

Структура сольватов протона в растворах и их колебательные спектры

Г.В.Юхневич, Е.Г.Тараканова, В.Д.Майоров, Н.Б.Либрович

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
117907 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)954–1279*

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Приведен обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению строения и свойств простейшего устойчивого гидрата протона. Показано, что таким гидратом является ион $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$. Рассмотрен механизм возникновения области непрерывного поглощения, наблюдаемого в ИК-спектрах растворов кислот и сильных оснований. Найдено, что общей чертой строения всех устойчивых сольватов протона — ионов $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^{\pm}$ — является наличие в них симметричного водородного мостика, свойства которого практически не зависят от природы лиганда А. Постоянство параметров водородного мостика послужило основой для создания единой количественной теории каталитического действия кислот и оснований. Библиография — 103 ссылки.

Оглавление

I. Введение	963
II. Возникновение гипотезы о ионе H_3O^+ как о простейшем устойчивом гидрате протона	964
III. Ион гидроксония в твердой фазе	964
IV. Ион гидроксония в жидкой фазе	965
V. Дигидрат протона H_5O_2^+	965
VI. Ион H_5O_2^+ в растворах	967
VII. Непрерывное поглощение в ИК-спектрах растворов кислот. Первоначальная интерпретация	967
VIII. Выделение спектров дисольватов протона из спектров растворов	969
IX. Расчет ИК-спектров дисольватов протона	969
X. Интерпретация непрерывного поглощения в ИК-спектрах растворов кислот и сильных оснований	971
XI. Структура сольватированного протона и каталитические свойства кислот	971
XII. Заключение	972

I. Введение

Физико-химические и каталитические свойства растворов кислот определяются главным образом присутствием в них протонов, появляющихся при диссоциации кислоты. Протоны образуют в растворе прочные устойчивые сольваты, строение и основные свойства которых не меняются при дальнейшей сольватации.¹ Именно простейшие устойчивые

сольваты протона принимают участие в большинстве процессов, протекающих в растворах кислот. Следует особо отметить, что они играют первостепенную роль в гомогенном кислотном катализе. В химических реакциях, связанных с превращениями органических и неорганических соединений, устойчивые сольваты протона выступают в качестве реагентов и ионизирующих агентов, образуют различные промежуточные комплексы. Таким образом они участвуют в равновесных и неравновесных стадиях кислотно-каталитического процесса.

Простейший устойчивый сольват протона — это прочное химическое соединение, образующееся при взаимодействии диссоциированного протона с определенным числом молекул растворителя. Сольватирующие его «избыточные» молекулы растворителя по своим свойствам и строению практически не отличаются от молекул чистого растворителя («свободных» молекул). Десольватация простейшего устойчивого сольвата протона приводит к перестройке его структуры и системы химических связей, что проявляется в сильном изменении его свойств.

Г.В.Юхневич. Доктор физико-математических наук, заведующий сектором колебательной спектроскопии растворов ИОНХ РАН. Телефон (095)952–2084.

Е.Г.Тараканова. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник того же сектора.

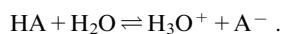
В.Д.Майоров. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории кислотно-основных процессов ИХФ РАН.

Н.Б.Либрович. Доктор химических наук, заведующий лабораторией кислотно-основных процессов ИХФ РАН. Телефон (095)939–7164. Область научных интересов авторов: колебательная спектроскопия, межмолекулярные взаимодействия, природа химической связи.

II. Возникновение гипотезы о ионе H_3O^+ как о простейшем устойчивом гидрате протона

Проблема установления стехиометрического состава и строения простейших устойчивых сольватов протона в растворах возникла задолго до появления физических методов, позволяющих это осуществить. Еще в прошлом веке было известно, что при растворении в воде солей и особенно кислот происходит выделение тепла, свидетельствующее о прочном соединении растворенного вещества с водой. В 1886 г. в работах Аррениуса и Вант Гоффа было показано, что многие соли и кислоты в водной среде распадаются на ионы.^{1,2} Отсюда можно было заключить, что высокие теплоты растворения кислот в воде обусловлены образованием прочных гидратов протона.

Исходя из указанных соображений, а также из данных по кинетике этерификации в водно-спиртовых системах, авторы работ^{3,4} еще в 1907 г. постулировали, что при диссоциации кислоты в воде образуется ион гидроксония — H_3O^+ . Укрепление такой точки зрения во многом способствовала созданная независимо Бренстедом⁵ и Лоури⁶ протонная теория кислот. Согласно этой теории, реакция взаимодействия кислоты и воды выглядит следующим образом:



Каких-либо данных, указывающих на присоединение к протону сразу нескольких молекул воды, в то время не было. Поэтому и сомнений в том, что простейшим устойчивым гидратом протона всегда является ион гидроксония, у подавляющего большинства исследователей не возникало.

Существовавшая в течение десятилетий концепция о ионе H_3O^+ стала общепринятой, а появление в литературе альтернативных гипотез начисто игнорировалось. В результате возникла весьма показательная ситуация. В 1950-е годы с помощью физических методов уже можно было идентифицировать гидраты протона и оценивать их геометрические параметры. Тем не менее усилия всех исследователей были направлены не на установление состава и строения простейшего устойчивого гидрата протона, а на поиск иона H_3O^+ в твердой и жидкой фазах. Поэтому экспериментаторы специально подбирали условия, при которых мог образоваться только ион гидроксония (естественно, что возникновение каких-либо других гидратов протона при этом было невозможно). Такие условия выполняются, когда на каждый диссоциированный протон приходится не более одной молекулы воды.

III. Ион гидроксония в твердой фазе

Указанный подход был применен в работах по обнаружению и идентификации иона H_3O^+ в твердой фазе с помощью резонансных и дифракционных методов. Это позволило получить сведения о его строении и свойствах. Впервые предположение о существовании иона с тремя эквивалентными ОН-связями было высказано в 1924 г. на основании результатов кристаллографических исследований моногидрата хлорной кислоты и перхлората аммония, показавших их полную изоморфность.⁷ Структура иона гидроксония в твердой фазе (кристаллогидратах сильных кислот) была установлена четверть века спустя, после появления метода ЯМР. В работах^{8,9} показано, что в кристаллических моногидратах хлорной, азотной и серной кислот ион H_3O^+ представляет собой пирамиду с тремя ОН-связями длиной 0.98–1.02 Å и углами при вершине $\sim 115^\circ$ (рис. 1,а).

Методами ИК-спектроскопии были измерены частоты колебаний иона H_3O^+ в кристаллических моногидратах галогеноводородов, а также азотной, хлорной и серной кислот.^{10–12} Для разных кристаллов значения частот, отнесенных к колебаниям иона гидроксония, существенно различаются. Разброс частот деформационных и валентных

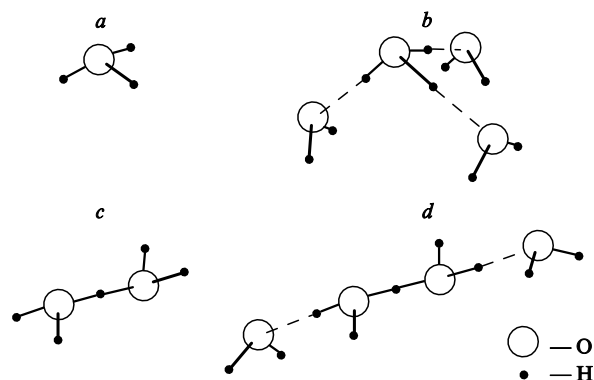


Рис. 1. Строение гидратов протона: а — ион гидроксония H_3O^+ , б — тригидрат иона гидроксония H_9O_4^+ , в — дигидрат протона H_3O_2^+ , д — тетрагидрат протона H_9O_4^+

колебаний может достигать соответственно нескольких десятков и сотен обратных сантиметров. Столь значительная разница частот не противоречит теории колебаний, поскольку влияние на ион H_3O^+ со стороны окружающих его анионов в различных системах разное.¹³ В отдельных случаях влияние аниона оказывается настолько сильным, что ион гидроксония утрачивает свою первоначальную симметрию C_{3v} .

Очевидно, что искажение геометрии иона H_3O^+ под влиянием окружающих анионов будет тем меньше, чем меньше плотность заряда на них, т.е. чем больше их ионные радиусы. Поэтому за частоты колебаний невозмущенного анионами иона H_3O^+ правомочнее всего принять частоты, наблюдаемые в кристалле $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ (3220, 2820, 1670 и 1020 cm^{-1}), в котором плотность заряда на анионе ClO_4^- , а следовательно, и искажение структуры иона гидроксония должны быть наименьшими.¹⁴ По аналогии с изоэлектронной молекулой аммиака и другими молекулами типа XH_3 эти колебания интерпретировались следующим образом:¹⁰ $\nu_1 = 2820$, $\nu_2 = 1020$, $\nu_3 = 3220$ и $\nu_4 = 1670$ cm^{-1} .

Из многочисленных работ по исследованию спектров КР иона гидроксония в твердом состоянии следует упомянуть работы^{15,16}, в которых опубликованы спектры КРС кристаллов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_4^-$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Cl}^-$ и $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{Br}^-$. Частоты основных колебаний ионов H_3O^+ в этих кристаллах соответственно имели следующие значения: 3509, 3463, 1604 и 1095 cm^{-1} ; 2900, 2700, 2570, 1605 и 970 cm^{-1} ; 2895, 2630, 2525, 1650, 1615 и 970 cm^{-1} .

