учитываем возбуждённых состояний атомов.

где $\bar{P}_2 > 0$ и $f > 0$ не зависят от ω и от расстояния r между А и Х. Из (6,1) и (6,2) видно, что в предельном случае ионной связи $A-X^+$, когда $\omega = 0$,

$$\omega = Q'_1 - \bar{P}_2,$$

что соответствует донорно-акцепторному взаимодействию катиона X^+ молекулы $A-X^+$ с атомом В. В предельном случае гомеополярной связи $A-X$, когда $\omega = 1$, можно показать⁹⁰, что

$$\omega = Q'_2 + P_1.$$

Это означает наличие сильного отталкивания между АХ и В.

В общем случае полярной молекулы $A-X$, когда $0 < \omega < 1$, выражение (6,1) показывает, что энергия системы $A-X \dots B$ будет меньше, чем в случае гомеополярной молекулы, в силу наличия при P_1 множителя $\omega < 1$, а также в силу того, что между АХ и В возникает дополнительное притяжение (P_2), связанное с изменением в распределении плотности облака атома В под влиянием положительного заряда атома Х. Последнее обстоятельство даёт право говорить о том, что в устойчивости комплекса $A-X \dots B$ (в частном случае — комплекса с водородной связью $AH \dots B$) важную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие Х и В (Н и В).

Уравнение (6,1), в принципе, даёт возможность найти характер зависимости энергии ω от межядерных расстояний. Наиболее существенным моментом здесь является то обстоятельство, что ω , а следовательно, и эффективный заряд Z атома Х (Н) оказываются зависящими от расстояния r . Благодаря этому энергия ω взаимодействия АН и В оказывается зависящей не только от $r_{НВ}$ и R (рис. 16), но и непосредственно от r . Этот результат является принципиально новым по сравнению с простым электростатическим расчётом (уравнения (5,1) и (5,2)).

Таким образом, мы приходим к выводу, что наряду с факторами, которые приближённо отражаются в электростатических расчётах (взаимодействие остаточных зарядов), при квантовомеханической трактовке учитываются и другие, которые выходят за рамки классической электростатики. Именно, квантовомеханический расчёт естественным образом учитывает энергию отталкивания атомов Н и В и приводит к выводу, что эта энергия зависит от степени полярности связи АН, точнее от остаточного заряда Z атома Н. Расчёт показывает также, что под влиянием этого заряда значительно изменяется распределение электронной плотности атома В, которое не может быть сведено к простой электростатической поляризации. Это перераспределение существенно снижает энергию системы и означает образование слабой донорно-акцепторной связи.

Из расчёта следует, что исключительное положение атома Н среди атомов с одним внешним электроном в смысле их способности к образованию комплексов $RA - X \dots BR_1$ обусловлено, во-первых, отсутствием у атома водорода внутренних электронов и, во-вторых, сравнительно высоким значением потенциала ионизации.

Поскольку донорно-акцепторная связь обуславливается неподелёнными электронами атома В, устойчивость водородной связи $RA - H \dots BR_1$ должна зависеть от их конфигурации, зависящей, в свою очередь, от строения молекулы BR_1 . Если облако неподелённой пары имеет ось симметрии (p -орбита или гибридные орбиты), то энергетически наиболее выгодной должна быть такая конфигурация $RA - H \dots BR_1$, при которой линия связи $A - H$ приближённо совпадает с направлением этой оси*), поскольку при такой ориентации перекрывание орбит атомов В и Н будет, очевидно, наибольшим. Так, если BR_1 представляет собой молекулу воды, то оси облаков двух неподелённых пар электронов направлены приблизительно к вершинам тетраэдра (sp^3 -гибридизация орбит, угол

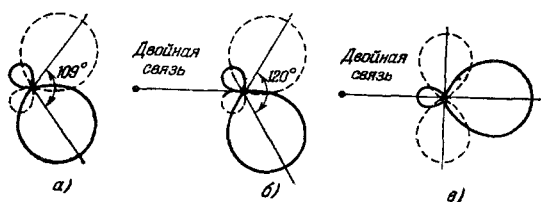


Рис. 18. Орбиты неподелённых электронов атома кислорода при его различных валентных состояниях: а) тетраэдрическая гибридизация (две ковалентные связи OH или $O - R$, расположенные вне плоскости чертежа, не показаны); б) тригональная гибридизация (например, в группе CO); в соединениях типа $R - O - R$ одна из изображённых sp^2 -орбит осуществляет связь $O - R$; при этом вторая неподелённая пара размещается на p -орбите, ось которой перпендикулярна чертежу; в) линейная гибридизация.

между их осями 109° , рис. 18, а; в свободной молекуле воды валентный угол $H - O - H$ составляет 105°). В соответствии с этим кристалл льда, в котором молекулы соединены друг с другом водородными связями, имеет тетраэдрическое строение. Повидимому, такую же конфигурацию имеют неподелённые электроны атома кислорода в молекулах вида $R - O - R_1$, в которых атом О непосредственно соединён с двумя атомами, например, в спиртах, фенолах, эфирах и др. Имеются, однако, факты, указывающие на то, что в подобных соединениях атом кислорода может иметь не

*) В случае гибридной орбиты этот вывод справедлив не только для донорно-акцепторного, но также и для простого электростатического взаимодействия остаточных зарядов, поскольку центр тяжести отрицательного заряда при гибридной орбите не совпадает с центром тяжести положительного (см. рис. 18)⁸⁴.

только тетраэдрическую, но и тригональную конфигурацию (sp^2 -гибридизация, угол между осями орбит — 120° , рис. 18, б). Об этом свидетельствует, например, строение кристалла борной кислоты (см. рис. 4, б), в котором каждый из атомов кислорода образует три связи (из них одну при помощи неподелённой пары электронов), расположенные под углом 120° друг к другу. Такая же тригональная конфигурация неподелённых электронов возможна также в атоме кислорода, входящем в группу $C=O$, что, повидимому, осуществляется в карбоновых кислотах. Для группы $C=O$ не исключены, однако, и другие возможности, крайняя из которых отвечает sp -гибридизации; при этом ось облака одной из неподелённых пар электронов атома O направлена вдоль линии связи $C=O$ в сторону, противоположную атому C, а ось другой пары — перпендикулярно линии связи $C=O$ (рис. 18, в).

При образовании внутримолекулярной водородной связи наличие определённой конфигурации неподелённых электронов может влиять на прочность связи. Так, например, при образовании шестичленных колец (см. рис. 7, а) угол $C=O\dots N$ составляет около 109° и, следовательно, находится в середине возможного (для данного класса соединений) интервала изменений угла гибридизации (90 и 120°); в случае же пятичленных колец (см. рис. 7, б) угол $C=O\dots N$ составляет около 75° и, следовательно, сильно отклоняется от возможных (для данного класса соединений) значений угла гибридизации (от 109 до 120°). Это обстоятельство естественно снижает устойчивость пятичленных колец с водородной связью.

Выше при трактовке водородной связи принималась во внимание только одна пара электронов атома В, именно неподелённые электроны, облако которых имеет ось, направленную в случае межмолекулярной связи приблизительно вдоль линии $B\dots N-A$. При тетраэдрической конфигурации атома В такое ограничение вполне естественно. В самом деле, например, в случае атома кислорода его вторая неподелённая пара, так же как и электроны, осуществляющие связи $O-R$, имеет облако, ось которого направлена под углом 109° к линии водородной связи и потому мало перекрывается с облаком атома Н. Назовём указанное взаимодействие σ -донорно-акцепторным взаимодействием. Если же речь идёт об sp^2 - или sp -конфигурации атома В, как, например, в случае атома кислорода в группе $C=O$, то положение в некотором смысле изменится. Именно, в дополнение к σ -донорно-акцепторному взаимодействию может возникнуть сравнительно слабое донорно-акцепторное взаимодействие при помощи π -электронов связи $C=O$ с использованием p -орбиты атома Н. Назовём такое взаимодействие π -донорно-акцепторным взаимодействием. Очевидно, оно будет обуславливать дополнительное снижение энергии комплекса $A-N\dots B$ и, следовательно, способствовать стабилизации водородной связи. Повидимому, именно это обстоятельство обуславливает повышенное

значение теплоты водородной связи в димерах карбоновых кислот (см. табл. V). Поскольку атом А обычно имеет неподелённые электроны, естественно, π -электроны, принимающие участие в образовании водородной связи, в общем случае нельзя рассматривать изолированно от последних. Все π -электроны двух молекул могут образовать единую систему, что, повидимому, имеет свои специфические проявления (см. § 9).

То же самое можно сказать о соединениях с внутримолекулярной водородной связью. Рассмотренные выше ортозамещённые фенолы с шестичленными кольцами (ортонитрофенол и др.), а также некоторые оксипроизводные антрахинона, представляют собой соединения, в которых может осуществиться π -донорно-акцепторное взаимодействие. Возможно, что именно с этим обстоятельством связано упомянутое выше сильное расширение полосы группы АН в инфракрасных спектрах (см. § 8).

В соединениях с пятичленными кольцами (ортохлорфенол и др.) π -взаимодействие по всей вероятности практически отсутствует вследствие отмеченного выше слишком большого расстояния Н...В, препятствующего сколько-нибудь заметному перекрыванию π -орбит (σ -орбиты В и Н при этом всё же перекрываются в силу их большей протяжённости в направлении связи *)).

§ 7. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ ГРУППЫ АН В КОМПЛЕКСЕ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Для теории спектроскопических проявлений водородной связи самый важный результат изложенного выше квантовомеханического расчёта системы А — Н...В заключается в выяснении того, какой фактор является ответственным за динамическое взаимодействие связей А — Н и Н...В в комплексе и за смещение частоты А — Н в сторону длинных волн. Как мы увидим ниже, этим фактором оказывается зависимость Z от расстояния r .

Практически получить достаточно простые выражения для явной зависимости ω от меядерных расстояний удаётся только для случая почти ионной связи А — Н. При этом условии величину ω можно приближённо представить в виде ⁸⁷

$$\omega = \omega_0 e^{-b(r-r_0)}, \quad (7,1)$$

где b — теоретическая константа, равная $3,78 \text{ \AA}^{-1}$. Остальные члены, входящие в выражение для ω , можно аппроксимировать простыми экспоненциальными функциями от $r_{\text{НВ}}$. Потенциальная энер-

*) Лютке и Мекке ⁵⁵ пытались объяснить различие между этими двумя типами соединений, привлекая понятие индуктивного и мезомерного эффектов. Надо думать, однако, что по сравнению с влиянием различия в расстояниях Н...В влияние этих эффектов мало.

гия системы, имеющая теперь вид (сравни (5,2) и (5,3))

$$U = W(r) + \omega_1(R - r, r) + \omega_2(R), \quad (7,2)$$

должна, очевидно, удовлетворять, помимо условий минимума энергии (5,4) и (5,5), также условию

$$(U)_{r_0, R_0}' = -D - \epsilon, \quad (7,3)$$

где D — энергия диссоциации изолированной связи АН, ϵ — энергия водородной связи, равная теплоте реакции $RA - H + BR_1 \rightarrow RA - H \dots BR_1$. В первом приближении мы не будем учитывать в явном виде кулоновского взаимодействия остаточного заряда атома В с остаточными зарядами атомов А и Н (в частности, будем полагать $\omega_2 = 0$). В скрытом виде это взаимодействие до некоторой степени всё же учитываться будет, поскольку будет удовлетворено условие (7,3). При этом для U получается следующее выражение⁸⁷:

$$U = W(r) + \epsilon p \left(e^{-2c(R - R_0)} - (b - 2c)(r - r_0)' - 2e^{-c(R - R_0) + c(r - r_0)'} \right), \quad (7,4)$$

где

$$p = 1 - \frac{D}{\epsilon} \left(2e^{-a(r_0' - r_0)} - e^{-2a(r_0' - r_0)} - 1 \right),$$

а энергия $W(r)$, как обычно, выражается функцией Морзе

$$W(r) = D \left(e^{-2a(r - r_0)} - 2e^{-a(r - r_0)} \right). \quad (7,5)$$

Параметр c определяется из частоты межмолекулярных колебаний А...В (или (RAH)...(BR₁)). Вычисляя частоту колебаний А — Н по формуле (5,7) с помощью функции (7,4), найдём

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = -\frac{\epsilon}{D} \rho_1, \quad (7,6)$$

где

$$\rho_1 = \frac{1}{2a^2} (3ab - b^2 + 4bc - 2c^2). \quad (7,6a)$$

Для численной оценки коэффициента ρ_1/D воспользуемся следующими значениями параметров, относящимися к системе ОН...О:

$$a = 2,30 \text{ \AA}^{-1}, \quad c = 1,6 \text{ \AA}^{-1*}, \quad D = 110 \text{ ккал},$$

тогда $\rho_1/D \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$. Мы видим, таким образом, что смещение частоты получается правильного знака.

* Принятое значение c представляет собой среднее для нескольких систем О — Н...О. Варьирование c мало отражается на величине ρ_1/D .

