

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



СЗ46.46  
Г-63

24/ХИ-73

P14 - 7361

4634/2-73

В.И.Гольданский, Н.Н.Зацепина, В.И.Петрухин,  
В.Е.Рисин, В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын,  
Н.И.Холодов, И.А.Ютландов

ВЛИЯНИЕ ИОННОСТИ СВЯЗЕЙ  
И КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ  
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ЗАХВАТ  $\pi^-$ -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

**1973**

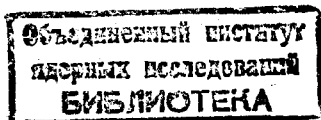
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P14 - 7361

В.И.Гольданский<sup>1</sup>, Н.Н.Зацепина<sup>2</sup>, В.И.Петрухин,  
В.Е.Рисин,<sup>3</sup> В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын,<sup>2</sup>  
Н.И.Холодов<sup>1</sup>, И.А.Ютландов

ВЛИЯНИЕ ИОННОСТИ СВЯЗЕЙ  
И КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ  
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ЗАХВАТ  $\pi^-$ -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

Направлено в ДАН СССР



---

<sup>1</sup> ИХФ АН СССР,

<sup>2</sup> ГИПХ МХП СССР,

<sup>3</sup> Воронежский государственный университет

Гольданский В.И., Зацепина Н.Н., Петрухин В.И.,  
Рисин В.Е., Суворов В.М., Тупицын И.Ф., Холодов Н.И.,  
Ютландов И.А. P14 - 7361

Влияние ионности связей и кислотных свойств  
водородсодержащих соединений на захват  $\pi^-$ -мезонов водородом

Для широкого круга  $CH-$ ,  $OH-$  и  $NH-$  кислот показано наличие корреляций между определенными из опыта коэффициентами  $a_{H-Z}$  модели "больших мезомолекул" и константами автопротолиза в интервале  $pK_s$  от -1,7 до 42.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.  
Дубна, 1973

Goldansky V.I., Zatsepina N.N.,  
Petrukhin V.I., Risin V.E., Suvorov V.M.,  
Tupitsin I.F., Kholodov N.I., Yutlandov I.A. P14 - 7361

Influence of Ionicity Bonds and Acid  
Properties of Hydrogeneous Compounds  
on  $\pi^-$ -Meson Capture by Hydrogen

For a wide row of  $CH-$ ,  $OH-$  and  $NH-$  acids it is shown the presence of correlations between the experimentally determined coefficients  $a_{H-Z}$  of the model of "large mesic molecules" and the constants of autoprotolysis in the interval  $pK_s$  from -1.7 to 42.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.  
Dubna, 1973

Согласно современным представлениям<sup>1/</sup>, вероятность ядерного захвата  $\pi^-$ -мезонов водородом чувствительна к распределению плотности электронов связи  $H-Z$  в молекулах. В модели "больших мезомолекул" влияние электронных факторов учитывается с помощью коэффициентов  $a$ , входящих в выражение для вероятности захвата  $W$ . Ранее на ряде кислотсодержащих кислот и гидроокисей<sup>2,3/</sup> было качественно проиллюстрировано соответствие изменений коэффициента  $a$  величине  $pK_a$ , характеризующей их кислотность.

Целью настоящей работы является получение количественных соотношений между экспериментальными значениями коэффициентов  $a_{H-Z}$  и некоторыми физико-химическими величинами, зависящими от свойств электронной оболочки атома водорода в молекулах различных органических и неорганических соединений, представляющих собой  $CH-$ ,  $OH-$  и  $NH-$  кислоты.

Измерение вероятностей захвата  $W$   $\pi^-$ -мезонов ядрами водорода производилось на синхроциклотроне ЛЯП ОИЯИ с использованием аппаратуры, описанной в<sup>3/</sup>. Коэффициенты для водородсодержащих соединений  $Z_m H_n Z'_k | H_{n'}$  вычислялись по формуле

$$W_{Z_m H_n Z'_k | H_{n'}} = \frac{a_{H-Z} n Z^{-2} + a_{H-Z'} n' (Z')^{-2}}{n + mZ + n' + kZ'} \quad /1/$$

Все реактивы, применявшиеся в эксперименте, имели квалификацию "ЧДА" или "ХЧ". Для измерений вещества помещались в стеклянные или металлические кюветы.