Анион SbCl_4^- имеет наибольший радиус, поэтому спектр иона H_3O^+ в кристалле $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_4^-$ наиболее близок к спектру невозмущенного симметричного иона гидроксония. По мере уменьшения радиуса аниона наблюдается расщепление второй (2700 и 2570 cm^{-1}), а потом и третьей (1650 и 1615 cm^{-1}) частот колебаний иона H_3O^+ , связанное с утратой им симметрии C_{3v} . Наличие такого расщепления однозначно свидетельствует о том, что второе и третье по частоте колебания невозмущенного иона H_3O^+ (3463 и 1604 cm^{-1} в случае кристалла $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_3^-$) являются вырожденным валентным (ν_3) и деформационным (ν_4) колебаниями соответственно. Данное отнесение полностью согласуется с результатами измерений степени деполаризации рассматриваемых линий.^{15,16}

Таким образом, интерпретация колебаний иона H_3O^+ по спектрам КР является более обоснованной, чем отнесение, сделанное лишь на основании изоэлектронности иона H_3O^+ и молекулы NH_3 . В отличие от свободной молекулы аммиака,¹⁷ у иона гидроксония наиболее высокочастотным оказывается не вырожденное (ν_3), а симметричное валентное колебание (ν_1). С точки зрения теории колебаний такая

инверсия частот возможна. Соотношение между частотами ν_1 и ν_3 зависит от величины угла между связями X—H и значения силовой постоянной их взаимодействия.¹⁸

Анализ литературных данных показывает, что к 1980-м годам строение и спектры гидратов протона были подробно изучены только в тех случаях, когда на каждый кислотный протон приходилось не более одной молекулы воды, т.е. когда в системе мог реализоваться лишь ион H_3O^+ . При этом вопрос о составе и строении простейшего устойчивого гидрата протона в системах со стехиометрическим отношением вода:протон, большим 1:1, вообще не рассматривался. Исследователи полагали, что всегда, даже при избытке воды, простейшим устойчивым гидратом протона является ион гидроксония.

IV. Ион гидроксония в жидкой фазе

Столь же подробных сведений о строении иона H_3O^+ в растворе, как в твердой фазе, получить невозможно. При исследовании структуры молекулярных образований в жидкости рентгено- и нейтронографические методы, равно как и метод ЯМР (из-за теплового движения молекул и ионов) оказываются малоинформативными. Поэтому выводы о строении простейшего сольвата протона в водных растворах кислот были сделаны на основании изучения только их ИК-спектров.

В ИК-спектрах водных растворов HCl , HBr , HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 были зарегистрированы три полосы поглощения с максимумами около 2900, 1750 и 1205 см^{-1} (2170, 1400 и 960 см^{-1} в случае дейтероаналогов).^{19–21} Обнаруженные полосы располагались вблизи полос иона H_3O^+ в твердой фазе. Поэтому без каких-либо дополнительных исследований их отнесли к колебаниям иона гидроксония. При этом не было принято во внимание, что колебания этого иона, которые согласно теории должны быть активными одновременно в ИК- и КР-спектрах,¹⁸ зафиксированы только в спектре поглощения. Все попытки зарегистрировать линии гидроксония в спектрах КР перечисленных водных растворов оказались безуспешными.^{12,22}

Однако при переходе к жидким системам, в которых может образоваться только ион гидроксония (отношение вода:кислота = 1:1), картина резко меняется. Так, спектр КР раствора эквимолярной смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{HSbCl}_4$ в дихлорэтилене содержит все четыре линии иона H_3O^+ : 3560 (ν_1), 3510 (ν_3), 1600 (ν_4) и 1095 см^{-1} (ν_2).²³ Достоверность отнесения наблюдаемых линий к соответствующим колебаниям иона H_3O^+ , так же как и в случае спектров кристаллических моногидратов (см. выше), подтверждается расщеплением частот вырожденных колебаний (3510 и 1600 см^{-1}) при замене аниона SbCl_4^- на анионы меньшего размера (Cl^- и Br^-).

Резюмируя сказанное выше, следует подчеркнуть, что ион H_3O^+ был обнаружен лишь в тех твердых и жидких системах, где на каждый кислотный протон приходилось лишь одна молекула воды. Вывод же о присутствии этого иона в разбавленных водных растворах кислот явно противоречил теории колебательных спектров. Тем не менее концепция о ионе H_3O^+ как о простейшем устойчивом гидрате протона в водных растворах кислот сомнению не подвергалась.

Наряду с перечисленными экспериментальными данными, остались без внимания и теоретические результаты, противоречившие такому представлению. Начиная с 1930-х годов, в литературе активно цитировалась работа Хюккеля, показавшего, что при присоединении молекулы воды к протону образуется ион с тремя эквивалентными OH-связями, энтальпия образования которых ~ 170 ккал·моль⁻¹ (см.²⁴). Вместе с тем теоретическая работа Хаггинса,²⁵ выполненная примерно в то же самое время, никем не обсуждалась. А именно в этой работе на основании квантовохимических

оценок было высказано предположение о том, что в водных растворах кислот диссоциированный протон прочно гидратируется двумя молекулами воды. При этом образуется симметричный ион H_5O_2^+ , водородная связь в котором существенно короче (2.55 Å), чем в жидкой воде (рис. 1, c). По мнению Хаггинса, именно этот ион является основной формой гидратированного протона.

V. Дигидрат протона H_5O_2^+

Первые экспериментальные результаты, указывающие на то, что простейшим устойчивым гидратом протона в водных растворах является не ион гидроксония, были получены Эйгеном.^{26,27} На основании измерений скоростей рекомбинации ионов H^+ и OH^- в воде он оценил кинетический диаметр гидрата протона, который получился равным ~ 9 Å. Эта величина очень близка к размеру тригидрата иона гидроксония — H_9O_4^+ , обладающего, как и ион H_3O^+ , симметрией C_{3v} (рис. 1, b). Выдвинутая на основании указанного совпадения гипотеза о том, что простейшим устойчивым гидратом протона является ион H_9O_4^+ , подтверждалась также некоторыми косвенными данными. Однако более тщательные измерения констант скоростей рекомбинации ионов H^+ и OH^- показали,²⁸ что в действительности их значения почти в два раза меньше величин, полученных в работе²⁷. Из этих данных следовало, что диаметр гидрата протона должен быть равен не 9, а ~ 5 Å (см.²⁹). Такое значение диаметра простейшего гидрата протона в водных растворах не согласуется с размером не только иона H_3O^+ , но и иона H_9O_4^+ . Тем не менее концепция о ионе H_9O_4^+ , очень популярная в 1950-е и 1960-е годы, в отдельных работах встречается и сейчас.

С начала 1960-х годов в литературе стали появляться экспериментальные данные, из которых следовало, что в водных растворах кислот протон прочно связан с двумя молекулами воды. Впервые факт образования прочного дигидрата протона был установлен в результате анализа изменений ИК-спектра полимерной пленки полистиролсульфоновой кислоты, происходящих в процессе ее увлажнения.³⁰ В водных растворах сильных кислот такие дигидраты были обнаружены при исследовании кинетики и механизма реакций гидролиза органических соединений.³¹ Позднее их присутствие в растворах было подтверждено с помощью метода ИК-спектроскопии.³² Перечисленные данные неоспоримо свидетельствовали о том, что простейший устойчивый гидрат протона в водных растворах кислот имеет состав $[\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$. Однако сведения о его молекулярном строении

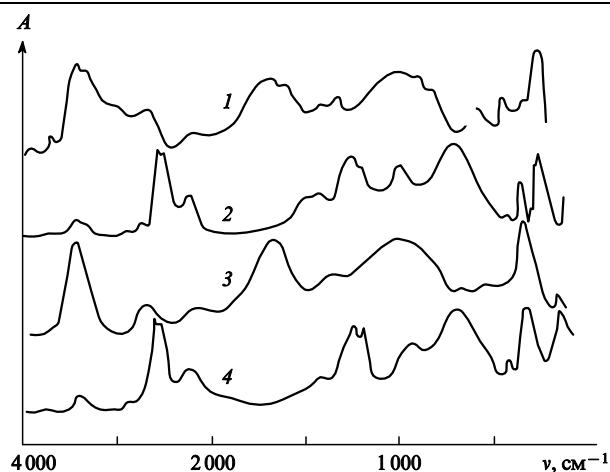


Рис. 2. ИК-Спектры кристаллов $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ (1), $\text{D}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ (2), $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{GaBr}_4^-$ (3), $\text{D}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{GaBr}_4^-$ (4) по данным работы³³

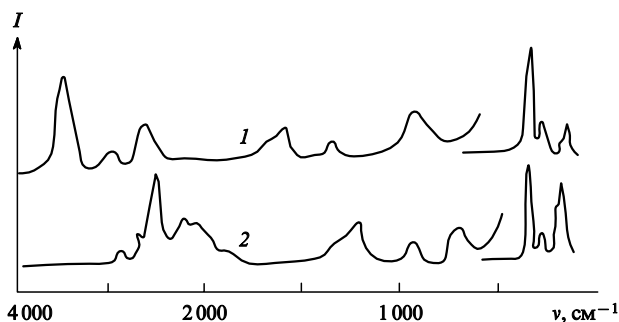


Рис. 3. КР-Спектры кристаллов $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ (1), $\text{D}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ (2) по данным работы³³

в растворе, стабильности и энергетической устойчивости отсутствовали.