При количественном сравнении с опытными данными следует иметь в виду, что в силу приближённости исходной модели, в частности, в силу отсутствия учёта влияния среды, от теоретического расчёта можно требовать только, чтобы он давал правильный порядок величины. По формуле (7,6), пользуясь данными таблицы V, для метилового спирта находим ($\epsilon = 4,6$ ккал), $\Delta\nu = -220$ см⁻¹, в то время как согласно опытным данным (табл. III) $\Delta\nu = 280$ см⁻¹ и $\rho_1/D = 0,016$. Для карбоновых кислот экспериментальное значение $\Delta\nu$ колеблется в интервале 440 — 540 см⁻¹^{51,92}, а ϵ , как мы видели (табл. V), имеет приблизительно одинаковое значение (8 ккал); отсюда находим, что ρ_1/D составляет $0,016 \div 0,019$ ккал⁻¹.

При явном учёте опущенного выше кулоновского взаимодействия остаточных зарядов атомов вычисленное значение коэффициента ρ_1/D возрастает. Оценка затруднена, поскольку распределение заряда даже в сравнительно простой молекуле воды неизвестно*). Однако при любой оценке порядок величины ρ_1/D остаётся правильным.

Как показывает анализ соответствующих формул⁸⁷, для ряда комплексов $\text{RAN} \dots \text{BR}_1$, в котором изменяется только радикал R_1 , а молекула RAN и атом B остаются неизменными, должна наблюдаться приближённая пропорциональность между смещением частоты $\Delta\nu$ и энергией водородной связи ϵ . За отсутствием соответствующих опытных данных для ν и ϵ непосредственная проверка этого вывода затруднена. Отметим, однако, что Баджер и Боэр⁹³, исходя, правда, из мало надёжных данных, нашли приближённую пропорциональность между $\Delta\nu$ и ϵ для ряда, в котором изменялись одновременно обе молекулы. Согласно данным этих авторов, коэффициент пропорциональности равен приблизительно $0,012$ ккал⁻¹, т. е. близок к приведённому выше теоретическому значению. Косвенное подтверждение указанной зависимости можно видеть в том, что согласно¹³⁸ (см. также⁴⁶) смещение частоты группы OD тяжелого метанола при его взаимодействии с различными аминами линейно зависит от теплоты смешения этих аминов с хлороформом.

Отметим, что если бы при явном учёте взаимодействия остаточных зарядов параметр b был в несколько раз меньше (это означало бы менее сильную зависимость Z от r , что ближе к истине), то $\Delta\nu/\nu_0$ оказалось бы близким к опытному значению. Если бы $b = 0$, т. е. остаточный заряд Z совсем не зависел бы от r , то в согласии с § 5 смещение частоты практически получилось бы равным нулю (по формулам (7,6) и (7,6а) оно получилось бы противоположного эксперименту знака).

*) Если дипольный момент молекулы H_2O приписывать связям $\text{O} - \text{H}$, то для $(\omega)_{r_0}$ получается значение $\sim 0,3 e$; при этом $\rho_1/D \sim 4 \cdot 10^{-2}$ ккал⁻¹. Если полагать, что значительная доля дипольного момента обязана неподелённым электронам (см., например, статью Попля⁸⁴), то ρ_1/D уменьшается.

Условие (5,4) даёт возможность вычислить величину растяжения $r_0 - r'_0$ связи А — Н при образовании водородного мостика.

Расчёт показывает, что $r'_0 - r_0 = \frac{b\varepsilon}{2a^2D} \approx 0,02 \text{ \AA}$. При явном учёте кулоновского взаимодействия зарядов растяжение получается несколько большим. Увеличение равновесной длины связи А — Н играет важную роль в смещении частоты. Как мы видели выше (§ 5), если $r'_0 = r_0$, то смещение частоты получается в сторону, обратную действительности, или равным нулю. Необходимой предпосылкой увеличения равновесной длины связи А — Н при образовании комплекса является ангармоничность её колебаний. Как показывает расчёт⁸⁷, для гармонического осциллятора, для которого $\frac{d^3W}{dr^3} = 0$, r'_0 совпадает с r_0 . Важная роль ангармоничности в изменении частоты под влиянием водородной связи впервые была отмечена Б. И. Степановым*)^{94, 95}. Однако при качественном рассмотрении вопроса ему не удалось выявить, что для смещения частоты необходимо, чтобы при образовании комплекса происходило растяжение связи АН, равновесную длину которой он предполагал неизменной.

Расчёт по классической формуле (5,7), как известно, даёт возможность определить только основную частоту колебаний. Для вычисления всех колебательных уровней системы А — Н...В и вероятностей перехода необходимо решить соответствующее волновое уравнение. Для случая линейного комплекса А — Н...В оно имеет вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \nabla_R^2 + U(r, R) \right] \Psi = E\Psi, \quad (7,7)$$

где μ_1 и μ_2 — соответствующие приведённые массы.

Если в качестве $U(r, R)$ воспользоваться функцией (7,4), то удаётся найти как собственные значения, так и собственные функции уравнения (7,7)⁹⁶. Собственное значение зависит от двух квантовых чисел, одно из которых (v) отвечает валентным колебаниям связи А — Н, а другое (m) продольным межмолекулярным колебаниям водородной связи (РАН)...(BR₁). Для смещения основной частоты колебаний группы АН ($v=0 \rightarrow v=1$, $m \rightarrow m$) получается следующее выражение:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = -\frac{\varepsilon}{D} \rho_1 - \frac{\varepsilon}{D} \frac{h\nu_0}{D} \rho_2 - \left(\frac{\varepsilon}{D}\right)^2 \rho_3 + \frac{h\tilde{\omega}}{4D} \rho_1 (2m+1), \quad (7,8)$$

где коэффициенты ρ_j ($j=1, 2, 3$) зависят только от a , b и c ;

*) Б. И. Степанов первый указал, что при трактовке колебательной спектроскопии водородной связи необходимо одновременно рассматривать колебания как связи А — Н, так и связи А...В.

$\tilde{\omega}$ представляет собой собственную частоту колебаний (РАН)...(BR₁).

Поскольку $\hbar\tilde{\omega} < \varepsilon$, из (7, 8) следует, что смещение $\Delta\nu$ отрицательно. Для системы О — Н...О расчёт даёт $\rho_1 = 1,46$, $\rho_2 = 2,06$, $\rho_3 = 2,40$. Поскольку ε/D имеет порядок величины $5 \cdot 10^{-2}$, член с $(\varepsilon/D)^2$ в уравнении (7,8) играет практически незначительную роль. Принимая во внимание, что при малых m последним членом (7,8) можно пренебречь, находим:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx -\frac{\varepsilon}{D} \left(\rho_1 + \frac{\hbar\nu_0}{D} \rho_2 \right) \approx -0,016\varepsilon. \quad (7, 9)$$

Таким образом, отношение $\frac{\Delta\nu}{\nu_0\varepsilon}$ оказывается близким к экспериментальному значению. Поскольку, как отмечалось выше, от произведённого расчёта можно требовать согласия с экспериментом только по порядку величины, полученное совпадение с опытными данными не следует переоценивать.

В формуле (7,9), как и выше, коэффициент пропорциональности между $\Delta\nu$ и ε можно считать постоянным только для ряда комплексов РАН...BR₁, в котором изменяется только R₁.

Решение уравнения (7,7) позволяет найти частоту не только основного перехода, но и других разрешённых, хотя и мало вероятных переходов, обусловленных комбинацией валентных колебаний АН и межмолекулярных колебаний водородной связи (рис. 19). Расчёт показывает, что для перехода $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, $m \rightarrow m + \Delta m$ ($\Delta m = \pm 1, \pm 2, \dots$) эти частоты равны

$$\nu_{m \rightarrow m + \Delta m} \approx \nu_0 - (\Delta\nu)_{m \rightarrow m + \Delta m} + \Delta m \cdot \tilde{\omega} \quad (\Delta m = \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (7,10)$$

где $(\Delta\nu)_{m \rightarrow m}$ — смещение частоты согласно формуле (7, 8). Из выражения (7,10) следует, что в спектре водородной связи наряду с основной интенсивной полосой частоты ν должно существовать несколько слабых линий (или полосок), смещённых по отношению к этой полосе приблизительно на целое кратное число квант $\hbar\tilde{\omega}$ как в сто-

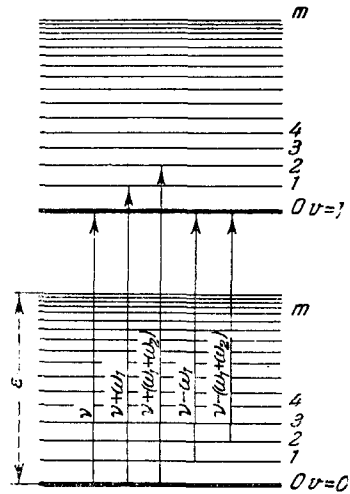


Рис. 19. Схема комбинированных колебательных переходов в системе А — Н...В (ν — квантовое число колебаний связи А — Н, m и m' — квантовые числа межмолекулярных колебаний (РАН)...(BR₁)).

рону коротких, так и в сторону длинных волн*). Этот вывод следует также из качественной схемы Б. И. Степанова^{94, 97}. Оценка интенсивности указанных дополнительных полосок для случая воды и спирта показывает, что ближайшая из них к основной полосе должна иметь интенсивность приблизительно в 10 раз, а следующая — в 10^3 раза меньшую, чем интенсивность последней⁹⁶.

Исследования спектра комбинационного рассеяния гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), выполненные А. И. Стехановым⁹⁸, подтвердили вывод о существовании дополнительных частот. Им было найдено, что спектр группы ОН в кристалле гипса при -200°C имеет тонкую структуру. Помимо двух основных полос $\nu_1 = 3408$ и $\nu_2 = 3486 \text{ см}^{-1}$, соответствующих симметричному и антисимметричному колебаниям возмущённой молекулы воды, в спектре имеется ещё шесть малоинтенсивных полосок, расположенных симметрично по отношению к двум основным полосам. Если принять, что из наблюдаемых в длинноволновой области спектра гипса нескольких частот⁷⁰ частоты $\bar{\omega}_1 = 146$ и $\bar{\omega}_2 = 132 \text{ см}^{-1}$ относятся к переходам $m = 0 \rightarrow m = 1$ и $m = 1 \rightarrow m = 2$, характеризующим межмолекулярные колебания водородной связи, то указанные шесть поло-

сок можно удовлетворительно объяснить комбинацией валентных колебаний ОН и этих межмолекулярных колебаний⁹⁸ (см. таблицу VI и рис. 19).

Слабые полоски, которые можно объяснить аналогичным образом, наблюдал ранее в спектрах карбоновых кислот М. И. Батуев⁹⁹.

Из сказанного выше следует, что квантовомеханическая трактовка водородной связи правильно передаёт её основное спектроскопическое проявление — смещение характеристической частоты группы ОН в сторону длинных волн, а также предсказывает наличие в этой области дополнительных слабых полосок. Согласие теории с экспериментом свидетельствует о том, что теория, в основном, правильно отображает сущность водородной связи. Последняя, таким образом, не сводится к простому электростатическому взаимо-

Таблица VI

Комбинация частот	Наблюдено (см^{-1})	Вычислено (см^{-1})
$\nu_2 - (\bar{\omega}_1 + \bar{\omega}_2)$	3230	3208
$\nu_1 - \bar{\omega}_1$	3273	3262
$\nu_2 - \bar{\omega}_1$	3349	3340
ν_1	3408	—
ν_2	3486	—
$\nu_1 + \bar{\omega}_1$	3564	3554
$\nu_2 + \bar{\omega}_1$	3626	3632
$\nu_1 + (\bar{\omega}_1 + \bar{\omega}_2)$	3673	3686

*) Согласно расчётам⁹⁶ для таких молекул, как вода и спирты, со стороны длинных волн существуют только две или три полоски.

действию, а представляет собой слабую донорно-акцепторную связь, в которой, разумеется, определённую роль играет и кулоновское взаимодействие остаточных зарядов атомов.

§ 8. О ПРОИСХОЖДЕНИИ ПОЛОСЫ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Как отмечалось выше, при образовании водородной связи узкая полоса, характерная для группы АН в изолированной молекуле, превращается при обычных и высоких температурах в размытую полосу, полуширина которой составляет несколько сот см^{-1} . Положение максимума полосы сдвигается с повышением температуры в сторону коротких волн. При достаточно низких температурах широкая полоса вырождается в несколько узких полосок или даже в одну сравнительно узкую линию (кристаллы).

Основная трудность в объяснении происхождения широкой полосы заключается в том, что, как отмечалось выше, последняя наблюдается не только в жидкой фазе, где возможна полимолекулярная ассоциация, но также и в газовой фазе (димеры карбоновых кислот). По этой причине встречающееся в литературе предположение о том, что широкая полоса обусловлена наличием полимеров (цепочек)¹⁸, во всяком случае недостаточно и, повидимому, не передаёт главной причины расширения полосы АН при образовании водородной связи.

По вопросу о происхождении полосы в спектре водородной связи существуют две главные точки зрения: «флуктуационная» (Бозр и Мага⁸¹, Г. С. Ландсберг⁸⁴, М. И. Батуев¹⁰⁰) и «преддиссоционная» (Б. И. Степанов^{94, 95}).

