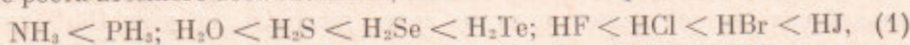


И. П. ГРАГЕРОВ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СИЛОЙ КИСЛОТ X — H И СВОЙСТВАМИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ, ОБРАЗУЕМЫХ АТОМАМИ X

(Представлено академиком О. А. Реутовым 29 XII 1969)

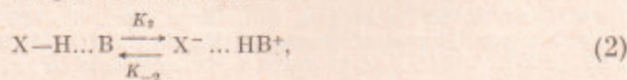
Известно (см., например ^(1, 2, 6, 7)), что в группах Периодической системы сила бескислородных кислот увеличивается (значение pK падает) по мере роста атомного веса элемента, связанного с водородом



и что фосфины более сильные кислоты, чем амины, фосфониевые соли, чем аммониевые соли, меркаптаны, чем спирты, тиофенолы — чем фенолы. Приведенные данные находятся в противоречии с падением электроотрицательности от азота к фосфору, от кислорода к теллуру, от фтора к йоду и с вызванным им уменьшением парциального положительного заряда на водороде, связанном с этими элементами, которое, казалось бы, должно приводить к уменьшению силы кислот в рассматриваемых рядах соединений.

В литературе нет удовлетворительного объяснения этого противоречия. Термодинамические расчеты, сделанные для галогеноводородов ^(3, 4), хотя и дают хорошее совпадение рассчитанных и найденных значений pK , не разъясняют химических причин последовательностей (1). С другой стороны, до сих пор предлагавшиеся объяснения химической сущности обсуждаемой проблемы ^(5, 7, 8) — неприемлемы. Все они исходят из того, что по той или иной причине, в приведенных рядах слева направо облегчается (и, значит, ускоряется) — переход ионов водорода к молекуле воды или другого основания. С этим, однако, нельзя согласиться. Укажем, прежде всего, на то, что огромный экспериментальный материал показывает, что протоны всегда перемещаются по водородным связям и тем легче, чем эти связи прочнее (см., например ⁽⁶⁾), а прочность водородных связей сильно падает от азота к фосфору, от кислорода к теллуру и от фтора к йоду, что должно вести к затруднению (замедлению) перемещения протонов к молекулам воды в рядах (1). Кроме этих общих соображений, рассматриваемым объяснениям прямо противоречат полученные методом я.м.р. опытные данные, показывающие, что протонный обмен в связях SH и PH идет медленней, чем в связях OH и NH. Далее мы подробно рассмотрим эти данные в связи с обсуждением предлагаемого нами объяснения закономерностей изменений кислотности, о которых идет речь.

Наше объяснение состоит в следующем. При диссоциации кислоты X — H, которую мы выразим простейшей схемой



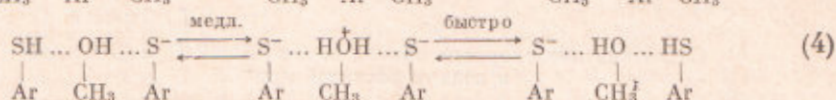
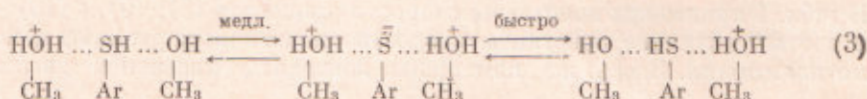
(где B — основание) протоны, как уже говорилось, перемещаются по водородным связям и тем легче, чем эти связи прочнее. При переходе от азота к фосфору, от кислорода, через серу, селен к теллуру и от фтора, через хлор, бром к йоду имеет место прогрессирующее ослабление водородных связей как в левой, так и в правой части уравнения (2), вызывающее уменьшение величин K_2 и K_{-2} . Значения K_{-2} уменьшаются, по нашему мнению, в большее число раз, чем значения K_2 , так как протоноакцептор-

ная способность элементов X в водородных связях типа $X^{\cdot} \dots HB^+$ ослабляется в рассматриваемых рядах в большей степени, чем протонодонорная способность в водородных связях типа $X-H \dots B$. Это и приводит к росту в рядах (1) констант кислотной диссоциации K , равных отношению K_2/K_{-2} .

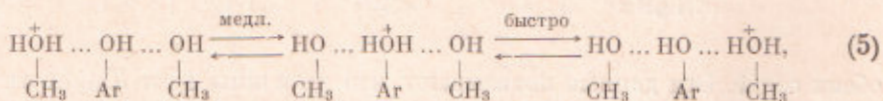
В приведенном объяснении мы сознательно упрощаем механизм диссоциации кислот, пренебрегая, например, ролью ассоциации кислоты, растворителя и др. Это упрощение оправдано тем, что все усложняющие факторы не меняют обсуждаемую и объясняемую в настоящей работе закономерность, выражаемую рядами (1).