Исследования дигидрата протона в кристаллической фазе оказались более информативными. Так, из кристаллографических данных следовало, что при присоединении к иону H_3O^+ молекулы воды происходит радикальная перестройка структуры всего гидрата. При этом образуется ион H_5O_2^+ с укороченной симметричной (либо квазисимметричной) связью $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. При дальнейшей гидратации этого иона его структура практически не меняется, а длина водородного мостика всегда остается равной $2.4 - 2.5 \text{ \AA}$ (см.²⁶).

Тщательное исследование ИК- и КР-спектров иона H_5O_2^+ в твердой фазе было проведено в работах^{33,34}. Результаты, полученные в работе³³, представлены на рис. 2 и 3. В качестве объектов исследования в этой работе были выбраны кристаллы $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$, $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ и $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{GaBr}_4^-$, а также их дейтеропродукты. Выбор кристаллов с анионами большого размера обеспечивал наименьшее искажение геометрии иона H_5O_2^+ , поэтому спектры этого иона (см. рис. 2 и 3) достаточно близки к спектрам свободного иона. Анализ частот колебаний исходных и дейтерированных кристаллов показал, что в области выше 500 см^{-1} лежат только колебания дигидрата протона. Отметим, что ИК-спектр иона H_5O_2^+ (см. рис. 2) содержит существенно больше компонентов, чем спектр КР (см. рис. 3). Однако сильное перекрытие полос

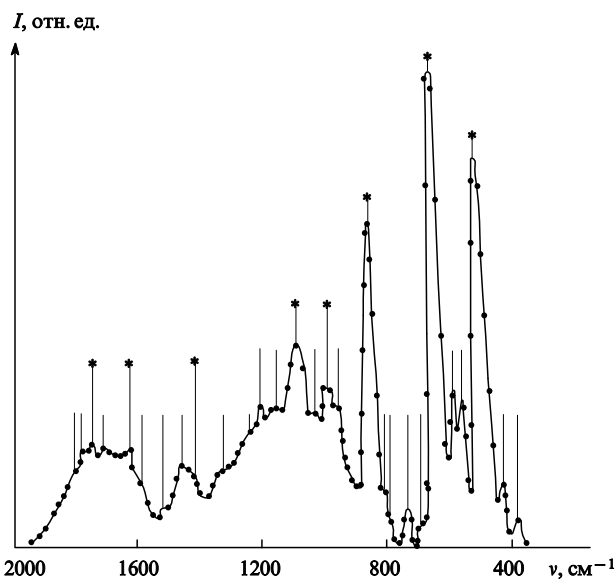


Рис. 4. Спектр некогерентного неупругого рассеяния нейтронов кристаллом $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$ по данным работы³⁵

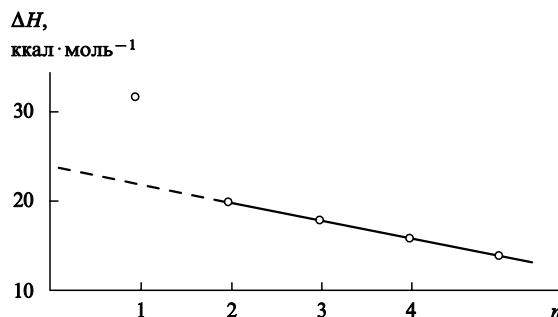
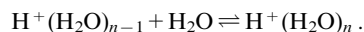


Рис. 5. Изменение теплоты присоединения молекулы воды (ΔH) к гидрату протона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в зависимости от его состава (n) по данным работы³⁶

не позволяет определить не только их положение, но и общее число.

Спектр иона H_5O_2^+ оказывается гораздо более рельефным и хорошо разрешенным при регистрации его методом неупругого рассеяния нейтронов. Именно такой спектр (рис. 4) для ионного кристалла $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$ был получен в работе³⁵. На этом спектре в интервале частот $1800 - 350 \text{ см}^{-1}$ можно отметить 28 колебательных полос в форме перегибов и четких пиков. Правила отбора в спектрах поглощения, КР и некогерентного неупругого рассеяния нейтронов различные, поэтому сравнение этих спектров правомерно лишь в отношении частот их полос.

Интересные результаты получены при изучении гидратации протона в газовой фазе. Так, Кебарле с сотр. был выполнен ряд оригинальных работ^{36,37} по исследованию газофазных реакций типа



В этих работах показано, что теплота присоединения молекулы воды к иону гидроксония в газовой фазе составляет $31.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³⁷). Это значение намного превышает значения энергий самых прочных водородных связей, что свидетельствует об устойчивости образующегося иона H_5O_2^+ . Энергия присоединения к протону третьей и последующих молекул воды оказывается существенно меньшей и монотонно убывает с увеличением их числа (рис. 5).

Исследования^{36,37} послужили стимулом для появления целой серии теоретических работ, посвященных изучению структуры и формы поверхности потенциальной энергии гидратированного протона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. В результате было установлено, что энергия присоединения молекулы H_2O к иону H_3O^+ составляет $32 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³⁸). Это значение хорошо согласуется с данными эксперимента.³⁷ Было также показано, что минимуму энергии иона H_5O_2^+ соответствует линейная симметричная водородная связь с равновесным расстоянием $\text{O} \cdots \text{O}$, равным 2.39 \AA (см.³⁸). Потенциальная кривая центрального протона имеет один плоский минимум — при перемещении протона на 0.3 \AA потенциальная энергия практически не изменяется. При фиксированных расстояниях $\text{O} \cdots \text{O}$, существенно превышающих равновесное, сечение поверхности потенциальной энергии по координате $\text{O} \cdots \text{H}$ имеет два минимума. Расчеты, проведенные в работе³⁸, были подтверждены в других работах (см., например,^{39,40}).

Неэмпирические расчеты гидратов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ при $n = 0 - 4$ показали,⁴¹ что ион H_9O_4^+ имеет устойчивую цепную структуру с центральной симметричной H -связью (рис. 1, d). При этом расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ (2.36 \AA) оказывается таким же, как в ионе H_5O_2^+ . Этот результат явился неожиданным для авторов работы⁴¹, считавших, что простейшим устойчивым гидратом протона является ион гидроксония, а

ион H_3O^+ представляет собой H_3O^+ , гидратированный тремя молекулами воды, т.е. имеет симметрию C_{3v} (см. рис. 1, б). Таким образом, результаты квантовохимических расчетов приводили к тем же выводам, что и данные рассмотренных выше экспериментальных исследований: во-первых, существование стабильного иона $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ с сильной симметричной водородной связью энергетически выгодно, во-вторых, строение и свойства этого иона практически не зависят от окружающих его молекул.

VI. Ион H_5O_2^+ в растворах

Впервые утверждение о том, что простейшим устойчивым гидратом протона в водных растворах кислот является симметричный ион $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$, было сделано на основании анализа ИК-спектров таких растворов.⁴² В работе⁴² показано, что несмотря на то, что частоты колебаний ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ оказываются достаточно близкими (табл. 1), эти ионы можно идентифицировать, сравнивая ИК- и КР-спектры изучаемой системы.

Сформулированная авторами работы⁴² концепция позволила с единых позиций подойти к рассмотрению различных физико-химических свойств водных растворов кислот. Используя ее, удалось объяснить экспериментально найденные числа гидратации протонов в водных растворах,³² кинетику и механизм реакций кислотно-каталитического гидролиза^{31, 43} и ряд других закономерностей. Она также дала возможность установить ионно-молекулярный состав системы серная кислота – вода.⁴⁴

В работе⁴⁵ опубликованы результаты дифракционных измерений водных растворов HCl (см.⁴⁵), показавшие, что расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ укорочено и равно 2.52 Å. Авторы отнесли его к комплексу $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+$. Однако, учитывая рассмотренные выше данные, следует признать, что столь короткое расстояние, скорее, характерно для иона H_5O_2^+ .

Методом ЯМР высокого разрешения ион H_5O_2^+ был обнаружен и в жидкой фазе.⁴⁶ При добавлении к раствору октансульфокислоты в смеси дейтерофреонов (рис. 6, спектр 1) эквивалентного количества воды были зарегистрированы полосы иона H_3O^+ (рис. 6, спектр 2). Добавление избыточного количества воды в раствор привело к резкому ослаблению этих полос и появлению двух новых узких линий с отношением интенсивностей 1:4 (рис. 6, спектр 3). Эти линии принадлежат центральному и концевым протонам симметричного иона $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$.

В работе⁴⁷ методом ИК-спектроскопии были исследованы разбавленные до $\sim 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ растворы смесей $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HI}-\text{H}_2\text{O}$ в инертном растворителе (CCl_4). При соотношении кислота:вода, равном 1:1, в спектре раствора наблюдались полосы иона гидроксония (рис. 7, спектр 1). При увеличении концентрации воды до отношения 1:2 спектр резко изменялся (рис. 7, спектр 2). Дальнейшее добавление воды в систему не влияло на кривую ИК-поглощения.