Характерной чертой «флуктуационной» концепции является предположение, что появление размытой полосы и температурная зависимость эффекта обусловлены «флуктуациями» взаимных расположений возмущённых и возмущающих молекул. Характерная черта «преддиссоционной» концепции заключается в предположении, что размытая полоса появляется в результате перехода энергии возбуждения связи АН на связь Н...В, что вызывает диссоциацию последней и размытие энергетических уровней возбуждённого состояния связи А — Н (преддиссоциация); другими словами, при возбуждении колебаний АН имеется конечная вероятность того, что система АН...В окажется не в состоянии с дискретной энергией, а в состоянии с непрерывной энергией, соответствующем диссоциации А...В (рис. 20). Очевидно, необходимым условием преддиссоциации является требование, чтобы величина кванта колебаний А — Н была больше теплоты диссоциации (ε) водородной связи.

В связи с вопросом о происхождении структуры в полосе и о причине вырождения широкой полосы при низких температурах в несколько узких полосок М. И. Батуевым была выдвинута «час-

отно-модуляционная теория»⁹⁹. Её сущность сводится к предположению, что упомянутые выше дополнительные слабые полосы, наблюдаемые в спектре водородной связи при низких температурах, обусловлены модуляцией частоты колебания связи А — Н частотами медленных колебаний межмолекулярных колебаний (РАН)...(BR₁), причём размытие структуры в полосу при более высоких температурах объясняется «флуктуационными» эффектами. Нетрудно видеть, однако, что частотно-модуляционная точка зрения, по существу, представляет собой попытку трактовать на основе классических представлений эффекты, которые по природе своей являются

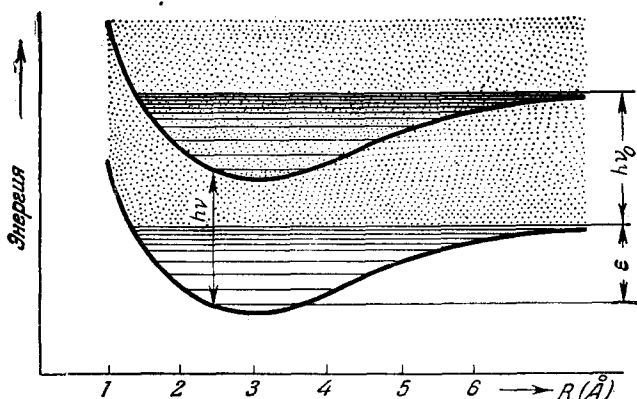


Рис. 20. Схема оптического перехода в системе А — Н...В, сопровождающегося преддиссоциацией (область сплошного энергетического спектра показана точками).

квантовыми и потому, естественно, в классической теории могут найти только весьма приближённое отражение. Нельзя сомневаться, например, в том, что «частотно-модуляционная теория» совершенно несостоятельна в вопросе о распределении интенсивностей в спектре комплексов с водородной связью. В то же время изложенная выше квантовомеханическая трактовка не только объясняет те же эффекты, которые предусматривает частотно-модуляционная концепция (появление дополнительных полосок), но и предсказывает (полуколичественно) распределение их интенсивности.

Как было отмечено выше, основным вопросом, по которому расходятся «флуктуационная» и «преддиссоциационная» точки зрения, является вопрос о происхождении полосы.

Едва ли можно сомневаться в реальности существования того эффекта «преддиссоциации», который, согласно Степанову, обуславливает появление широкой полосы в спектрах комплексов с водородной связью. Остаётся открытым только вопрос, всегда ли этот эффект практически осуществляется и какова его величина и роль

в различных случаях. Нельзя считать заранее исключённым, что в действительности он может быть сравнительно мал. Тем не менее возможность этого эффекта должна быть принята во внимание в любой другой, более совершенной теории, независимо от тех частных предположений, которые будут лежать в её основе для объяснения всей совокупности свойств водородной связи.

Какие же предположения, необходимые для объяснения происхождения полосы и её температурной зависимости, лежат в основе представлений Б. И. Степанова? Таких предположений (помимо идеи о преддиссоциации) четыре:

1) Истинный комплекс с водородной связью $RA - H \dots BR_1$, имеющий много степеней свободы, можно заменить идеальный системой трёх линейно расположенных атомов $A - H \dots V^*$, причём достаточно учитывать только две степени свободы этой системы — её продольные колебания.

2) При решении уравнения Шредингера для линейной системы $A - H \dots V$ взаимодействие группы AH с атомом V соседней молекулы можно рассматривать как малое возмущение и применять методы теории возмущений.

3) К колебаниям $A \dots V^{**}$ системы $AH \dots V$ применим принцип Франка-Кондона в его обычной формулировке, с тем только отличием, что рассматривается переход не между электронными состояниями, а между различными колебательными состояниями связи $A - H$.

4) Энергия взаимодействия связей $A - H$ и $H \dots V$ настолько велика, что матричный элемент «взаимодействия» уровней дискретного и непрерывного спектров колебания $A \dots V$ больше, чем расстояние между дискретными уровнями колебания $A \dots V$.

Не все эти предположения одинаково правдоподобны. Кроме того, вследствие качественного характера всех рассуждений остаётся недоказанным, являются ли эти предположения необходимыми и достаточными для количественного объяснения закономерностей, наблюдаемых в спектре водородной связи.

Нетрудно видеть, что предположение 1) слишком сильно упрощает истинные отношения и не создаёт необходимых предпосылок для объяснения причины размытия характеристической линии в широкую полосу и температурной зависимости последней.

В первоначальном варианте концепции Б. И. Степанова⁹⁴ происхождение широкой полосы, соответствующей переходу группы AH из основного колебательного состояния в возбуждённое, объяснялось целиком преддиссоциацией, т. е. размытием возбуждённого уровня в силу его «взаимодействия» с непрерывными уровнями энергии связи $A \dots V$. Однако такое объяснение не давало возмож-

*) В монографии⁹⁵ вместо атомов A и V рассматриваются группы RA и BR_1 , каждая из которых трактуется как материальная точка.

***) Точнее $(RAH) \dots (BR_1)$.

ности понять появления нескольких узких полосок при низких температурах и требовало неправдоподобно сильного «взаимодействия» указанных уровней, необходимого для обеспечения полосы шириной в несколько сот см^{-1} .

Поэтому в дальнейшем было предположено, что широкая полоса является результатом наложения ряда более узких полосок, каждая из которых обусловлена переходами с одного из колебательных уровней А... В основного состояния АН на соответствующие уровни возбуждённого состояния^{95, 97}. Если, однако, при такой трактовке учесть, что интенсивность переходов с различных исходных уровней пропорциональна соответствующему больцмановскому фактору, которого авторы^{95, 97} не учитывали, то окажется, что полуширина полосы при обычных температурах должна определяться только переходом с основного уровня ($m=0$). Это означает фактический возврат теории к первоначальному варианту.

Затруднение, которое встречает теория, связано с пренебрежением всеми степенями свободы, кроме двух колебаний вдоль связей А—Н и А...В, что слишком сильно упрощает истинные отношения. Для правильной трактовки спектров комплексов с водородной связью необходим учёт других степеней свободы комплекса, что значительно изменит картину.

В первую очередь необходимо принять во внимание отклонение структуры комплекса А—Н...В от прямой линии, т. е. его деформационные (угловые) колебания. В литературе имеются отдельные общие высказывания, отмечавшие необходимость учёта таких колебаний¹⁰¹.

Весьма вероятно, что наименьшее расстояние между уровнями энергии деформационных колебаний значительно меньше 200 см^{-1} . Как отмечалось выше, согласно В. М. Чулановскому и П. Д. Симвой⁷¹, оно составляет около 30 см^{-1} . Принимая во внимание столь небольшую величину квантов этих колебаний, легко видеть, что при учёте последних не только снимается указанная трудность, связанная с больцмановским множителем, но и более вероятным становится предположение 4), поскольку отпадает необходимость постулировать, что величина матричного элемента «взаимодействия» уровней дискретного и непрерывного спектров имеет порядок 200 см^{-1} . При учёте деформационных (и других) степеней свободы достаточно предположить, что этот матричный элемент имеет порядок величины 30 см^{-1} , а может быть и меньше.

Выясним теперь вопрос о том, в каком отношении находится изменённая таким образом концепция Б. И. Степанова к «флуктуационным» представлениям о происхождении полосы.

Согласно последним, в веществе, содержащем водородные связи, имеются всевозможные комплексы, различающиеся по взаимному расположению образующих их молекул, а следовательно, и по значениям равновесных расстояний и собственных частот колебаний

возмущённой группы А — Н. Чем выше температура, тем шире диапазон её возможных колебательных частот.

Нетрудно видеть, что учёт различных, возникающих под влиянием «флуктуаций» ориентаций двух образующих комплекс молекул, по существу, эквивалентен учёту деформационных колебаний этого комплекса, а также вращения одной его части (молекулы) по отношению к другой. Эти степени свободы, вообще говоря, квантованы. Каждому колебательному и вращательному состоянию соответствует своё собственное равновесное расстояние между молекулами комплекса и, естественно, своя собственная частота поглощения группы АН.

Таким образом, учёт деформационных колебаний, необходимый, как мы видели, для объяснения широкой полосы и температурной зависимости в рамках преддиссоционной концепции, по существу эквивалентен учёту основной части эффектов, к которым апеллирует «флуктуационная» точка зрения. Другими словами, для объяснения закономерностей в спектре водородной связи необходимо своего рода сочетание «преддиссоционных» и «флуктуационных» представлений.

Мерой собственно преддиссоционного эффекта в комплексах с водородной связью могла бы служить полуширина полосы, обусловленной оптическим переходом с одного определённого уровня основного состояния АН. Казалось бы, что об этой ширине можно судить по спектрам, снятым при достаточно низких температурах, когда отсутствует термическое возбуждение даже ближайших к основному состояний. Однако, по всей вероятности, в этих условиях, когда вещество находится в кристаллическом состоянии, собственно преддиссоционный эффект практически вообще исчезает, поскольку при этом непрерывная часть энергетического спектра А...В, отвечающая разрыву водородной связи, начинается при значениях энергии больших, чем энергия кванта колебания группы А — Н.

Эти соображения согласуются с упомянутыми в § 4 результатами исследований Г. С. Ландсберга и Ф. С. Барышанской⁵⁴ (а также⁹⁸), из которых следует, что в кристаллах при низких температурах (100° К) спектр группы ОН, образующей водородную связь, представляет собой одну или несколько довольно узких линий.

В жидкой фазе, при условии образования длинных цепочек или других сложных агрегатов ассоциированных молекул, теоретическая трактовка происхождения и температурной зависимости полосы значительно усложняется. В подобных агрегатах возможны свои собственные нормальные колебания, которые существенно влияют на ширину полосы¹⁸. С повышением температуры часть этих комплексов распадается, что также отражается в спектрах. Теории этих сложных явлений ещё не существует.

Трактовка спектров внутримолекулярной водородной связи затруднена тем обстоятельством, что колебание $A \dots B$ не является характеристическим, поскольку в общем случае оно зависит от многих нормальных колебаний молекулы. Поэтому без специального рассмотрения каждого случая предыдущую трактовку происхождения полосы и, в частности, идею преддиссоциации нельзя распространить на внутримолекулярную водородную связь. Тем не менее можно высказать одно предположение о причине описанного выше различия в спектрах группы OH в ортозамещённых фенолах с пяти- и шестичленными кольцами.

Не исключено, что различие в спектрах, например, ортохлорфенола и ортонитрофенола связано не только с отмеченным выше более сильным взаимодействием OH с группой NO_2 , чем с атомом Cl , но также и с возможностью заторможенного вращения группы NO_2 вокруг оси $C-N$, которая отсутствует в случае Cl . Можно предположить, что при достаточно сильном повороте группы NO_2 система оказывается в квазинепрерывном участке энергетического спектра (разрыв водородной связи), что делает, в принципе, возможным эффект преддиссоциации при возбуждении группы AH и соответствующее расширение её спектральной полосы.

§ 9. ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Электронные спектры

Водородная связь проявляется не только в колебательных спектрах, но в определённых случаях также и в электронных спектрах поглощения молекул. Эти спектры изучены гораздо слабее колебательных и их интерпретация не всегда однозначна. В наибольшей степени исследовано влияние на электронные спектры внутримолекулярной водородной связи.

Влияние заместителей на электронное строение производных бензола зависит, как известно, от их взаимного расположения. Поэтому в отличие от колебательных спектров сравнение электронных спектров, например, пара- и ортопроизводных с целью исследования влияния водородной связи, не всегда показательно. Значительно более характерным является изменение в электронном спектре при замене в ортоположении алкоксильной группы OR на гидроксильную группу OH , способную образовывать внутримолекулярную водородную связь. Известно, что подобная замена в монопроизводных бензола мало отражается на спектре. Например, положение длинноволновых полос поглощения фенола (C_6H_5OH) и метоксибензола ($C_6H_5OCH_3$) в гексане практически совпадают (2730 и 2720 Å). Как видно из таблицы VII, такое же совпадение наблюдается для мета-оксибензальдегида и мета-метоксибензальдегида.

