

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541+541.452

ГЕНЕЗИС “ИНВЕРТИРОВАННОЙ” КИСЛОТНОСТИ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ВОДЕ

**А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН,
К. А. ПЕТРОСЯН и Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 2004

В последние годы нам удалось найти версию о регио- и стереохимии органических реакций, предсказания которой почти всегда оправдываются на практике [1-8]. Предпосылкой успеха стал подход, построенный на основе уточненных представлений о движущих силах химической реакции [1-7]. Суть уточнения – замена общепринятых единиц оценки движущей силы химической реакции на стандартные признаки атомов, имеющие также тензорные свойства. Это частичные ионные характеры связей Полинга, а точнее, электроотрицательности атомов. Другое важное положение подхода – необходимость превосходства силы реагента (инициатора реакции) над силами субстрата, противодействующими начатым реагентом изменениям. При ее превосходстве реакция происходит до образования связей со стандартными значениями ионных характеров связей, а при недостатке ведет к остановке процесса на стадии образования донорно-акцепторного комплекса.

Благодаря этим уточнениям удастся сделать адресное (следовательно, более точное) отнесение свойств атомов молекул, чем это возможно при применении классических подходов термодинамики или кинетики. Это чисто электронная версия донорно-акцепторного взаимодействия, в которой мерой сил средств атомов субстрата и реагента служит ионный характер химической связи, т.е. признак, зависящий только от электроотрицательности контактирующих между собой атомов. Как правило, эти принципы не имеют исключения, а их

обнаружение становится путеводителем для поиска новых свойств молекул или переходных состояний.

Среди решенных по этой схеме задач – регио- и стереохимия элиминирования [1,2], присоединение по двойной связи C=C и C=O [3,4], оптическая индукция и рацемизация [5], каталитические свойства молекул и ряд других [6-8].

В свете этих представлений довольно подозрительными показались данные литературы, согласно которым, кислотность безводных галогеноводородов растет параллельно росту ионного характера связи H-галоген, а их водных растворов – в противоположном направлении [9-13].

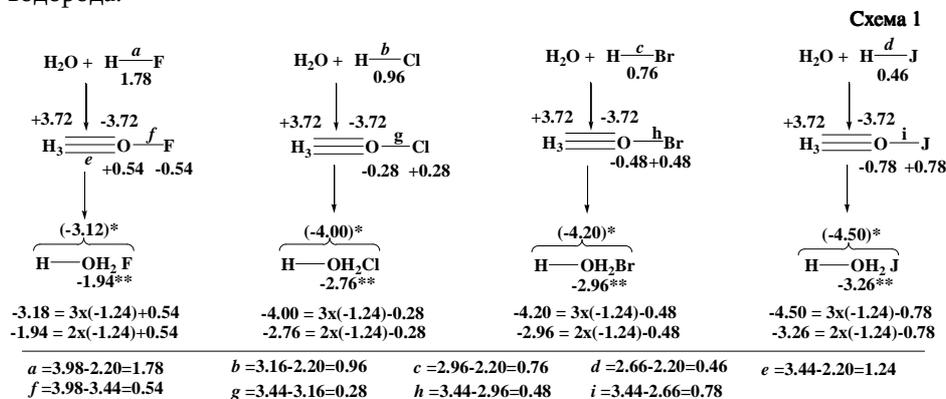
Как известно, эту аномалию принято относить к различию ионных радиусов фтор-, хлор-, бром- и йод-ионов, несмотря на то, что радиусы этих ионов (119, 167, 182 и 206 *пикометр*) отличаются друг от друга не так разительно (1:1.4:1.57:1.8), как кислотности соответствующих галогеноводородных кислот, различие которых достигает многих порядков (10^{-4} : 10^7 : 10^9 : 10^{11} , т. е. почти на 1: 10^{11} : 10^{13} : 10^{15}) [9-13].

Не вдаваясь в тонкости других причин этого противоречия, мы рассмотрели проблему в свете указанной выше версии донорно-акцепторного взаимодействия [1-7]. Выяснилось, что наблюдаемую инверсию кислотности также можно обусловить изменением ионного характера химической связи; до сих пор эту зависимость не удавалось обнаружить лишь потому, что учитывалась только часть той информации, которая носит этот показатель (ионный характер) взаимодействия атомов, – будь это дискретная молекула или переходное состояние, ведущее к образованию продуктов реакции [10-15].