Таблица 1. Частоты колебаний (см^{-1}) гидратов протона

$\text{H}_3\text{O}^+ (C_{3v})$		$\text{H}_5\text{O}_2^+ (C_s)$	
ИКС	КРС	ИКС	КРС
			460
1100	1100	1170	—
—	—	1370	—
1600	1600	1710	1710
2900	2900	2900	2900
3500	3500	3500	3500

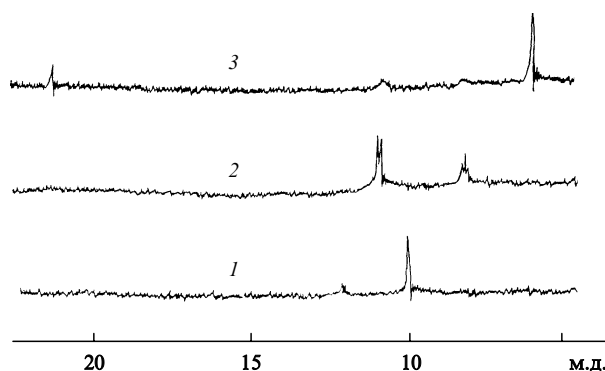


Рис. 6. ЯМР-Спектры разбавленных растворов смесей $\text{H}_2\text{O}-\text{HSO}_4\text{C}_8\text{H}_{17}$ в дейтерофреонах при отношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{HSO}_4\text{C}_8\text{H}_{17}$, равных 0:1 (1), 1:1 (2), 2:1 (3) по данным работы⁴⁶

В работах^{46, 47} были изучены искусственно созданные системы, достаточно далекие от водных растворов кислот. Тем не менее полученные в них результаты однозначно свидетельствовали о следующих важнейших особенностях взаимодействия протона с молекулами воды в растворе.

1. В жидкой фазе ион гидроксония существует только тогда, когда на одну молекулу кислоты приходится не больше одной молекулы воды.

2. При увеличении содержания воды в системе происходит не простая гидратация иона H_3O^+ , а химическая реакция между H_3O^+ и H_2O , сопровождающаяся перегруппировкой связей и образованием симметричного иона H_5O_2^+ .

3. Гидратация иона H_5O_2^+ (соотношение вода:кислота больше 2:1) не приводит к изменению его строения.

VII. Непрерывное поглощение в ИК-спектрах растворов кислот. Первоначальная интерпретация

Определение молекулярной структуры простейшего сольвата протона в растворах неразрывно связано с изучением и интерпретацией его колебательного спектра. Проведение такой интерпретации вплоть до недавнего времени вызывало большие сложности. Дело в том, что в ИК-спектрах всех систем, в которых присутствуют дигидраты протона (а также другие дисольваты протона, образованные за счет сильной симметричной водородной связи), наблюдается интенсивное непрерывное поглощение (НП) в области от

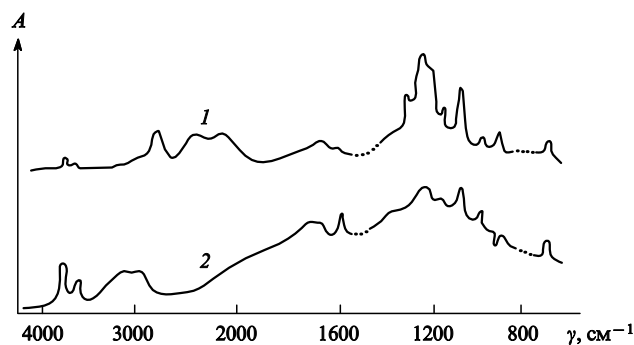


Рис. 7. ИК-Спектры тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HSO}_3\text{CF}_3-\text{CCl}_4$ при мольных отношениях компонентов 1:1:50 (1) и 2:1:50 (2) по данным работы⁴⁷

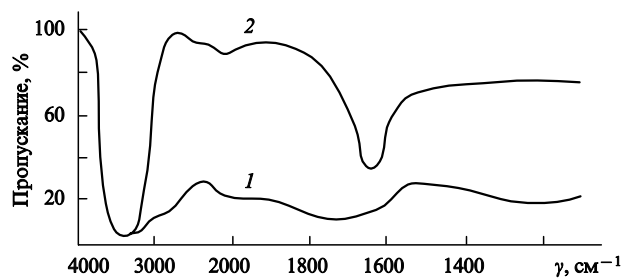


Рис. 8. ИК-Спектры раствора 10NHCl в H₂O (1) и воды (2) по данным работы⁵⁷

~ 3500 до 800 см⁻¹. Положения и интенсивности отдельных, чаще всего слабо выраженных, максимумов на контуре этого континуума зависят от состава исследуемого раствора. При этом существенным оказывается не только то, какие частицы, кроме дисольвата протона (A...H...A)[±], присутствуют в растворе, но и то, какие молекулы А сольватируют протон.⁴⁸

Впервые НП в спектрах растворов кислот и сильных оснований зарегистрировано в ближней ИК-области (6700–4300 см⁻¹), причем сразу было установлено, что его оптическая плотность пропорциональна концентрации кислоты или щелочи в растворе.^{49,50} Гораздо позже аналогичное спектральное явление было обнаружено и в области частот основных колебаний молекул.^{51,52} Аккерман⁵², первым зафиксировавший НП в этой области, полагал, что оно обусловлено делокализацией положительного или отрицательного заряда в сольватном комплексе. В дальнейшем непрерывное поглощение, наблюдаемое в спектрах многочисленных водных и неводных растворов, активно изучалось разными исследователями.^{53–57}

Большая серия работ, посвященных изучению НП, выполнена Цунделем с сотр.^{30,57–60} Часть полученных ими результатов весьма интересна. Так, в работе³⁰ с помощью оригинального эксперимента было показано, что для возникновения НП необходимо, чтобы в растворе присутствовал диссоциированный протон, связанный с двумя молекулами воды. В то же время нужно указать, что в своих работах Цундель не ставил перед собой задачу получения спектра иона «в чистом виде», он ограничивался анализом спектров смесей, представленных в шкале пропускания (см., например, рис. 8). Это лишило его возможности судить о деталях кривой спектрального поглощения рассматриваемого иона, а следовательно, и о его молекулярном строении. Отметим также, что при создании своей концепции о механизме гидратации протона Цундель исходил как из неоспоримых экспериментальных данных, так и из результатов работ^{27,51,52}, впоследствии оказавшихся ошибочными. Поэтому предложенное им объяснение причин возникновения НП⁵⁸ представляется неубедительным. В силу многочисленности публикаций Цунделя его точка зрения приобрела известность, поэтому рассмотрим ее подробнее.

В основу своей интерпретации НП Цундель положил следующие допущения.⁵⁸

1. Спектры водных растворов кислот и сильных оснований содержат одни и те же колебательные полосы.
2. Время жизни иона H₃O⁺ (являющегося, по мнению Цунделя, простейшим устойчивым гидратом протона) так мало, что его колебания не могут быть зарегистрированы методом ИК-спектроскопии.
3. Наиболее устойчивым ион-молекулярным образованием, колебания которого проявляются в ИК-спектре раствора, является ион H₉O₄⁺ (рис. 9).

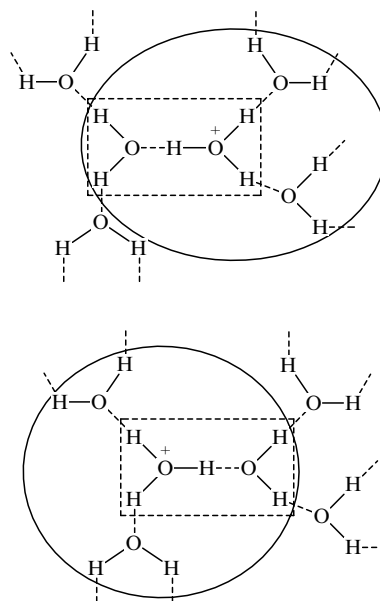
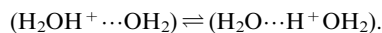


Рис. 9. Молекулярное строение гидрата протона по данным работы⁵⁸.
Внутри окружности показан ион H₉O₄⁺

Исходя из перечисленных допущений[†] Цундель предложил модель гидратации протона в растворе, суть которой сводится к следующему. В водных растворах кислот существует группировка H₅O₂⁺ (не простейший устойчивый ион, а нестабильная и неспособная вступать в химические реакции как единое целое группировка), в которой протон быстро обменивается между двумя молекулами воды, занимая одно из граничных положений



Перенос протона, находящегося в двухминимумной потенциальной яме, происходит из-за флуктуаций электрического поля, создаваемого окружением группировки H₅O₂⁺. Особую роль в этом процессе играет сверхвысокая полярность водородной связи (наличие этого свойства у связи O...H...O просто постулируется). Непрерывное поглощение, согласно этой модели (и поныне не претерпевшей существенных изменений^{59,60}), возникает благодаря появлению дополнительных переходов при туннелировании протона через центральный потенциальный барьер.

Наряду с рассмотренным объяснением происхождения НП были предложены и другие трактовки этого спектрального явления.^{61–65} Все они, как и гипотеза Цунделя, основаны на предположении наличия сильного взаимодействия мостикового протона со средой. Например, в работе⁶⁵ было показано, что наблюдаемая в эксперименте широкая область поглощения может возникнуть в результате взаимодействия колебаний центрального протона в ионе H₅O₂⁺ с низкочастотными колебаниями окружающих лигандов (протон-фонная теория). Указанный подход позволил описать изотопные эффекты и объяснить наличие НП в ИК-спектрах растворов сильных оснований. Простейший устойчивый сольватированный ион в таких растворах имеет строение (HO...H...OH)⁻.