В то же время в случае ортопроизводных замена метила метоксильной группы на атом водорода как в гексане, так и в спирте

Таблица VII¹⁰³

Электронные спектры окси- и метоксипроизводных бензальдегида и ацетофенона

Вещество	Максимум длинноволновой полосы					
	в гексане			в спирте		
	λ (Å)	$\lg \gamma$	$\Delta\lambda$	λ (Å)	$\lg \gamma$	$\Delta\lambda$
1. Орто-мет- оксибензальдегид 	3100	3,75	185	3195	3,63	55
2. Орто-окси- бензальдегид 	3285	3,51		3250	3,48	
3. Мета-мет- оксибензальдегид 	3090	3,46	-10	3145	3,45	15
4. Мета-окси- бензальдегид 	3080 ($3,3 \times 10^{-4} M$)	3,69		3160	3,46	
5. Орто-мет- оксиацетофенон 	3000	3,58	290	3050	3,58	220
6. Орто-окси- ацетофенон 	3290	3,63		3270	3,50	
7. ¹⁰⁴ 2-окси- 6-метокси- ацетофенон 	3345	3,85	75	3355	3,78	70
8. ¹⁰⁴ 2,6-ди- оксиацетофенон 	3420	3,85		3425	3,70	

вызывает значительное смещение максимума полосы в сторону длинных волн (табл. VII).

Как известно, аналогичное смещение длинноволновой полосы в электронном спектре наблюдается также в некоторых производных бензола, если хромофорная группа (например, НСО или СОСН₃) выводится из плоскости бензольного кольца под влиянием ортозаместителя, имеющего большой молекулярный объем (см., например, ¹⁰²). Поскольку метоксильная группа ОСН₃ имеет значительно больший ван-дер-ваальсовский радиус, чем гидроксил ОН, естественно возникает вопрос, не обусловлено ли смещение в длинноволновую сторону в примерах 1,2 и 5,6 (табл. VII) выведением групп СНО и СОСН₃ из компланарности. Из примеров 7 и 8 (табл. VII) видно, однако, что если этот эффект и имеет место, то во всяком случае он заметно меньше, чем влияние водородной связи. В самом деле, сравнительно небольшое смещение полосы на $\Delta\lambda = 75 \text{ \AA}$ при замене ОСН₃ на ОН можно объяснить только в предположении, что 2-окси-6-метоксиацетофеноне водородная связь уже существует и что, следовательно, группа СОСН₃ компланарна с бензольным кольцом. Указанную величину $\Delta\lambda$ можно было бы рассматривать как результат непосредственного влияния замены группы ОСН₃ на ОН в ортоположении.

Образование межмолекулярных водородных связей проявляется в электронных спектрах аналогичным образом. Именно оно также приводит к смещению полосы в сторону длинных волн. Как видно из таблицы VIII, смещение, наблюдаемое при переходе от гексана

Т а б л и ц а VIII

Изменение $\lambda_{\text{макс}}$ при переходе гексан — спирт

Вещества без внутримолекулярных водородных связей	$\Delta\lambda$ (Å)	Вещества с внутримолекулярной связью	$\Delta\lambda$ (Å)
Орто-метоксибензальдегид . .	95	Орто-оксибензальдегид	—35
Мета-оксибензальдегид	80	Орто-оксиацетофенон	—20
Мета-метоксибензальдегид . .	55		
Орто-метоксиацетофенон . .	50		

к спирту, несколько меньше, чем в случае образования внутримолекулярных мостиков, однако имеет тот же порядок величины. В то же время положение соответствующих полос веществ с внутримолекулярной связью изменяется сравнительно мало, причём смещение происходит в противоположную сторону.

Если при растворении в гексане, например, мета-оксибензальдегида увеличить концентрацию настолько, чтобы могли образовываться комплексы с водородной связью, то полоса поглощения

также смещается в длинноволновую сторону (при изменении концентрации от $3,3 \cdot 10^{-4} M$ до $10^{-3} M$ сдвиг максимума полосы равен 100 \AA^{103}). На рис. 21 приведены кривые поглощения орто- и паранитрофенола, иллюстрирующие указанные изменения в спектре при переходе от гексана к воде.

Смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону при образовании водородной связи качественно можно объяснить следующим образом.

Систему π -электронов в молекуле с сопряжёнными связями (бутадиен, бензол, нитробензол и т. д.), ответственную за поглощение света в видимой и ультрафиолетовой областях, приблизительно можно рассматривать отдельно от остальных её электронов и считать, что они находятся в одномерном потенциальном ящике, размеры которого определяются протяжённостью цепочки сопряжённых связей в молекуле¹⁰⁵. Если на каждый квантовый уровень энергии такого потенциального ящика поместить, в соответствии с принципом Паули, по два электрона с антипараллельными спинами, то изменение энергии системы при переходе одного электрона с наиболее высокого занятого уровня на ближайший свободный уровень равно^{105*}

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2} (N + 1), \quad (9,1)$$

где l — длина (незамкнутой) сопряжённой цепочки связей и N — число π -электронов.

Согласно этой формуле величина ΔE уменьшается при увеличении длины сопряжённой цепочки (рис. 22, а, б). Другими словами, максимум поглощения, положение которого определяется формулой $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$, смещается при увеличении l в сторону длинных волн.

Как мы видели выше, образование внутримолекулярной водородной связи, замыкающей шестичленное кольцо, частично обязано π -донорно-акцепторному взаимодействию атома водорода группы АН

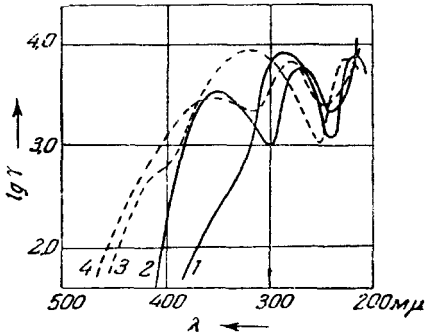


Рис. 21. Кривые ультрафиолетового спектра нитрофенолов: 1 — пара-нитрофенол в гексане, 2 — орто-нитрофенол в гексане, 3 — пара-нитрофенол в воде, 4 — орто-нитрофенол в воде^{103а}.

*) Формула (9,1) предполагает, что на каждый атом незамкнутой сопряжённой цепочки приходится один электрон.

с группой BR_1 за счёт π -электронов последней. Такое взаимодействие до некоторой степени равносильно удлинению сопряжённой цепочки*). Моделируя последнюю потенциальным ящиком, мы получаем качественное объяснение основного происходящего при этом изменения в электронном спектре. Аналогичным образом можно объяснить смещение полосы поглощения в сторону длинных волн при образовании межмолекулярной водородной связи.

Эту картину можно уточнить предположением, что в действительности при образовании водородной связи потенциальный ящик для π -электронов не только удлиняется, но и изменяет несколько

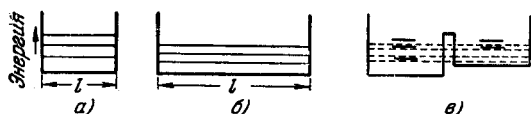


Рис. 22. Схема квантовых уровней энергии в потенциальных ящиках различной длины и формы.

свой профиль: между атомами Н и В возникает потенциальный барьер (рис. 22, в), причём дно правой части ящика (область связи АН) лежит выше, чем левой части (область исходной сопряжённой системы). При переходе от потенциального ящика а (рис. 22) к ящику с таким профилем происходит, как известно, расщепление исходных квантовых уровней, в результате чего частота основного перехода уменьшается¹⁰⁶ (рис. 22, в).

Подобные представления о сближении энергетических уровней при сопряжении в комплексах с водородной связью находятся в соответствии с данными о молекулярной рефракции некоторых веществ. Так, например, молекулярная рефракция парадиметил-аминобензальдегида $((\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO})$ в бензоле равна 51,4, а в спирте — 54,3¹⁰⁷. Однако рефракция диэтилкетона $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO})$ при переходе от бензола к спирту практически не изменяется.

Магнитные спектры

При исследовании протонного магнитного резонанса спиртов было открыто влияние водородной связи на магнитные спектры этих веществ.

Известно, что магнетик, находящийся в постоянном магнитном поле H , поглощает кванты переменного электромагнитного поля величиной

$$h\nu = \gamma_{\text{яд}}^{\mu} H, \quad (9,2)$$

*) При этом нет необходимости предполагать, что происходит обобществление всех π -электронов шестичленного кольца с водородной связью, хотя возможно, что в действительности оно осуществляется.

где γ — ядерный множитель Ланде (ядерное гиромангнитное отношение), $\mu_{\text{яд}}$ — ядерный магнетон Бора, равный $eh/4\pi m_p c$ (m_p — масса протона, c — скорость света). Было установлено, что величина γ , вычисляемая из этого соотношения, зависит от химической природы вещества, в состав которого входит данное ядро¹⁰⁸. Эта зависимость обусловлена тем, что внешнее магнитное поле вызывает появление у рассматриваемого атома диамагнитного момента, направленного в противоположную сторону¹⁰⁹. В результате эффективное поле, в котором находится ядро атома, оказывается всегда меньше H .

Это явление, получившее название магнитного экранирования, нашло применение при исследовании строения электронных оболочек молекул. Если изучается магнитный резонанс, например, протона, то в зависимости от характера связи атома водорода в исследуемой молекуле условие резонанса (9,2) будет выполняться при различных значениях напряжённости магнитного поля H . В результате на экране осциллографа получается магнитный спектр данного вещества, состоящий, в общем случае, из нескольких пиков (сигналов), каждый из которых относится к определённой группе химически эквивалентных атомов водорода (рис. 23). Чем меньше

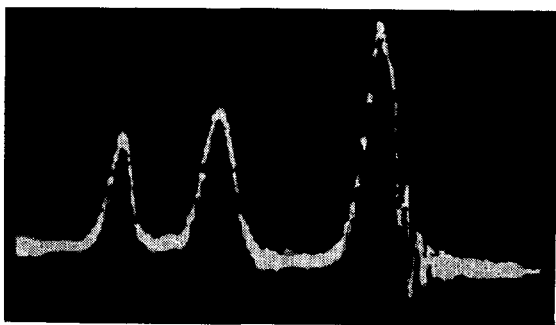


Рис. 23. Осциллограмма протонного магнитного резонанса от этилового спирта^{108а}. Пики относятся (слева направо) к ОН, CH_2 , CH_3 .

значение напряжённости поля H , при котором наблюдается максимум поглощения, тем слабее магнитное экранирование данной группы ядер. Эмпирически было установлено, что часто степень экранирования изменяется симбатно электронной плотности ядра. Таким образом удаётся судить о распределении электронной плотности в молекуле.

Исследование протонного магнитного резонанса метилового и этилового спиртов в жидкой фазе показало, во-первых, что протон в группе ОН экранирован слабее, чем в группах CH_2 и CH_3 .

(рис. 23), что соответствует общепринятому представлению о большей степени полярности связи ОН по сравнению с С—Н. Во-вторых, это исследование позволило установить, что положение сигнала от протона, входящего в группу ОН, зависит от температуры^{109a}; именно, при повышении последней сигнал ОН постепенно смещается в сторону больших значений H , приближаясь к сигналу группы CH_2 , положение которого не зависит от температуры

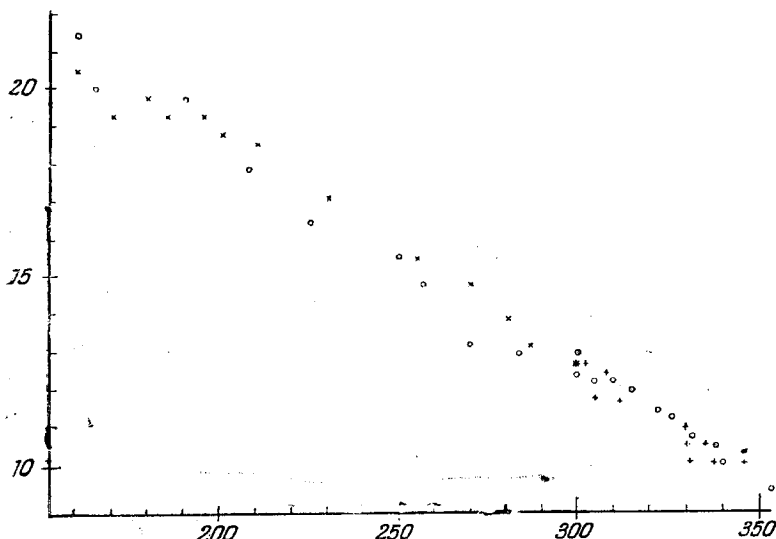


Рис. 24. Смещение сигнала ОН этилового спирта по отношению к сигналу CH_2 в зависимости от температуры (различного вида значки относятся к различным сериям опытов)^{109a}.

(рис. 24). Было сделано предположение, что это явление обусловлено водородными связями между молекулами спирта; при повышении температуры эти связи разрываются, что сопровождается изменением экранирования¹¹⁰. Если среднее время жизни двух состояний — $\text{ROH} \dots \text{OHR}$ и $\text{ROH} \vdash \text{OHR}$ — достаточно мало, то положение сигнала на осциллограмме будет соответствовать некоторому среднему экранированию между этими состояниями. Величина этого экранирования будет определяться относительной концентрацией димеров и мономеров. Это предположение было подтверждено измерениями зависимости положения сигнала ОН метилового и этилового спиртов от концентрации при растворении в CCl_4 ^{109a}. Оказалось, что с понижением концентрации, т. е. по мере уменьшения относительного числа водородных мостиков, сигнал ОН постепенно приближается к сигналу CH_2 , т. е. разведение эквивалентно повышению температуры. (См. также^{110a}).

