

УДК 541.571.9

ПОЛЯРНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова

Обобщены результаты исследований дипольных моментов и термодинамика образования комплексов с межмолекулярной Н-связью. Рассмотрен характер зависимости между энергией и длиной межмолекулярных Н-связей. Проанализированы и обоснованы энтальпийно-энтропийное соотношение реакций образования Н-комплексов и линейная корреляция между степенью переноса заряда и энергией Н-связей. Теоретические и экспериментальные результаты исследования Н-комплексов рассмотрены с точки зрения донорно-акцепторной природы водородных связей.

Библиография — 240 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.	1568
II. Природа водородной связи.	1569
III. Комплексы с Н-связью и перенос протона.	1574
IV. Состав и термодинамика образования Н-комплексов	1577
V. Структура Н-комплексов и оценка полярности водородных связей.	1584
VI. Соотношение между степенью переноса заряда и энергией Н-связей.	1587

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучению водородной связи посвящено очень большое количество исследований. Интерес к этому широко распространенному типу координационного взаимодействия объясняется его исключительно важной ролью во многих физических, химических и биологических процессах. Водородной связи посвящен ряд книг¹⁻⁶, общих обзоров^{7, 8}, а также обзоров по отдельным аспектам Н-связи: теории⁹⁻¹⁶, ИК- и УФ-спектроскопии^{17, 18}, ЯМР¹⁹⁻²⁵, реакционной способности²⁶. Значительный пробел имеется в обобщении результатов исследований полярных свойств водородных связей. Здесь можно указать лишь на небольшой и весьма ограниченный обзор²⁷.

Между тем величина дипольного момента является одной из важнейших характеристик молекулярного комплекса, поскольку она несет информацию о характере перераспределения электронной плотности при комплексообразовании. Этот параметр приобретает особое значение при рассмотрении Н-комплексов с позиции донорно-акцепторного взаимодействия, так как позволяет судить о роли сил переноса заряда в стабилизации комплексов с водородной связью.

В предлагаемом обзоре сделана попытка обобщить результаты исследований полярных свойств межмолекулярных водородных связей, рассмотреть вопрос о характере корреляции между полярностью и энергией Н-связей, выявить черты общности и различий в свойствах Н-комплексов и обычных комплексов донорно-акцепторного типа (ЭДА-комплексов). В обзоре рассмотрены главным образом работы, относящиеся к Н-комплексам, образуемым нейтральными молекулами А—Н и В. Кроме того, в рассмотрение предпочтительно включены результаты, по-

звolyающие с достаточной степенью достоверности определить параметры, характеризующие межмолекулярные Н-связи.

Обычно принято называть компоненты системы (А—Н)—В соответственно кислота — основание, или протодонор — протонакцептор, или электроакцептор — электродонор. Мы в основном будем придерживаться терминологии: электродонор (В) и электроакцептор (А—Н).

II. ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Теоретический аспект водородной связи подробно рассмотрен в указанных выше монографиях и обзорах, и здесь обсуждаться не будет. Укажем лишь, что характерным для исследований в этой области является стремительный рост количества и повышение уровня работ, посвященных как полуэмпирическим, так и, особенно, неэмпирическим (*ab initio*) квантовохимическим расчетам систем с Н-связями. Последнее в значительной мере обусловлено развитием методов расчета многоэлектронных систем и совершенствованием вычислительной техники.

Наиболее важными с точки зрения познания природы Н-связи являются результаты расчетов перераспределения электронной плотности и заселенности молекулярных орбиталей при образовании водородных связей. Несмотря на разнообразие систем, для которых были выполнены расчеты, четко прослеживаются общие тенденции¹⁰⁻¹². При образовании водородной связи наблюдается смещение электронной плотности от молекулы донора В к молекуле акцептора А—Н. Подобное перераспределение электронной плотности наблюдается и при образовании обычных донорно-акцепторных связей²⁸. Это обстоятельство дает основание рассматривать Н-комплексы как комплексы донорно-акцепторного типа. Величина перенесенного заряда в различных системах различна. Для димера воды, например, она составляет лишь $0,0064e$ ²⁹, для более прочных комплексов: $\text{НОН} \cdot \text{NH}_3$ — $0,04e$ ³⁰ и $\text{FОН} \cdot \text{NH}_3$ — $0,07e$ ³⁰. При этом уменьшение электронной плотности на атоме-доноре вызывает некоторое перераспределение зарядов на всей молекуле В. Наибольшее увеличение электронной плотности наблюдается в области атома Х акцепторной молекулы А—Х—Н³¹⁻³⁶.

В решении проблемы межмолекулярного взаимодействия весьма важным является вопрос о силах, приводящих к образованию комплексов. Имеется много работ по количественной оценке вкладов кулоновского притяжения, обменного отталкивания, индуктивного и дисперсионного взаимодействия в энергию стабилизации сравнительно слабых Н-связей^{9, 11}. Маррел и сотр.^{37, 38}, используя теорию возмущений, разработали метод, позволяющий учесть не только электростатические взаимодействия, но и эффект перекрывания взаимодействующих орбиталей молекул донора и акцептора. Этот метод позволяет проследить тенденцию изменений отдельных вкладов с ростом силы взаимодействия. Было показано, что роль индуктивной и обменной энергии не велика: основной вклад в энергию Н-связей вносит кулоновское взаимодействие. Что касается энергии переноса заряда, то она мала, если интеграл перекрывания взаимодействующих орбиталей S меньше 0,1, но быстро увеличивается с ростом S ³⁸; следовательно, вклад энергии переноса заряда невелик в случае слабых Н-связей, и приобретает большой вес для средних и сильных Н-связей. Это предположение согласуется с результатами анализа вкладов сил в энергию стабилизации обычных комплексов донорно-акцепторного типа.

Ниже приведены величины вкладов поляризационного взаимодействия в дипольный момент (μ , Д) и энергию образования (ΔH , ккал/моль) ряда комплексов с переносом заряда:

Комплекс	μ_K	Расчет $-\Delta H$	μ_K	Эксперимент $-\Delta H$
ГМБ* — хлоранил ³⁹	0,5—0,9	2,2—2,4	1,0	5,4
ГМБ* — тринитро- бензол ³⁹	1,1—1,5	2,6—3,0	0,87	4,7
$I_2 \cdot NH_3^{40}$	0,91—1,96	0,34—1,68	6,4	4,8
$I_2 \cdot N(CH_3)_3^{40}$	0,30—0,57	0,04—0,13	6,0	10,2

* Гексаметилбензол.

Из сопоставления вычисленных значений с экспериментальными видно, что в сравнительно слабо связанных комплексах велика роль поляризационного взаимодействия, вклад электростатических сил по величине сопоставим с вкладом сил переноса заряда. В более прочных комплексах силы переноса заряда преобладают над классическими силами межмолекулярного взаимодействия.

По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и для Н-комплексов. Представление о значительном вкладе сил переноса заряда в энергию стабилизации водородных связей и о возможности рассмотрения Н-комплексов с общих позиций донорно-акцепторного взаимодействия, с позиций теории комплексов с переносом заряда Малликена^{41, 42}, высказывалось неоднократно^{43—48}. В последние годы эта концепция находит все большее признание и экспериментальное подтверждение^{47, 48}.

Если при создании своей теории Малликен не относил комплексы с Н-связью к электронодонорно-акцепторным комплексам⁴¹, то в его последних работах делается вывод, что эти два типа взаимодействия подобны, и Н-комплексы были включены в общую классификацию комплексов с переносом заряда⁴². В основе этой классификации лежит тип взаимодействия орбиталей — наивысшей заполненной молекулярной орбитали донора электронов и наиболее низкой вакантной орбитали акцептора. С этой точки зрения соединения типа А—Х—Н можно рассматривать как σ -акцепторы; перенос заряда от электронодонора происходит на антисвязывающую орбиталь σ -связи Х—Н. Отсюда вытекает, что комплексы А—Н...В логично рассматривать в ряду других ЭДА-комплексов.

Главный успех теории Малликена заключался в том, что она объяснила появление в электронном спектре при комплексообразовании новой полосы поглощения, так называемой полосы переноса заряда. То обстоятельство, что полосы переноса заряда до сих пор достоверно не были обнаружены в спектрах Н-комплексов, в какой-то мере тормозило распространение этой теории на комплексы с Н-связью^{41, 42}. Между тем в спектрах наиболее прочных ЭДА-комплексов соединений металлов III группы с различными *n*-донорами также не были обнаружены полосы переноса заряда. Как показали расчеты^{49, 50}, эти полосы должны находиться в труднодоступной эксперименту области ультрафиолетового спектра (ниже 200 нм). Некоторые авторы^{46, 47, 51} обоснованно предполагают, что полосы переноса заряда для комплексов с водородными связями также лежат в глубоком ультрафиолете.

Иногда в качестве довода против трактовки Н-комплексов, как комплексов с переносом заряда, приводят наблюдаемое несоответствие между энтальпиями образования или константами устойчивости комплексов данного акцептора А—Н с серией доноров В и потенциалами ионизации последних¹¹. Следует заметить, что подобное несоответствие часто наблюдается и для типичных ЭДА-комплексов²⁸. Хотя потенциал ионизации

ции является важной характеристикой молекулы донора, не только одна эта величина определяет относительную стабильность комплексов. Большое значение при формировании межмолекулярной связи имеют условия перекрывания взаимодействующих орбиталей молекул донора и акцептора. Это можно видеть, например, из сопоставления соответствующих параметров Н-комплексов и комплексов иода. Ниже приведены потенциалы ионизации I , эв аналогичных амина, фосфина, сульфида и эфира, интеграл перекрывания S орбитали соответствующего гетероатома (указанного в скобках) с $5p$ -орбиталью иода или $1s$ -орбиталью атома Н, и энтальпии образования ΔH , ккал/моль соответствующих комплексов с иодом (I_2) и параклорфенолом (ОН):

	$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3P$	$(C_2H_5)_2S$	$(C_2H_5)_2O$
I^{28}	7,58	7,86	8,43	9,55
$S(I_2)^{28}$	0,29 ($2sp^3$)	—	0,23 ($3p$)	0,14 ($2sp^2$)
$-\Delta H(I_2)^{28}$	11,4	—	8,5	4,2
$S(O-H)^{28}$	0,48 ($2sp^3$)	0,37	0,36 ($3p$)	0,43 ($2sp^2$)
$-\Delta H(O-H)^{53,56}$	9,9	8,0*	5,0	6,3

* Данные для $(C_4H_9)_3P$.

Интегралы перекрывания орбиталей, участвующих в образовании межмолекулярных связей комплексов иода, уменьшаются в последовательности амин > сульфид > эфир. В той же последовательности возрастают потенциалы ионизации этих соединений. Следовательно, оба параметра — потенциал ионизации донора и интеграл перекрывания взаимодействующих орбиталей — обуславливают наблюдаемую последовательность уменьшения энтальпий образования соответствующих комплексов с иодом: амины > сульфиды > эфиры. Подобные соотношения между I , S и ΔH наблюдаются и для комплексов с Н-связью в ряду амин — фосфин — сульфид. Отличия наблюдаются у кислородсодержащих соединений. Потенциал ионизации эфиров значительно выше, чем сульфидов, и тем не менее первые дают значительно более прочные комплексы, чем вторые. Это несоответствие можно объяснить лучшими условиями перекрывания взаимодействующих орбиталей в связях $O-H \cdots O$ ($S=0,42-0,43$)²⁸, чем в связях $O-H \cdots N$ ($S=0,36$)²⁸.

С теоретической точки зрения наиболее интересным свойством донорно-акцепторных комплексов является приращение дипольного момента $\Delta\mu$ при комплексообразовании. В приближении метода векторной аддитивности $\Delta\mu$ определяется как векторная разность между дипольным моментом комплекса μ_k и дипольными моментами компонентов μ_{A-H} и μ_B . Величина $\Delta\mu$ непосредственно связана с величиной заряда, перенесенного от молекулы электронодонора к молекуле электроноакцептора. Установление характера зависимости между величиной перенесенного заряда и энергией донорно-акцепторной связи имеет принципиальное значение. Сопоставление теоретической зависимости с экспериментальной может служить критерием правильности представлений о существенной роли переноса заряда в стабилизации межмолекулярных связей.

На большом экспериментальном материале, охватывающем разнообразные комплексы донорно-акцепторного типа, энтальпия образования которых менялась от 0 до 20 ккал/моль, была установлена линейная зависимость между степенью переноса заряда и энтальпией образования комплексов⁴⁹. Уравнение прямой имеет вид:

$$-\Delta H = 35,3 \frac{\Delta\mu}{e \cdot r_{\text{да}}}, \quad (1)$$

где ΔH , $\Delta\mu$ и $r_{\text{ДА}}$ — соответственно теплота образования, прирост дипольного момента и длина донорно-акцепторной связи; e — заряд электрона. Аналогичная линейная зависимость ΔH от $\Delta\mu$ была установлена и для различных Н-комплексов, энергия образования которых составляла от 4 до 26 ккал/моль^{47, 48}.