Однако в появившихся в начале 1980-х годов работах Голубева, Денисова⁴⁷ и Панкова с соавт.⁶⁶ показано, что

[†] Эти предположения противоречат экспериментальным данным работ^{11,15,19,46,48}, работ^{15,19,23} и работ^{28,29,42} соответственно.

исходное положение, на котором базировались все предложенные теории, противоречит эксперименту. В этих работах были изучены ИК-спектры иона $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ в тройной системе вода–кислота–четырёххлористый углерод⁴⁷ и комплекса $(\text{ROH}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ в системе спирт–кислота–апротонный растворитель (CCl_4 и CH_2Cl_2).⁶⁶ Установлено, что даже тогда, когда сольватационные эффекты сведены к минимуму, форма контура и интенсивность НП в спектре иона $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^\pm$ остаются такими же, как в полярных растворителях. Иными словами, непрерывное поглощение обусловлено не влиянием среды, а собственными внутренними свойствами ионов с симметричной водородной связью.

Полученные в работах^{47,66} данные, с одной стороны, внесли важнейший вклад в понимание рассматриваемого явления, а с другой, поставили перед исследователями новую большую проблему. Теперь необходимо было все перечисленные выше особенности НП в колебательных спектрах растворов кислот и сильных оснований объяснить, исходя из свойств молекулярной системы, состоящей из небольшого числа атомов (всего из пяти в случае иона H_3O_2^+). Успешное решение этой проблемы, т.е. установление количественной связи между свойствами отдельных элементов структуры дисольвата протона и его колебательным спектром позволило бы не только понять механизм возникновения НП, но и определить строение иона $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^\pm$.

Очевидно, что для решения поставленной проблемы нужно было иметь более точные сведения о характере колебаний дисольватов протона, т.е. в области эксперимента перейти от спектров смесей к индивидуальным спектрам ионов, а в области теории — от рассмотрения однокоординатного мостика $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ к учету всех степеней свободы исследуемой колебательной системы. Такого рода переход был осуществлен авторами работ^{40,48,67–71}.

VIII. Выделение спектров дисольватов протона из спектров растворов

Практически строение простейшего гидрата протона в растворе можно установить только путем изучения его ИК-спектра. Поэтому измерение этого спектра должно проводиться предельно тщательно. Так, в случае сильно поглощающих жидкостей, к которым относятся и водные растворы, ИК-спектры следует измерять не в технике пропускания, а в технике многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).⁷² Высокая метрическая точность регистрации спектра особенно важна в таких случаях, как разложение спектра на составляющие и выделение спектра молекулы из спектра смеси.

С точки зрения корректности проведения первичных спектральных измерений можно отметить работы^{48,71}. Авторы этих работ, используя метод МНПВО, получили с весьма хорошей точностью абсолютные значения коэффициентов спектральной плотности водных и метанольных растворов хлористого водорода и едкого калия. Это позволило, измерив спектры ряда вспомогательных систем, впервые выделить спектры ионов H_5O_2^+ , D_5O_2^+ , $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$, H_3O_2^+ , D_3O_2^+ и $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{H}^+$ «в чистом виде» (рис. 10).

При выделении спектров положительно заряженных ионов подбирались системы кислота–растворитель с известными ион-молекулярным составом и молярными коэффициентами поглощения системы. Спектры ионов $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^+$ находили непосредственно путем вычитания из ИК-спектра раствора поглощения, обусловленного молекулами растворителя и анионами кислоты. Выделение колебательных спектров отрицательно заряженных ионов было сопряжено со значительно большими трудностями. Дело в том, что спектр молекул растворителя (воды и метанола соответственно), прочно сольватирующих находящиеся в растворе ионы H_3O_2^- и $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{H}^-$, заметно отличается от спектра чистого растворителя.^{73,74} Поэтому при нахождении спек-

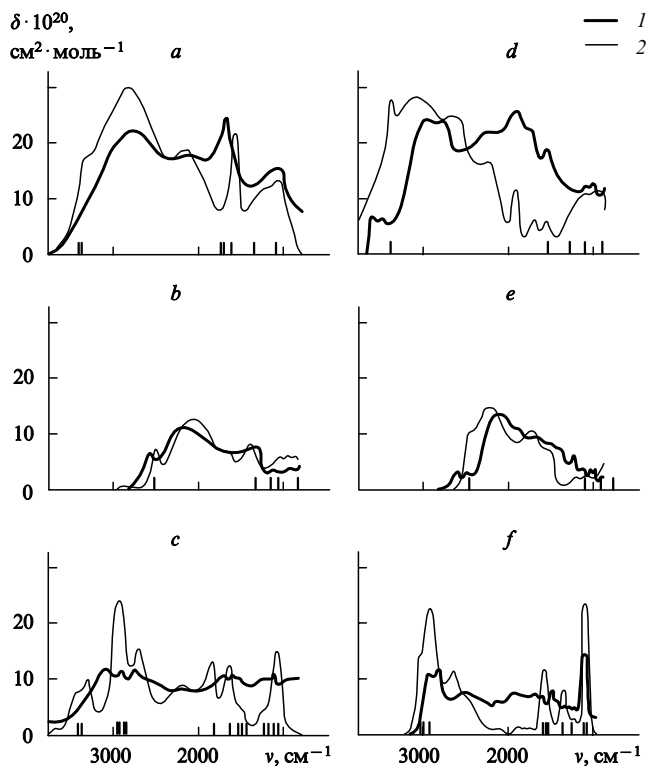


Рис. 10. Измеренные (1) и рассчитанные (2) ИК-спектры дисольватов протона по данным работы⁴⁸. a — H_5O_2^+ , b — D_5O_2^+ , c — $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$, d — H_3O_2^+ , e — D_3O_2^+ , f — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{H}^-$

ров производились оценки положения, ширины и интенсивности полосы ν_{OH} молекул H_2O и CH_3OH , сольватирующих ионы $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^-$. В результате точность полученных сечений поглощения ионов с отрицательным зарядом ($\sim 30\%$) оказалась существенно ниже, чем с положительным ($\sim 15\%$).

IX. Расчет ИК-спектров дисольватов протона

Интерпретация ИК-спектров дисольватов протона требует учета их колебаний высших порядков.^{47,66} Иными словами, анализ механизма возникновения непрерывного поглощения необходимо проводить в ангармоническом приближении теории колебаний многоатомных молекул. Такой подход был применен при расчете и анализе ИК-спектров ионов $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^\pm$ в работах^{40,48,67–70}. В качестве объектов исследования были выбраны существенно различающиеся по составу дисольваты протона — H_5O_2^+ , D_5O_2^+ , $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$, H_3O_2^+ , D_3O_2^+ и $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{H}^-$. Это позволило определить влияние на форму контура НП заряда иона, природы лиганда и процесса дейтерирования.

Для расчета спектров перечисленных выше систем наряду со свойствами молекул-лигандов необходимо было также знать геометрические, энергетические и электрооптические параметры мостиков $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$. При определении значений этих параметров авторы рассматриваемых работ исходили из известных уже в то время сведений о ионах $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^\pm$. Ввиду важности характерных свойств этих ионов для понимания природы НП рассмотрим их более подробно.

Изучение кинетики газофазных химических реакций, приводящих к образованию ионов $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^\pm$, показало, что энергия присоединения к протону второй сольватирующей молекулы практически неизменна (31 ± 2 ккал·моль⁻¹) для нескольких десятков исследованных соединений, в которых в качестве молекулы А выступают вода, спирты,

Таблица 2. Параметры симметричного водородного мостика $O\cdots H\cdots O$ (данные работы⁴⁸)

Параметр	$H_3O_2^-$	$H_5O_2^+$	$(CH_3O)_2H^+$	$(CH_3OH)_2H^+$
$R_{O\cdots H}$, Å	1.207	1.197	1.212	1.203
$F_{O\cdots H}$, мдин·Å ⁻¹	2.35	2.0	2.62	2.48
$F_{O\cdots H, O\cdots H}$, мдин·Å ⁻¹	1.76	1.50	1.99	1.79
$F_{O\cdots H\cdots O}$, мдин·Å ⁻¹	0.16	0.13	0.16	0.10
Q_O , ед. з. эл.	-0.84	-0.42	-0.67	-0.42
Q_H , ед. з. эл.	0.36	0.41	0.36	0.40
$\mu_{O\cdots H}/\mu_{OH(H_2O)}$	1.33	0.63	1.30	0.75

кислоты, эфиры, кетоны и альдегиды.^{34, 75–78} Инвариантность значений энергии связи симметричного водородного мостика во всех содержащих его системах подтверждалась и результатами многочисленных квантовохимических расчетов.^{76, 79–82} Все известные экспериментальные данные,^{83–88} равно как и результаты выполненных различными методами вычислений,^{79–82, 89, 90} свидетельствовали о том, что длина мостика $O\cdots H\cdots O$ (2.4–2.55 Å) также мало зависит от строения молекул, сольватирующих протон. Результаты квантовохимических расчетов^{48, 68} показали, что значения силовых постоянных, зарядов на атомах и дипольных моментов связей фрагмента $O\cdots H\cdots O$ не зависят от природы лиганда (табл. 2). Последние две из указанных характеристик определяются зарядом иона.