Если принять, что величина магнитного экранирования симбатна величине электронной плотности вблизи ядра, то из указанных фактов следует, что образование водородных связей сопровождается уменьшением электронной плотности вблизи ядра H. Если обозначить через ω долю электронной плотности связи АН (ОН), приходящуюся на протон, и через ω' — приходящуюся на него долю плотности неподелённых электронов атома В(О), то это обстоятельство означает, что уменьшение ω по абсолютной величине больше, чем увеличение ω' , обусловленное донорно-акцепторным взаимодействием Н...В. Заключение о том, что эффективный положительный заряд атома Н при образовании водородной связи увеличивается, подтверждает сделанное выше (§ 7) предположение об уменьшении ω с возрастанием r в комплексе А—Н...В (формула (7.1)).

§ 10. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕХОДА ПРОТОНА

Как указывалось в § 5, под влиянием Полинга в химической литературе укрепилась мнение, согласно которому водородная связь обусловлена простым электростатическим взаимодействием молекул, образующих комплекс $RA - H \dots BR_1$. Таким образом, водородная связь по своей природе считалась принципиально отличной от ковалентной (донорно-акцепторной) связи в молекулярном ионе $(HBR_1)^+$, возникающем, например, в результате перехода протона от молекулы RAH к молекуле BR_1 . С этой точки зрения заранее исключалась возможность существования внутренней взаимосвязи между образованием комплекса $RAH \dots BR_1$ и процессом перехода протона от А к В. Не случайно ряд химиков (см., например, ¹¹¹) указывал на трудности применения сущённого понятия кислоты (по Льюису) для интерпретации свойств протонных кислот. В свете электростатической концепции водородной связи некоторые факты казались совершенно несъяснимыми. Так, например, найденная на опыте линейная зависимость между логарифмом константы равновесия процесса



и смешением частоты группы АН при образовании комплекса с водородной связью ⁴⁶ (рис. 11) носила чисто эмпирический характер. И хотя под влиянием подобных фактов в литературе появлялись отдельные общие высказывания о роли водородной связи в указанном процессе (см., например, ¹¹²), однако эти высказывания оставались теоретически несобоснованными и не получили конкретного содержания.

В теории вопроса о механизме межмолекулярного перехода протона длительное время господствовали представления, которые выдвинули в 1935 г. Гориути и Поляни ¹¹³. Согласно этим авторам,

изменение энергии системы $\text{AH} + \text{B}$ в процессе протонного перехода, предполагаемого адиабатическим, изображается потенциальными кривыми, как это показано на рис. 25*). Кривая a представляет собой потенциальную энергию изолированной связи $\text{A} - \text{H}$ в газовой фазе, кривая b — потенциальную энергию связи $+ \text{H} - \text{B}$ при отсутствии A^- , причём обе энергии аппроксимируются функциями Морзе (см. (7,5)). Вблизи точки пересечения этих кривых, в силу вырождения, происходит расщепление уровня энергии и, таким образом, обеспечивается адиабатический переход через энергетический барьер из одного положения равновесия в другое. Правда, практически этим расщеплением авторы всегда пренебрегают. Разность энергии двух положений равновесия принимается ими равной тепловому эффекту реакции Q .

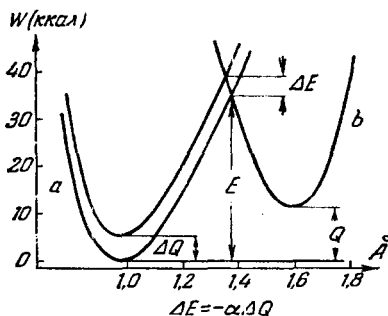


Рис. 25. Потенциальные кривые для протонного перехода по Гориути и Поляни¹¹³. При изменении природы одной из молекул соответствующая кривая смещается вертикально параллельно самой себе.

$+ \text{HB}$. Авторы считают, что если молекулы AH и B способны образовать комплекс с водородной связью $\text{AH} \dots \text{B}$, то расстояние $\text{A} \dots \text{B}$ при этом настолько мало (в случае воды $\sim 2,5 \text{ \AA}$), что потенциальный барьер исчезает и протон имеет лишь одно положение равновесия. Потенциальный барьер, по их мнению, возникает при условии, если расстояние $\text{A} \dots \text{B}$ составляет около 3 \AA , когда образования водородной связи ожидать нельзя. Однако такая точка зрения, как мы видели выше, ошибочна.

Пользуясь указанным приёмом построения кривых, авторы¹¹³ принимают, что небольшое изменение в свойствах одной из взаимодействующих молекул (например, A) вызывает вертикальный сдвиг соответствующей потенциальной кривой (в нашем примере — кривой a),

*) В последнее время достаточно убедительно было показано, что межмолекулярный переход протона при обычных условиях происходит по законам классической механики над потенциальным барьером, а не путём квантовомеханического просачивания. Если бы туннельный эффект играл важную роль, то в соответствующих реакциях должны были бы наблюдаться, во-первых, определённые отступления от уравнения Аррениуса, а, во-вторых, значительное возрастание предэкспоненциального фактора при замене протона на дейтон, чего не наблюдается¹¹⁴.

но не изменяет формы или положения другой кривой, в силу чего непосредственно из графического построения следует, что

$$\Delta E = -\alpha \Delta Q, \quad (10,2)$$

где ΔE и ΔQ — соответствующие изменения энергии активации и теплоты реакции (рис. 25), причём, очевидно, $0 < \alpha < 1$.

В книге Белла¹¹⁵ принимается, по существу, та же картина потенциальных кривых, что и в работе¹¹³.

Описанная выше картина потенциальных кривых для процесса перехода протона весьма приближена вследствие того, что в ней игнорируется деформация этих кривых под влиянием взаимодействий АН с В (водородная связь) и А⁻ с +НВ (в основном, ионная связь), когда протон находится в каждом из двух положений равновесия¹¹⁶. Естественно ожидать, что изменение природы, например, В должно изменить не только положение кривой *b*, но также и её форму одновременно с изменением формы и положения кривой *a*. Кроме того, в указанной трактовке недостаточно отражено влияние среды на процесс перехода протона.

Процесс перехода протона (10,1) заканчивается присоединением протона к BR_1 посредством донорно-акцепторной связи, осуществляемой неподелённой парой электронов В. С другой стороны, как указывалось в § 6, водородная связь $RA - H \dots BR_1$ в значительной степени обусловлена тем же донорно-акцепторным взаимодействием Н и В при помощи тех же электронов, т. е. представляет собой как бы зачаточную форму той связи, которая образуется в результате перехода. Это сопоставление естественным образом приводит к гипотезе о том, что процесс перехода протона (10,1) всегда имеет своей первой стадией образование водородного мостика $RA - H \dots BR_1^*$.

Согласно этой точке зрения, донорно-акцепторное взаимодействие между Н и В осуществляется на всех «стадиях» движения протона от А к В, причём по мере перехода протона из электронной оболочки связи А — Н в деформируемую им оболочку неподелённой пары электронов атома В связь $H \dots V$ упрочняется. В результате атом А заряжается отрицательно, а группа НВ

*) В 1948 г. эта гипотеза была высказана Н. Д. Соколовым, исходящим из представлений о природе водородной связи (см. § 6)¹¹⁷. Независимо от него и почти в то же время аналогичное предположение сделали Вирц¹¹⁸ (в связи с исследованиями передачи энергии в протеинах и аномальной подвижности иона водорода в воде) и Мекке и Цайнинггер¹¹⁹ (в связи с исследованием аномалий в электропроводности некоторых ассоциированных веществ). Эти авторы^{118,119}, однако, не рассматривали механизма перехода протона с точки зрения природы водородной связи и, таким образом, отводили последней только роль фактора, способствующего выгодной взаимной ориентации молекул, между которыми переходит протон. Близкие к указанным идеи высказывались, начиная с 1947 г. (Дэвис¹²⁰).

заряжается положительно; иными словами, осуществляется процесс $AH \dots B \rightarrow A^- \dots (HB^+)^*$.

Таким образом, роль водородной связи в процессе перехода протона заключается не только в том, чтобы обеспечить выгодную взаимную ориентацию молекул. Более важным является то обстоятельство, что донорно-акцепторная связь $H \dots B$ в процессе передвижения протона от A к B усиливается, что приводит к снижению энергетического барьера и переносу именно положительного заряда, а не нейтрального атома.

Нетрудно видеть, однако, что в газовой фазе и неполярных растворителях процесс передачи протона (10,1), приводящий к возникновению двух ионов RA^- и $(HBR_1)^+$, сильно эндотермичен и практически не осуществляется. Эта эндотермичность обусловлена тем, что теплота отщепления протона от нейтральной молекулы (RAH) по абсолютной величине много больше, чем теплота его присоединения к нейтральной молекуле (BR_1)^{**}). По этой причине межмолекулярный переход протона (10,1) практически может осуществляться только в полярном растворителе, который обеспечивает сильную сольватацию образующихся ионов и тем самым значительно снижает энергию конечного состояния.

Поляризация растворителя, обеспечивающая сольватацию ионов, сильно влияет также на самый процесс перехода протона. Как известно, поляризация полярного растворителя в основном обусловлена ориентацией его дипольных молекул, в то время как электронная поляризация сравнительно мала. Передвижение протона от A к B , сопровождающееся возникновением двух противоположно заряженных ионов RA^- и $(HBR_1)^+$, может происходить только при наличии определённой ориентации окружающих молекул среды. Поскольку время собственно передвижения протона от A к B , имеющее порядок величины $10^{-12} - 10^{-13}$ сек, повидимому, меньше или приблизительно равно времени переориентации молекул (времени дипольной релаксации), имеющему порядок величины $10^{-11} - 10^{-12}$ сек, следует ожидать, что поляризация среды не может «следовать» за движением протона, а возникает заранее, в силу случайной флуктуации. Следовательно, переход протона от A к B осуществляется только в тех комплексах $RA - H \dots BR_1$,

*) Поскольку масса атома водорода значительно меньше масс группы RA и молекулы BR_1 , в первом приближении можно считать, что в процессе этого перехода расстояние $A \dots B$ остаётся неизменным.

***) Например, в случае, если RAH — вода, а BR_1 — аммиак, первая величина в газовой фазе составляет приблизительно 390 ккал, а вторая — 209 ккал¹²⁰. При этом изменение энергии в процессе $RAH \dots BR_1 \rightarrow RA^- \dots {}^+HBR_1$ составляет около 70 ккал¹²¹. Не исключено, что в газовой фазе переход протона невозможен не только термодинамически, но и кинетически, в силу необходимости преодолеть значительный потенциальный барьер.

в окрестности которых произошла такого рода случайная переориентация молекул*). При этом, пока эффективные заряды групп RA и H...BR₁ малы (расстояние r мало отличается от равновесного), энергия их взаимодействия со средой мала и движение протона связано с затратой энергии. При некотором r взаимодействие со средой становится настолько сильным, что при дальнейшем движении H⁺ энергия системы начинает понижаться, т. е. протон оказывается по другую сторону вершины потенциального барьера.

На рис. 26 кривая I изображает потенциальную энергию изолированной связи A—H в газе при её диссоциации на атомы.

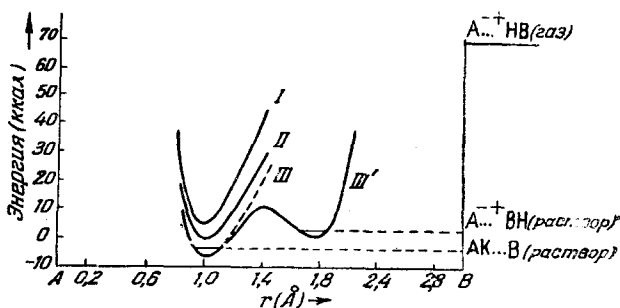


Рис. 26. Потенциальные кривые для протонного перехода. I — энергия изолированной связи A—H в газе; II — энергия связи A—H в комплексе RA—H...BR₁ в газе; III — то же в растворителе при отсутствии изменения поляризации среды; III' — то же с учётом изменения поляризации среды.

Кривая II изображает зависимость потенциальной энергии комплекса RAH...BR₁ от расстояния r в газовой фазе при переходе протона от A к B; минимум кривой II сдвинут вниз по отношению к кривой I на величину энергии водородной связи; значение энергии в состоянии A⁻...⁺HB условно принято равным ~70 ккал (см. сноску на стр. 264). Кривые III и III' изображают потенциальную энергию комплекса RA...H...BR₁ в растворе. Кривая III соответствует воображаемому случаю, когда в процессе движения протона поляризация среды та же, что и в равновесном состоянии. Кривая III' отвечает случаю, когда поляризация среды произошла**).

*) Нетрудно видеть, что подобная ориентация диполей среды сама по себе обычно требует определённой затраты энергии, которая входит в качестве слагаемого в измеряемую экспериментально энергию активации. В случае, например, таких растворителей, как вода или спирты, для подобного рода ориентации молекул необходим частичный разрыв межмолекулярных водородных связей.