Йогансен⁵⁷, исследуя взаимосвязь между интенсивностью полосы валентного колебания А—Н в инфракрасном спектре Н-комплекса, энергией образования Н-связи и приращением дипольного момента при комплексообразовании, также пришел к выводу о линейной зависимости ΔH от $\Delta\mu$.

Линейное соотношение между ΔH^0 и $\Delta\mu/er_{\text{ДА}}$ следует из теории комплексов с переносом заряда Малликена. Теория Малликена достаточно подробно изложена в ряде монографий^{28, 42, 58–61}. Здесь мы приведем лишь основные уравнения, необходимые для установления характера зависимости между наиболее важными параметрами комплексов. Согласно Малликену^{40, 41}, волновая функция основного состояния молекулярного комплекса состава ДА в первом приближении записывается в виде суммы двух членов:

$$\psi_N = a\psi_0(\text{Д}, \text{А}) + b\psi_1(\text{Д}^+ - \text{А}^-). \quad (2)$$

Волновая функция ψ_0 относится к состоянию системы без связи. Взаимодействие между донором Д и акцептором А происходит за счет классических электростатических сил. Функция ψ_1 относится к состоянию, в котором электрон перенесен от донора к акцептору. Коэффициенты a и b характеризуют долю структуры с переносом заряда в основном состоянии комплекса.

Волновая функция комплекса в возбужденном состоянии имеет вид:

$$\psi_E = a^*\psi_1(\text{Д}^+ - \text{А}^-) - b^*\psi_0(\text{Д}, \text{А}). \quad (3)$$

Приближенное решение уравнения Шредингера дает следующее выражение для энергий основного и возбужденного состояний комплекса (E_N и E_E соответственно) и для отношений коэффициентов b/a и b^*/a^* :

$$E_N = E_0 - \frac{(H_{01} - E_0 S_{01})^2}{E_1 - E_0}; \quad (4)$$

$$E_E = E_1 - \frac{(H_{11} - E_1 S_{01})^2}{E_1 - E_0}; \quad (5)$$

$$\frac{b}{a} = - \frac{H_{01} - E_0 S_{01}}{E_1 - E_0}; \quad (6)$$

$$\frac{b^*}{a^*} = - \frac{H_{01} - E_1 S_{01}}{E_1 - E_0}. \quad (7)$$

$$\text{Здесь } E_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau; H_{01} = \int \psi_0 \hat{H} \psi_1 d\tau; E_1 = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau; S_{01} = \int \psi_0 \psi_1 d\tau = 2S/(1 + S^2)^{1/2} -$$

— интеграл перекрывания функций ψ_0 и ψ_1 , и его выражение через интеграл перекрывания взаимодействующих орбиталей S .

Уравнение для энергии полосы переноса заряда $h\nu_{\text{пз}}$ можно получить из (4) и (5):

$$h\nu_{\text{пз}} = E_E - E_N = (E_1 - E_0) \left[1 + \left(\frac{b^*}{a^*} \right)^2 + \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

Дипольный момент $\Delta\mu$, обусловленный переносом заряда при образовании донорно-акцепторной связи, согласно теории Малликена, выражается как:

$$\Delta\mu = \mu_1(b^2 + abS_{01}), \quad (9)$$

где μ_1 — дипольный момент структуры с полным переносом заряда. Приближенно принимается:

$$\mu_1 = e \cdot r_{\text{ДА}}, \quad (10)$$

где $r_{\text{ДА}}$ — расстояние, на которое переносится заряд. Если определить степень переноса заряда как $\Delta\mu/er_{\text{ДА}}$, то, подставляя (10) в (9), получим

$$\frac{\Delta\mu}{er_{\text{ДА}}} = b^2 + abS_{01}. \quad (11)$$

Энтальпию образования комплекса ΔH можно считать равной разности между энергией основного состояния комплекса и суммой энергий исходных компонентов ($E_A + E_D$)

$$\Delta H = E_N - (E_A + E_D). \quad (12)$$

Эта величина может служить мерой энергии донорно-акцепторной связи.

Совместное решение уравнений (4), (6), (8), (11) и (12) дает выражение (13), связывающее основные параметры комплекса — энтальпию образования ΔH , дипольный момент донорно-акцепторной связи $\Delta\mu$ и энергию полосы переноса заряда $h\nu_{\text{пз}}$:

$$-\Delta H = \frac{h\nu_{\text{пз}}}{A} \cdot \frac{\Delta\mu}{er_{\text{ДА}}} - [E_0 - (E_A + E_D)], \quad (13)$$

где

$$A = a^2 \left(1 + \frac{a}{b} S_{01}\right) \cdot \left[1 + \left(\frac{b^*}{a^*}\right)^2 + \left(\frac{b}{a}\right)^2\right].$$

Для достаточно прочных комплексов член $E_0 - (E_A + E_D)$, являющийся мерой энергии взаимодействия между молекулами донора и акцептора за счет классических электростатических сил, можно считать малым по сравнению с первым членом уравнения (13). В таком случае уравнение (13) можно записать в виде^{28, 49, 61}:

$$-\Delta H^0 = \frac{h\nu_{\text{пз}}}{A} \cdot \frac{\Delta\mu}{er_{\text{ДА}}}. \quad (14)$$

Необходимым и достаточным условием линейной зависимости между энтальпией образования комплекса ΔH^0 и степенью переноса заряда $\Delta\mu/er_{\text{ДА}}$, согласно уравнениям (13) или (14), является постоянство члена $h\nu_{\text{пз}}/A$ для различных комплексов. Расчеты показали⁴⁹, что в пределах точности оценок эта величина действительно постоянна и равна 1—2 эв, что согласуется с величиной коэффициента (1,5 эв) в экспериментальном уравнении (1).

Отметим, что попытки установить характер корреляции между прочностью и полярностью водородных связей предпринимались неоднократно. Так, Саттон и сотр.^{62, 63} сопоставляли дипольные моменты Н-комплексов с константами равновесия реакций комплексообразования K . Однако из-за линейности соотношения $\Delta H - \Delta S$ (как будет показано ниже) величины K не могут служить достаточно надежной мерой энергии Н-связей. Тойода⁴⁶ попытался получить теоретическое описание зависимости ΔH от $\Delta\mu$ на основе теории Малликена. Были приняты следующие

довольно грубые приближения $a \approx 1$, $S_{01} = 0$, $\Delta\mu \approx b^2\mu_1$, $E_0 = \text{const}$, $H_{01} = \text{const}$.

Принимая изменение энтропии при комплексообразовании ΔS постоянным для разных комплексов и используя в качестве меры прочности Н-связей константы равновесия, Тойода получил соотношение

$$\lg K \sim \sqrt{\Delta\mu}.$$

Однако, в той же работе он справедливо отмечает, что нет никаких теоретических предпосылок для постоянства H_{01} .

В недавно опубликованной серии работ⁶⁴⁻⁶⁷ Ратайчак и Орвил-Томас, используя соотношения теории Малликена и те же приближения, что и Тойода, получили выражение:

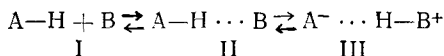
$$-\Delta H = \frac{H_{01}}{\mu_1^{1/2}} (\Delta\mu)^{1/2} + E_0. \quad (15)$$

На основании уравнения (15) авторы приходят к выводу о линейной зависимости $-\Delta H$ от $(\Delta\mu)^{1/2}$. Эта корреляция проверялась на весьма ограниченном экспериментальном материале⁶⁵.

Следует подчеркнуть, что уравнения (13) и (14), указывающие на линейную зависимость $-\Delta H$ от $\Delta\mu/er_{\text{дв}}$, получены^{49, 61} без введения каких-либо дополнительных приближений по сравнению с теми, которые приняты при выводе основных уравнений теории Малликена.

III. КОМПЛЕКСЫ С Н-СВЯЗЬЮ И ПЕРЕНОС ПРОТОНА

В настоящее время все большее признание находит представление о том, что комплекс с Н-связью является промежуточным образованием в реакциях протонирования¹². Перенос протона между нейтральными молекулами $A-H$ и B по схеме.



считается одной из самых быстрых химических реакций⁶⁸.

Для рассматриваемой в данном обзоре проблемы не столько существенна динамика процесса передачи протона, сколько важен вопрос о состоянии указанных равновесий. Состояние равновесия (I) \rightleftharpoons (II) во многом определяет возможность и точность оценки параметров Н-комплексов (см. ниже). Равновесие (II) \rightleftharpoons (III) определяет, к какому состоянию относятся измеряемые параметры. Термодинамические параметры реакций образования Н-комплексов мало чувствительны к состоянию равновесия (II) \rightleftharpoons (III), поскольку энергетика образования комплекса $A-H \cdots B$ и ионной пары $A^+ \cdots H-B^-$ в инертных растворителях близка⁶⁹.

Наиболее дискуссионным является вопрос о происхождении дипольного момента Н-комплекса. Имеются две точки зрения. Согласно одной из них, приращение дипольного момента при комплексообразовании обусловлено в основном наличием в системе высокополярной протонированной формы комплекса $A^- \cdots H-B^+$. В растворе имеется таутомерное равновесие (II) \rightleftharpoons (III), и экспериментально определяемый дипольный момент включает вклады от дипольных моментов низкополярного Н-комплекса и высокополярной ионной пары. Отсюда, исходя из величин $\Delta\mu$, определяется либо константа таутомерного равновесия (II) \rightleftharpoons (III)^{27, 70-72}, либо молярная доля частиц с переносом протона⁷³⁻⁷⁵.

Иная интерпретация дается приращению дипольного момента с позиций электронодонорно-акцепторного взаимодействия в системах с Н-связями. Согласно этой концепции, различия в величинах $\Delta\mu$ для разных

Н-комплексов обусловлены не различным содержанием протонированной формы комплекса в растворе, а определяются различной степенью переноса заряда от молекулы В к молекуле А—Н в Н-связанных комплексах. Следовательно, экспериментально определяемый дипольный момент относится к данному Н-комплексу, а прекращение дипольного момента при комплексообразовании в первом приближении определяется величиной перенесенного заряда. Ионная пара (III) рассматривается как предельное состояние Н-комплекса.

В качестве одного из доводов в пользу первой точки зрения часто приводят факт нелинейной зависимости $\Delta\mu$ от ΔpK_a ²⁷, где ΔpK_a — разница pK_a основания и кислоты. При этом S-образная форма кривых зависимости $\Delta\mu$ от ΔpK_a интерпретируется с позиций существования двух форм комплекса (II) и (III) разной полярности^{27, 72, 74, 76}. Кроме того, начиная с работ Барроу и сотр.^{77, 78}, обнаруживших методом ИКС в системах моно- и дихлоруксусные кислоты с пиридином в хлороформе наличие двух таутомерных форм комплекса, появилось много публикаций, в которых наблюдаемые в ИК-спектрах изменения при взаимодействии кислот с основаниями рассматриваются с точки зрения образования либо Н-комплексов, либо протонированных форм комплекса, либо равновесного состояния тех и других^{79–91}. Последнее в какой-то мере также оправдывало трактовку $\Delta\mu$ с позиций наличия в системе таутомерного равновесия. Однако оба эти довода нельзя считать достаточно обоснованными.

Имеется обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что величины pK_a не могут служить надежной мерой электронодонорных и акцепторных свойств молекул и прочности Н-связей. Эти параметры очень сложны по своей природе и характеризуют не только сродство молекулы к протону, но включают энергию и энтропию гидратации компонентов⁹². Арнетт и сотр.^{93–95} не обнаружили общей корреляции между энтальпией образования Н-комплексов ряда оснований с *n*-фторфенолом в CCl_4 и теплотой протонирования этих оснований в сильных кислотах (серной, фторсульфоновой), показав тем самым, что в этих процессах понятия основности не идентичны. Вместе с тем на большом экспериментальном материале показана прекрасная корреляция теплот протонирования оснований в хлорсульфоновой кислоте с величинами pK_a ⁹⁵. Последнее вполне естественно, так как оба параметра характеризуют процесс образования сольватированных ионов при кислотно-основном взаимодействии.

Тафт и сотр.^{96, 97}, исследуя взаимодействие ряда оснований с *n*-фторфенолом в CCl_4 и *n*-фторбензолсульфокислотой в CH_2Cl_2 методом ЯМР¹⁹ F показали, что относительная шкала основности, полученная по отношению к *n*-фторфенолу (Н-комплексы) отличается от шкалы основности, полученной для *n*-фторбензолсульфокислоты (ионные пары). Причем так же, как в предыдущем случае, для систем с *n*-фторбензолсульфокислотой значения химических сдвигов и ΔH хорошо коррелируют с pK_a , измеренными в воде. Зависимость шкал основности от кислотных свойств протонодонора показана в работе Хадзи и сотр.⁹⁸.