Измеренные значения  $W$  и вычисленные по /1/ коэффициенты  $a_{H-Z}$  приведены в таблице 1. В таблице 1 обращает на себя внимание сильное изменение коэффициентов  $a_{H-Z}$  в простых гидридах элементов второго периода с электроотрицательностями большими, чем у водорода ( $\kappa_Z > \kappa_H$ ). Так, при переходе от  $HF$  к  $NH_3$   $a_{H-Z}$  возрастает более чем в четыре раза. Из рис. 1 видно, что в качественном согласии с представлениями модели "больших мезомолекул" имеется параллелизм между изменениями коэффициентов  $a_{H-Z}$  и степенями ионности связей  $\sigma$  (%) по Полингу /4/.

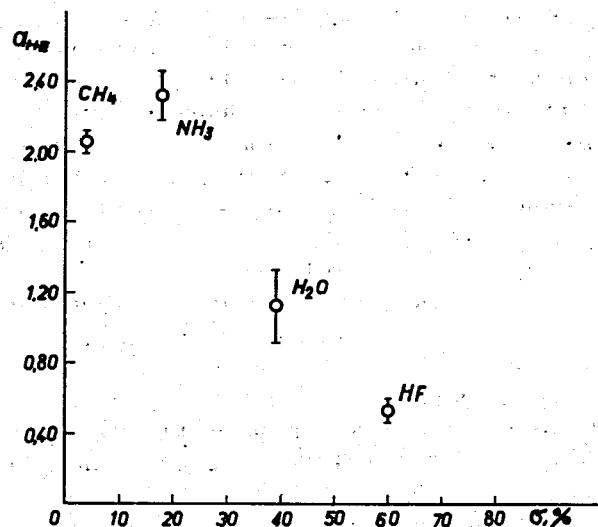


Рис. 1. Зависимость коэффициентов  $a_{H-Z}$  от степени ионности  $\sigma$  (%) связей  $H-Z$  для предельных гидридов второго периода.

Сопоставление коэффициентов  $a_{H-Z}$  с константами автопротолиза  $pK_s$ , приближенно характеризующими кислотные свойства /таблица 2, рис. 2/, позволяет установить для простых гидридов следующую линейную зависимость:

$$a_{H-Z} = [0,45 \pm 0,03] + [0,039 \pm 0,001] pK_s. \quad /2/$$

Таблица I

Соединение	$W_{\text{эсп.}} \cdot 10^{-3}$	$a_{H-Z}$	$\sigma, \%$
<b>HF</b>	$0,66 \pm 0,08$	$0,53 \pm 0,06$	60
<b><math>H_2O</math></b>	$3,50 \pm 0,60$	$1,12 \pm 0,20$	39
<b><math>NH_3</math></b>	$14,2 \pm 0,9$	$2,32 \pm 0,14$	18
<b><math>CH_4</math></b>	-	$2,05 \pm 0,04$	4
$H_2O_2$ (94,5 мол.%)	$0,62 \pm 0,13$	$0,35 \pm 0,08$	
$H_2O_2$ (33,3 мол.%)	$0,19 \pm 0,02$	-	
<b><math>N_2H_4</math></b>	$6,50 \pm 0,50$	$1,43 \pm 0,11$	
<b><math>NH_2Li</math></b>	$4,00 \pm 0,24$	$1,20 \pm 0,07$	
<b><math>[NH_2]_2CO</math></b>	$1,35 \pm 0,15$	$0,54 \pm 0,06$	
<b><math>[NH_2]_2CS</math></b>	$1,16 \pm 0,12$	$0,57 \pm 0,06$	
<b><math>C_6H_{10}</math></b>	$9,05 \pm 0,47$	$1,50 \pm 0,08$	
<b><math>[C_5H_6]_2</math></b>	$5,48 \pm 0,31$	$1,18 \pm 0,07$	
<b>KH</b>	$0,28 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,38$	

См. таблицу 2.