***) Энергия, необходимая для переориентации молекул среды, на рис. 26 не учтена.

Вблизи положения равновесия обе кривые совпадают и сдвинуты вниз по отношению к кривой II на величину энергии сольватации комплекса $RAH...BR_1$. По мере увеличения r взаимодействие образующихся зарядов с поляризованной средой возрастает, кривая III' все сильнее отклоняется от кривой III и, наконец, при $r \approx 1,8 \text{ \AA}$ имеет минимум. Дальнейшее понижение энергии системы связано с разьединением ионов RA^- и $(HBR_1)^+$ и увеличением сольватации.

Из предыдущего следует, что представление потенциальной кривой системы $A...H...B$, как состоящей из двух кривых, «взаимодействующих» только вблизи точки их пересечения, недопустимо даже в первом приближении. В самом деле, как видно из рис. 26, форма потенциальной кривой связи $A-H$ (кривая I) под влиянием молекулы BR_1 и среды изменяется не только вблизи активированного состояния, но уже и вблизи положения равновесия (кривая III'). Вследствие этого изменение природы одной из молекул влияет не только на её «собственную» ветвь потенциальной кривой (см. рис. 25), но и на всю кривую в целом.

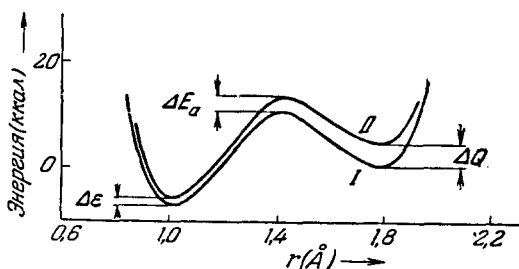


Рис. 27. Изменение потенциальной энергии системы $RA...H...BR_1$ при изменении заместителя R_1 (ΔE_a — изменение энергии активации, ΔQ — изменение теплового эффекта реакции, $\Delta \epsilon$ — изменение энергии водородной связи).

В частности, когда изменяется природа BR_1 , это влияние на «чужую» ветвь выражается в изменении энергии водородной связи $RA...H...BR_1$ (рис. 27).

Нарисованная картина даёт возможность установить связь между теплотой Q процесса (10,1) и энергией (ϵ) водородного мостика в комплексе $RAH...BR_1$. В самом деле, поскольку последний частично обусловлен тем же донорно-акцепторным взаимодействием атомов H и B, которое целиком определяет связь в ионе $(HBR_1)^+$, естественно предположить, что для ряда реакций (10,1), различающихся только природой R_1 , выполняется следующее соотношение:

$$Q = a - b\epsilon, \quad (10,3)$$

где a и b — некоторые константы (для эндотермического направления $b > 0$). Если теперь предположить, что изменение энтропии (ΔS) в процессе (10,1) для указанного ряда одно и то же, и пренебречь различием в энергии сольватации ионов (HBR_1)⁺ с изменением R_1 , то нетрудно показать^{117, 122, 123} справедливость следующего соотношения:

$$RT \ln K \equiv - (Q - T\Delta S) \approx A' + B'\epsilon \quad (B' > 0).$$

Принимая во внимание, что согласно равенству (7,6) (или (7,9)) для рассматриваемого ряда энергия водородной связи ϵ приблизительно пропорциональна смещению частоты, находим, что при фиксированной температуре

$$\lg K = A + B \frac{\Delta\nu}{\nu_0}, \quad (10,4)$$

где $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ — смещение частоты колебаний группы АН в молекуле RAN под влиянием водородной связи, A и B — постоянные величины, причём $B > 0$.

Это уравнение выражает не что иное, как упомянутую выше зависимость, найденную эмпирически Горди и Станфордом^{46*} (рис. 11). Экспериментальные точки довольно хорошо ложатся на прямую

$$\lg K = -27,2 + 272 \frac{\Delta\nu}{\nu_0}. \quad (10,5)$$

Наиболее вероятная причина имеющихся отклонений заключается в изменении энтропийного члена.

Существование линейной зависимости между $\lg K$ и смещением частоты $\Delta\nu$, выполняющейся в широком интервале изменения $\lg K$, может служить косвенным подтверждением пропорциональности между энергией водородной связи и этим смещением**).

*) Как указано выше, величина $\Delta\nu/\nu_0$ в уравнении (10,4) представляет собой относительное смещение частоты АН той молекулы RAN , которая участвует в реакции (10,1). С другой стороны, Горди и Станфорд⁴⁶ измеряли смещение частоты OD молекулы CH_3OD . Однако, как показали те же авторы⁴⁶, относительные смещения частот различных групп АН (или AD) под влиянием одних и тех же веществ BR_1 линейно связаны друг с другом. Например, между смещениями частоты тяжёлой воды ($\Delta\nu/\nu_0$) и CH_3OD ($\Delta\nu'/\nu_0'$) существует следующая связь:

$$\Delta\nu/\nu_0 = 0,023 + 1,1 \Delta\nu'/\nu_0'.$$

**) Следует отметить, что закономерности (10,5) подчиняется большее число соединений, чем это можно было ожидать заранее. В самом деле, как видно из рис. 11, на одну и ту же прямую ложатся основания BR_1 , различающиеся не только по природе заместителя R_1 , но также и по природе атома В. Это свидетельствует, в частности, о том, что в действительности пропорциональность между $\Delta\nu$ и ϵ имеет место при менее жёстких условиях, чем это предполагалось в § 6. (См., однако,¹²³)

Нетрудно видеть, что аналогично уравнению (10,4) можно получить соответствующую связь между смещением частоты и логарифмом константы скорости перехода протона. Если предположить, что для того же ряда реакций (10,1), в котором изменяется только R_1 , предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

остаётся приблизительно постоянным, то изменение k будет целиком определяться энергией активации. Принимая во внимание, что по мере удаления протона от А его связь с атомом В упрочняется, причём природа этой связи в основном та же самая, что и в исходном состоянии, естественно сделать вывод, что вершина потенциального барьера расположена тем ближе к энергии исходного состояния, чем больше энергия ε взаимодействия Н и В в этом последнем. В первом приближении можно положить

$$E = a_1 - b_1 \varepsilon.$$

Отсюда, принимая во внимание (7,6), находим^{117, 122, 123}

$$\lg k = A_1 + B_1 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad (B_1 > 0). \quad (10,6)$$

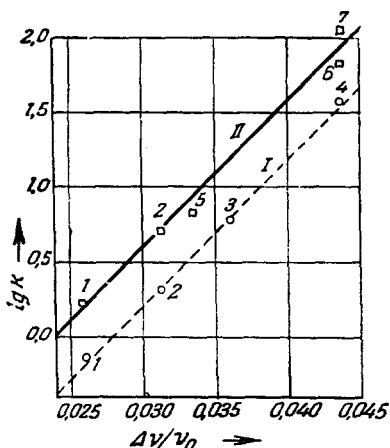


Рис. 28. Связь между $\Delta\nu/\nu_0$ и константой скорости образования семикарбазонов (прямая I — согласно 46): 1 — фурфурол, 2 — бензальдегид, 3 — ацетон, 4 — циклогексанон, 5 — коричный альдегид, 6 — гептальдегид, 7 — бутиловый альдегид.

семикарбазонов ($RR'C = N - NH - CO - NH_2$) из семикарбазида ($NH_2 - NH - CO - NH_2$) и некоторых альдегидов и кетонов ($RR'C = O$) в буферном водном растворе фосфорной кислоты (рис. 28, прямая I)*). Однако эти авторы не предложили какого-либо объяснения этой закономерности. Приведённая ими прямая основана на кинетических данных только для двух альдегидов и двух кето-

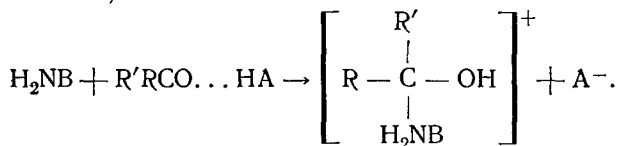
Теоретическая оценка величины B_1 для случая перехода протона от одного атома кислорода к другому ($RO \dots H \dots OR_1$) даёт $B_1 = 76 \div 116$ ¹²².

Экспериментально линейная зависимость между $\lg k$ и $\Delta\nu/\nu_0$ была обнаружена Горди и Станфордом⁴⁶ для реакции образования

*) На рисунках 28 и 29 по оси абсцисс отложены значения той же величины, что и на рис. 11, именно относительные смещения частоты $\Delta\nu/\nu_0$ которые вызывают молекулы различных оснований у связи OD в молекуле CH_3OD при образовании с ней водородной связи.

нов¹²⁴. Более достоверные данные для той же реакции, протекающей в смеси воды с метиловым эфиром гликолевой кислоты¹²⁵, показывают, что линейная закономерность наблюдается только в случае альдегидов (рис. 28, прямая II), в то время как данные для кетон-ов приводят к значительному разбросу точек.

Для сложной реакции, идущей через несколько стадий, закономерность вида (10,6) может наблюдаться только при условии, если переход протона является наиболее медленной стадией. Таким образом, из наличия закономерности (10,6) можно делать определённые выводы о механизме рассматриваемой реакции. Так, например, рассмотрение упомянутой реакции семикарбазида с альдегидами в присутствии кислоты при наличии линейной связи между $\lg K$ и $\Delta\nu/\nu_0$ приводит к выводу, что, в противоположность существующему мнению¹¹², наиболее медленная стадия представляет собой следующий процесс (H_2NB — семикарбазид, HA — катализирующая кислота):



Эта стадия не является столь простой, как обычные элементарные химические акты, поскольку она включает в себя одновременно переход протона и присоединение молекулы H_2NB к атому С, что сопровождается значительным перераспределением электронной плотности. Возможно, что эта стадия имеет несколько иной механизм, при котором тримолекулярный активированный комплекс имеет циклическое строение¹³⁴. И в этом случае происходит синхронное перемещение нескольких ядер. Существование подобной синхронности в элементарных актах предполагалось уже и ранее в ряде других случаев (см., например,^{126, 127}).

Прямая II на рис. 28 может быть выражена уравнением

$$\lg K = -2,36 + 97 \frac{\Delta\nu}{\nu_0}.$$

Следовательно, для реакции образования семикарбазонов коэффициент B_1 в уравнении (10,6) равен 97. Приведённая выше теоретическая оценка этой величины согласуется с этим результатом.

В литературе имеется весьма мало экспериментальных данных, необходимых для проверки равенства (10,6). Кроме рассмотренного примера, некоторые данные о скорости и о соответствующих смещениях частоты имеются для реакции разложения нитрамида, катализируемой различными аминами. Как было установлено уже давно¹²⁸, в этой реакции наиболее медленной стадией является переход протона от молекулы нитрамида к молекуле катализатора — амину.

Поэтому заранее можно ожидать наличия линейной зависимости между $\lg k$ и $\Delta\nu/\nu_0$, которая действительно существует (рис. 29).

Заметим, что путём исключения величины $\Delta\nu/\nu_0$ из уравнений (10,4) и (10,6) получается линейная связь между логарифмами константы скорости и константы равновесия

$$\lg k = a + \alpha \lg K.$$

Это соотношение, установленное эмпирически для ряда реакций, катализируемых кислотами и основаниями, носит название соотношения Брёнстеда¹²⁸. Выполнение этого соотношения может служить веским аргументом в пользу того, что наиболее медленной стадией рассматриваемой реакции является переход протона. В тех случаях, когда измерение основной константы K встречает большие затруднения (как, например, в случае альдегидов), это соотношение можно заменить зависимостью (10,6), которая, как мы видели, в указанном смысле может

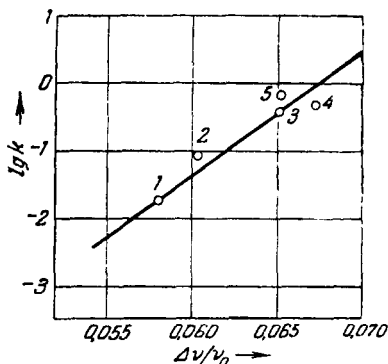
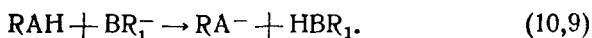
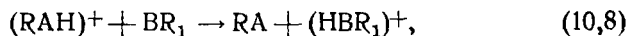
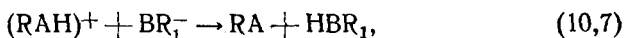


Рис. 29. Связь между $\Delta\nu/\nu_0$ и константой скорости разложения нитрамида (катализ аминами: 1 — орто-хлоранилин, 2 — мета-хлоранилин, 3 — орто-толуидин, 4 — анилин, 5 — мета-толуидин).

играть в исследованиях такую же роль, как и соотношение Брёнстеда.