Исследуя комплексы HCl и HBr с различными основаниями методом хроматографии, Йогансен и сотр.⁹⁹ пришли к выводу, что энергетическая способность к образованию Н-связи совершенно не соответствует силе кислоты, определяемой константой диссоциации. Аналогичный вывод о том, что прочность Н-связи не определяется склонностью протона к переходу от кислоты к основанию (мерой которой служит величина pK_a), сделан на основе измерений $\Delta\nu$ и ΔH комплексов HX ($X=F, Cl, Br, I$) с различными основаниями методом ИК-спектроскопии^{100, 101}. Подобная

ситуация наблюдается в случае соединений, содержащих группы SH и OH. Меркаптаны являются более сильными кислотами, чем спирты; однако, при прочих равных условиях, соединения RSH дают менее прочные Н-комплексы, чем аналогичные ROH¹⁰².

Таким образом, из изложенного ясно, что к корреляциям тех или иных параметров Н-комплексов с pK_a или ΔpK_a следует относиться с большой осторожностью. Линейности соотношений между pK_a и каким-либо параметром Н-комплексов можно ожидать лишь в тех случаях, когда взаимодействие кислота — основание проходит до образования сольватированных ионов. Параметры Н-комплексов, измеренные в инертных растворителях, не должны в принципе коррелировать с pK_a . В частности, это относится и к корреляции $\Delta\mu$ — ΔpK_a , о чем говорилось выше. Наблюдаемая иногда линейность соотношений ΔH , Δv и других параметров Н-комплексов с pK_a относится, как правило, к узкому кругу аналогичных комплексов. Что касается обнаруживаемого иногда равновесия $(II) \rightleftharpoons (III)$, то его состояние в значительной мере зависит от среды.

Виноградов и сотр.^{69, 103, 104}, исследуя комплексы нитрофенолов с алифатическими аминами в бензоле и смеси бензола с циклогексаном методом УФ-спектроскопии, показали возможность перехода Н-комплекса в протонированную форму при добавлении к растворам сравнительно небольшого избытка амина. Влияние растворителя на степень превращения Н-комплексов в протонированную форму наблюдалось в системах *n*-нитрофенол — различные основания в хлорбензоле¹⁰⁵, *n*-нитрофенол — этилендиамин в метаноле, этаноле, диоксане и их смесях с водой¹⁰⁶. Аналогичные наблюдения о влиянии растворителя на состояние равновесия $(II) \rightleftharpoons (III)$ были сделаны и для систем карбоновые кислоты — основания^{107–110}. Бензойная кислота с триэтиламином в инертных растворителях (циклогексан, CCl_4 , CS_2) образует Н-комплексы, а в ацетонитриле и хлороформе происходит ионизация¹⁰⁷. Переход протонированной формы комплекса трифторуксусной кислоты с диметиланилином в молекулярный Н-комплекс наблюдали методом ПМР при разбавлении системы инертным растворителем¹⁰⁹.

Показательными являются результаты исследований ИК-спектров систем H_2O-HCl и NH_3-HCl в азотной матрице^{111, 112}. В изолированной матрице комплексы $H_2O \cdot HCl$ и $NH_3 \cdot HCl$ не являются ионными парами, а представляют собой молекулярные комплексы с сильной Н-связью. В то же время в ряде растворителей для этих систем характерно присутствие ионных форм. Наличие в растворе только молекулярного комплекса, без заметного вклада протонированной формы, показано методом ЯМР¹⁹ F для комплексов *n*-фторфенола с разнообразными основаниями в CCl_4 ¹¹³ и других инертных растворителях¹¹⁴. Вывод об образовании Н-комплексов в бинарных системах карбоновых кислот и фенолов с пиридином сделан на основании данных ИК-спектроскопии¹¹⁵.

Комплексы с Н-связью без образования протонированной формы наблюдались также для систем гексафторпропанол — триэтиламин¹¹⁶, уксусная кислота — пиридин в бензоле¹¹⁷, HF с различными основаниями¹¹⁸. Исследование ИК-спектров бинарных и тройных систем ряда карбоновых кислот, в том числе таких сильных, как трифтор- и трихлоруксусная, с различными основаниями привели к выводу об образовании только Н-комплексов; переноса протона не обнаружено¹¹⁹. Исследование времен диэлектрической релаксации комплексов пикриновой кислоты с трибутиламином в бензоле^{120, 121} показало, что в растворе имеется только один тип частиц. При этом электропроводность растворов мала.

Итак, очевидно, с достаточной уверенностью можно считать, что при исследовании систем с Н-связями в инертных растворителях в подавля-

ющем большинстве случаев мы имеем дело с одним типом Н-связанного комплекса (II); а не со смесью двух форм (II) и (III). Тогда измеряемые параметры (μ_k , ΔH , ΔS и др.) относятся к комплексу $A-H \cdots B$, а не являются суммарной характеристикой равновесной системы Н-комплекс — ионная пара.

IV. СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ Н-КОМПЛЕКСОВ

Рассмотрим вопрос о возможности получения наиболее достоверных данных, характеризующих свойства комплекса $A-H \cdots B$. Часто молекула $A-H$, помимо связи $X-H$, выступающей в роли акцептора электронов при образовании Н-комплекса, имеет электронодонорные атомы или группы. Это атомы O, S, N, соответственно в спиртах, тиоспиртах, первичных и вторичных аминах, группы CO, PO, SO в карбоновых, фосфорных и сульфокислотах, π -системы электронов в ароматических и ненасыщенных соединениях. Такая полифункциональность в большинстве случаев приводит к самоассоциации молекул $A-H$. Структура ассоциатов $(AH)_n$ и степень ассоциации n зависят от состава и строения молекул AH и от условий, в которых они находятся (агрегатное состояние, концентрация растворов, температура)¹²²⁻¹⁵².

Карбоновые кислоты в растворах склонны преимущественно к образованию циклических димеров^{125-132, 150}. Ассоциация спиртов и фенолов более сложна. В растворах этих соединений обнаруживают димеры, тримеры и более высокие муьтимеры, которым приписывают как линейное, так и циклическое строение^{23, 123, 133-146}. Вопрос о строении ассоциатов спиртов и фенолов давно и широко обсуждается в литературе, но, несмотря на это, его нельзя считать окончательно решенным^{23, 123, 133}.

Способность к самоассоциации зависит как от электронодонорных, так и от электроноакцепторных свойств молекул AH . Однако в рядах идентичных по строению соединений AH введение электроотрицательных заместителей в группу А одновременно с увеличением электроноакцепторной способности молекул AH приводит к снижению их способности к самоассоциации. Такая тенденция наблюдается у спиртов²³, фенолов^{23, 123, 139, 143} и карбоновых кислот^{124, 128-131}. Например, энтальпии образования $\Delta H_{\text{дим}}$ (ккал/моль) и константы устойчивости $K_{\text{дим}}$ (л/моль) димеров хлорзамещенных уксусных кислот в CCl_4 уменьшаются с увеличением числа атомов хлора в молекуле кислоты¹²⁹:

	$-\Delta H_{\text{дим}}$	$K_{\text{дим}}$
CH_3COOH	8,4	1400
$CH_2ClCOOH$	7,8	701
$CHCl_2COOH$	6,7	600
CCl_3COOH	5,6	150

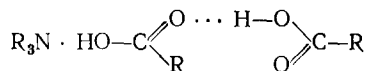
Аналогичный эффект снижения прочности димеров с ростом степени галогенирования наблюдается в ряду замещенных фторфенолов¹³⁹:

	$-\Delta H_{\text{дим}}$
$2-F-C_6H_4OH$	5,2
$2,3,5,6-F_4-C_6HON$	3,7
C_6F_5OH	2,9

Снижение прочности ассоциатов приводит к уменьшению склонности молекул AH к образованию высших n -меров $(AH)_n$ с $n > 2$. Так, например, отмечалось, что в случае полифторфенолов самоассоциация протекает по схеме $\text{мономер} \rightleftharpoons \text{димер}$, в то время как в растворах фенола и монофторфенолов обнаруживается присутствие циклических тримеров, тетрамеров и линейных n -меров¹³⁵.

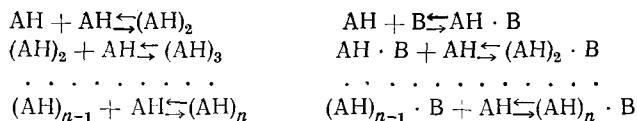
Существенное влияние на способность соединений АН к самоассоциации оказывают также пространственные факторы^{132, 146}. Например, орто-замещенные фенолы менее склонны к самоассоциации, чем пара- и метазамещенные аналоги. Причиной этого может быть либо образование внутримолекулярных Н-связей (например, у орто-нитро- и орто-галогензамещенных фенолов^{123, 146}), либо стерические препятствия (например, отсутствие ассоциации у 2,6-ди-*трет*-бутилфенола¹⁴⁶).

Способность молекул АН к самоассоциации может приводить к образованию наряду с комплексами АН...В также комплексов более сложного состава (АН)_n·В. Присоединение дополнительных молекул АН к молекуле АН·В происходит за счет тех же координационных центров, что и при самоассоциации АН. Однако перенос заряда от молекулы В к молекуле АН повышает донорную способность последней, и связь АН...АН оказывается более прочной, чем в самоассоциате^{48, 53}. Так, например, энергия Н-связи С=О...Н—О в комплексах карбоновых кислот с аминами состава 2 : 1



больше, чем в исходном димере кислоты, причем упрочение этой связи тем больше, чем выше энтальпия образования соответствующего комплекса⁴⁸. Последнее, вероятно, связано с повышением донорных свойств карбонильного кислорода в результате переноса заряда при образовании связи О—Н...N.

Самоассоциация молекул АН и возможность образования комплексов (АН)_n·В приводят к тому, что взаимодействие в системах с межмолекулярными Н-связями может представлять собой многостадийный процесс:



В растворе или газовой фазе, где возможна диссоциация комплексов на компоненты, такого рода системы представляют собой сложную равновесную смесь комплексов различного состава и исходных компонентов. При физико-химическом исследовании таких систем возникает необходимость одновременного определения параметров всех находящихся в смеси комплексов и констант их устойчивости, что требует использования специальных методов обработки результатов эксперимента^{28, 153}. Если в системе образуется только один сравнительно устойчивый комплекс, то для определения того или иного параметра этого комплекса применимы используемые в изучении ЭДА-комплексов графические и аналитические методы обработки результатов измерений²⁸, которые, как правило, являются приближенными. В случае слабых взаимодействий или многостадийных процессов эти методы оказываются мало пригодными, и строгое решение задачи становится возможным лишь с применением ЭВМ^{28, 53, 153}.

Для того чтобы уменьшить самоассоциацию АН и избежать образования комплексов (АН)_n·В, обычно работают с разбавленными растворами или берут большой избыток В. Однако исключить наложение побочных процессов соответствующей постановкой эксперимента практически не всегда удается. Так, если соединения АН образуют достаточно прочные ассоциаты, то исключить самоассоциацию удастся лишь при

очень низких концентрациях^{53, 123} (например, для фенола — 0,005 моль/л¹²³). В этих условиях сравнительно слабые комплексы АН·В могут полностью диссоциировать на составляющие их компоненты, либо присутствовать в таких малых количествах, которые не позволяют обнаружить чувствительность данного физического метода. При применении же большего избытка В возможны осложняющие эффекты, связанные с сольватирующим действием среды^{53, 94}.

Для обработки результатов эксперимента часто используются приближенные методы расчета, пригодные только для одностадийных процессов комплексообразования. В то же время сами методы не содержат критериев, подтверждающих наличие в системе только одного предполагаемого равновесия, и не позволяют выбрать концентрационные условия, в которых наложением побочных процессов можно было бы пренебречь^{28, 53}.

Большинство предлагаемых в литературе методов расчета констант равновесия и физических параметров комплексов по данным физико-химического исследования в растворах основано на предположении, что растворы идеальны (коэффициенты активности всех компонентов реакции комплексообразования равны единице). Однако, в реальных условиях эксперимента не всегда приходится иметь дело с идеальными растворами^{53, 94, 154–159}. К термодинамической неидеальности растворов, в частности, приводит использование растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью (нитробензол, дихлорэтан и др.) или работа с растворами больших концентраций. Кроме того, растворители, обладающие электронодонорными или акцепторными свойствами, такие как ароматические углеводороды, хлороформ, хлористый метилен и др., могут вступать в специфическое взаимодействие с компонентами исследуемой системы. Определенные в таких условиях константы равновесия являются не истинными, а кажущимися²⁸.

К настоящему времени накоплен огромный материал по термодинамике реакций образования комплексов с межмолекулярными Н-связями. Большая часть литературных данных получена из температурной зависимости констант равновесия методами спектроскопии (УФ, ИК, КР, ЯМР). При этом для определения стандартных изменений свободной энергии ΔG^0 , энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 используются соотношения:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (16)$$

$$T = 298 \text{ }^\circ\text{K};$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (17)$$

Величины ΔH^0 и ΔS^0 в соответствии с уравнением (17) находят обычно графически по тангенсу угла наклона прямой $\ln K - 1/T$ и отрезку, отсекаемому ею на оси ординат. Возможные ошибки в определении K , речь о которых шла выше, могут весьма существенно исказить величины ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 , определяемые на основе констант равновесия²⁸.