В этом можно убедиться, если учесть два важных обстоятельства (схема 1). Первое – в водной среде галогеноводороды существуют не как таковые, а только в виде галогенидов оксония [12]. Второе – ионный характер – тензор, который, помимо величины силы взаимного притяжения атомов (величины *e*, *f*, *g*, *h*, *i*), подразумевает также индуцирование на одном из атомов химической связи положительного, а на другом – отрицательного заряда (на схеме они снабжены знаками + и -). Это означает, что при оценке силы взаимодействия атомов водорода и галогена следует учитывать не ионные характеры связей в галогеноводородах (*a*, *b*, *c*, *d*), которые перестают существовать, как только они соприкасаются с водой, а в соответствующих им галогенидах оксония. Также следует учитывать не только величину полярности, передающейся через оксониевый кислород, но и ее направление (знак заряда, индуцирующийся на атомах молекулы).

Действительно, если учтем, что при таком взаимодействии оксониевый атом фтора (первый столбец схемы 1) наводит на кислород положительный заряд, соответствующий (но не равный) +0.54

единицам электроотрицательности $[-3.44 - (-3.98) = +0.54]$, то станет ясно, что оно сводится к “окислению” кислорода атомом фтора и к “восстановлению” последнего на такую же величину электроотрицательности (-0.54). Это, естественно, приводит к уменьшению плотности электрона на атоме кислорода (величины -3.72 до -3.18), а следовательно, и к уменьшению его акцидифицирующего влияния на связанные с ними атомы водорода.



где 2,20, 2,66, 2,96, 3,16, 3,44 и 3,98 – электроотрицательности водорода, йода, брома, хлора, кислорода и фтора, соответственно. *Суммарный заряд, который по величине и полярности соответствует сумме ионных характеров и полярности, наведенных заместителями кислорода на него. **Суммарный акцидифицирующий эффект дигидрогалогеноксона на водород отдельно взятой связи Н-О.

Такое же частичное “окисление-восстановление” происходит у остальных молекул галогенидов оксония (три следующие столбцы схемы), с той лишь разницей, что на этот раз бо(льшую электроотрицательность (окисляющее свойство) выказывает уже кислород, а не атомы хлора, брома или йода, электроотрицательности которых равны 3,44, 3,16, 2,96 и 2,66, соответственно. По этой причине отрицательные заряды ($-0,28$, $-0,48$ и $-0,78$ единиц ионного характера связи – е.и.х.) индуцируются не на атомах хлора, брома или йода, а кислорода; по существу происходит такое же восстановление кислорода (т.е. повышение его акцидифицирующего влияния), какое обнаруживается при взаимодействии тех же атомов кислорода с атомами водорода в оксониевом ионе H_3O^+ [всего $3x(-1,24) = -3,72$ е.и.х.]. В итоге оксониевый кислород, помимо индуцированного на нем атомами водорода избытка электронов ($-3,72$ е.и.х.), приобретает порцию заряда, индуцированного атомами хлора, брома и йода, повышая свое акцидифицирующее влияние до $-4,00$, $-4,20$ и $-4,50$ е.и.х., соответственно. Выходит, на оксониевом атоме кислорода индуцируется заряд, который соответствует алгебраической сумме зарядов, наводящихся всеми его

заместителями – тремя атомами водорода и одним атомом галогена (-3,18<-4,0<-4,20<-4,50). Таким образом, ацидифицирующее влияние, которое испытывает каждый из атомов водорода отдельно взятой связи Н-О оксоний галогенида, падает в соответствии с рядом -1,94<<-2,76<-2,96<<-3,26 (цифры под третьей строкой формул), т.е. в последовательности, совпадающей с экспериментально наблюдающейся кислотностью галогеноводородов в водной среде ($\text{H}_3\text{O}^+\text{F} << \text{H}_3\text{O}^+\text{Cl} < \text{H}_3\text{O}^+\text{Br} < \text{H}_3\text{O}^+\text{I}$), что соответствует ряду: $\text{HF} << \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$) [9-13]. Аналогия между этим и общепринятым подходом оценки влияния заместителей на протонную или гидридную активности водорода связей С-Н в молекулах типа $\text{H}-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ (галоформов, изобутана, малонового эфира и т.д.) очевидна.

Совокупность этих данных говорит о том, что «водные растворы» галогеноводородов (в сущности, галогениды оксония) обнаруживают не некую аномалию в своих свойствах, как это воспринимается в химической литературе [9-15], а поведение, которое можно предсказать на основе таких признаков, какими являются электроотрицательности вовлеченных в реакцию атомов.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅՆՈՒԹՅԱՆ «ԴԱՐՁԻ» ԷԼԵԿՏՐՈՆՍՑԻՆ ԲՆՈՒԹԹԸ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ժ. Լ. ՋԱՆՁՈՒԷՅԱՆ

Վերջին տարիներին գրականության մեջ ձևավորվել է քիմիական ռեակցիաների շարժիչ ուժերի մեկնաբանման մի վարկած, որի համաձայն ռեակցենտի և սուբստրատի մրցակցող ուժերի բնույթը կարելի է գնահատել կիսաքանակորեն էլնելով ատոմների էլեկտրաբացասականության աղյուսակային արժեքներից: Դա քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմների նկարագրության զուտ էլեկտրոնային վարկած է, որը (որպես կանոն) բացառություններ չունի: Առաջնորդվելով նրա սկզբունքներով հնարավոր է լինում բացահայտել և լուծել սինթեզի և տեսության այնպիսի խնդիրներ, որոնք կարող են անհասանելի մնալ դասական պատկերացումների համար: Այդպիսի մի անումալ դեպք է այն հակասության բացահայտումը, ըստ որի անջուր և ջրային լուծույթներում գտնվող հալոգենաջրածինների թթվայնությունը փոփոխվում է տարբեր օրինաչափություններով:

Առաջին դեպքում՝ նրանց թթվայնությունը աճում է C-հալոգեն կապի իոնական բնույթին զուգընթաց ($\text{HF} >> \text{HCl} > \text{HBr} >> \text{HI}$), իսկ երկրորդում՝ բոլորովին հակառակ ուղղությամբ ($\text{HI} >> \text{HBr} > \text{HCl} >> \text{HF}$): Ենթադրվում է, որ վերջին հանգամանքը պայմանավորված է հալոգեն-իոնների շառավիղների տարբերություններով:

Սույն հաղորդման մեջ ցույց է տրվում, որ համընդհանուր ճանաչում գտած վարկածը իրատես չէ. հալոգենաջրածնական թթուների թթվայնության այդ դարձը նույնպես ունի էլեկտրոնային բնույթ: Դրանում համոզվելու համար անհրաժեշտ է միայն նկատի առնել, որ ջրային լուծույթներում հալոգենաջրածինները գտնվում են օքսոնիումի հալոգենիդների ձևով, որոնցում հալոգենի և ջրածնի ատոմների փոխազդեցությունները իրականանում են թթվածնի ատոմի միջնորդությամբ: Դրա հետևանքով տեղի է ունենում թթվածնի բացասական լիցքի լրացուցիչ աճ ոչ միայն ջրածնի (-1.24), այլ նաև քլորի (-0.28), բրոմի (-0.48) և յոդի (-0.78), սակայն՝ ոչ ֆտորի ատոմի հաշվին: Վերջին դեպքում արդեն ինքը ֆտորն է օքսիդացնում թթվածնի ատոմին ($3.98-3.44=0.54$)՝ թթվածնի էլային լիցքը -3.72-ից իջեցնելով -3.18-ի (նվազեցնելով +0.54 միավորով):

Այս ամենի արդյունքում օքսոնիումային H-O կապի ջրածնի թթվայնություն վրա ազդող լիցքերի չափերը փոփոխվում են ըստ $-1.94 \ll -2.76 \ll -2.96 \ll -3.26$ անհավասարության, պայմանավորելով հալոգենաջրածնական թթուների հանրահայտ փորձական արդյունքները $H_3O^+F \ll H_3O^+Cl \ll H_3O^+Br \ll H_3O^+J$: Այլ խոսքով ասած՝ այդ «անոմալիայի» էությունը մինչև օրս չի հասկացվել զուտ այն պատճառով, որ գրականության մեջ քիմիական ռեակցիաների շարժիչ ուժերի մասին գոյություն ունեցող կարծիքը թյուր է, իսկ նրանց գնահատման չափանիշները՝ սխալ ու անընդունելի:

THE ORIGIN OF HYDROGEN HALIDES “INVERTED” ACIDITY IN WATER

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN, K. A. PETROSYAN and J. L. DJANJULYAN

Recently we proposed the new version on the driving forces of chemical interactions, according to which the reagent and substrate competing forces may be evaluated in the terms of atoms common electronegativity. It is the purely electronic version, following to which one may reveal and solve the problems of theory and synthesis, which remain even inaccessible for the well recognized principles of organic chemistry. This generalization as a rule has not any exceptions. On that reason any deviation serves as the guidance for the reveal of the new properties of molecules or transition states.

On the basis of this knowledge it seems doubtful, that the hydrohalogens acidity in those pure state and in water solution is ascribed to different indications. More exactly speaking in the first case the observed acidity is ascribed to the H-halogen bond ionic characters ($HF \gg HCl \gg HBr \gg HI$), whereas in water solutions – to halide ion radius sizes, which as well as the acidity of acids fall down in the range: $HI \gg HBr \gg HCl \gg HF$. We can argue, that indeed in both cases the observing acidity has the same origin; the acidity of hydrohalogenic acids in the pure state, as well as in water solutions depends on the ionic character of the bond. For the understanding of the essence of our finding it must be taken into consideration, that in water solutions hydrohalogenic acids exist only as oxonium halides, in which the halogen acidification power is transformed to hydrogen atoms through the oxonium oxygen. Therefore we can show, that in the case of oxonium chloride, bromide and iodide the amounts of electron densities are transformed to oxonium oxygen, which are proportional to the ionic characters of the bonds O-Cl (-0.28), O-Br (-0.48) and O-I (-0.78). This leads to the increasing of the starting state electronic power of oxonium oxygen from the same starting value (-3.72) up to the sizes: -4.00, -4.20 and -4.50 for oxonium chloride, bromide and iodide, correspondingly. Unlike the latter cases, in the oxonium fluoride due to its lower electronegativity (3.44) in comparance with fluorine (3.98), the oxygen, and not the fluorine atom is oxidised (by +0.54 units of electronegativity; $3.94 - 3.44 = 0.54$). It leads to the decreasing of the negative charge on the oxonium oxygen and the subsequent suppression of the acidifying impact of the dihydrofluorooxonium residue on the hydrogen of the H-O bond. Therefore the relation is observed ($-1.94 \ll -2.76 \ll -2.96 \ll -3.26$), which is in full accordance with the experimental data and the experimental reactivity range of hydrohalogenic acid in water (that is: $H_3O^+F \ll H_3O^+Cl \ll H_3O^+Br \ll H_3O^+I$). In other words, the essence of this anomaly was remained inaccessible just because of the shortcomings or false modes in the evaluation of the chemical interaction driving forces.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, вып 5, с. 776.
- [2] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [3] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* //ЖОХ, 2002, т. 72, вып 5, с. 821.
- [4] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [5] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* 13-th International Symposium on Chirality, 2001, Orlando, US, Abstract book, p. 55.
- [6] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* International Enikolopov's Redings, Yerevan 2003, p. 22.
- [7] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A. Esayan V.A.* International Enikolopov's Redings, Yerevan 2003, p. 25.
- [8] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Авакян О.В., Обосян Н.Г.* // ЖОрХ, 1998, т. 34, вып 2, с. 315.
- [9] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия, строение вещества и реакционная способность. М. Химия, 1987, 696 с.
- [10] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Наука, 1978, 684 с.
- [11] *Общая химия* // под ред. Соколовской, М., МГУ, 1980, 724 с.
- [12] *Барнард А.* Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 1968, 361 с.
- [13] *Справочник химика*, т. 3, М., Химия, 1954, с. 78.
- [14] *Пирсон Р. Дж.* // Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 7, с. 1259.
- [15] *Pearson R.G.* // J. of Chem. Edu., 1999, v. 76, №2, p. 267.