Переход протона от одной нейтральной молекулы к другой (10,1), очевидно, представляет собой один из возможных случаев процесса перехода протона. В основном он встречается при электролитической диссоциации кислот, а также при кислотном катализе, при таутомерных превращениях и др. Помимо процесса (10,1), важное значение имеют также следующие протонные переходы:

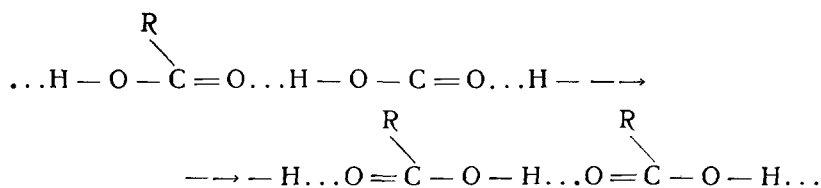


Процесс (10,7), очевидно, представляет собой процесс, обратный (10,1). Переход (10,8) играет роль, например, при катализе ионами H_3O^+ и определяет аномально высокую подвижность протонов в воде и некоторых спиртах и др. Процесс (10,9) протекает, например, при катализе анионами, определяет аномальную подвижность гидроксильных анионов в воде и др. Поскольку во всех этих реакциях участвуют ионы, они практически осуществляются только

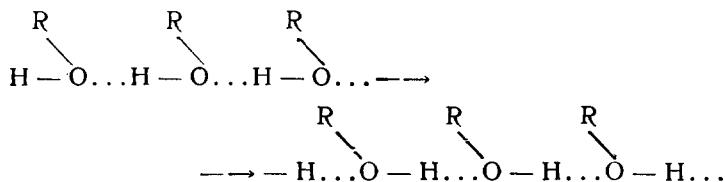
в полярных растворителях. В начальной стадии этих процессов (в момент сближения частиц) возникает донорно-акцепторное взаимодействие между Н и В, которое в той или иной степени сохраняется и в процессе перехода протона. Однако это взаимодействие не представляет собой водородной связи в обычном смысле.

Для многих реакций, катализируемых кислотами и основаниями, стадия перехода протона является наиболее медленной, что доказывается, в частности, выполнением соотношения Брэнстеда ¹¹⁵. При этом энергию активации реакции можно рассматривать как энергию активации перехода протона. Экспериментальные данные показывают ¹¹⁵, что для процессов типа (10,1) характерны энергии активации в 15—20 ккал/моль, в то время как для процессов (10,8) — 4—5 ккал/моль. Такое различие, повидимому, обусловлено прежде всего тем, что отрыв протона от нейтральной молекулы (процесс (10,1)) требует значительно большей энергии, чем отрыв от молекулярного катиона (10,8). Кроме того, в первом случае необходима затрата энергии на поляризацию среды, а во втором — поляризация существует уже в исходном состоянии.

Помимо процессов, при которых в комплексах с водородной связью происходит переход одного протона, возможно, что существуют процессы одновременного, синхронного перехода многих протонов в цепочке молекул, соединённых водородными мостиками ¹²⁶. Такой процесс, в результате которого происходит передача заряда с одного конца цепочки полимера к другому, должен сопровождаться соответствующей перестройкой электронных оболочек всех молекул цепочки, например,



В случае воды и спиртов эта перестройка упрощается вследствие того, что один и тот же атом кислорода представляет собой как донор, так и акцептор протона:



При этом вся цепочка, за исключением крайних атомов, остаётся

электрически нейтральной. Для такого кооперативного действия, очевидно, необходимо, чтобы нормальное колебание исходной системы, соответствующее одновременному симметричному растяжению и сокращению всех связей А—Н, получило некоторую избыточную энергию, равную энергии активации данного процесса.

При наличии внешнего электрического поля переходы вдоль поля будут превалировать над переходами в обратном направлении. Подобный синхронный сдвиг протонов осуществляется, вероятно, например, в сегнетоэлектриках при температурах в области между двумя точками Кюри^{129, 125}. В некоторых ассоциированных жидкостях, например, в воде, спиртах и др., подобный процесс, наряду с процессом в димерах (10,8), может обуславливать аномально высокую подвижность протонов^{118, 126}. Для того чтобы при этом сдвиг протонов не ограничивался одним актом, как в случае поляризации сегнетоэлектрика, а повторялся многократно в одном

и том же направлении и тем самым обеспечивал наличие непрерывного электрического тока, очевидно, необходимо, чтобы молекулы цепочки после каждого акта приёма и передачи протона поворачивались на определённый угол. В случае воды этот угол равен 109° .

Аналогичная передача протона возможна, например, в протеинах, которые представляют собой определённым образом ориентированные полипептидные цепи, звенья которых связаны друг с другом водородными мостиками (рис. 30). Если к соответствующему крайнему атому цепочки водородных связей извне присоединяется протон или

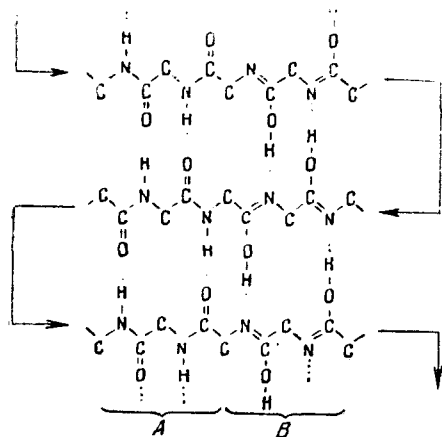


Рис. 30. Система водородных связей в полипептидах. Стрелки указывают направление полипептидной цепочки. Водородные мостики расположены перпендикулярно к ней. А—кетонная форма, В—энольная форма¹¹⁸.

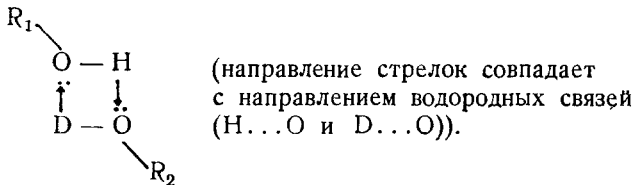
какой-либо другой катион, в этой цепочке происходит перемещение заряда и превращение кетонной формы в энольную или обратно.

Вопрос об энергии активации подобных процессов одновременных переходов протонов в цепочках не ясен. Если высота потенциального барьера, который должен преодолеть каждый протон, равна высоте барьера, соответствующего переходу единичного

протона (например, (10,1) или (10,8)), то результирующая энергия активации для n протонов будет в n раз больше. В этом случае подобные процессы если и существуют, то, вероятно, только для $n=2-4$. Не исключено, однако, что в силу специфики кооперативного перехода результирующая энергия активации процесса значительно меньше суммы энергий активации n единичных переходов. В этом случае процесс возможен и при больших n .

Кооперативный процесс передачи протонов вдоль незамкнутой цепочки молекул в общем случае должен протекать в среде, способной к сильной поляризации, поскольку при этом всегда имеются ионы. Если, однако, такой процесс протекает в замкнутом цикле из нескольких молекул, связанных водородными мостиками, то наличие такой среды не обязательно. Подобная кооперативная передача протонов в принципе может осуществляться как в газовой фазе, так и в неполярных жидкостях, поскольку он не связан с образованием ионов.

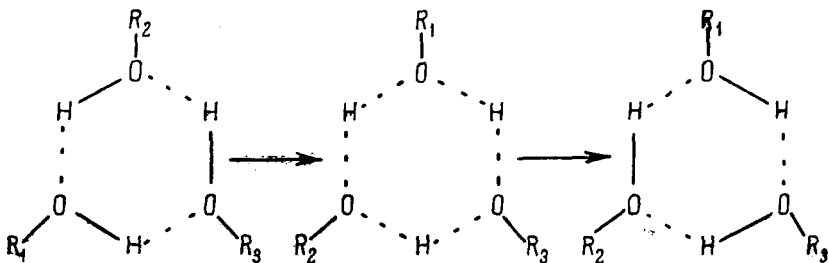
А. И. Бродский¹³⁰ сделал предположение, что весьма быстрый изотопный обмен водорода, наблюдаемый, например, в содержащих гидроксил соединениях, обязан одновременному переходу двух протонов в бимолекулярном комплексе, образованном двумя водородными связями



Нетрудно видеть, однако, что образование такого двойного комплекса мало вероятно. В самом деле, во-первых, водородные связи $H...O$ ($D...O$), расположенные под прямым углом к связям $H-O$ ($D-O$), либо совсем не могут образоваться, либо мало устойчивы вследствие того, что оси облаков неподелённых пар образуют в воде и спиртах угол $109-120^\circ$, но не 90° . Во-вторых, при такой конфигурации возникает сильное отталкивание атомов кислорода друг от друга; если, например, предположить, что расстояния $O...H$ и $O...D$ равны нормальным расстояниям в комплексах с водородной связью ($1,7 \text{ \AA}$), то при длине связи $O-H$ ($O-D$) в $\sim 1 \text{ \AA}$ расстояние $O...O$ составит около $2,0 \text{ \AA}$, в то время как сумма ван-дер-ваальсовских радиусов атомов кислорода равна $2,8 \text{ \AA}$.

Более правдоподобным было бы предположение, что изотопный обмен происходит в циклическом комплексе из трёх или большего

числа молекул. При этом указанных затруднений в образовании комплекса почти не возникло бы. В случае, например, трёх молекул процесс одновременного перехода трёх протонов изобразился бы следующим образом:



Недавно было найдено, что скорости водород-дейтерного обмена в гидроксильных соединениях с точностью до погрешности опыта одинаковы как в жидкой, так и в газовой фазе¹³¹. Для объяснения этого факта авторы предполагают, что обмен происходит в циклическом комплексе из нескольких молекул, связанных водородными мостиками. При этом авторы ошибочно считают, что обмениваются (переходят) нейтральные атомы, а не протоны или дейтроны.

Учитывая природу водородной связи, можно утверждать, что образование последней не может облегчить переход нейтрального атома $A-H \dots B \rightarrow A \dots HB$, поскольку атом Н всегда будет сильно отталкиваться от неподелённой пары электронов атома В*).

Не исключено, что одновременные переходы протонов в цикле из нескольких молекул происходят не только при изотопном обмене, но и в других химических реакциях.

В ряде случаев такому механизму следует отдать предпочтение перед ионным механизмом. Так, например, он представляется более правдоподобным, чем механизм, предлагавшийся Свэнном¹³³ для ряда реакций, которые протекают в бензоле и, по предположению автора, идут через образование ионов. Предположение о том, что многие реакции протекают через циклический комплекс из нескольких молекул, впервые сделано Е. А. Шиловым¹³⁴.

*) И. П. Грагеров и А. И. Бродский¹³² измерили энергию активации (E) подобного перехода атома Н на примере равновесия между гидрохиноном и хиноном. В расчёте на один атом Н они нашли $E = 32$ ккал/моль, т. е. величину, значительно более высокую, чем энергия активации перехода протона. Не исключено, впрочем, что этот процесс идёт через несколько стадий и приведённое значение представляет собой эффективную энергию активации. (О роли водородной связи в химических реакциях см. статьи Н. М. Эмануэля и Д. Г. Кнорре¹³⁵ и А. И. Шатенштейна¹³⁶.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Юб. сб., посвящённый 55-летию научной работы почётного академика М. А. Ильинского. АН СССР, 1938. См. также В. М. Зезюлинский, Усп. хим. **18**, 760 (1949).
2. W. Nernst, Zeits. f. phys. Chem. **8**, 110 (1891).
3. а) K. Auwers, Zeits. f. phys. Chem. **12**, 689 (1893); **15**, 33 (1894); **18**, 595 (1895); **30**, 300, 529 (1899); **32**, 39 (1900); **42**, 512, 629 (1903); Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 2878 (1895); **33**, 1302 (1900).
б) K. Auwers, K. J. Orton, Zeits. f. phys. Chem. **21**, 337 (1896).
4. A. Werner, Liebegs Ann. Chem. **322**, 261, 282 (1902).
5. P. Pfeiffer, Liebegs Ann. Chem. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); Ber. deutsch. chem. Ges. **47**, 1580, 1584 (1914).
6. T. S. Moore, T. F. Winmill, J. Chem. Soc. London **101**, 1635 (1912).
7. A. Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 3049 (1910), **48**, 772, 797, 1332, 1407 (1915); **49**, 226 (1916).
8. P. Pfeiffer, Liebegs Ann. Chem. **398**, 137 (1913).
9. M. L. Huggins, Undergraduate Thesis. University of California, 1919.
10. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, J. A. C. S. **42**, 1419 (1920).
11. N. V. Sidgwick, The electronic theory of valency. London, 1929.
12. L. Pauling, Proc. Nat. Ac. Sc. **14**, 359 (1928).
13. L. Pauling, L. O. Brockway, Proc. Nat. Ac. Sc. **20**, 336 (1934); см. также J. Karl, L. O. Brockway, J. A. C. S. **66**, 574 (1944).
14. G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks, U. Liddel, J. A. C. S. **58**, 548 (1936).
15. J. Errera, P. Mollet, J. phys. rad. (7), **6**, 281 (1935).
16. C. E. H. Bawn, J. Chem. Soc. London, 1932, 1189; O. Eichmann, Zeits. f. Phys. **82**, 461 (1933).
17. R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel, V. Z. Williams, Infra-red spectroscopy. New York, 1944.
18. L. Kellner, Reports on progress in physics, XV, 1952, стр. 1.
19. M. Davies, Ann. reports on the progress of chemistry **43**, 5 (1947).
20. E. Ch. C. Baly, W. H. Edwards, A. W. Stewart, J. Chem. Soc. **89**, 514 (1906).
21. Н. А. Валяшко, ЖРФХО **42**, 751, 961 (1910).
22. J. Донаhue, J. Phys. Chem. **56**, 502 (1952).
- 22a. M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. **7**, 173 (1954).
23. W. Cochran, Acta Crystallogr. **6**, 260 (1953).
- 23a. L. Pauling, J. A. C. S. **57**, 2680 (1935). См. также ³⁵, стр. 295.
24. E. O. Wollan, W. Davidson, C. G. Shull, Phys. Rev. **75**, 1348 (1949). См. также Р. П. Озеров, УФН **45**, 481 (1951).
- 24a. C. M. Deeley, R. E. Richards, Trans. Far. Soc. **50**, 560 (1954).
25. E. Westrum, K. Pitzer, J. A. C. S. **71**, 1940 (1949); R. Newman, R. M. Badger, J. Chem. Phys. **19**, 1207 (1951); J. S. Wagh, F. B. Humphrey, D. M. Yoct, J. Chem. Phys. **57**, 486 (1953).
- 25a. R. E. Rundle, M. Parasol, J. Chem. Phys. **20**, 1487 (1952).
26. E. N. Lassetre, Chem. Rev. **20**, 259 (1937).
27. W. H. Zachariasen, а) J. Chem. Phys. **3**, 158 (1935); б) он же, Zeits. Kryst. **88**, 150 (1934).
28. G. G. Harvey, J. Chem. Phys. **7**, 878 (1939).
29. E. Steurer, K. L. Wolf, Zeits. f. phys. Chem. **B. 39**, 101 (1938).
30. N. V. Sidgwick, W. M. Aldous, J. Chem. Soc. (Lond.) **119**, 1001 (1921).
31. A. Burawoy, I. Markowitsch-Burawoy, J. Chem. Soc. **1936**, 36.
32. K. L. Wolf, H. Weghofer, Zeits. f. phys. Chem. **B. 39**, 194 (1938).
33. N. V. Sidgwick, N. S. Bayless, J. Chem. Soc. **1930**, 2027.