Очевидно, что наша трактовка находится в согласии с уменьшением в рассматриваемых рядах положительного заряда на водороде. Она, кроме того, разъясняет плохо понятное ранее несоответствие между большей константой кислотной диссоциации группировок SH, чем OH и Cl-H, Br-H, J-H, чем F-H, и меньшей прочностью водородных связей, образуемых серой, чем кислородом и хлором, бромом, иодом, чем фтором. Это несоответствие естественно, так как прочность водородных мостиков, образуемых группировками X-H должна зависеть от величины частичного положительного заряда на водороде, а не от K . Соответствие между прочностью водородных связей и K наблюдается лишь в рядах однотипных соединений, в которых ионизирующий водород соединен с одним и тем же элементом.

Теперь мы покажем, что литературные данные о скоростях и механизме процессов быстрого протонного обмена в группировках OH, PH и NH, полученные методом ядерного магнитного резонанса (я.м.р.), прямо подтверждают уменьшение в рядах (1) величин K_2 , согласуются с большим уменьшением значений K_{-2} , чем K_2 и, таким образом, подтверждают правильность нашего объяснения изменений кислотности в рядах (1). При исследовании протонного обмена тиофенолов с метанолом в кислой и щелочной среде (^{10, 11}) было найдено, что перенос водорода происходит в тримолекулярных комплексах, образованных водородными связями по схемам:

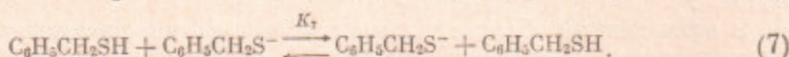
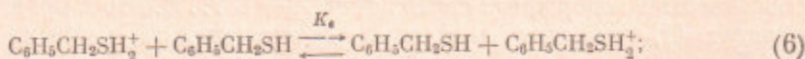


в лимитирующих стадиях которых осуществляется процесс типа (2). Фенолы обмениваются с метанолом со скоростями на несколько порядков большими, чем соответствующие тиофенолы, по механизму, аналогичному (4) в щелочной среде (¹²) и по схеме (5)



отличающейся от (3), в кислой (¹³). Сравнивать следует лишь скорости однотипных реакций обмена в щелочной среде. Заметим, однако, что само отличие механизма обмена фенолов и тиофенолов в кислой среде мы считаем подтверждением положений настоящей работы. Мы объясняем его тем, что реакция, аналогичная (5), не может идти с тиофенолами и вместо нее идет реакция (3) из-за большего ослабления (по сравнению с кислородом) протоноакцепторной функции серы, чем ее протонодонорной функции, в образуемых серой водородных связях.

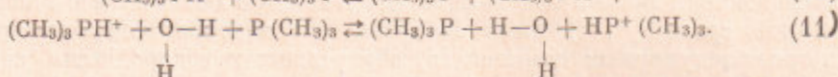
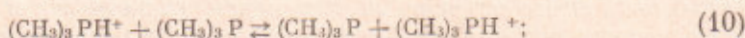
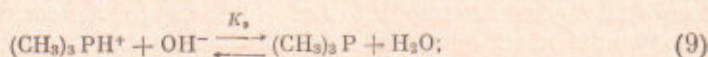
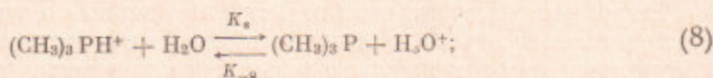
В работе (14) был изучен протонный обмен бензилмеркаптана и установлены следующие механизмы реакции в кислой и щелочной среде:



Величины констант скорости этих реакций ($K_6 = 1,35 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·сек⁻¹; $K_7 = 6 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·сек⁻¹) тоже на несколько порядков ниже величин констант скорости соответствующих реакций спиртов (15, 16).

Сошлемся еще на исследование 2-меркаптоэтанола $HOCH_2CH_2SH$ (17), в котором было найдено, что при катализе ионами OH^- обмен в группе SH идет на много порядков медленней, чем в группе OH спиртов, а в нейтральной среде обмен в группе SH происходит медленней, чем в гидроксиле метанола или этанола. В литературе, к сожалению, нет данных для этилен-гликоля, но можно думать, что различие в поведении его OH-групп и SH-групп 2-меркаптоэтанола еще больше, так как этилен-гликоль более сильная кислота, чем одноатомные спирты.