Экспериментальных работ, посвященных изучению характера поверхности потенциальной энергии дисольватов протона, мало.^{87, 88} Однако в случае исследованного с этой целью иона $[C_2H_5O)_2O\cdots H\cdots O(C_2H_5)_2]^+$, так же как и в случае иона $H_5O_2^+$ (см.^{38–40}), центральный протон находится в симметричной потенциальной яме с одним минимумом. Этот вывод был сделан на основании результатов исследований монокристалла эфирата $(C_2H_5)_2O \cdot HZnCl_4$, проведенных рентгеноструктурным методом и методом ПМР.^{87, 88}

Расчет ИК-спектров ионов $H_5O_2^+$, $D_5O_2^+$, $(CH_3OH)_2H^+$, $H_3O_2^-$, $D_3O_2^-$ и $(CH_3O)_2H^-$ с учетом кинематического, динамического и электрооптического ангармонизма колебаний проводился вариационным методом⁹¹ по общему алгоритму. Никакой подгонки вычисляемых частот и интенсивностей полос поглощения под экспериментальные спектры конкретных ионов не производилось. Все необходимые для расчета спектров исследуемых систем параметры мостиков $O\cdots H\cdots O$ были найдены с помощью полуэмпирической модели описания динамических и электрооптических свойств водородной связи⁹² или квантовохимических расчетов.^{48, 68}

Вычисленные таким образом спектры поглощения дисольватов протона представлены на рис. 10. Положения полос основных колебаний обозначены вертикальными линиями. Полный набор рассчитанных частот иона $H_5O_2^+$, попадающих в область 1800–200 см⁻¹, приведен в табл. 3. Из таблицы видно, что среднее отклонение вычисленных частот основных колебаний от частот наиболее интенсивных линий в спектре неупругого рассеяния нейтронов³⁵ составляет ± 18 см⁻¹ (что соответствует точности, обеспечиваемой современной теорией колебаний многоатомных молекул¹⁸).

Анализ рассчитанных ИК-спектров исследованных ионов позволил установить две характерные особенности. Во-первых, большинство колебаний дисольватов протона и прежде всего колебания водородного мостика не локализованы в

Таблица 3. Экспериментальные³⁵ и рассчитанные⁴⁸ частоты колебаний (см⁻¹) иона $H_5O_2^+$ в области 2000–0 см⁻¹

№	Эксперимент	Расчет	№	Эксперимент	Расчет
1	1800		14	1080 ^a	1093 ^a
2	1775	1770 ^a	15	1030	1026
3	1730 ^a	1742 ^a	16	982 ^a	1021
		1721	17	955	1015
4	1710	1711	18	836 ^a	833 ^a
		1672			
		1644	19	805	
5	1610 ^a	1622 ^a	20	785	
		1603			
		1602			
6	1580	1577	21	730	724 ^a
7	1515	1509	22	685	
		1503			
		1502	23	616 ^a	673 ^a
8	1450	1446	24	590	
9	1425 ^a	1415	25	560	
		1403	26	494 ^a	498 ^a
		1363			497 ^a
10	1325	1350	27	430	
11	1240	1256	28	380	
12	1205	1246			
13	1150				

^a Отмечены частоты основных колебаний.

одной координате. Их формы, определяемые строением иона, индивидуальны.^{48, 69} Во-вторых, в спектрах всех рассматриваемых ионов в области, в которой в эксперименте наблюдается НП, присутствуют десятки (40–300) полос составных колебаний и обертонов, значительная часть которых (30–60%) по интенсивности сопоставима с полосами основных колебаний.^{67–70}

Детальное изучение влияния различных ангармонических параметров на характер вычисляемых спектров ионов $(A\cdots H\cdots A)^\pm$ показало, что наличие в них большого числа интенсивных комбинационных полос является следствием электрооптического ангармонизма колебаний фрагмента $O\cdots H\cdots O$. Более того, удалось однозначно установить, что решающий вклад ($\sim 85\%$) в суммарную интенсивность полос колебаний высших порядков в спектрах дисольватов протона вносят всего два неэквивалентных электрооптических параметра.⁷⁰ Анализ причин появления интенсивных полос колебаний второго порядка в спектрах ионов $(A\cdots H\cdots A)^\pm$ был проведен путем рассмотрения форм и интенсивностей колебаний водородного мостика $O\cdots H\cdots O$. Он позволил установить, что аномально интенсивными являются те колебания фрагмента $O\cdots H\cdots O$, при которых центральный протон смещается одновременно вдоль и поперек направления водородной связи, и понять, почему именно эти колебания оказываются столь интенсивными.⁶⁹

Анализ значений коэффициентов в разложении собственных ангармонических функций колебательных уровней энергии по базисным гармоническим функциям позволил выяснить причину многочисленности интенсивных комбинационных полос в спектрах дисольватов протона. Оказалось, что сильное кинематическое взаимодействие координат водородного мостика с другими координатами ионов $(A\cdots H\cdots A)^\pm$ приводит к тому, что смещение протона вдоль или поперек водородной связи происходит более чем при

половине их основных колебаний, а одновременное смещение в обоих указанных направлениях — практически в каждом третьем колебании высшего порядка. Именно эти составные колебания и обертоны оказываются активными в спектре поглощения.^{48, 69}

Таким образом, из расчетов следует, что НП в спектрах дисольватов протона может быть обусловлено присутствием в области 3700–800 см⁻¹ большого числа перекрывающихся интенсивных полос колебаний высших порядков. Возникновение таких полос обусловлено собственными свойствами ионов (A...H...A)[±] и в первую очередь электрооптической ангармоничностью фрагмента O...H...O и сильным взаимодействием координат водородного мостика с внутренними координатами лигандов.

X. Интерпретация непрерывного поглощения в ИК-спектрах растворов кислот и сильных оснований

Доказательством правильности предложенного в работе⁴⁸ объяснения природы непрерывного поглощения явились результаты сопоставления вычисленных и измеренных сечений поглощения ионов H₅O₂⁺, D₅O₂⁺, (CH₃OH)₂H⁺, H₃O₂⁻, D₃O₂⁻ и (CH₃O)₂H⁻ (см. рис. 10, табл. 4). Из приведенных на рис. 10 спектров и данных табл. 4 видно, что расчет позволил в целом верно передать общий ход спектральных кривых и интегральные поглощения всех ионов в рассматриваемом интервале частот, а также правильно воспроизвести изменения спектров ионов H₅O₂⁺ и H₃O₂⁻, происходящие при изотопозамещении.

Еще одним подтверждением обсуждаемой концепции о происхождении НП явился тот факт, что при дейтерировании ионов H₅O₂⁺ и H₃O₂⁻ их интегральное поглощение уменьшается (в среднем для обоих ионов) в 2.85 ± 0.5 раза (см. табл. 4). Это значение хорошо согласуется с полученным в результате расчета — 2.65 (см. табл. 4). Однако оно не может соответствовать ни изотопному отношению интенсивностей основных колебаний OH-связи, ни отношению колебаний второго порядка. В первом случае, согласно теории колебаний,¹⁸ изотопное отношение должно быть равно 1.84, а во втором — 3.39. Полученное в эксперименте значение изотопного отношения интенсивностей (2.85) может быть объяснено усреднением значений 1.84 и 3.39 по нескольким колебаниям первого и второго порядков.

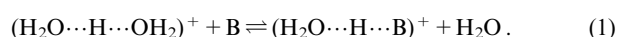
Таким образом, имеющиеся в литературе данные показывают, что НП в спектрах кислот и сильных оснований обусловлено собственными колебаниями простейших устойчивых сольватов протона. Сами же сольваты представляют стабильные заряженные частицы с симметричным водородным мостиком O...H...O, свойства которого практически не зависят от природы лиганда.

Таблица 4. Абсолютные интенсивности поглощения дисольватов протона (*I*) и их изотопные отношения (*I_H/I_D*) по данным работы⁴⁸

Ион	Расчет		Эксперимент		Частотный интервал, см ⁻¹
	<i>I</i> , Д ² ·Å ⁻¹	<i>I_H/I_D</i>	<i>I</i> , Д ² ·Å ⁻¹	<i>I_H/I_D</i>	
H ₅ O ₂ ⁻	87	2.8	62 ± 13	2.6 ± 0.8	3700–900
D ₅ O ₂ ⁻	31		24 ± 5		2700–900
H ₃ O ₂ ⁺	96	2.5	130 ± 14	3.1 ± 0.5	3700–900
D ₃ O ₂ ⁺	38		42 ± 5		2700–800
(CH ₃ O) ₂ H ⁻	66		82 ± 17		3700–900
(CH ₃ OH) ₂ H ⁺	84		131 ± 14		3700–900

XI. Структура сольватированного протона и каталитические свойства кислот

В гомогенном кислотном катализе важнейшую роль играет равновесная стадия протонирования органического соединения, подвергающегося затем химическим превращениям. Степень протонирования органического соединения зависит от каталитической активности раствора кислоты и, в первую очередь, от функции кислотности этого раствора. Долгое время полагали, что процесс протонирования органической молекулы В заключается в передаче ей от кислотной среды протона и образовании протонированной формы ВН⁺. При этом считалось, что ВН⁺ представляет собой простейший устойчивый сольват протона, присоединение к которому второй и последующих молекул растворителя не приводит к изменению его структуры. Однако уже в 1980 г. было установлено,⁹³ что во многих случаях протонирование молекулы В представляет собой реакцию замещения молекулой В молекулы воды в ионе H₅O₂⁺



Причиной кардинального пересмотра представлений о механизме каталитического действия кислот послужил тот факт, что протонированная форма органической молекулы в растворах обычно представляет собой не ион ВН⁺, а ион (H₂O...H...B)⁺ (см.⁹⁴). Новая концепция, раскрывающая особенности этого механизма, основывалась на постоянстве энthalпии образования дисольватов протона^{34, 75–78} и независимости параметров симметричного водородного мостика от природы сольватирующих протон молекул.^{48, 68, 79–90} Понимание того, что свойства центрального фрагмента ...H..., являющегося общим для широкого круга соединений, определяют не только характер их колебательных спектров, но и поведение в химических реакциях, позволило решить следующие фундаментальные проблемы гомогенного кислотного катализа.