Иогансен и сотр.⁵⁷ предложили спектральный метод определения энтальпий образования Н-комплексов не на основе констант равновесия, а исходя из интенсивностей полос валентных колебаний групп Х—Н в комплексе и свободной молекуле А—Н.

Следует отметить, что дополнительным источником ошибок при определении термодинамических параметров спектральными методами может явиться перекрывание полос поглощения исходных компонентов и комплексов, а также возможные изменения молярных коэффициентов поглощения с температурой⁸.

ТАБЛИЦА

Термодинамические параметры и дипольные моменты Н-комплексов

№ пп	Комплекс	$-\Delta H^\circ$, ккал/ моль	ΔS° , э. е.	μ_K , Д	$\Delta\mu$, Д	Растворитель	Ссылка на литературу
1		3	4	5	6	7	8
1	$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5,4	16,4	2,6	0,55	цг	167
2	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	4,86	14,3	2,51	0,48	ч, цг	195, 66
3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	3,91	11,4	3,37	0,38	ч, б	196, 222
4	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	3,98	—	4,23	0,8	б	168
5	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	4,8	4,0	—	—	(газ)	197
6	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$	5,9	13,0	—	—	ч	154
7	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{OH}_2)_2$	8,22	14,7	—	—	г	154
8	$(\text{CF}_3)_2\text{OHCH} \cdot \text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	8,63	10,3	—	—	одхб	154
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_4$	6,06	15,0	3,20	0,69	ч, цг	198, 167
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}$	6,0	14,7	1,85	0,39	цг, ч	199, 66
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$	6,6	16,4	5,02	1,04	цг, б	199, 223
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	5,34	12,9	4,42	0,51	ч, б	200, 223
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_2)_5$	5,1	11,4	—	—	ч	201
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,36	15,0	—	—	ч	202
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$	7,21	13,7	—	—	ч	202
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	6,1	11,1	—	—	ч	203
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OP}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	5,7	9,9	—	—	ч	203
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OP}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	8,1	12,1	—	—	ч	203
19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	9,0	15,1	—	—	ч	203
20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8,3	19,4	3,01	1,04	ч, цг	204, 66
21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	8,0	18,1	4,30	0,94	цг, гп	199, 66
22	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot 2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	7,8	15,2	—	0,70	ч	205, 74
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot 2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	7,5	15,7	4,26	0,78	ч	206, 74
24	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5,7	10,4	—	—	ч	207
25	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	6,02	13,0	3,84	0,34	ч	196, 74
26	$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	6,15	13,4	4,46	1,02	ч, б	196, 168
27	$4\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8,1	16,0	—	—	цг	208
28	$4\text{-мет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_4$	5,6	12,4	—	—	цг	209
29	$3,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7,2	16,6	3,80	1,7	о	53, 47
30	$3,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	7,2	17,0	4,60	1,16	о	53, 47
31	$2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5,4	14,5	3,12	0,95	о, б	53, 47
32	$2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	6,6	17,2	4,5**	0,95**	о	53, 47
33	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	5,4	15,2	—	—	цг	56
34	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,3	11,3	—	—	цг	160
35	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$	6,8	15,3	—	—	цг	160
36	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_2)_5$	7,4	16,4	—	—	цг	160
37	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	8,5	16,6	—	—	цг	202
38	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	5,6	14,2	—	—	ч	94, 95
39	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_4$	5,7	13,1	—	—	ч	202
40	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{OH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,44	13,9	—	—	ч	94, 202
41	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$	6,6	10,9	—	—	ч	202
42	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OS}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	6,3	11,3	—	—	ч	94
43	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{ON}(\text{CH}_3)_3$	8,8	13,3	—	—	ч	94
44	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{ONC}_5\text{H}_5$	7,5	12,6	—	—	ч	94
45	$4\text{-F}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$	7,7	10,1	—	—	ч	94
46	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	6,5	9,4	—	—	ч	94
47	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	8,0	10,6	—	—	ч	202
48	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8,92	21,0	—	—	ч	160, 202
49	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_4$	5,8	12,8	—	—	ч	15
50	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$	4,95	10,3	—	—	ч	210
51	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2$	6,7	10,9	—	—	ч	211
52	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	7,4	13,0	4,30	1,4	цг	62
53	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	9,9	22,4	4,60	1,75	о	53, 47
54	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	9,4	20,2	5,07	0,83*	о	53, 47
55	$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$	5,3	11,0	—	—	ч	210
56	$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	6,9	11,7	—	—	ч	211
57	$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	7,9	20,9	—	—	т	212
58	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7,0	11,7	—	—	ч	207
59	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_3$	6,8	10,9	5,09	0,71	ч, б	211, 224

ТАБЛИЦА (продолжение)

№ № пп	Комплекс	$-\Delta H^\circ$, ккал/ моль	ΔS° , э. е.	μ , Д	$\Delta \mu$, Д	Растворитель	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
60	4-BrC ₆ H ₄ OH · N(C ₂ H ₅) ₃	10,0	21,7	5,1**	2,24**	о	53, 47
61	4-BrC ₆ H ₄ OH · NC ₅ H ₅	8,0	16,3	5,24	0,98	о	53, 47
62	4-IC ₆ H ₄ OH · OC(CH ₃)N(CH ₃) ₂	6,5	10,6	—	—	ч	211
63	4-IC ₆ H ₄ OH · OS(CH ₃) ₂	6,6	10,4	—	—	ч	211
64	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ OH · N(C ₂ H ₅) ₃	8,4	—	2,87	0,61	ч, б	213, 70
65	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ OH · NC ₅ H ₅	6,09	13,3	3,69	0,19	ч, б	196, 70
66	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OH · OC(CH ₃)N(CH ₃) ₂	7,2	12,6	—	—	ч	211
67	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OH · OS(CH ₃) ₂	7,4	11,8	—	—	ч	211
68	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OH · N(C ₂ H ₅) ₃	8,0	19,5	—	—	ч	212
69	4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH · OC(CH ₃)N(CH ₃) ₂	8,2	11,8	—	—	ч	207
70	4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH · N(C ₂ H ₅) ₃	9,7	28,6	7,55	2,68	б	47
71	4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH · N(C ₄ H ₉) ₃	9,3	19,6	—	—	одхб	214
72	4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH · NC ₅ H ₅	8,4	16,4	7,31	0,96	одхб	214, 74
73	3-NO ₂ C ₆ H ₄ OH · N(C ₂ H ₅) ₃	8,5	21,7	5,32	1,20	т, б	212, 70—72
74	3,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH · N(C ₂ H ₅) ₃	8,1	11,1	—	—	б	69
75	3,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH · N(C ₃ H ₇) ₃	9,2	17,7	—	—	б	69
76	3,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH · N(C ₄ H ₉) ₃	11,0	18,7	—	—	цг	69
77	C ₆ H ₅ COOH · OS(CH ₃) ₂	8,8	20,7	—	—	ч	215, 216
78	C ₆ H ₅ COOH · N(C ₂ H ₅) ₃	15,0**	41,3	4,43	3,9	б	48
79	C ₆ H ₅ COOH · N(C ₃ H ₇) ₃	12,9	26,2	4,28	3,8	б	48
80	CH ₃ COOH · N(C ₂ H ₅) ₃	11,6	—	3,61	3,5	б	48
81	CH ₃ COOH · N(C ₃ H ₇) ₃	11,9	26,5	—	—	б	—
82	CH ₃ COOH · N(C ₄ H ₉) ₃	10,0**	19,1	3,80	3,7	б	48
83	CH ₃ COOH · NC ₅ H ₅	7,0	14,5	3,73	2,1	ч, б	217, 225
84	u3o-C ₃ H ₇ COOH · OP(CH ₃) ₃	12,0	23,4	—	—	ч	218
85	CH ₃ ClCOOH · OS(CH ₃) ₂	8,65	11,8	—	—	ч	219
86	CH ₃ ClCOOH · OS(C ₆ H ₅) ₂	6,5	7,21	—	—	ч	219
87	CH ₃ ClCOOH · OS(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	7,72	9,39	—	—	ч	219
88	CH ₃ ClCOOH · OSe(C ₆ H ₅) ₂	11,8	19,3	—	—	ч	219
89	CH ₃ ClCOOH · OP(C ₈ H ₁₇) ₃	13,4	21,2	—	—	ч	219
90	CH ₃ ClCOOH · OP(C ₆ H ₅) ₃	10,2	16,6	—	—	ч	219
91	CH ₃ ClCOOH · N(C ₂ H ₅) ₃	16,2**	42,9	6,71	5,5**	б	48
92	CH ₃ ClCOOH · NC ₅ H ₅	10,3	—	4,80	2,3**	б	48
93	CH ₃ BrCOOH · N(C ₂ H ₅) ₃	16,9	46,6	6,84	4,7	б	48
94	CH ₃ ICOOH · N(C ₂ H ₅) ₃	16,6	45,6	6,66	4,7	б	48
95	CHCl ₂ COOH · OS(CH ₃) ₂	9,4	12,0	—	—	ч	219
96	CHCl ₂ COOH · OS(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂	9,1	11,8	—	—	ч	219
97	CHCl ₂ COOH · OS(C ₆ H ₅) ₂	9,9	7,7	—	—	ч	219
98	CHCl ₂ COOH · OSe(C ₆ H ₅) ₂	14,2	23,9	—	—	ч	219
99	CHCl ₂ COOH · OP(C ₈ H ₁₇) ₃	23,7	54,4	—	—	ч	219
100	CHCl ₂ COOH · OP(C ₆ H ₅) ₃	12,2	19,7	—	—	ч	219
101	CHCl ₂ COOH · N(C ₂ H ₅) ₃	21,7	54,4	7,28	5,8	б	48
102	CF ₃ COOH · O(C ₄ H ₉) ₂	9,2**	20,5	4,25**	2,3	б	48
103	CF ₃ COOH · O(CH ₂) ₄	11,8**	29,9	4,81	2,48**	б	48
104	CF ₃ COOH · OC(CH ₃)C ₂ H ₅	9,5	23,4	5,38	2,30	б	220
105	CF ₃ COOH · OS(CH ₃) ₂	13,2	24,5	6,39	2,18	б	220
106	CF ₃ COOH · SO ₂ (O ₂ C ₆ H ₅) ₂	8,3	18,8	6,33	1,62	б	220
107	CF ₃ COOH · SO ₂ (CH ₂) ₄	8,0	18,1	—	—	б	220
108	CF ₃ COOH · ON(C ₆ H ₇) ₃	28,3	76,5	11,5	7,3	б	220
109	CF ₃ COOH · ONC ₅ H ₅	16,0	32,6	8,21	4,8	б	220
110	CF ₃ COOH · OP(C ₄ H ₉) ₂ CH ₃	15,7	35,2	7,34	3,1	б	220
111	CF ₃ COOH · OP(OC ₄ H ₉) ₃	11,2	18,8	5,71	2,6	б	220
112	CF ₃ COOH · OP[N(CH ₃) ₂] ₃	15,5	26,2	—	—	б	220
113	CF ₃ COOH · OAs(C ₆ H ₁₇) ₃	22,0	49,6	9,19	3,57	б	220
114	CF ₃ COOH · N(C ₂ H ₅) ₃	26,0	49,3	7,55	5,7	б	48
115	CF ₃ COOH · N(C ₃ H ₇) ₃	25,7	—	8,38	6,5	б	48
116	CF ₃ COOH · N(C ₄ H ₉) ₃	26,0	64,4	8,66	6,8	б	48
117	CF ₃ COOH · N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₁	26,8	69,5	7,38	5,4	б	48
118	CF ₃ COOH · NC ₅ H ₅	18,4	49,7	6,92	3,6	б	48
119	CCl ₃ COOH · O(C ₄ H ₉) ₂	9,8	—	4,2**	2,14**	—	47
120	CCl ₃ COOH · O(CH ₂) ₄	11,5**	28,7	4,86**	2,43**	—	47
121	CCl ₃ COOH · OS(CH ₃) ₂	10,1	12,6	5,62	2,11	ч, б	219, 224

ТАБЛИЦА (окончание)