34. W. D. Kumbler, J. A. C. S. **57**, 600 (1935).
35. Л. Паулинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947.
- 35а. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселёв, ДАН **86**, 95 (1952); М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, ДАН **99**, 1033 (1954); см. также М. М. Дубинин, Усп. хим. **24**, 513 (1955).
36. М. И. Батуев, Усп. хим. **10**, 416 (1941).
37. H. Hoyer, Zeits. Elektrochem. **49**, 97 (1947).
38. R. H. Gillette, F. Daniels, J. A. C. S. **53**, 1139 (1935); R. C. Hermann, R. Hofstadter, J. Chem. Phys. **6**, 110, 534 (1938).
39. Г. С. Ландсберг, С. А. Ухолин, ДАН **16**, 399 (1937); С. А. Ухолин, ДАН **16**, 403 (1937).
- 39а. И. А. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. физич. **9**, № 3 (1945).
40. М. В. Зезюлинский ЖФХ **25**, 702 (1951).
- 40а. В. И. Малышев, М. В. Шишкина, ДАН **66**, 833 (1949).
41. W. Gordy, J. A. C. S. **60**, 605 (1938); J. Chem. Phys. **9**, 215 (1941).
42. П. П. Шорыгин, Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова. 1950.
43. В. М. Чулановский, ДАН **93**, 25 (1953).
44. М. И. Батуев, ДАН **53**, 511 (1946).
45. Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, ДАН **86**, 277 (1952).
- 45а. R. C. Lord, R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **21**, 166 (1953); R. E. Rundle, M. Parasol, J. Chem. Phys. **20**, 1487 (1952).
46. W. Gordy, S. Stanford, J. Chem. Phys. **8**, 170 (1940); **9**, 204 (1941).
- 46а. M. Magat, J. Chem. Phys. **52**, 272 (1955).
47. В. И. Малышев, ДАН СССР **24**, 675 (1939).
48. W. Gordy, J. Chem. Phys. **4**, 769 (1936).
49. G. Bosschieter, J. Errera, R. Gaspart, Physica **5**, 115 (1938).
50. E. K. Plyler, D. Williams, Phys. Rev. **49**, 215 (1936).
51. М. И. Батуев, ДАН **59**, 913 (1948).
52. А. А. Шубин, Изв. АН СССР, сер. физ. **14**, 442 (1950).
53. W. Lüttke, R. Mecke, Zeits. Elektrochem. **53**, 241 (1949).
54. Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физ. **10**, 509 (1946).
55. W. Lüttke, R. Mecke, Zeits. f. physik. Chem. **196**, 56 (1950).
56. L. Pauling, J. A. C. S. **58**, 94 (1936).
57. O. R. Wulf, J. A. C. S. **58**, 1949, 2290 (1936).
58. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ДАН СССР **100**, 323 (1955).
59. H. Kempter, R. Mecke, Naturwiss. **27**, 583 (1939); Zeits. f. phys. Chem. **B. 46**, 229 (1940).
60. J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. A. **162**, 419 (1937).
61. R. Mecke, Zeits. Elektrochem. **52**, 269 (1948).
62. E. Hoffman, Zeits. f. phys. Chem. **B. 53**, 179 (1943).
- 62а. В. И. Малышев, Изв. АН СССР, сер. физич. **9**, 198 (1945).
63. R. Mecke, H. Nüchel, Naturwiss. **31**, 348 (1943).
64. G. Volla, Nuovo Cimento **2**, 290 (1932); **10**, 101 (1933).
65. M. Magat, J. phys. et rad. **5**, 347 (1934).
66. Д. Берналл, Р. Фаулер, Усп. физ. наук **14**, 586 (1934).
67. J. Cabannes, J. de Riote, Comptes Rendus **198**, 30 (1934).
68. C. H. Cartwright, Nature **136**, 181 (1935).
69. D. Bernal, I. E. Tamn, Nature **135**, 229 (1935).
70. Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН **67**, 619 (1949); **68**, 473 (1949); **74**, 453 (1950); **81**, 761 (1951).
71. В. М. Чулановский, П. Д. Симова, ДАН **68**, 1033 (1949); П. Д. Симова, ДАН **69**, 27 (1949).
72. В. Людер, С. Цуффанти, Электронная теория кислот и оснований, ИЛ, 1950.

73. E. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1243; M. Davies, *Trans. Far. Soc.* **36**, 333 (1940); H. Harms, *Zeits. f. phys. Chem.* **B. 43**, 257 (1939); M. M. Jones, W. R. Gilkerson, G. A. Gallup, *J. Chem. Phys.* **20**, 1048 (1952).
74. G. Briegleb, *Zeits. f. phys. Chem.* **B. 51**, 9 (1941); он же, *Zwischenmolekulare Kräfte*, Enke, 1937.
75. E. Verwey, *Rec. trav. chim.* **60**, 887 (1941); J. S. Rowlinson, *Trans. Far. Soc.* **47**, 120 (1951).
76. M. Davies, *J. Chem. Phys.* **15**, 739 (1947).
77. G. Briegleb, Сб. «Zwischenmolekulare Kräfte», Karlsruhe, 1949.
78. P. Maladière, *Comptes Rendus* **225**, 676 (1947).
79. G. Briegleb, *Zeits. f. Elektrochem.* **50**, 35 (1944).
80. P. Maladière, *Comptes Rendus* **226**, 1600 (1948).
81. E. Bauer, M. Magat, *J. phys. et rad.* **9**, 319 (1938).
82. P. Bourre-Maladière, *Comptes Rendus* **230**, 640 (1950).
83. N. Coggeshall, *J. Chem. Phys.* **18**, 978 (1950).
84. J. Pople, *Proc. Roy. Soc. A.* **205**, 163 (1951).
85. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **9**, 398 (1941).
86. A. R. Martin, *Trans. Far. Soc.* **33**, 191 (1937); A. R. Martin, A. C. Brown, там же **34**, 742 (1938); A. R. Martin, Сб. «Report of a symposium of the hydrogen bond», The Royal Inst. of Chem., 1950, №1.
87. Н. Д. Соколов, *ЖЭТФ* **23**, 392 (1952).
88. М. И. Батуев, *ЖФХ* **25**, 884 (1951).
89. Н. Д. Соколов, *АН* **58**, 611 (1947).
90. Н. Д. Соколов, *ЖЭТФ* **23**, 315 (1952).
91. Н. Д. Соколов, *ЖФХ* **20**, 587 (1946).
92. L. Vonner, R. Hofstadter, *J. Chem. Phys.* **6**, 531 (1938); R. Herman, R. Hofstadter, *J. Chem. Phys.* **6**, 534 (1938); **7**, 460 (1939); R. Herman, *J. Chem. Phys.* **8**, 252 (1950).
93. R. Badger, S. Bauer, *J. Chem. Phys.* **5**, 839 (1937).
94. Б. И. Степанов, *ЖФХ* **19**, 507 (1945); **20**, 407 (1946).
95. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, *Колебания молекул*, гл. 26, 1949.
96. Н. Д. Соколов, *ЖЭТФ* **23**, 404 (1952).
97. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, *ЖФХ* **24**, 1158 (1950).
98. А. И. Стеханов, *АН* **92**, 281 (1953).
99. М. И. Батуев, *ЖФХ* **23**, 1399 (1949).
100. М. И. Батуев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **11**, 336 (1947); *АН* **52**, 405 (1949); **53**, 321 (1946).
101. Материалы VII Всесоюзного совещания по спектроскопии. *Изв. АН СССР, сер. физ.* **14**, 447 (1950).
102. W. R. Remington, *J. A. C. S.* **67**, 1838 (1945).
103. R. A. Martin, A. L. Stubbs, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1347.
- 103a. L. Dede, A. Rosenberg, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **67**, 147 (1934).
104. Н. А. Валяшко, А. Е. Луцкий, *ЖОХ* **21**, 1091 (1951).
105. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **16**, 287 (1948); H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **17**, 1198 (1949).
106. K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.* **20**, 1865 (1952).
107. F. Palermi, C. Curran, *J. A. C. S.* **70**, 3527 (1948).
108. W. D. Knight, *Phys. Rev.* **76**, 1259 (1949); W. G. Proctor, F. C. Yu, *Phys. Rev.* **77**, 717 (1950).
- 108a. J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, M. E. Packard, *J. Chem. Phys.* **19**, 507 (1951).
109. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950); **86**, 243 (1952).
- 109a. M. E. Packard, J. T. Arnold, *Phys. Rev.* **83**, 210 (1951); J. T. Arnold, M. E. Packard, *J. Chem. Phys.* **19**, 1608 (1951).

110. U. Liddel, N. F. Ramsey, *J. Chem. Phys.* **19**, 1608 (1951).
- 110а. R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.* **22**, 560 (1954); C. M. Huggins, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **23**, 1244 (1955).
111. J. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* **48**, 51 (1944).
112. F. Hammett, *Physical organic chemistry*, Oxford, 1940.
113. J. Horiuti, M. Polanyi, *Acta Physicochim. URSS* **2**, 505 (1935).
114. R. Bell, E. Caidin, *Trans. Far. Soc.* **47**, 50 (1951).
115. R. Bell, *Acid base catalysis*, Oxford (1941).
116. Н. Д. Соколов, Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1940.
117. Н. Д. Соколов, *ДАН* **60**, 825 (1948).
118. K. Wirtz, *Zeits. f. Naturforsch.* **2b**, 94 (1947); A. Gierer, K. Wirtz, *Ann. Phys.* **6**, 257 (1949).
119. R. Mecke, H. Zeininger, *Zeits. f. Elektrochem.* **52**, 49 (1948).
120. В. Н. Кондратьев, Н. Д. Соколов, *ЖФХ* **29**, 1265 (1955).
121. G. Briegleb, *Naturwiss.* **30**, 506 (1942).
122. Н. Д. Соколов, Сб. «Катализ», Киев, 1950, стр. 62.
123. Н. Д. Соколов, Диссертация, ЛГУ, 1952.
124. J. Conant, P. Bartlett, *J. A. C. S.* **54**, 2881 (1932).
125. F. Westheimer, *J. A. C. S.* **56**, 1962 (1934).
126. K. Wirtz, *Zeits. Elektrochem* **54**, 47 (1950).
127. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, *ЖФХ* **26**, 425 (1952).
128. J. Brönsted, *Chem. Rev.* **5**, 231 (1928); *Trans. Far. Soc.* **24**, 630 (1928).
129. W. P. Mason, *Phys. Rev.* **72**, 854 (1947).
130. А. И. Бродский, *ДАН* **93**, 847 (1953).
131. H. Kwart, L. P. Kuhn, E. L. Bonnister, *J. A. C. S.* **76**, 5998 (1954).
132. И. П. Грагеров, А. И. Бродский, *ЖОХ* **23**, 1193 (1953).
133. C. G. Swain, *J. A. C. S.* **70**, 1119 (1948).
134. Е. А. Шилов, *ДАН* **18**, 643 (1938); **30**, 219 (1941); И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, *ДАН* **67**, 671 (1949); Е. А. Шилов, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», 1955, стр. 749.
135. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, *Усп. хим.* **24**, 275 (1955); Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», 1955, стр. 106.
136. А. И. Шатенштейн, *Успехи химии* **24**, 377 (1955).
137. M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3375 (1951).
138. M. Tamres, S. Searles, E. M. Leighly, D. W. Mohrman, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3983 (1954).
139. M. M. Davis, F. J. Schuman, H. B. Hetzer, E. A. McDonald, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **39**, 221 (1947); **41**, 27 (1948); **42**, 595 (1949); **46**, 496 (1951); **48**, 381 (1952).