1. Раскрыт физический смысл функции кислотности Гаммета *H*₀ и установлены границы ее применимости. Ранее использование этой функции базировалось на постулате об одинаковом механизме протонирования в растворах кислот стабильных соединений (индикаторов) и реагирующей органической молекулы.⁹⁵ Этот постулат не имел физического обоснования, так как не было известно никаких общих свойств, объединяющих индикаторы и различные по строению и химическому составу органические соединения.

В работе⁹³ показано, что постулат Гаммета соблюдается только в тех случаях, когда протонирование молекулы В происходит по реакции (1). Иными словами, обязательным условием его выполнения является наличие в сольвате протона симметричного водородного мостика с инвариантными параметрами. Чтобы протонирование молекулы В происходило по указанной схеме, необходимо выполнение ряда условий.⁹⁶ Во-первых, кислотно-основное взаимодействие в растворе должно быть завершенным, т.е. в нем должны образовываться положительно заряженные сольваты протона. Во-вторых, сольватирующие протон молекулы должны иметь неподеленные пары электронов, обеспечивающие образование симметричной водородной связи. В-третьих, необходимо, чтобы теплота присоединения протона к молекуле В (сродство к протону) была больше, чем сродство к протону молекулы воды (т.е. > 170 ккал·моль⁻¹), но меньше 197 ккал·моль⁻¹ (см.⁹⁶). При значениях теплоты присоединения протона к молекуле В, превышающих 197 ккал·моль⁻¹, основания для выполнения постулата Гаммета исчезают и протонирование приводит к образованию иона ВН⁺.

2. Получены количественные соотношения, связывающие функции кислотности растворов кислот с термодинамическими активностями воды. В работе⁹⁴ показано, что если в растворе кислоты имеет место равновесие (1), то функция

кислотности Гаммета H_0 должна записываться следующим образом:

$$H_0 = -\lg \left(a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{ВНОН}_2^+}} \right), \quad (2)$$

где a — термодинамические активности соответствующих частиц, f — коэффициенты активности.

Принципиальным отличием выражения (2) от ранее принятой формы записи для H_0 является присутствие в нем активности воды. Это позволило объяснить давно установленный факт,^{95, 97} что величина $H_0 + \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ не зависит от активности аниона в растворе, а соотношение коэффициентов активности одинаково для органических оснований различного строения при условии соблюдения гипотезы Гаммета. Было также показано,⁹⁴ что в тех случаях, когда реализуется равновесие (1), степени протонирования и константы основности $K_{\text{ВНОН}_2^+}$ должны вычисляться практически так же, как и при прежних представлениях о структуре протонированной формы

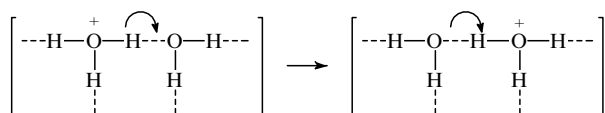
$$H_0 = pK_{\text{ВНОН}_2^+} + \lg \left(\frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{ВНОН}_2^+}} \right),$$

$$K_{\text{ВНОН}_2^+} = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{ВНОН}_2^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

3. Предложено объяснение наблюдаемому для многих соединений различию между газофазной и жидкофазной кислотностями. В указанный выше интервал значений энергий присоединения протона к молекуле В попадает очень большое число органических соединений,⁹⁸ образующих ион ВНОН_2^+ как в газовой, так и в жидкой фазе. Однако для ряда соединений механизмы протонирования в газовой и жидкой фазах оказываются различными (в газовой фазе — реакция замещения с образованием иона ВНОН_2^+ , а в жидкой — образование ВН^+).⁹⁶ Именно в этих случаях наблюдается различие между газофазной и жидкофазной кислотностями. Таким образом, причиной указанного различия является не влияние среды на коэффициенты активности форм В и ВН^+ , а разные механизмы процесса протонирования органической молекулы в жидкой и газовой фазах.⁹⁶

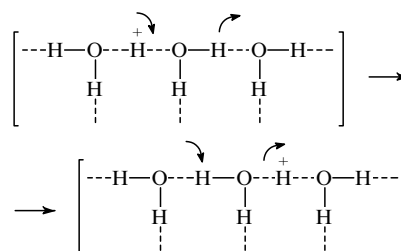
4. Установлен механизм реакций гидролиза органических соединений. В работе⁴³ показано, что ионы с симметричными водородными связями могут участвовать как реагенты в лимитирующей стадии кислотно-каталитических процессов. Однако исходя из кинетических данных можно было судить лишь о стехиометрическом составе промежуточных комплексов. Для установления механизма лимитирующей стадии реакции необходимо было также знать строение реагирующих частиц. Полученные сведения о строении простейших устойчивых гидратов протона в водных растворах сильных кислот дали возможность установить строение промежуточного комплекса в реакциях гидролиза. Это позволило понять детальный механизм лимитирующей стадии этих реакций.⁹⁹

5. Пересмотрен механизм протонной проводимости водных растворов кислот. Ранее, основываясь на представлениях о ионе H_3O^+ , считали, что аномально высокая подвижность протона в таких растворах объясняется эстафетным механизмом, отвечающим схеме Гроттуса.^{26, 95}



Однако реально в водных растворах кислот простейшим устойчивым гидратом протона является ион H_3O^+ . В этом

случае передача заряда без нарушения структуры раствора оказывается возможной лишь при синхронном переносе двух протонов по схеме^{100, 101}



Такой перенос эквивалентен перемещению протона из одной потенциальной ямы в другую с преодолением барьера ~ 2.4 ккал \cdot моль⁻¹ (см.¹⁰²).

Аналогичную схему переноса отрицательного заряда (дефекта протона) можно предположить для водного раствора оснований, где простейшим устойчивым гидратом иона гидроксила является $(\text{НО} \cdots \text{H} \cdots \text{ОН})^-$ (см.⁶⁵).

ХИ. Заключение

История развития представлений о строении простейшего устойчивого гидрата протона показывает, насколько важным является правильное понимание связей между молекулярным строением исследуемых объектов и их свойствами, регистрируемыми в эксперименте.

Основным итогом многолетних исследований, различные этапы которых последовательно рассмотрены в данном обзоре, является установление структуры и свойств простейших устойчивых сольватов протона в растворах кислот и сильных оснований. Такими сольватами являются ионы $(\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{A})^{\pm}$ с симметричным водородным мостиком, свойства которого практически не зависят от природы лиганда А. Наблюдаемая в ИК-спектрах дисольватов протона широкая область непрерывного поглощения обусловлена электрооптическим ангармонизмом и нехарактеристичностью их колебаний.

Раскрытие особенностей механизма колебаний систем, содержащих сильные симметричные водородные связи, привело к более глубокому пониманию процесса формирования их ИК-спектров. Наряду с интерпретацией НП, подтвержденной экспериментально, оно позволило также дать простое и имеющее ясный физический смысл объяснение «аномальной» изотопной зависимости частот колебаний таких систем.¹⁰³

Достигнутый в настоящее время уровень знаний о строении и свойствах простейших устойчивых сольватов протона позволил при установлении механизмов кислотно-основных каталитических реакций перейти от использования чисто эмпирических зависимостей к построению единой количественной теории каталитического действия кислот и оснований. Обоснованность и четкое определение границ применимости этой теории обеспечили возможность успешного ее использования для объяснения известных экспериментальных фактов и предсказания условий протекания различных физико-химических процессов в растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-18356).

Литература

1. Н.А.Измайлов. *Электрохимия раствора*. Химия, Москва, 1966
2. H.L.Finston, A.C.Rychtman. *A New View of Current Acid-Base Theories*. Wiley, New-York, 1982
3. A.Hantzsch, K.S.Caldwell. *Z.Phys.Chem.*, **58**, 575 (1907)

4. H. Goldschmidt, O. Ulby. *Z. Phys. Chem.*, **60**, 728 (1907)
5. J. N. Bronsted. *Recl. Trav. Chim.*, **62**, 718 (1923)
6. T. M. Lowry. *Trans. Far. Soc.*, **18**, 285 (1923)
7. M. Volmer. *Ann. Chem.*, **440**, 200 (1924)
8. R. E. Richards, J. A. S. Smith. *Trans. Far. Soc.*, **47**, 1261 (1951)
9. I. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu. *J. Chem. Phys.*, **19**, 1069 (1951)
10. К. Накамото. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1966
11. R. Savoie, P. A. Giguere. *J. Chem. Phys.*, **41**, 2698 (1964)
12. C. C. Ferriso, D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1464 (1955)
13. Г. В. Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Наука, Москва, 1973
14. M. Fournier, G. Masherpa, D. Rousselet, J. Potier. *C. R. Acad. Sci.*, **269C**, 279 (1969)
15. V. Desbat, P. V. Huong. *Spectrochim. Acta, Part A*, **31**, 1109 (1975)
16. P. V. Huong, V. Desbat. *J. Raman Spectrosc.*, **2**, 373 (1974)
17. А. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Наука, Москва, 1970
18. М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*. Наука, Москва, 1972
19. M. Falk, P. A. Giguere. *Can. J. Chem.*, **35**, 1195 (1957)
20. G. Walrafen. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1035 (1962)
21. P. A. Giguere, S. Turrell. *Can. J. Chem.*, **54**, 3477 (1976)
22. J. Pernoll, U. Maier, R. Janoshek, G. Zundel. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **71**, part 2, 201 (1975)
23. R. C. Taylor, O. L. Vidale. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5999 (1956)
24. V. Huckel. *Z. Elektrochem.*, **34**, 546 (1928)
25. M. L. Huggins. *J. Phys. Chem.*, **40**, 723 (1936)
26. Р. Белл. *Протоны в химии*. Мир, Москва, 1977
27. M. Eigen, L. De Maeyer. *Z. Elektrochem.*, **59**, 986 (1955)
28. G. C. Barker, D. C. Sammon. *Nature (London)*, **213**, 65 (1967)
29. Н. Б. Либрович. *Хим. физика*, **13**, 58 (1994)
30. G. Zundel, H. Metzger. *Z. Phys. Chem.*, **59**, 225 (1968)
31. М. И. Винник, Л. Р. Андреева. *Журн. орг. химии*, **9**, 547 (1973)
32. Н. Б. Либрович, В. Д. Майоров, М. И. Винник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1225 (1977)
33. G. Picotin, I. Roziere, I. Potier, A. Potier. *Adv. Mol. Relax. Process.*, **7**, 177 (1975)
34. J. V. Bates, L. M. Toth. *J. Chem. Phys.*, **61**, 129 (1974)
35. G. J. Kearley, H. A. Pressman, R. C. Slade. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1801 (1986)
36. R. Kebarle, S. K. Searlec, A. Zolla, J. Searborough, M. Arshadi. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6393 (1967)
37. A. J. Cunningham, J. D. Payzant, P. Kebarle. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7627 (1972)
38. W. P. Kraemer, G. Dierksen. *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 463 (1970)
39. P. A. Kollman, L. S. Allen. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6101 (1970)
40. G. V. Yuhnevich, E. G. Kokhanova, A. I. Pavlyuchko, V. V. Volkov. *J. Mol. Struct.*, **122**, 1 (1985)
41. M. D. Newton, S. Ehrenson. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4971 (1971)
42. Н. Б. Либрович, В. Д. Майоров, В. А. Савельев. *Докл. АН СССР*, **225**, 1358 (1975)
43. Н. Б. Либрович, М. И. Винник. *Журн. физ. химии*, **53**, 2993 (1979)
44. Н. Б. Либрович, В. Д. Майоров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 684 (1977)
45. R. Triolo, A. H. Narten. *J. Chem. Phys.*, **63**, 3624 (1975)
46. Н. С. Голубев. *Хим. физика*, **3**, 772 (1984)
47. In *Physics of Ionic Solvation*. (Ed. R. R. Dogonadze et al). Elsevier, Amsterdam, 1984. P. 42
48. G. V. Yuhnevich, E. G. Tarakanova, V. D. Mayorov, N. B. Librovich. *J. Mol. Struct.*, **265**, 237 (1992)
49. R. Suhrmann, F. Breyer. *Z. Phys. Chem. Abt. B*, **20**, 17 (1933)
50. R. Suhrmann, F. Breyer. *Z. Phys. Chem. Abt. B*, **23**, 193 (1933)
51. T. A. Ackermann. *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 180 (1957)
52. T. Ackermann. *Z. Phys. Chem.*, **27**, 253 (1961)
53. J. M. Williams, M. Kreevoy. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 481 (1967)
54. N. W. Cant, L. H. Little. *Can. J. Chem.*, **46**, 1373 (1968)
55. Z. Pawlak, L. Sobczyk. *Adv. Mol. Relax. Process.*, **6**, 1973
56. A. Koll, M. Rospenk, L. Sobczyk. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **20**, 735 (1972)
57. D. Schioberg, G. Zundel. *Can. J. Chem.*, **54**, 2193 (1976)
58. Г. Цундель. *Гидратация и межмолекулярное взаимодействие*. Мир, Москва, 1972
59. G. Zundel, M. Eckert. *J. Mol. Struct.*, **200**, 73 (1989)
60. G. Zundel. *J. Mol. Struct.*, **322**, 33 (1994)
61. A. Asman, V. Borstlik, D. Hadsji. *J. Mol. Struct.*, **8**, 315 (1972)
62. S. Bratos. *J. Chem. Phys.*, **63**, 2499 (1975)
63. N. Rosch, M. A. Ratner. *J. Chem. Phys.*, **61**, 3344 (1974)
64. A. Hayd, E. G. Weidemann, G. Zundel. *J. Chem. Phys.*, **68**, 1250 (1978)
65. Н. Б. Либрович, В. П. Сакун, Н. Д. Соколов. *Теорет. и эксперим. химия*, **14**, 435 (1978)
66. А. А. Панков, В. Ю. Боровков, В. Б. Казанский. *Докл. АН СССР*, **258**, 902 (1981)
67. G. V. Yuhnevich, E. G. Tarakanova. *J. Mol. Struct.*, **177**, 495 (1988)
68. Е. Г. Тараканова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **49**, 636 (1988)
69. Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова. *Докл. АН СССР*, **320**, 1137 (1991)
70. Е. Г. Тараканова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 581 (1991)
71. В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 967 (1989)
72. Н. Харрик. *Спектроскопия внутреннего отражения*. Мир, Москва, 1970
73. В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович, Г. Г. Бикбаева, М. И. Винник. *Журн. физ. химии*, **52**, 1206 (1978)
74. И. С. Кислина, В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович, М. И. Винник. *Журн. физ. химии*, **50**, 2812 (1976)
75. I. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. Kebarle. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7429 (1980)
76. A. T. Hagler, Z. Karpas, P. S. Klein. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2191 (1979)
77. D. S. Bomse, J. L. Beauchamp. *J. Phys. Chem.*, **85**, 488 (1981)
78. J. W. Larson, T. V. Mc Mahon. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6255 (1982)
79. P. J. Desmeules, L. C. Allen. *J. Chem. Phys.*, **72**, 4731 (1980)
80. Р. М. Миняев. *Журн. структ. химии*, **27**, 140 (1986)
81. M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, H. F. Schaefer. *J. Chem. Phys.*, **84**, 2279 (1986)
82. A. Potier, J. M. Leclerq, M. Allavena. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1125 (1984)
83. A. F. Beecham, A. C. Hurley. *J. Phys. Chem.*, **49**, 3312 (1968)
84. J.-O. Lundgren, I. Olovsson. *J. Phys. Chem.*, **49**, 1068 (1968)
85. G. D. Brunton, C. K. Johnson. *J. Phys. Chem.*, **62**, 3797 (1975)
86. G. M. Brown, M. R. Noc-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**, 1038 (1977)
87. С. П. Колесников, И. В. Людковская, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, О. М. Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 79 (1985)
88. М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, С. П. Колесников, И. В. Людковская, О. М. Нефедов. *Докл. АН СССР*, **283**, 395 (1985)
89. G. M. Rohlfling, L. C. Allen, C. M. Cook, H. B. Schlegel. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2498 (1983)
90. E. A. Hillenbrand, S. Scheiner. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6266 (1983)
91. А. И. Павлючко, Л. А. Грибов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **33**, 904 (1980)
92. Г. В. Юхневич. *Журн. структ. химии*, **36**, 255 (1995)
93. М. И. Винник, И. С. Кислина, Н. Б. Либрович. *Докл. АН СССР*, **251**, 138 (1980)
94. Н. Б. Либрович. *Хим. физика*, **11**, 627 (1992)
95. Л. Гаммет. *Основы физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
96. Н. Б. Либрович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 32 (1990)
97. E. Hogfeldt. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1627 (1960)
98. И. А. Коппель. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1985
99. М. И. Винник, И. М. Медвецкая, Л. Р. Андреева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1397 (1979)
100. J. K. Fang, K. Godzik, G. L. Hofacker. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 980 (1973)
101. Н. Б. Либрович, В. П. Сакун, Н. Д. Соколов. В кн. *Водородная связь*. Наука, Москва, 1981. С. 274
102. Z. Luz, S. Meiboom. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4768 (1964)
103. Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2090 (1994)

STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF PROTON SOLVATES IN SOLUTIONS**G.V.Yukhnevich, E.G.Tarakanova, V.D.Mayorov, N.B.Librovich***N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences**31, Leninskii Prosp., 117907 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954-1279**N.N.Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences**4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

The review of experimental and theoretical studies on the structure and properties of the elementary stable proton hydrate is presented. The ion $(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2)^+$ is shown to be such a hydrate. The mechanism of formation of continuous absorption observed in IR spectra of acid and strong base solutions is discussed. Symmetric hydrogen bond is shown to be the common feature of all the stable proton solvates — ions $(\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{A})^\pm$; its properties being practically independent on the nature of A ligand. The uniformity of the $\cdots\text{H}\cdots$ bridge parameters can be a basis for creating a unified quantitative theory of catalytic action of acids and bases.

Bibliography — 103 references.

Received 4th May 1995