№№ пп	Комплекс	$-\Delta H^0, i$ ккал/ моль	ΔS^0 , э. е.	$\mu_K, Д$	$\Delta n, Д$	Растворитель	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
122	$CCl_3COOH \cdot OS(C_6H_5CH_2)_2$	9,7	11,7	—	—	ч	219
123	$CCl_3COOH \cdot OS(C_6H_5)_2$	7,4	8,0	6,22	2,61	ч, б	219, 224
124	$CCl_3COOH \cdot OS(C_6H_5)_2$	15,9	28,7	—	—	ч	219
125	$CCl_3COOH \cdot ONC_6H_5$	22,0	60,4	6,93	3,19	б	220, 224
126	$CCl_3COOH \cdot OP(C_6H_5)_3$	17,3	—	6,17	1,9	ч	220
127	$CCl_3COOH \cdot OP(C_6H_5)_3$	13,9	24,5	7,1	3,15	чб	219, 224
128	$CCl_3COOH \cdot OAs(C_6H_5)_3$	27,8	121,1	10,74	6,3	б	220
129	$CCl_3COOH \cdot N(C_6H_5)_3$	26,3	69,8	7,46	5,4	б	48
130	$CCl_3COOH \cdot N(C_3H_7)_3$	25,5	63,1	8,19	6,1	б	48
131	$CCl_3COOH \cdot N(C_4H_9)_3$	25,4	66,1	8,82	6,7	б	48
132	$CCl_3COOH \cdot N(C_5H_{11})_3$	24,7	—	9,04	7,0	б	48
133	$CCl_3COOH \cdot N(CH_3)_2C_6H_{11}$	25,6	67,4	7,45	5,2	б	48
134	$CCl_3COOH \cdot NC_5H_5$	17,9	46,6	7,57	4,12	б	48, 239
135	$CBF_3COOH \cdot N(C_6H_5)_3$	24,2	60,1	7,56	5,6	б	48
136	$C_6H_5NH \cdot N(C_6H_5)_3$	5,9	8,2	3,15	0,60	цг	56, 221, 160
137	$CF_3COOH \cdot OAs(C_2H_5)_3$	23,4	58,1	9,36	4,4	б	240
138	$CF_3COOH \cdot OAs(C_6H_5)_3$	20,1	45,1	—	—	б	240
139	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_3$	10,1	18,5	7,0	1,7	б	240
140	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2C_6H_5$	8,5	15,7	—	—	б	240
141	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-CH_3C_6H_4)$	9,1	15,4	—	—	б	240
142	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-CH_2OC_6H_4)$	9,5	16,6	—	—	б	240
143	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-C_2H_5C_6H_4)$	9,6	17,0	—	—	б	240
144	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-FC_6H_4)$	8,5	15,1	—	—	б	240
145	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-ClC_6H_4)$	8,0	13,7	—	—	б	240
146	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-BrC_6H_4)$	8,0	13,8	—	—	б	240
147	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-NO_2C_6H_4)$	7,0	12,0	—	—	б	240
148	$CF_3COOH \cdot SAs(C_2H_5)_2(n-CH_3COOC_6H_4)$	7,0	11,0	—	—	б	240
149	$CF_3COOH \cdot SAs(C_6H_5)_3C_2H_5$	5,4	9,0	—	—	б	240

* Сокращения: б — бензол, г — гексан, гп — гептан, о — октан, одхб — ортодихлорбензол, т — толуол, цг — циклогексан, ч — четыреххлористый углерод.

** Эти данные уточнены по сравнению с приведенными в цитируемых работах (более точный расчет замена бензола более инертным растворителем — октаном).

В ряде работ предлагаются методы оценки термодинамических параметров Н-комплексов на основе параметрических уравнений^{6, 56, 160-163}. Так, например, Дрэго и сотр.⁵⁶ предложили четырехпараметрическое уравнение:

$$-\Delta H^0 = E_D E_A + C_D C_A. \quad (18)$$

Параметры E_D , E_A и C_D , C_A характеризуют электростатические и ковалентные свойства донора и акцептора соответственно. Надежность таких параметрических методов зависит от точности оценки параметров, входящих в соответствующие уравнения.

Наиболее надежные данные по термодинамике реакций комплексообразования получают из прямых калориметрических измерений^{8, 28}. Однако и здесь точность определения параметров в значительной мере зависит от метода математической обработки результатов и инертности среды^{28, 53}.

В таблице приведены наиболее надежные, с нашей точки зрения, термодинамические параметры (ΔH^0 , ΔS^0) реакций комплексообразования $АН + В \rightleftharpoons АН \cdot В$. В нее включены данные, полученные в наиболее инертных растворителях: гексане, циклогексане, октане, CCl_4 и лишь в некоторых случаях — в бензоле, толуоле и др. Предпочтение отдано калориметрическим данным. Из рассмотрения исключены комплексы с энтальпиями образования ниже 4—5 ккал/моль, поскольку ошибки, связанные с влиянием среды в таких случаях, соизмеримы с величинами определяемых параметров. Не рассматриваются также системы, в которых прак-

тически невозможно исключить наложение побочных процессов из-за сильной ассоциации соединений АН или наличия дополнительных координационных центров у доноров В.

Одной из характерных особенностей термодинамики реакций образования донорно-акцепторных комплексов типа ν и $\pi\sigma$ является наличие так называемого компенсационного эффекта, т. е. линейной зависимости между ΔH^0 и ΔS^0 . Эта зависимость, как было показано ранее¹⁶⁴, носит общий характер для реакций комплексообразования $A+B \rightleftharpoons A \cdot B$ и описывается уравнением:

$$-\Delta H^0 = -0,337 \Delta S^0 + 3,1. \quad (19)$$

Линейная зависимость ΔH^0 от ΔS^0 наблюдалась также в рядах близких по составу и строению Н-комплексов^{8, 154}.

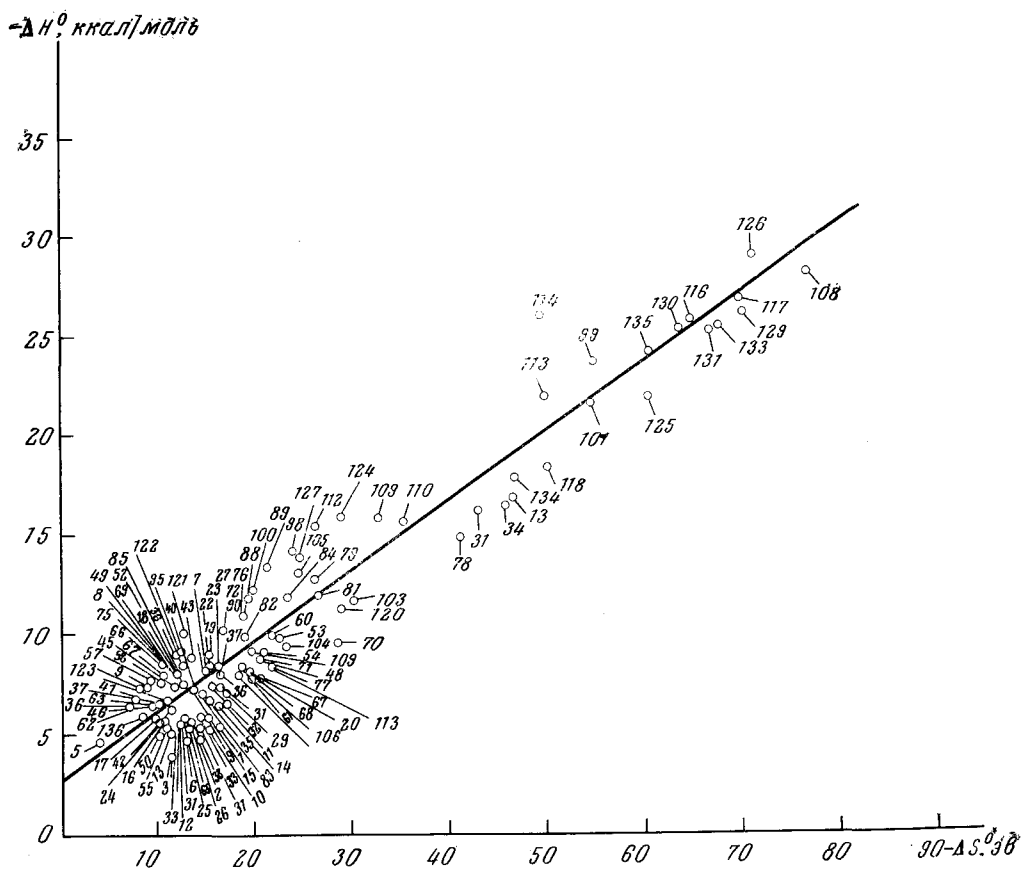


Рис. 1. Зависимость ΔH^0 от ΔS^0 для Н-комплексов (номера точек соответствуют таблице)

Данные таблицы, охватывающие широкий круг разнообразных Н-комплексов, на рис. 1 представлены в виде графика зависимости ΔH^0 от ΔS^0 . Как видно, эти данные достаточно хорошо укладываются на одну прямую, уравнение которой, найденное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$-\Delta H^0 = -(0,346 \pm 0,013) \Delta S^0 + (2,77 \pm 0,38). \quad (20)$$

Коэффициент корреляции $r=0,970$.

В пределах доверительных интервалов коэффициенты уравнения (20) совпадают с коэффициентами уравнения (19). Следовательно, величины ΔH^0 и ΔS^0 для Н-комплексов, подчиняются зависимости, характерной для типичных ЭДА-комплексов, что свидетельствует об идентичности механизма образования обоих типов комплексов. Теоретическое обоснование линейности зависимости ΔH^0 от ΔS^0 для реакций образования донорно-акцепторных комплексов дано в работе ¹⁶⁴, где показано, что оно обусловлено главным образом изменением внутримолекулярных степеней свободы при комплексообразовании. Изменение энтропии реакции комплексообразования можно представить, как сумму двух членов:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пост. + вращ.}} + \Delta S_{\text{внутр.}} \quad (21)$$

Первый член уравнения (21) связан с изменением степеней свободы, обусловленных движением молекул как жестких тел, второй — с изменением внутримолекулярных степеней свободы. Вклад $\Delta S_{\text{пост. + вращ.}}$ всегда отрицателен, поскольку связывание двух молекул, и в частности молекул АН и В, в комплекс приводит к потере трех поступательных и трех вращательных степеней свободы. Величина этого вклада (50—55 э. е.) практически не зависит от прочности и структуры комплекса ¹⁶⁴. Преимущественный вклад в $\Delta S_{\text{внутр.}}$ вносит появление шести новых колебательных степеней свободы, чем сопровождается образование межмолекулярной связи. Этот вклад всегда положителен и величина его тем выше, чем меньше энергия донорно-акцепторной связи ¹⁶⁴. Поэтому с увеличением энтальпии образования комплексов растет абсолютная величина отрицательного изменения энтропии при их образовании.

В качестве меры относительной прочности Н-комплексов часто используются константы равновесия реакций их образования. К такой оценке следует относиться с осторожностью. Из линейного соотношения между ΔH и ΔS вытекает существование так называемой «изоравновесной температуры», которая по величине равна тангенсу угла наклона прямой $\Delta H^0 - \Delta S^0$ ^{164, 165}. При этой температуре ($346 \pm 13^\circ \text{ К}$ или $73 \pm 13^\circ \text{ С}$) константы равновесия всех комплексов, подчиняющихся уравнению (21), близки между собой. При температурах ниже изоравновесной константы равновесия растут с ростом энтальпий образования комплексов. При температурах выше изоравновесной должна наблюдаться обратная зависимость. Отсюда следует, что для оценки относительных энергий Н-связей можно использовать лишь те величины K , которые получены при температурах ниже изоравновесной.

У. СТРУКТУРА Н-КОМПЛЕКСОВ И ОЦЕНКА ПОЛЯРНОСТИ Н-СВЯЗЕЙ

Накоплен большой экспериментальный материал по дипольным моментам (ДМ) молекулярных Н-комплексов. Наиболее распространенным методом определения ДМ является метод Дебая, при котором измеряется концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости и плотности или показателя преломления достаточно разбавленных растворов исследуемых веществ в инертных растворителях. Измерение ДМ комплексов методом Дебая связано с необходимостью учета констант равновесия ²⁸, которые определяются либо независимым методом, либо из данных диэлектрометрических измерений одновременно с μ_k , что требует использования специальных методов обработки результатов ^{28, 166—170}. Трудности, возникающие при измерениях ДМ Н-комплексов в растворе, и способы их определения аналогичны изложенным выше для определения термодинамических параметров. Отличия, пожалуй, состоят лишь в том, что при прочих равных условиях величины μ_k оказываются менее чувствительными к влиянию растворителя (разумеется,

речь идет о сравнительно инертных растворителях), чем термодинамические параметры. Это хорошо видно, например, из сопоставления значений μ_K и ΔH^0 , измеренных нами^{47, 53} в бензоле и октане, для комплексов 4-бром- и 3,4-диметилфенолов с пиридином:

	Бензол		Октан	
4-BrC ₆ H ₄ OH · NC ₅ H ₅	μ_K	$-\Delta H^0$	μ_K	$-\Delta H^0$
	5,24	6,9	5,30	8,0
3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH · NC ₅ H ₅	4,40	5,9	4,40	7,2

В пределах данного обзора мы не можем дать сводку всех работ по измерению ДМ Н-комплексов. В таблице приведены, по нашему мнению, наиболее надежные данные по ДМ комплексов с Н-связями. Отметим, что с целью получения информации о полярности межмолекулярных Н-связей в основном рассматриваются наиболее простые системы, в которых образование межмолекулярных Н-связей не осложнено дополнительным взаимодействием. Кроме того, преимущественно рассматриваются такие соединения, для которых помимо ДМ измерены также и энтальпии образования.