В работе (18) был подробно исследован перенос протонов из связей P—H в растворах ионов триметилфосфония в воде и предложены следующие механизмы реакции:



В табл. 1 приведены константы скорости процессов (8), (9) и (10) + (11) и соответствующие константы скорости аналогичных реакции ионов триметиламмония. Здесь же помещены константы кислотной диссоциации

Таблица 1

Сопоставление скорости обмена ионов $(CH_3)_3PH^+$ и $(CH_3)_3NH^+$ в водном растворе при 22°

Обменивающиеся ионы	K_8 , сек ⁻¹	K_8 , $K_{(10+11)}$		pK _A
		л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹		
$(CH_3)_3PH^+$	7,9	$4,6 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^2$	8,8
$(CH_3)_3NH^+$	3	$< 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^8$	9,8

обеих солей. Эти данные показывают, что величины K_8 и $K_{(10+11)}$ на много порядков меньше, чем константы скорости аналогичных реакций триметиламмониевых ионов. Константа скорости K_8 , вопреки ожиданиям и по причине, нам пока непонятной, немного больше соответствующей константы для $(CH_3)_3NH^+$, что представляет единственное исключение из правила, о котором идет речь в настоящей работе (падение скорости диссоциации кислот в рядах типа (1)). Простой расчет показывает, однако, что K_{-8} уже значительно меньше аналогичной величины для $(CH_3)_3NH^+$.

Существенно отметить, что величины $K_{(10+11)}$ для $(CH_3)_3PH^+$ и $(CH_3)_3NH^+$ различаются много сильнее (на 6 порядков), чем величины K_8 ,

(приблизительно на 3 порядка). Мы объясняем это наблюдение тем, что в реакциях (10) и (11) фосфор служит акцептором протонов в водородной связи, а в реакции (9) — донором и тем, что различия в акцепторной способности фосфора и азота, в соответствии с одним из основных положений настоящей работы, много больше, чем различия в донорной способности.

Сопоставление, аналогичное приведенному выше, не удается сделать для ионов $C_6H_5PH^+(CH_3)_2$, исследованных в растворе метанола⁽¹⁹⁾, так как их азотсодержащий аналог не изучен. Известно только, что реакции типов (10) и (11) и для этих ионов идут на много порядков медленней, чем для аммониевых солей, что согласуется с упоминавшимся резким ослаблением протоноакцепторной способности фосфора по сравнению с азотом.

В заключение следует подчеркнуть, что изложенный в этой работе подход к проблеме кислотности пригоден лишь в тех случаях, когда водород в связях X—H имеет парциальный положительный заряд достаточный для того, чтобы образовывать водородные связи. Заметим еще, что для подтверждения развитых здесь взглядов следует продолжать работы по исследованию скорости протонного обмена в связях водорода с фосфором, серой, селеном, теллуrom, галогенами и работы по количественному изучению характеристик водородных связей, образуемых этими элементами, особенно таких связей, где эти элементы служат акцепторами водорода.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступил:
22 XII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, N. Y., 1959, p. 87. ² А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, М.—Л., 1964. ³ J. C. McCoubrey, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 743 (1955). ⁴ L. Pailing, *Chem. Education*, 33, 46 (1956). ⁵ Б. В. Некрасов, *Основы общей химии*, 1, М., 1969, стр. 182. ⁶ М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер, *Структурная неорганическая химия*, М., 1968, стр. 285, 312, 323. ⁷ М. К. Дей, Д. Селбин, *Теоретическая неорганическая химия*, М., 1969, стр. 340. ⁸ Дж. Робертс, М. Касерио, *Основы органической химии*, 2, М., 1968, стр. 102. ⁹ В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, *Усп. хим.*, 39, № 10 (1970). ¹⁰ И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, А. И. Бродский, *ДАН*, 178, 880 (1968). ¹¹ И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, *ДАН*, 185, 1052 (1969). ¹² E. Grunwald, C. F. Jumper, M. S. Puar, *J. Phys. Chem.*, 71, 492 (1967). ¹³ M. S. Puar, E. Grunwald, *Tetrahedron*, 24, 2603 (1968). ¹⁴ M. Sheinblatt, Z. Luz, *J. Phys. Chem.*, 66, 1535 (1962). ¹⁵ Z. Luz, D. Gill, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, 30, 1540 (1959). ¹⁶ E. Grunwald, C. F. Jumper, S. Meiboom, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4664 (1962). ¹⁷ M. M. Kreevoy, S. D. Spoppenfield, W. Schwabacher, *J. Phys. Chem.*, 69, 2287 (1965). ¹⁸ B. Silver, Z. Luz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 786 (1961). ¹⁹ E. Grunwald, M. Cocivera, *J. Phys. Chem.* 68, 3234 (1964).