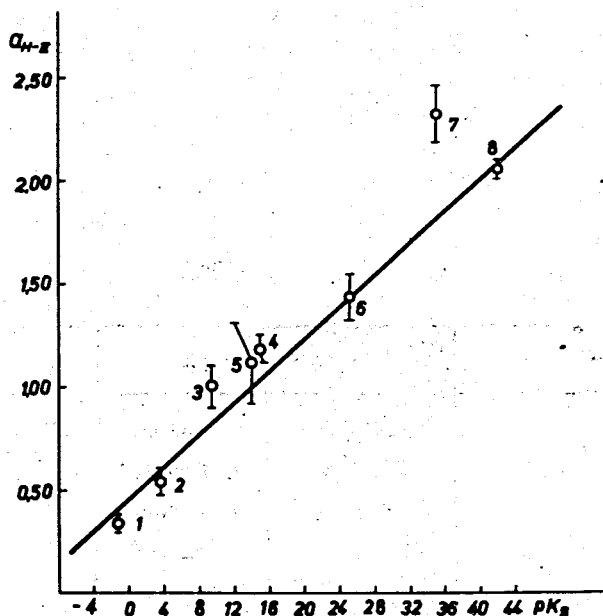




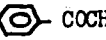



Рис. 2. Корреляция между величинами  $a_{H-Z}$  и  $pK_s$  /нумерация точек по таблице 2/.

Соотношение /2/ справедливо в интервале  $pK_s$  от -1,7 до 42. Уменьшение  $a_{H-Z}$  с усилением кислотности является следствием повышения электроотрицательности атомов Z, приводящего к возрастанию полярности связей H-Z во втором периоде. На примере заряженных групп  $NH_4^+$  и  $H_3O^+$  видно наличие эффекта положительного заряда /5/, проявляющегося в уменьшении  $a_{H-Z}$  по сравнению с соответствующими нейтральными молекулами  $NH_3$  и  $H_2O$ .

В ряду OH-кислот /таблица 2, рис. 3/ также имеется корреляция между коэффициентами  $a_{H-O}$  функциональных групп и константами автопротолиза:

$$a_{H-O} = [1,18 \pm 0,17] + [0,43 \pm 0,10][pK_s - 14]. \quad /3/$$

Таблица 2

№	Соединение	$a_{H-Z}$	$pK_s^*$	$pK_b^*$
1.	$H_3O^+ [H_2O+H_2SO_4]$	$0,34 \pm 0,04^{/3/}$	-1,7	
2.	HF	$0,54 \pm 0,06$	3,2	
3.	$NH_4^+[NH_4NaCl]$	$1,00 \pm 0,10^{/1/}$	9,5	
4.	$(C_5H_6)_2$	$1,18 \pm 0,07$	15	
5.	$H_2O$	$1,12 \pm 0,20$	14	
6.	$N_2H_4$	$1,43 \pm 0,11$	25	
7.	$NH_3$	$2,32 \pm 0,14$	35	
8.	$CH_4$	$2,05 \pm 0,04^{**}$	42	
9.	$CH_3COOH$	$1,23 \pm 0,37^{/10/}$	14,5	
10.	$(CH_2)_2(OH)_2$	$2,27 \pm 0,28^{***}$	15,6	
11.	$CH_3OH$	$2,58 \pm 0,36^{/10/}$	16,7	
12.	$C_2H_5OH$	$3,68 \pm 0,63^{/10/}$	19,5	
13.	$C_6H_6$	$0,98 \pm 0,08^{/9/}$		10,2
14.		$1,00 \pm 0,10^{/10/}$		6,8
15.		$0,82 \pm 0,09^{/9/}$		6,4
16.		$0,80 \pm 0,05^{/10/****}$		6,1
17.		$0,61 \pm 0,05^{/9/}$		4,5
18.		$0,81 \pm 0,07$		-3,8
19.		$0,59 \pm 0,06$		4,1

\* Взят из /5-8/.