В приближении метода векторной аддитивности для определения $\Delta\mu$ (приращения дипольного момента Н-комплекса по сравнению с векторной суммой ДМ компонентов) необходимо знать не только величины μ_K , μ_{AH} и μ_B , но и углы, составляемые этими векторами. В связи с этим ниже рассматриваются имеющиеся в литературе сведения о структуре Н-комплексов.

Для комплексов карбоновых кислот с основаниями состава 1 : 1 наиболее вероятна структура (I)^{46, 171, 172}

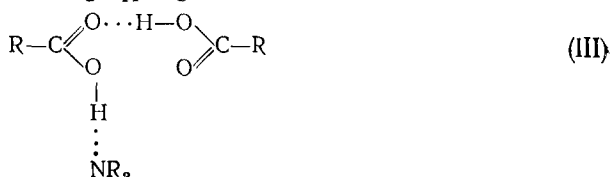


Плоская конформация карбоксильной группы с *цис*-расположением протона группы О—Н относительно С=О была установлена методом газовой электронографии для мономера муравьиной кислоты¹⁷³ и мономера пропионовой кислоты¹⁷⁴. Рентгеноструктурное исследование комплексов (состава 1 : 1) трихлоруксусной кислоты с N-окисью пиридина¹⁷², *n*-бром- и *n*-хлорбензойной кислот с пиперидином¹⁷⁵ показали, что *цис*-конформация карбоксильной группы сохраняется и в Н-комплексах. При этом установлено, что комплексообразование не вызывает существенных изменений в структуре молекул электронодонора и электроноакцептора, за исключением группировок, непосредственно участвующих в образовании Н-связи¹⁷⁵. Такая картина характерна для $\pi\sigma$ -комплексов, в частности для комплексов галогенов с *n*-донорами²⁸.

Ориентация молекул В относительно связи Х—Н...У зависит от ряда факторов. Для стерически незатрудненных соединений она прежде всего определяется состоянием орбитали, занимаемой свободной парой электронов соответствующего гетероатома. По-видимому, в Н-комплексах так же, как при образовании межмолекулярных связей в донорно-акцепторных комплексах, реализуется принцип максимального перекрытия²⁸. С этой точки зрения для комплексов карбоновых кислот с аминами и фосфинами наиболее вероятна структура, в которой линия связей Х—Н...У совпадает с осью симметрии молекул R₃N и R₃P (*sp*³-орбиталь неподеленной пары электронов гетероатома). В комплексах с суль-

фидами и селенидами плоскость молекул R_2S и R_2Se будет располагаться почти перпендикулярно линии $X-H...Y$ (p -орбиталь). В комплексах с кислородсодержащими соединениями угол между плоскостью молекулы донора и линией $X-H...O$ приблизительно равен 120° , что соответствует sp^2 -гибридизации орбиталей атома кислорода. Однако этот угол в различных комплексах непостоянен, наблюдаются заметные вариации^{6, 28, 178}.

Вопрос о структуре комплексов карбоновых кислот состава 2 : 1 пока не ясен. Показано, что Н-связанное кольцо димера карбоновых кислот планарно и имеет центр симметрии¹⁷⁷⁻¹⁸⁴ (структура II). Разрыв одной из Н-связей в димере и образование комплекса 3 : 1 сопряжено с существенными изменениями в конформации димера. Анализ данных по ДМ таких комплексов карбоновых кислот с аминами⁴⁸ приводит к выводу, что наиболее вероятна для них конформация (III):



Изменения в структуре молекул фенолов при комплексообразовании так же, как у карбоновых кислот, незначительны¹⁹²⁻¹⁹³. Ориентация молекул В относительно связей $X-H...Y$ в комплексах фенолов и спиртов принималась такой же, как у комплексов карбоновых кислот. При расчетах $\Delta\mu$ использовались те же величины групповых дипольных момен-

тов и валентных углов, что в работах^{47, 48, 171}. Вычисленные значения $\Delta\mu$ для соответствующих комплексов приведены в шестом столбце таблицы.

Энергия межмолекулярных Н-связей изменяется в широком диапазоне: от единиц до нескольких десятков ккал/моль (см. значения ΔH^0 в таблице). Наряду с этим наблюдаются значительные различия в длинах связей $X-H...Y$. Представляло интерес выяснить, какая взаимосвязь имеется между этими важнейшими параметрами Н-комплексов. Ранее¹⁹⁴ для донорно-акцепторных комплексов типа nv и ns была получена зависимость $\Delta H^0 - \Delta r$ (рис. 2, кривая I), где $\Delta r = r_{\text{экс}} - \sum r_{\text{кр}}$ представляет собой разницу между эксперимен-

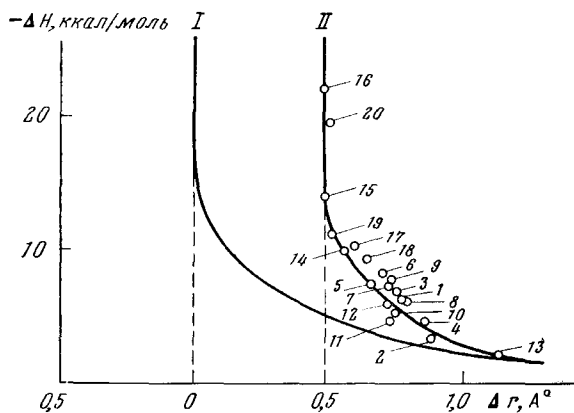


Рис. 2. Зависимость ΔH^0 от Δr : I — для типичных ЭДА-комплексов, II — для Н-комплексов; 1 — $(CH_3OH)_2$ ^{226, 231}; 2 — $[2,6-(CH_3)_2C_6H_3OH]_2$ ^{143, 187}; 3 — $[3,4-(CH_3)_2C_6H_3OH]_2$ ^{142, 191}; 4 — $(4-Cl-C_6H_4OH)_2$ ^{142, 191}; 5 — $(HCOOH)_2$ ^{184, 232}; 6 — $(CH_3COOH)_2$ ^{152, 233}; 7 — $[(CH_3)_3C-COOH]_2$ ^{184, 234}; 8 — $(C_2H_5COOH)_2$ ^{151, 235}; 9 — $(C_3H_7COOH)_2$ ^{184, 236}; 10 — $(CCl_3COOH)_2$ ^{129, 181}; 11 — $(H_3C-C \equiv C-COOH)_2$ ^{126, 237}; 12 — $(C_6H_5COOH)_2$ ^{149, 238}; 13 — $2,6-(трет-C_4H_9)-C_6H_4 \cdot O(CH_2)_4 \cdot$ ¹⁹⁸; 14 — $4-ClC_6H_4OH \cdot N(C_2H_5)_3$ ^{47, 66}; 15 — $C_6H_5COOH \cdot N(C_2H_5)_3$ ^{47, 66}; 16 — $C_6H_5COOH \cdot N(C_2H_5)_3$ ^{232, 172}.

тальной полученной величиной длины донорно-акцепторной связи и суммой ковалентных радиусов атомов $r_{кр}$, образующих эту связь. Для сравнительно слабых комплексов с энтальпией образования до 8—10 ккал/моль наблюдается определенная симбатность в изменениях ΔH^0 и Δr : чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем короче координационная связь. Максимальное сближение молекул ($\Delta r=0$) достигается при $-\Delta H^0=14-16$ ккал/моль. Следовательно, если энтальпия образования того или иного комплекса типа $пв$, $пс$ достигает этой величины, можно в соответствии с графиком (рис. 2, кривая I) принять с достаточной степенью уверенности, что длина донорно-акцепторной связи в этом комплексе равна длине соответствующей ковалентной связи.

Естественно, что в системах с Н-связью из-за взаимного отталкивания атомы Х, Н и У не могут образовать связь Х—Н...У с длиной, равной сумме ковалентных радиусов r_X , $2r_H$ и r_Y соответственно. Однако здесь, так же, как в ЭДА-комплексах, можно ожидать при определенной энергии взаимодействия предельного сближения молекул. На рис. 2 (кривая II), приведен график зависимости ΔH^0 от Δr для Н-комплексов. Здесь $\Delta r = r_{экс} - \Sigma r_{кр}$, где $r_{экс}$ — экспериментально найденное расстояние Х...У в комплексе А—Н...В, $\Sigma r_{кр} = r_X + 2r_H + r_Y$. Для построения зависимости ΔH^0 от Δr использовались наиболее надежные данные по энтальпиям образования и межатомным расстояниям Н-комплексов. Для систем 17—20, за неимением экспериментальных данных, взяты результаты квантовохимических расчетов; для систем 13—15 значения длин связей взяты из корреляции $\Delta v - r_{XY}$ ⁶⁶.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что характер зависимости ΔH^0 от Δr для Н-комплексов и ЭДА-комплексов аналогичен. В системах со сравнительно слабыми Н-связями (до 10 ккал/моль) величины Δr заметно увеличиваются с ростом ΔH^0 , однако при более сильных взаимодействиях Δr меняется мало. Весьма примечательно то, что предельное сближение молекул АН и В в Н-комплексах достигается примерно при той же энергии межмолекулярного взаимодействия, что и в обычных ЭДА-комплексах.

Из анализа кривой II (рис. 2) следует, что для комплексов с межмолекулярной Н-связью, энтальпия образования которых превышает 12—14 ккал/моль, значение Δr постоянно и равно $\sim 0,5$ Å. Отсюда можно заключить, что в сравнительно прочных комплексах А—Н...В минимальное расстояние Х—Н...У в пределах допущенных приближений должно быть близко к сумме $(r_X + 2r_H + r_Y + 0,5)$ Å.

Корреляция между ΔH^0 и Δr оказалась весьма полезной для оценки длин межмолекулярных Н-связей $r_{X...Y}$ по значениям ΔH^0 соответствующих комплексов. Она широко использовалась нами при оценке степени переноса заряда $\Delta\mu/er_{да}$.

VI. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ЭНЕРГИЕЙ Н-СВЯЗЕЙ

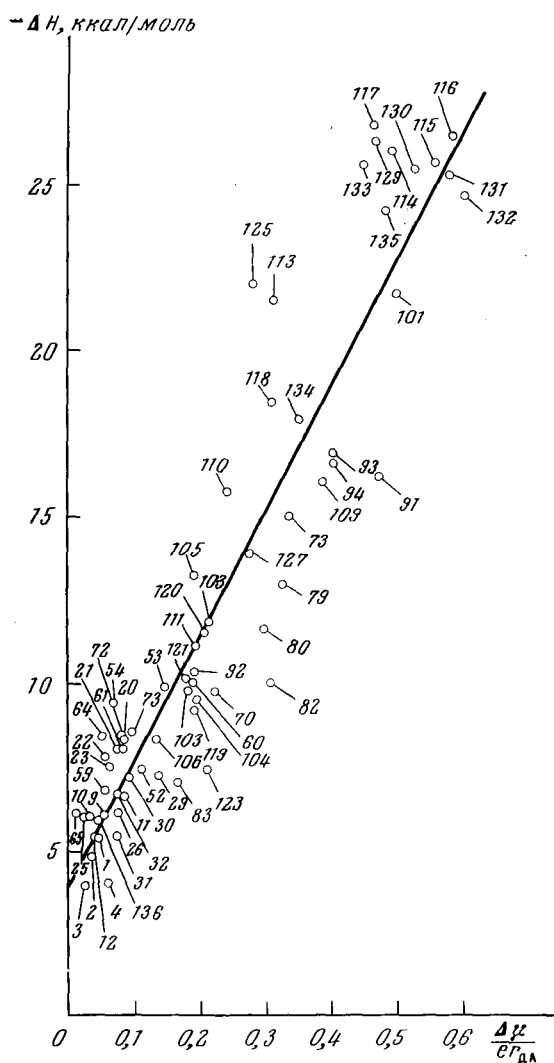
Наиболее веские доводы в пользу правильности представления о донорно-акцепторной природе межмолекулярных Н-связей дает анализ соотношения между степенью переноса заряда и энергией образования водородных связей. Ранее на примере ряда Н-комплексов, в основном комплексов карбоновых кислот и фенолов, была установлена линейная зависимость $-\Delta H^0$ от $\Delta\mu/er_{да}$ ^{47, 48}. В данном обзоре мы попытались обобщить результаты, относящиеся к более широкому кругу объектов, с привлечением результатов исследований последних лет.

Согласно теоретическим квантовохимическим расчетам, наибольшая доля перенесенного заряда локализуется вблизи атома Х связи Х—Н.

В первом приближении можно принять, что местом локализации заряда является атом X. В таком случае необходимое для расчета $\Delta\mu/er_{\text{да}}$ расстояние $r_{\text{да}}$, на которое переносится заряд, равно r_{XY} . Значения r_{XY} мы получали с помощью графика зависимости ΔH^0 от Δr (рис. 2, кривая II), исходя из значений ΔH^0 — соответствующих комплексов.

На рис. 3 построен график зависимости между значениями $\Delta\mu/er_{\text{да}}$, рассчитанными в приближении $r_{\text{да}} = r_{\text{XY}}$ и величинами энтальпии образования комплексов, приведенными в таблице. Как видно, все данные достаточно хорошо укладываются на общую прямую. Уравнение прямой, найденное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$-\Delta H^0 = (38,0 \pm 5,1) \frac{\Delta\mu}{er_{\text{да}}} + (3,9 \pm 1,4). \quad (22)$$



Достаточно высокий коэффициент корреляции (0,946) свидетельствует о том, что в пределах приближений, принятых при расчете степеней переноса заряда, можно с определенной достоверностью говорить о наличии линейной зависимости $-\Delta H^0$ от $\Delta\mu/er_{\text{да}}$ для Н-комплексов.

Установленная на основе экспериментальных данных линейная корреляция между степенью переноса заряда и энергией межмолекулярных Н-связей согласуется с уравнением (13), полученным на основе уравнений теории комплексов с переносом заряда Малликена. Согласно уравнению (13), отрезок, отсекаемый прямой ($-\Delta H^0$) — $\Delta\mu/er_{\text{да}}$ на оси ординат, является мерой энергии межмолекулярного взаимодействия за счет классических электростатических сил. Полученная в уравнении (22) величина 3—4 ккал/моль вполне согласуется с этим представлением. Тангенс угла наклона прямой ($-\Delta H^0$) — $\Delta\mu/er_{\text{да}}$, в соответствии с уравнением (13), равен отношению энергии полосы переноса заряда $h\nu_{\text{пз}}$ к параметру А. Значение последнего можно найти исходя из величины дипольного комплекса

Рис. 3. Зависимость ΔH^0 от $\Delta\mu/er_{\text{да}}$ для Н-комплексов (номера точек соответствуют таблице)

и интеграла перекрывания взаимодействующих орбиталей^{49, 61}. Для Н-комплексов $h\nu_{\text{нз}}/A \approx 1,6$ эв, согласно уравнению (22). Исходя из этой величины и зная параметр A для данного комплекса, можно оценить положение полосы переноса заряда в электронном спектре этого комплекса. Расчеты показали, что эти полосы для Н-комплексов должны располагаться в глубоком ультрафиолете (ниже 200 нм).

Примечательным является тот факт, что имеющие вполне определенный физический смысл тангенсы углов наклона прямых, соответствующих уравнениям (1) и (22), совпадают в пределах доверительного интервала. Отсюда следует, что зависимость $-\Delta H^0$ от $\Delta\mu/\epsilon r_{\text{да}}$ для Н-комплексов и типичных ЭДА-комплексов имеет аналогичный характер. Это является экспериментальным подтверждением правильности предположения об отсутствии принципиальной разницы в природе сил, приводящих к образованию обоих типов комплексов.

Наличие линейной зависимости между степенью переноса заряда и энергией межмолекулярных водородных связей следует считать наиболее фундаментальным признаком донорно-акцепторной природы Н-связи, поскольку именно эта зависимость отражает главное в механизме донорно-акцепторного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hydrogen bonding, ed. D. Hadzi, N.-Y., Pergamon Press, 1959.
2. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
3. Сб. Водородная связь, ред. Н. Д. Соколов, В. М. Чулановский, «Наука», М., 1964.
4. W. C. Hamilton, J. A. Ibers, Hydrogen bonding in solids, N. Y. 1968.
5. S. N. Vinogradov, R. H. Linnel, Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold comp. N. Y., 1971.
6. В. А. Терентьев, Термодинамика водородной связи, Изд-во Саратовского университета, 1973.
7. Сб. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах, «Наукова думка», Киев, 1974.
8. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 341 (1971).
9. S. Bratoz, Adv. Quantum. Chem., 3, 209 (1964).
10. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, J. Mol. Struct., 6, 253 (1970).
11. P. A. Kollman, L. C. Allen, Chem. Rev., 72, 283 (1972).
12. Н. Д. Соколов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 299 (1972).
13. C. Sandoz, Colloq., Int. Centre nat. rech. Scient. № 195, 237 (1971).
14. P. Schuster, Z. Chem., 13, 41 (1973).
15. В. П. Булычев, сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, Л., вып. 2, 1973, стр. 3.
16. G. Statz, E. Lippert, Physics of Ice, Proceedings of international Symp., München, 1968, Plenum Press, N.-Y., 1969, 152.
17. D. Hadzi, Pure Appl. Chem., 11, 435 (1965).
18. T. Zeegers-Huyskens, Ind. Chim. Belg., 33, 4018 (1968).
19. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Appl. Spectrosc. Rev., 2, 69 (1968).
20. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, пер. с англ. под ред. Н. Д. Соколова. ИЛ, М., 1962, гл. 15.
21. G. L. Hofacker, U. A. Hofacker, Proc. Collog. Ampere, 14, 502 (1967).
22. P. Laszlo, Progr. in NMR Spectr., 3, 231 (1967).
23. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. С. Куц, Успехи химии, 39, 753 (1970).
24. J. C. Davis, K. K. Deb, Adv. Magn. Res., 4, 201 (1970).
25. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., т. 1, 1968; т. 2, 1969.
26. И. Д. Садеков, В. И. Минкин, А. Е. Луцкий, Успехи химии, 39, 380 (1970).
27. P. Huyskens, G. Hernandez, Ind. Chim. Belg., 38, 1237 (1973).
28. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
29. P. A. Kollman, L. C. Allen, J. Chem. Phys., 51, 3286 (1969).
30. J. E. Del Bene, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5460 (1973).
31. M. Dreyfus, B. Maigret, A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 17, 109 (1970).
32. J. Almlöf, O. Martensson, Acta, Chem. Scand., 25, 1413 (1971).

33. A. Johansson, P. A. Kollman, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6196 (1972).
34. J. E. Del Bene, Там же, 95, 6517 (1973).
35. S. Yamabe, S. Kato, H. Fujimoto, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3619 (1973).
36. А. Е. Луцкий, Т. Н. Марченко, Теор. эксп. химия, 10, 341 (1974).
37. F. B. Duijneveldt, J. N. Murrell, J. Chem. Phys., 46, 1759 (1967).
38. J. N. Murrell, Chem. Brit, 5, 107 (1969).
39. R. J. W. Le Fevre, D. V. Radford, P. J. Stiles, J. Chem. Soc., 1968, B; 1297.
40. R. S. Mulliken, W. B. Person, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3409 (1969).
41. R. S. Mulliken, Там же, 74, 811 (1952).
42. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, Wiley, Intersci. Publ., N. Y., 1969.
43. P. G. Puranik, V. Kumar, Proc. Indian Acad. Sci., A58, 29, 327 (1963).
44. Э. М. Арнетт, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 195.
45. H. B. Friedrich, W. B. Person, J. Chem. Phys., 44, 2161 (1966).
46. K. Toyoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1767 (1969).
47. И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 207, 636 (1972).
48. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Т. И. Перепелкова, Ж. общ. химии, 42, 2091 (1972).
49. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, Там же, 38, 1984 (1968).
50. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, Теор. эксп. химия, 4, 691 (1968).
51. J. Koller, S. Kasser, A. Azman, J. Mol. Struct., 13, 305 (1972).
52. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», М., 1974.
53. Т. И. Перепелкова, Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 45, 656 (1975).
54. Л. В. Ракова, И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова, Е. Н. Гурьянова, Э. Х. Офицерова, И. В. Коновалова, А. Н. Пудовик, Ж. физ. химии, (в печати).
55. G. C. Vogel, R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5347 (1970).
56. R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needman, Там же, 93, 6014 (1971).
57. А. В. Ногансен, ДАН СССР, 164, 610 (1965).
58. G. Briegleb, Moleculverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen Elektronen-Donator-Acceptor Komplexes, Berlin, 1961.
59. Л. Эндриус, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, пер. с англ., «Мир», М., 1967.
60. J. Rose, Molecular Complexes, Pergamon Press, Oxford, 1967.
61. И. Г. Арзаманова, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 36, 1157 (1966).
62. R. L. Denyer, A. Gilchright, J. A. Pegg, J. W. Smith, T. E. Tomlinson, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1955, 3889.
63. J. R. Hulett, J. A. Pegg, L. E. Sutton, Там же, 1955, 3904.
64. H. Ratajczak, J. Phys. Chem., 76, 3000 (1972).
65. H. Ratajczak, Там же, 76, 3991 (1972).
66. H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas, J. Chem. Phys., 58, 911 (1973).
67. H. Ratajczak, J. Mol. Struct., 17, 431 (1973).
68. Э. Грюнвальд, Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 230.
69. R. A. Hudson, R. M. Scott, S. N. Vinogradov, J. Phys. Chem., 76, 1989 (1972).
70. Г. Ратайчак, Л. Собчик, Ж. структ. химии, 6, 262 (1965).
71. H. Ratajczak, L. Sobczyk, J. Chem. Phys., 50, 556 (1969).
72. H. Ratajczak, L. Sobczyk, Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. chim. 18, 93 (1970).
73. J. P. Hawranek, J. Oszust, L. Sobczyk, J. Phys. Chem., 76, 2112 (1972).
74. R. Nouwen, P. Huyskens, J. Mol. Struct., 16, 459 (1973).
75. L. Sobczyk, Z. Pawelka, Roczn. chem., 47, 1523 (1973).
76. G. Debecker, P. Huyskens, J. Chim. Phys., 68, 287 (1971).
77. G. M. Barrow, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802 (1956).
78. C. L. Bell, G. M. Barrow, J. Chem. Phys., 31, 1158 (1959).
79. J. Nasielski, E. Van Der Donckt, Spectrochim. Acta, 19, 1989 (1963).
80. Л. И. Деревянко, М. Н. Царевская, В. С. Хлевнюк, Ж. общ. химии, 42, 2083 (1972).
81. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер, ДАН СССР, 193, 1065 (1970).
82. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 16, 503 (1972).
83. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Там же, 14, 860 (1971).
84. G. S. Denisov, G. V. Gusakova, A. L. Smolyansky, J. Mol. Struct., 15, 377 (1973).