\*\* Приведены усредненные значения  $\bar{a}_{H-C}$  и  $pK_s$  для гомологического ряда нормальных парафинов /9/.

\*\*\* Коэффициент  $a_{H-O}$  для этиленгликоля вычислен по полной вероятности захвата /3/ при  $a_{H-C} = 1,44 \pm 0,04^{/10/}$ .

\*\*\*\* Дается усредненное значение  $\bar{a}_{H-C}^{/10/}$ .

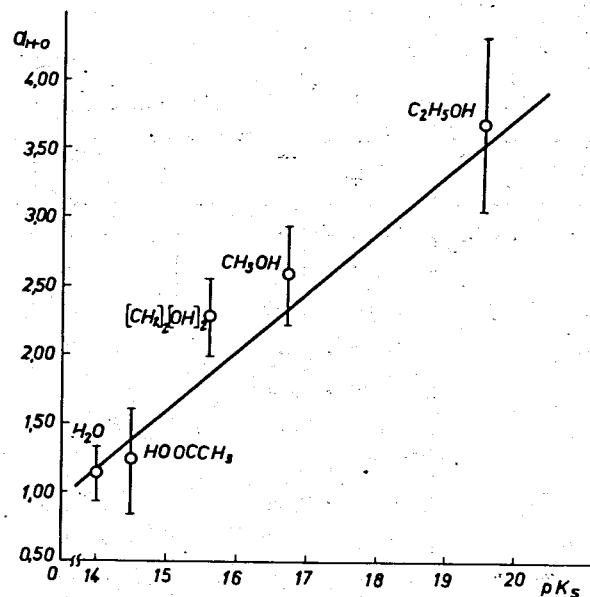


Рис. 3. Зависимость коэффициентов  $a_{H-O}$   $OH$ -кислот от констант автопротолиза  $pK_s$ .

Угловые коэффициенты линейных зависимостей /2/ и /3/ различаются между собой почти в 10 раз. Последнее может быть обусловлено тем, что в  $OH$ -кислотах в отличие от рассмотренных выше простых гидридов имеет место перераспределение электронов между остовными и функциональными группами <sup>10/</sup>, приводящее к увеличению числа  $\pi^-$ -мезонов, захватываемых на мезомолекулярные орбитали группы  $OH$ .

В заключение полезно подчеркнуть, что установленные выше соотношения между коэффициентами  $a_{H-Z}$  и константами кислотности могут быть использованы для оценки состояний кислотного равновесия в растворах и кинетики его установления для  $CH-$ ,  $OH-$ ,  $NH-$  и других кислот в области высоких значений  $pK_s$ , где применение классических методов их определения является затруднительным.

#### Литература

1. С.С.Герштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. УФН, 97, 3 / 1969/.
2. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, Л.М.Смирнова, И.А.Ютландов, В.М.Суворов. ОИЯИ, P12-5224, Дубна, 1970.
3. В.И.Петрухин. Труды IУ Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, 7-11 сентября 1971 г. Изд. ОИЯИ, Д1-6349, Дубна, 1972.
4. Л.Полинг. Природа химической связи. Пер. с англ. М., 1947.
5. R.P.Bell. The Proton in Chemistry. Cornell Univ. Press., N.Y., 1959.
6. А.И.Шатенштейн. Изотопный эффект и значение водорода в органических соединениях. Изд. АН СССР, М., 1960.
7. Л.Н.Быкова, С.И.Петров. Успехи химии, 39, 1631 /1970/.
8. Л.Н.Быкова, С.И.Петров. Успехи химии, 41, 2065 /1972/.
9. Е.Л.МацКор, А.Hofstra, J.H. van der Waals. Trans. Faraday Soc., 54, 66, 186 (1958).
10. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Ютландов. ОИЯИ, P1-6853, Дубна, 1972.
10. В.И.Гольданский, Н.Н.Зацепина, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын, Н.И.Холодов, И.А.Ютландов. ОИЯИ, P1-7359, Дубна, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел  
25 июля 1973 года.