85. R. R. Fraser, R. N. Renaud, J. K. Saunders, Y. Y. Wigfield, *Canad. J. Chem.*, **51**, 2433 (1973).
86. Л. В. Пани, А. И. Толмачев, Ю. П. Егоров, Е. В. Рыльцев, Ю. Я. Боровиков, *Ж. общ. химии*, **43**, 171 (1973).
87. Г. С. Денисов, В. М. Шрайбер, *ДАН СССР*, **215**, 627 (1974).
88. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, *Ж. прикл. спектроск.*, **17**, 666 (1972).
89. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, *Теор. эксп. химия*, **9**, 386 (1973).
90. Г. С. Денисов, Я. Староста, В. М. Шрайбер, *Оптика и спектроск.*, **35**, 447 (1973).
91. А. А. Машковский, С. Е. Одинокоев, *ДАН СССР*, **204**, 1165 (1972).
92. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко, *Физическая химия неводных растворов*, «Химия», Ленинград, 1973.
93. E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. J. Burka, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1260 (1970).
94. E. M. Arnett, E. J. Mitchell, Там же, **93**, 4052 (1971).
95. E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murthy, Там же, **96**, 3875 (1974).
96. R. W. Taft, D. Gurka, L. Joris, P. R. Schleyer, J. W. Rckshys, Там же, **91**, 4801 (1969).
97. H. B. Yang, R. W. Taft, Там же, **93**, 1310 (1971).
98. D. Hadzi, C. Klofular, S. Oblak, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 905.
99. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, О. В. Левина, *Ж. физ. химии*, **43**, 2915 (1969).
100. И. М. Арефьев, В. И. Малышев, *Оптика и спектроск.*, **13**, 206 (1962).
101. Д. Н. Щепкин, *Теор. эксп. химия*, **2**, 276 (1966).
102. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, *Успехи химии*, **42**, 39 (1973).
103. R. Scott, D. de Palma, S. Vinogradov, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3192 (1968).
104. R. A. Hudson, R. M. Scott, S. N. Vinogradov, Там же, **76**, 1989 (1972).
105. W. Lubus, W. Moska, *Bull. Acad. pol. sci., Ser. chim.*, **1972**, 20, 897.
106. S. P. Moulík, A. K. Chatterjee, K. K. Gupta, *Spectrochim. Acta*, **A29**, 365 (1973).
107. D. F. DeTar, W. R. Novak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1361 (1970).
108. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суков, В. Ф. Лаврушин, *Ж. общ. химии*, **41**, 639 (1971).
109. О. А. Южакова, Л. Н. Курковская, Н. Н. Шапетько, А. И. Шатеништейн, Там же, **41**, 1824 (1971).
110. M. Kirszenbaum, J. Corset, M.-L. Josien, *C. r. Acad. sci.*, **271**, B630 (1970).
111. B. S. Ault, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.*, **77**, 57 (1973).
112. B. S. Ault, G. C. Pimentel, Там же, **77**, 1649 (1973).
113. D. Gurka, R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4794 (1969).
114. L. Joris, J. Mitsky, R. W. Taft, Там же, **94**, 3438 (1972).
115. R. Lindemann, G. Zundel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **68**, Part 2, 979 (1972).
116. A. Fratiello, R. E. Schuster, G. A. Vidulich, J. Bragin, D. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 631 (1973).
117. J. O. Jenkins, J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1970 B**, 1538.
118. P. Huong, M. Couz, *J. Phys. Chim.*, **67**, 1993 (1970).
119. А. А. Машковский, В. П. Глазунов, С. Е. Одинокоев, *Ж. прикл. спектроск.*, **20**, 852 (1974).
120. E. A. S. Cavell, P. C. Knight, M. A. Sheikh, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2225 (1971).
121. E. A. S. Cavell, M. A. Sheikh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **69**, Part 2, 315 (1973).
122. Г. В. Сандул, В. С. Куц, В. Д. Походенко, *Ж. общ. химии*, **43**, 180 (1973).
123. И. С. Перельгин, Т. Ф. Ахунов, *Оптика и спектроск.*, **33**, 246 (1972).
124. K. Palm, *Z. Chem.*, **12**, 470 (1972).
125. M. Kirszenbaum, J. Corset, M. L. Josien, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1327 (1971).
126. J. Guilleme, M. Chabanel, B. Wojtkowiak, *Spectrochim. Acta*, **A27**, 2355 (1971).
127. J. E. Katon, R. L. Kleinlein, Там же, **A29**, 791 (1973).
128. B. M. Rode, A. Engelbrecht, W. Jakubetz, *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 285 (1973).
129. N. S. Zaugg, L. E. Trejo, E. M. Woolley, *Thermochim. Acta*, **6**, 293 (1973).
130. В. К. Погорельский, *ДАН СССР*, **204**, 110 (1972).
131. M. F. Collins, B. C. Haywood, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5740 (1970).
132. T. Sano, N. Tatsumoto, Y. Mende, T. Yasunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2673 (1972).
133. Л. Мэлдер, А. Суурпери, *Изв. АН ЭстССР, Химия, геология*, **20**, 14 (1971).
134. Л. И. Мельдер, в сб. *Теория растворов*, Изд-во Казахского ун-та, Алма-Ата, 1971, 334.
135. А. Аарна, Л. Мэлдер, А. Суурпери, *Изв. АН ЭстССР, Химия, геология*, **20**, 210 (1971).
136. А. Аарна, Л. Мэлдер, А. Суурпери, Там же, **20**, 100 (1971).
137. Е. В. Комаров, Л. Г. Кардо-Сисоева, *Теор. эксп. хим.*, **9**, 205 (1973).
138. E. M. Wooley, L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3058 (1972).
139. A. J. Dale, T. Cramstad, *Spectrochim. Acta*, **A28**, 639 (1972).
140. Ю. С. Богачев, Л. К. Васянина, Н. Н. Шапетько, В. А. Егоров, Т. Л. Алексеева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 1021.

141. Yu. S. Bogachev, L. K. Vasianina, N. N. Shapet'ko, T. L. Alexeeva, *Org. Magn. Reson.*, **4**, 453 (1972).
142. D. Baron, N. Lumbroso-Bader, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **69**, 1076 (1972).
143. D. Baron, N. Lumbroso-Bader, Там же, **69**, 1069 (1972).
144. T. S. S. R. Murty, *Canad. J. Chem.*, **48**, 184 (1970).
145. N. E. Vanderborgh, N. R. Armstrong, W. D. Spall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1734 (1970).
146. Г. А. Нукифоров, В. В. Ершов, *Успехи химии*, **39**, 1369 (1970).
147. Sh. Leavell, R. F. Curi, *J. Mol. Spectrosc.*, **45**, 428 (1973).
148. R. B. Alencastro, C. Sandoriy, *Canad. J. Chem.*, **50**, 3594 (1972).
149. J. C. Petersen, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1129 (1971).
150. T. S. S. R. Murty, Там же, **75**, 1330 (1971).
151. U. Jentschura, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **75**, 782 (1971).
152. G. Olofsson, I. Wirbrant, *Acta. Chem. Scand.*, **25**, 1408 (1971).
153. Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, № 6, 1262.
154. R. M. Guidry, R. S. Drago, *J. Phys. Chem.*, **78**, 454 (1974).
155. M. S. Nozari, C. D. Jensen, R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 3162 (1973).
156. W. C. Duer, G. L. Bertrand, Там же, **92**, 2587 (1970).
157. Ю. Я. Филалов, Г. А. Пучковская, В. В. Ващинская, *Ж. общ. химии*, **43**, 482 (1973).
158. S. D. Christian, T. L. Stevens, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2039 (1972).
159. W. S. Higazy, A. A. Taha, Там же, **74**, 1982 (1970).
160. R. S. Drago, T. D. Epley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2883 (1969).
161. А. В. Иогансен, *Теор. эксп. химия*, **6**, 302 (1971).
162. В. А. Терентьев, *Ж. физ. химии*, **46**, 2468 (1972).
163. В. А. Терентьев, Там же, **46**, 1918 (1972).
164. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, *Ж. общ. химии*, **40**, 183 (1970).
165. O. Exner, V. Beranek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 781, 799 (1973).
166. B. Castagna, M. Guerin, M. Gomel, *C. r. Acad. Sci.*, **C271**, 9 (1970).
167. C. Pignet, H. Lumbrose, Там же, **C262**, 1221 (1966).
168. A. Bhanumathi, *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, **3**, 337 (1965).
169. W. Wacławek, *Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. math., astron. et. phys.*, **19**, 875 (1971).
170. W. Wacławek, Там же, **21**, 181 (1973).
171. M. Davies, L. Sobczyk, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 300.
172. L. Golic, D. Hadzi, F. Lazarini, *Chem. Commun.*, **1971**, 860.
173. A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2848 (1969).
174. D. G. Lister, J. K. Tyler, *Spectrochim. Acta*, **A28**, 1423 (1972).
175. S. Kashino, Y. Sumida, M. Haisa, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 1374 (1972).
176. P. G. Jonsson, *Acta Univ. Upsal., Abstrs Uppsala Diss., Fac. Sci.*, **1973**, p. 42.
177. The chemistry of Carboxylic Acids and Esters, Ed. S. Patai, *Intersci.*, N. Y., 1969.
178. J. Donohue, *Acta Crystallogr.*, **B24**, 1558 (1968).
179. D. F. Grant, J. P. G. Richards, Там же, **B25**, 564 (1969).
180. K. Ohkura, S. Kashino, M. Haisa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2651 (1972).
181. P. G. Jonsson, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4433 (1972).
182. F. H. Cano, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.*, **B26**, 972 (1970).
183. J. A. Kanters, J. Kroon, Там же, **B28**, 1946 (1972).
184. D. H. Claue, H. J. Bernstein, *Spectrochim. Acta.*, **25A**, 593 (1969).
185. A. Neuman, H. G. Pandraud, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 1017 (1973).
186. H. Gillier-Pandraud, P. Becker, F. Longschambon, D. Antona, *C. r. Acad. sci.*, **C275**, 1495 (1972).
187. D. Antona, F. Longschambon, M. T. Vandenborre, P. Becker, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 1372 (1973).
188. C. Bavoux, M. Perrin, Там же, **B29**, 666 (1973).
189. M. Perrin, P. Michel, Там же, **B29**, 253 (1973).
190. M. Perrin, P. Michel, Там же, **B29**, 258 (1973).
191. H. Giller-Pandraud, P. Becker, M. Th. Vandenborre, C. Bois, *C. r. Acad. sci.*, **C276**, 411 (1973).
192. D. A. Davenport, F. F. Farris, W. R. Robinson, *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 613 (1971).
193. M. Shiro, T. Kubota, *Chem. Lett.*, **1972**, 115.
194. Е. Н. Гурьянова, *Ж. структ. хим.*, **16**, 143 (1975).
195. L. Lamberts, Th. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. Phys.*, **60**, 435 (1963).
196. D. Neerinek, L. Lamberts, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **75**, 473 (1966).
197. S. A. Rice, J. L. Wood, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **69**, Part 2, 87 (1973).
198. Ю. Г. Бородько, А. Е. Крылова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1747.
199. L. Lamberts, *Z. phys. Chem. (BRD)*, **73**, 159 (1970).
200. D. L. Powell, R. West, *Spectrochim. Acta*, **20**, 983 (1964).
201. H. Kelm, H.-D. D. Brauer, *Z. phys. Chem. (BRD)*, **78**, 225 (1972).

202. E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. S. S. R. Murty, T. M. Gorrie, P. V. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 92, 2365 (1970).
203. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Б. Н. Шарапов, ДАН СССР, 218, 871 (1974).
204. J.-P. Dupont, D. Neerinck, L. Lamberts, Ann. chim. (France), 8, 21 (1973).
205. В. П. Лезина, В. Ф. Быстров, Л. Д. Смирнов, К. М. Дюмаев, Теорет. эксп. химия, 4, 379 (1968).
206. T. Gramstad, Acta Chem. Scand, 16, 807 (1962).
207. B. Stymne, H. Stymne, G. Wettermark, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3490 (1973).
208. W. Partenheimer, T. D. Epley, R. S. Drago, Там же, 90, 3886 (1968).
209. F. L. Slejko, R. S. Drago, Там же, 95, 6935 (1973).
210. L. Lamberts, J. Chim. Phys., 62, 1404 (1965).
211. В. С. Пилюгин, С. М. Петров, Сб. VII Уральск. конф. по спектроскопии, 1971, вып. 2, Свердловск, 1971, стр. 48.
212. D. Neerinck, A. Van Audenhaede, L. Lamberts, P. Huyskens, Nature, 218, 461 (1968).
213. S. Singh, A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc., 62, 1056 (1966).
214. W. Libus, Z. Dauter, W. Moska, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci., Chim. 21, 593 (1973).
215. С. Е. Одинокоев, А. В. Иогансен, А. К. Дзизенко, Ж. прикл. спектроск. 14, 418 (1971).
216. С. Е. Одинокоев, А. В. Иогансен, Там же, 14, 1076 (1971).
217. Л. Сингурелу, П. А. Бажулин, Вестн. МГУ, сер. физ. 1967, 11.
218. Г. В. Гусакова, Е. В. Рыльцев, А. Л. Смолянский, Опт. и спектроск., 34, 461 (1973).
219. D. Hadzi, J. Rajnvajn, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 69, Part 1, 151 (1973).
220. И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова, Е. Н. Гурьянова, Л. В. Васянина, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 226, 91, 1976.
221. M. S. Nozari, R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7086 (1970).
222. D. Clewerdon, G. B. Collins, J. W. Smith, J. Chem. Soc., 1956, 4499.
223. V. Shanmugasundaram, M. Meyyappan, Indian J. Chem., 10, 936 (1972).
224. D. Hadzi, H. Ratajczak, L. Sobczyk, J. Chem. Soc., A1967, 48.
225. D. Hadzi, J. Rajnvajn, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 69, Part 1, 151 (1973).
226. E. E. Tucker, S. B. Farnham, S. D. Christian, J. Phys. Chem., 73, 3820 (1969).
227. A. Matsuyama, A. Imamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2196 (1972).
228. M. I. Baraton, J. Gerbier, S. Besnainou, C. r. Acad. sci., 276, B797 (1973).
229. P. A. Kollman, L. C. Allen, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4991 (1971).
230. C. N. R. Rao, A. S. N. Murthy, J. Mol. Struct., 9, 201 (1971).
231. K. T. Tauer, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr., 5, 606 (1952).
232. J. Ahlf, D. Plaitthaus, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 204 (1970).
233. P. G. Jonson, Acta Crystallogr., B27, 893 (1971).
234. F. Florencio, P. Smith, Там же, B26, 659 (1970).
235. J. L. Derissen, J. Mol. Struct., 7, 81 (1971).
236. F. Strieter, D. Templeton, Acta Crystallogr., 15, 1240 (1962).
237. V. Benghiat, L. Leiserowit, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1972, 1763.
238. A. Sim, J. M. Robertson, F. H. Goodwin, Acta Crystallogr., 8, 157 (1955).
239. L. Sobczyk, Z. Pawelka, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1974, Part 1, 832.
240. И. П. Гольдштейн, Ю. Г. Галяметдинов, Е. Н. Гурьянова, А. С. Гельфонд, Б. Д. Чернокальский, ДАН СССР, 226, 1076 (1976).

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва